

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASİMETRİK GRUP İÇEREN KOBALOKSİM VE  
ORGANOKOBALOKSİM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Mehmet Veysi KILIÇ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2014**

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Mehmet Veysi KILIÇ'ın “Asimetrik Grup İçeren Kobaloksim ve Organokobaloksim Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” 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 Onaylarım.**

**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.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Oksimler.....	2
1.1.1. Oksimler ve özellikleri.....	2
1.1.2. Oksimlerin Geometrik izomerizasyonu.....	6
1.1.3. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	7
1.2. Dioksimler.....	8
1.3. Oksimlerin Kompleksleri.....	8
1.4. Kobaloksim ve Organokobaloksimler.....	10
1.5. Katalizörler.....	12
1.5.1. Katalitik Etkimenin Mekanizması.....	12
1.5.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	13
1.5.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Arasındaki Farklar.....	15
1.6. CO <sub>2</sub> ve Karbondioksitin genel özellikleri.....	16
1.7. Sera etkisi ve Küresel ısınma.....	16
1.8. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü.....	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal.....	34
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	34
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	34
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	35
3.2. Yöntem.....	36
3.2.1. (LH <sub>2</sub> ) (1) Ligandının hazırlanması.....	36
3.2.2. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4-t-BuPy)] (2) Kobaloksim Kompleksinin Sentezi.....	38
3.2.3. [{LCu(N-N)} <sub>2</sub> ClCo(4-t-BuPy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3-6) Üç Çekirdekli Kobaloksim Komplekslerinin Sentezi.....	39
3.2.4. [PhCH <sub>2</sub> Co <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4-t-BuPy)] (7) Organokobaloksim Kompleksinin Sentezi.....	41
3.2.5. [{LCu(N-N)} <sub>2</sub> PhCH <sub>2</sub> Co(4-t-BuPy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (8-11) Üç Çekirdekli Organokobaloksim Komplekslerinin Sentezi.....	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	46
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması.....	46
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	52
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik Özellikleri.....	55
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	72
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Spektrumları.....	73
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....	76
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	79
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları.....	81

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ASİMETRİK GRUP İÇEREN KOBALOKSİM VE ORGANOKOBALOKSİM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Veysi KILIÇ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ  
Yıl: 2014, Sayfa : 85

Biz burada uygun koşullar altında (2 saat, 100 °C ve 1.6 MPa basınç) karbon dioksit ve epoksitlerin reaksiyonundan işlevsel halkalı karbonat sentezinde katalizör olarak işlev gören ve ketondan sentezlenen tek ve üç çekirdekli kobaloksım ve organokobaloksımelerin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirdik. Bu reaksiyonlar 4-dimetilaminopiridin (DMAP), piridin (Py), trietil amin (NEt<sub>3</sub>) veya trifenil fosfin (PPh<sub>3</sub>) 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. Ayrıca siklo katılma reaksiyonu üzerine yardımcı katalizör, sıcaklık, CO<sub>2</sub> basıncı ve reaksiyon süresinin etkisi incelendi. Dioksim (LH<sub>2</sub>) (1) ligandı iki basamakta keton olarak 4-metil propiofenondan sentezlendi. CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu, dioksim (LH<sub>2</sub>) (1) ligandı ve 4-tert butil piridinin reaksiyonunda altı koordineli ve tek çekirdekli kobaloksım ve organokobaloksım (2-3) sentezlendi. Tek çekirdekli kobaloksım ve organokobaloksım (2-3) kullanılarak üç çekirdekli kobaloksım ve organokobaloksım (4-11) sentezlendi. Tüm bileşikler<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C 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. Elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Kobaloksım, Elektrokimya, Spektroskopi, Karbon dioksit, Halkalı karbonat

## ABSTRACT

MSc Thesis

### THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF ASYMMETRIC GROUP CONTAINING COBALOXIME AND ORGANOCOBALOXIME COMPOUNDS

Mehmet Veysi KILIÇ

HarranUniversity  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ  
Year: 2014, Page: 85

Herein we report the synthesis and characterization of a new series ketone synthesized mono- and trinuclear cobaloxime/organocobaloximes which act as catalysts for functional cyclic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and epoxides under appropriate 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 (NEt<sub>3</sub>) or triphenyl phosphine (PPh<sub>3</sub>). 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. In addition, various influencing factors on the cycloaddition reaction, such as co-catalyst, temperature, CO<sub>2</sub> pressure and reaction time were investigated. The dioxime ligands (LH<sub>2</sub>) (**1**) was obtained in two steps from 4-methyl propiophenone as ketone. Reaction of CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O with the dioxime ligands (LH<sub>2</sub>) (**1**) and 4-tertbutyl pyridine afforded the six-coordinate mononuclear cobaloxime or organocobaloxime (**2-3**). The mononuclear cobaloxime or organocobaloxime (**2-3**) were used as precursors for building the trinuclear cobaloximes or organocobaloxime (**4-11**). All compounds were fully characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, molar conductivity measurements, melting point measurements, magnetic susceptibility measurements and LC-MS spectroscopic studies as well as by cyclic voltammetry.

**KEY WORDS:** Cobaloxime, Electrochemistry, Spectroscopy, Carbon dioxide, Cyclic carbonate.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerekse de manevi konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam **Prof. Dr. Ahmet KILIÇ**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Katalitik çalışmalar için Doç. Dr. Mahmut ULUSOY ve Öğretim Görevlisi Emine AYTAR'a tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen Araştırma görevlisi Mustafa DURGUN'a, yüksek lisans öğrencisi Armağan KELEŞ'e ve ayrıca Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan TÜBİTAK'a ve hep yanımda olan Aileme çok teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. 2-hidroksimino propiyonik asit bileşiği.....	4
Şekil 1.2. <i>Syn</i> ve <i>Anti</i> - benzaldoksim.....	5
Şekil 1.3. <i>Syn</i> -metil etil ketoksim ve <i>Anti</i> – metil etil ketoksim.....	5
Şekil 1.4. Oksimlerin denge hali.....	6
Şekil 1.5. <i>vic</i> -Dioksimlerin izomerleri.....	6
Şekil 1. 6. Nikeldimetilglioksim kompleksleri.....	8
Şekil 1.7. Oksimlerin yapısı.....	9
Şekil 1.8. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri.....	9
Şekil 1.9. Oktahedral dimetilglioksimin Co(II) kompleksi.....	10
Şekil 1.10. Kare düzlem ve oktahedral diaminoglioksimin Co(II) kompleksi.....	10
Şekil 1.11. Küresel ısınmanın etkileri.....	17
Şekil 1.12. Sera gazlarının küresel ısınmadaki payları.....	19
Şekil 1.13. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler.....	21
Şekil 2.1. Yeni organokobaloksim bileşiği.....	23
Şekil 2.2. Alüminyum köprülü kobalt-diglioksim kompleksler.....	23
Şekil 2.3. Kobaloksimler içinde Co(III) merkezine koordine olmuş organotellür kompleks..	24
Şekil 2.4. Yapı, fotoliz ve termal bozulma özellikleri üzerine çalışmalar yapılan örnek..... dikobaloksim.....	24
Şekil 2.5. Pirazin köprülü dikobaloksim ve molekül oksijen bağlanmış yapılar.....	25
Şekil 2.6. Polimetilen köprülü dikobaloksimlerin molekül yapıları.....	25
Şekil 2.7. fac-oktahedral formu.....	30
Şekil 2.8. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin anti- ve amphi- formları.....	31
Şekil 2.9. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan Ni katalizörü..	32
Şekil 2.10. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan kobaloksim kompleksi.....	33
Şekil 3.1. Asimetrik monooksim maddesinin sentezi.....	36
Şekil 3.2. Asimetrik dioksim ligandının (LH <sub>2</sub> ) sentezi.....	37
Şekil 3.3. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (2) kobaloksim kompleksinin sentezi.....	38
Şekil 3.4. [{LCu(N-N)} <sub>2</sub> ClCo(4- <i>t</i> -BuPy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3-6) Üç çekirdekli kobaloksim komplekslerinin sentezi.....	40
Şekil 3.5. [PhCH <sub>2</sub> Co <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (7) organokobaloksim kompleksinin sentezi.....	42
Şekil 3.6. [{LCu(N-N)} <sub>2</sub> PhCH <sub>2</sub> Co(4- <i>t</i> -BuPy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (8-11) Üç çekirdekli..... organokobaloksim komplekslerinin sentezi.....	44
Şekil 4.1. Kobaloksim (2) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1 V.s <sup>-1</sup> tarama hızında camısı.. karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı.....	54
Şekil 4.2. Üç çekirdekli (4) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1 V.s <sup>-1</sup> tarama hızında..... camısı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı.....	54
Şekil 4.3. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri.....	58
Şekil 4.4. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (2) katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları... Şekil 4.5. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (2) katalizörü varlığında bazların kıyaslanmaları.....	58
Şekil 4.6. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (2) katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi.....	60
Şekil 4.7. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (2) katalizörü varlığında basıncın katalitik..... dönüşüme etkisi.....	60
Şekil 4.8. [ClCo <sup>III</sup> (LH) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> -BuPy)] (2) katalizörü varlığında sürenin katalitik..... dönüşüme etkisi.....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar.....	15
Çizelge 4.1. (LH <sub>2</sub> ) ligandı ve kobaloksim/organokobaloksim komplekslerinin (2-11) elektrokimyasal sonuçları.....	53
Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde kobaloksim/organokobaloksim komplekslerin katalitik etkisi.....	56
Çizelge 4.3. Aynı koşullarda kobaloksim (2) katalizörün varlığında farklı epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşmesi.....	57



## SİMGELER DİZİNİ

C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N.....	Piridin
CFC.....	Kloroflorokarbon
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	Diklorometan
CH <sub>3</sub> COONa.....	Sodyum asetat
CHCl <sub>3</sub> .....	Kloroform
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	Kobalt klorür
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	Bakır perklorat
CV.....	Dönüşümlü Voltametri
DMAP.....	Dimetilaminopiridin
DMF.....	Dimetilformamid
DMGH.....	Dimetil Glioksim
DMSO.....	Dimetilsülfoksit
EtOH.....	Etilalkol
FT-IR.....	Infrared Spektroskopisi
GC.....	Gaz Kromatografisi
LC-MS.....	Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
N <sub>2</sub> O.....	Diazot oksit
NEt <sub>3</sub> .....	Trietil amin
NH <sub>2</sub> OH.HCl.....	Hidroksilamin hidroklorür
NMR.....	Nükleer Manyetik Rezonans
PPh <sub>3</sub> .....	Trifenil fosfin
Py.....	Piridin
TBAP.....	n-tetrabutil amonyumperklorat
THF.....	Tetra Hidrofuran
UV-Vis.....	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	Vanadyum oksit

## 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonu ile meydana geldiğinden dolayı bu iki sınıf arasındaki sınırı da ortadan kaldırmıştır. Bu tip bileşiklerin yapılarıyla ilgili ilk bilimsel çalışmalar A.Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri A.Werner'in 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği uygulama alanı yok gibidir (Bekaroğlu, 1972). Bir merkez atomunun (M), ligand (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Merkezi atom, ligandlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligandlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur (Ölmez, Yılmaz, 1998). Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler meydana gelir. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine 'metal şelat' denir. Günlük hayatımızın her alanında kazandığı önemden dolayı çok değişik yapı ve kullanım şekliyle karşımıza çıkan milyonlarca koordinasyon bileşiğinin ilki Diesbach tarafından 18. yüzyılın başlarında elde edilen Prusya mavisini kabul edilmektedir (Bekaroğlu, 1972). Ancak A.Werner'in kimya alanında 1913 yılında Nobel ödülü almasını sağlayan, 1893 yılında ortaya koyduğu teoriler koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuştur (Huheey, 1978). Bundan sonra G.N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının açıklamaları yapılmış, N.V.Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin bağları açıklanmış ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyasının teorik ve pratik esas gelişimi 1945 yılından sonra olmuştur. Bunun başlıca nedenleri, L.Pauling'in bağlar teorisi, enstrümental metodların gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması ile olmuştur. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlarda ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebiliyordu (Gündüz, 1994).

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam etmektedir (Zhang, 2001, Canpolat, 2005). Koordinasyon kimyası ligand karakterli maddeler ile merkezde bulunan merkez metal atomundan meydana gelmektedirler. Kompleksleri meydana getiren sistemlerdeki, metalin yükü, metalle etkileşime giren ligandın karakteri ve liganda ait atomlardaki elektronik dizilişi önemlidir. Koordinasyon kimyasındaki ligand karakterli moleküllerin bir kısmını da oksimler meydana getirmektedir (Prushan, 2001, Jones, 2004, Tekeli, 2001, Serin, 1983).

### 1.1. Oksimler

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N-OH grubu taşıyan maddelere Mayer tarafından oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşan "oksim" adı verilmiştir. Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfoterik maddelerdir (Panzio ve ark., 1930).

Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. *Anti-* formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amfi-* formu en düşük kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Buna karşılık sterik engellerden dolayı *syn-* formu kompleks oluşumunda fazla etkili değildir. Ayrıca *anti-* formları *amfi-* formlarından daha asidiktir ve C=N grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazik karakterleri iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler.

#### 1.1.1. Oksimler ve özellikleri

1. Oksimler, genellikle, renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir.

2. Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünür ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Ketoksimler daha zayıf bazik özellik gösterir.

3. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. *Vic*-dioksimler ise monooksimlerden daha asidiktir ve pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü *vic*-dioksim bileşiklerinde, C=N-OH grupları, komşu karbonlara takılı durumdadır (Dede, 2007).

4. Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebi ile konsantre mineral asitlerde (der. HCl) çözünür, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece, hidroklorür tuzları elde edilir.

5. Oksimlerin FT-IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bantları, 1660-1600 cm<sup>-1</sup>, her çift bağına komşu olan N-O bağına ait gerilim titreşimleri 970-930 cm<sup>-1</sup> civarında görülür. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde FT-IR spektrumları alındığında oksim -OH grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3600-3500 cm<sup>-1</sup> de çıkar. Bunun sebebi -OH grubunun serbest olmasındandır. *Vic*-dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme absorpsiyonu, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur (Serin, 1983; Avram, 1972).

6. Asetonoksimin yapısı X-ışınları kristalografi yöntemiyle incelenmiştir. Kovalent yarıçap elektronegativite değerlerini göz önüne alınarak bağlanan bağ uzunlukları (C=N) için 129 pm, (N-O) ise 144 pm'dir. (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle ±2 pm'lik bir sapmayla hesaplanan bir değere uygunluk gösterir. (N-O) bağında ise, saptanan uzunluklar hesaplanan değerden % 2-5 daha kısadır. C-N-O açısı da 111-114°arasındadır (Smith, 1966).

7. Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleri ile iki farklı yapının bulunduğu <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir.

8. *Vic*-dioksimlerde stereoizomer tanınmasında <sup>1</sup>H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Simetrik *anti*-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde O-H...N hidrojen köprüsü oluşumu

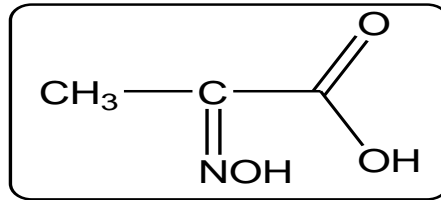
sebebiyle protonlardan biri daha zayıf olana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir.

**9.** Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinspahn ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözeltisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki, O-H rezonansı oksim grubuna bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehytlerin oksimleri için tespit edilen O-H kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12,5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

**10.** Sistematik olarak süstitüe olmamış vic-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görünürler (Avram, 1972; Pata, 1970; Hüseyinzade, 1991; Uçan, 1990). Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenil-aminoglioksim gibi mono süstitüe oksimlerde aldehyt protonuna komşu O-H protonu, süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli olan alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

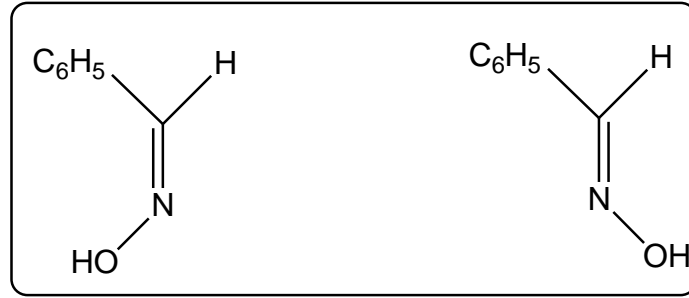
**11.** C=N-OH grubu karbonuna ait <sup>13</sup>C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein, 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlemlenmektedir (Ertaş ve ark, 1986).

Yapılarında C=N-OH fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklere oksim denir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla aldehyt ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim (CH<sub>3</sub>-CH=NOH), benzofenonoksim (O<sub>2</sub>C=NOH) gibi (Smith, 1966). Bugün ana grup aldehyt veya keton olmak şartıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir. Şekil 1.1.'deki bileşik 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir.



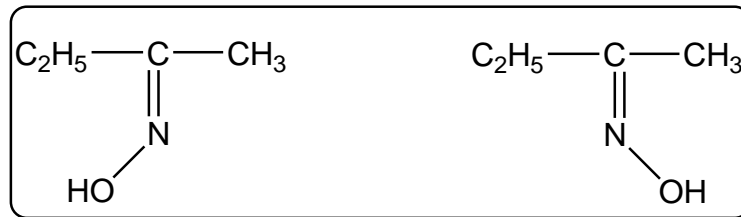
Şekil 1.1. 2-hidroksimino propiyonik asit bileşiği

Organik kimyada kullanılan *cis*- ve *trans*- terimleri yerine oksimlerde *syn* ve *anti*- terimleri kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunurlar. Bu iki grup, molekül düzleminin farklı tarafında bulunduğu ise *anti*- formdadır. Şekil 1.2.'de *syn*-benzaldoksim ve *anti*-benzaldoksim gösterilmektedir.



Şekil 1.2. *Syn* ve *Anti*- benzaldoksim

Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelere ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstituentlerin yerine göre seçilir. *Cis*-ketoksimlerde, OH grubu ile keton isminden önce söylenen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır. *Trans* ketoksimlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunurlar. (Noller, 1966). (Şekil 1.3. *Syn* -metil etil ketoksim ve *Anti* – metil etil ketoksim)



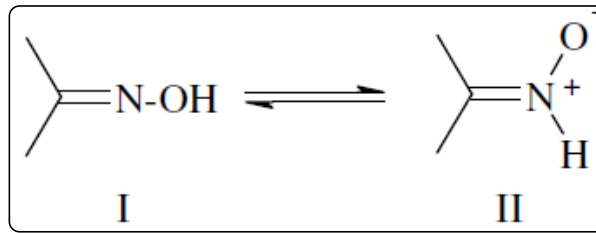
Şekil 1.3. *Syn* -metil etil ketoksim ve *Anti* – metil etil ketoksim

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921'de Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim formları kesin olarak aydınlatılmamış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir.

Genellikle *anti*- yapısındaki dioksimler, *amfi*- yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Bu nedenle dioksimlerin antiformunun erime noktası *amfi*- ve *syn*- formlarının erime noktalarından daha yüksektir.

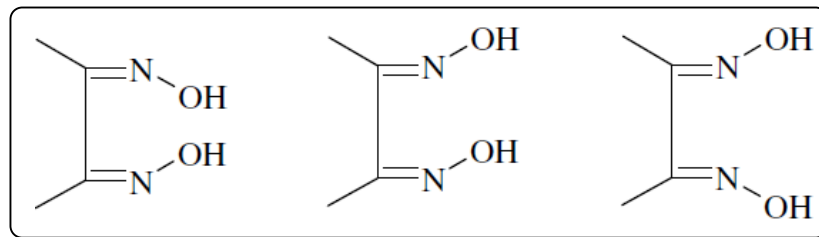
### 1.1.2. Oksimlerin Geometrik izomerizasyonu

Oksimler, Şekil 1.4.'de görüldüğü gibi I ve II ile gösterilen iki yapı arasında denge halindedir (Singh, 1978).



Şekil 1.4. Oksimlerin denge hali

O-H bağı varlığında dimetilgliksim üzerinde yapılan X-ışınları saçılım çalışmasında dengenin şekil 1.4'de bulunan II nolu bileşiğin lehine olduğu belirlenmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Oksimlerde çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri vardır. Monoksimler iki izomeri, dioksimler ise üç izomeri gösterirler (Serin, 1980). *Vic*-dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1974). Şekil 1.5.'de sırasıyla *syn*-, *amphi*- ve *anti*- formları görülmektedir.



Şekil 1.5. *vic*-Dioksimlerin izomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Benzil- $\alpha$ -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ile bunların izomerleri ve dimetilglioksim içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve yapılarının aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Singh, 1978).

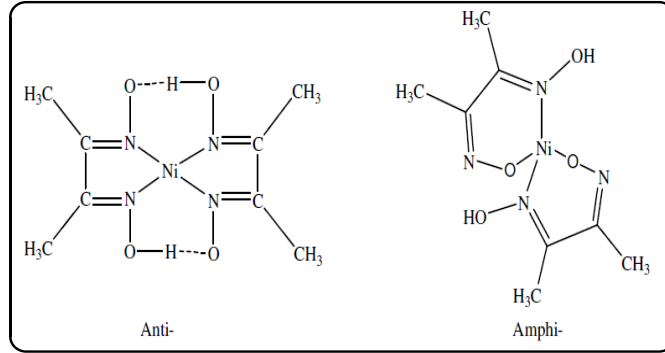
### 1.1.3. Oksimlerin Kullanım Alanları

Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanda kullanılmaktadır. Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklerinin yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; *anti*-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır. Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında *anti*-tümör etkilerinin bulunması, kompleksler, özellikle *vic*-dioksim kompleksler üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstri ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktifözelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılırlar (Fesenden, 1993).



## 1.2. Dioksimler

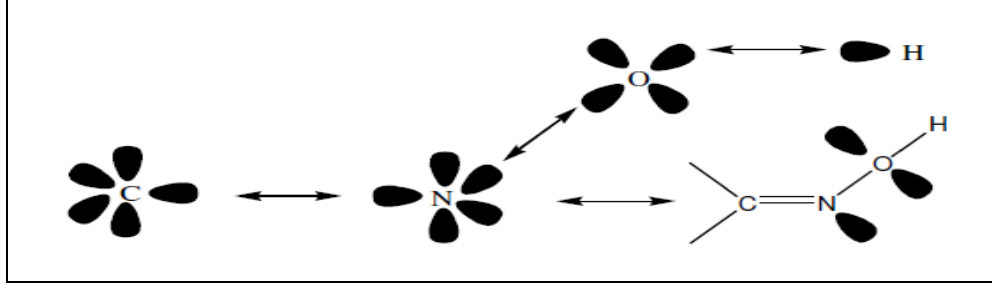
Dioksimler; yapılarında iki tane "-C=NOH" grubu bulunduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin *anti* veya *amphi* durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların *anti* formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı 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 1.6.) (Gnichtetl, 1981).



Şekil 1.6. Nikeldimetilglioksim kompleksleri

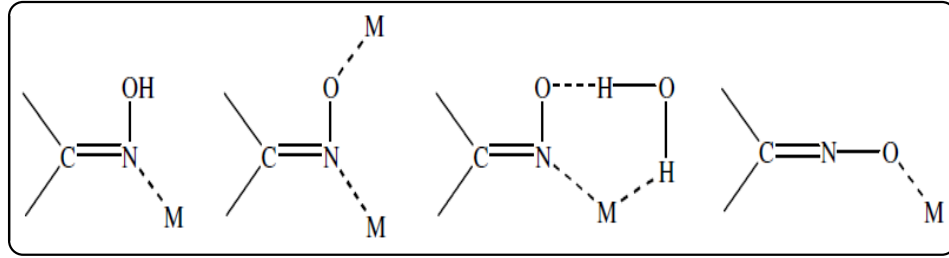
## 1.3. Oksimlerin Kompleksleri

Geçis metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1.7.'de 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.



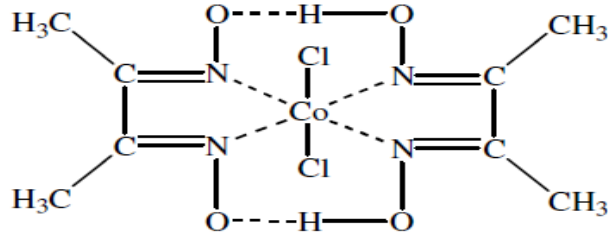
Şekil 1.7. Oksimlerin yapısı

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 1.8.'de gösterilmektedir.

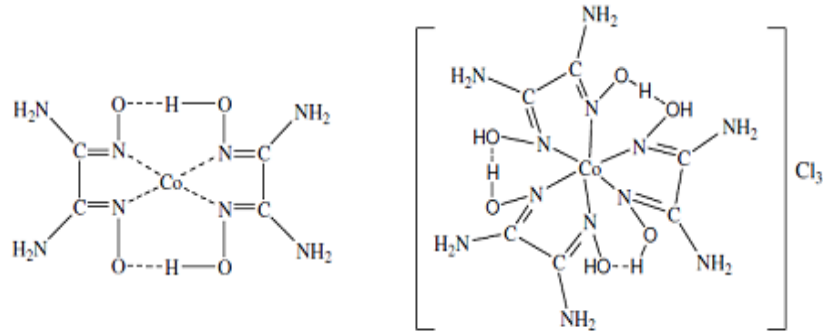


Şekil 1.8. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri

Dimetilgliksim ve diaminogliksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve manyetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşiklerini verir. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek mümkün değildir. Dimetilgliksim ile havada  $\text{CoCl}_2$  kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 1.9.) diaminogliksim ile; ya üç diaminogliksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminogliksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 1.10.).



Şekil 1.9. Oktahedral dimetilgliksimin Co(II) kompleksi



Şekil 1.10. 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  $\sigma$ -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 asimetric dioksimler örnek verilebilir. Kobaloksim ve organokobaloksimler uzun zamandan beri B<sub>12</sub> 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...O köprüleriyle organoboril grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmekte ve son zamanlarda çokça incelenmiştir.

Kobaloksimlerde kobalt atomu dört  $sp^2$  hibritleşmesi yapan farklı glioksim 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  $NaBH_4$  yardımıyla alkil gruplarının bağlanması sonucu organokobaloksimler elde edilir. Organokobaloksimler de Co-C bağının kırılması genellikle  $B_{12}$  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 ( $B_{12}$  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 (Dutta, 1990).

Organokobaloksim komplekslerdeki metal-karbon  $\sigma$  bağının kırılması ve oluşması ilgi çekicidir, çünkü kırılma prosesi esnasında serbest organik radikaller üretilirler. Özellikle Co-C bağının homolitik kırılması genellikle, bir  $B_{12}$  koenzimi gerektiren reaksiyon mekanizmasında anahtar adım olarak kabul edilir.  $B_{12}$  koenziminin ve onun analoglarının termoliz, elektroliz, fotoliz gibi benzer enzimatik reaksiyonları, Co-C bağının homolitik ya da heterolitik kırılmasına yol açar. Co-C bağının zayıflamasına neden olan sterik faktörler üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar  $B_{12}$ -koenzim-enzim kompleksindeki konformasyonel bir değişikliğin,  $B_{12}$  bağlı enzimler ile katalizlenen basamakta Co-C bağının kopmasından sorumlu olup olmadığını değerlendirmek için yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunluğu organokobaloksimlerdeki dmGH gibi dioksim ligandı ile

yapılmıştır. Bu çalışmalarda gH, chgH ve dpgH gibi çeşitli sterik ve elektronik özellikleri olan diğer oksimler de kullanılmıştır (Gupta ve ark., 2001).

### 1.5.Katalizörler

Katalizörler bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında yapısında kimyasal veya fiziksel bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Katalizör terimi, 1835 yılında İsveçli Kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanılmıştır. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini söylemiştir. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara *negatif katalizörler* denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyonun hızını artırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere de *pozitif katalizörler* denir.

Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendisinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu kataliz edebilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken, tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizör olmadan meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizör ile elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

#### 1.5.1. Katalitik Etkimenin Mekanizması

Katalitik etkimenin gerçek mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen bunun en azından bazı durumlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde adsorplandığı bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Böyle bir olay, reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktif enerji miktarını

herhangi bir şekilde azaltabilir. Böylece ilerlemenin daha hızlı olması sağlanır. Negatif katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Örneğin katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun devamına engel olur. Aynı zamanda negatif katalizörler, pozitif katalizörlerle birleşerek katalizör etkisini yok edebilir. Pozitif ve negatif katalizörler bazı kirliliklerin etkisine maruz kaldığında katalizör zehirlenir, yani katalizörün etkisi ortadan kalkar. Bu şekildeki zehirler, katalizör yüzeyi üzerindeki aktif bölgeleri etkisiz hale getirebilecek şekilde etki edebilirler. Katalitik işlemler modern sanayide yaygın olarak kullanılır. Örneğin tekstil, çelik, gübre, plastik, boya ve çok çeşitli ürünleriyle petrokimya endüstrisinin önemli bir girdisi olan sülfürik asidin üretim basamaklarından en önemlisi, kükürt dioksit ve oksijen gazlarından kükürt trioksit gazının oluşmasıdır (Denklem 1.1.).



Bu tepkimenin reaksiyonun aktivasyon enerjisi çok yüksek olup, yüksek sıcaklıklarda dahi epeyce yavaş ilerler. Bu ise endüstride büyük miktarlarda üretim için oldukça yüksek bir enerji maliyeti getirir ve ekonomik değildir. Oysa çok iyi öğütülmüş platin (Pt), vanadyum (V) ve vanadyum oksit ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) katalizör olarak kullanıldığında bu reaksiyonun hızı büyük ölçüde artmakta ve üretim böylece ekonomik hale gelmektedir.

### 1.5.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler katı, sıvıya gaz halde olabilirler. Endüstriyel katalizörlerin çoğu sıvıya katı haldedir. Katalizörler üç ana başlıkta incelenirler.

#### **1. Homojen Katalizörler**

- Asit-baz katalizörleri
- Geçişmetal bileşikleri

## 2. Heterojen Katalizörler

- Yiğın katalizörleri
- Destekli katalizörler
- Geçişmetal bileşikleri

## 3. Biyokatalizörler

Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunuyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Bu tanıma göre, homojen bir katalizör, çözelti tepkimelerinde tepkime maddeleri ile karışabilen bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise bir gaz olmalıdır. Diazot oksit gazının bozunması üzerine klor gazının yapmış olduğu etki, gaz fazda gerçekleştirilen tipik bir homojen kataliz örneğidir. Diazot oksit,  $N_2O$  oda sıcaklığında oldukça kararlı olup,  $600^\circ C$  dolayındaki sıcaklıklarda ise bozunur. Heterojen katalizde, katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazlarda bulunurlar. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyine adsorplanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Adsorpsiyon, bir katı yüzeyinde moleküllerin tutulması işlemidir. Örneğin; odun kömürü, zararlı gazlar için gaz maskelerinde adsorpan (adsorplayan madde) olarak kullanılır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Olağan fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeyde London kuvvetleri ile tutulurlar. Kimyasal adsorpsiyonda ise, moleküller yüzeyde kimyasal bileşiklerdeki bağlara benzer kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon ile oluşmaktadır. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır. Örneğin; hidrojen moleküllerinin platin, paladyum, nikel ve diğer metal yüzeylerinde hidrojen atomları şeklinde adsorlandıkları düşünülmektedir. Bu nedenle yüzey katalizli bir tepkimede atom veya moleküllerin kimyasal olarak adsorlandıkları tabaka bir tepkime ara ürünü olarak görev yapar.

### 1.5.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Arasındaki Farklar

Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere göre üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler, tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması, tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşturmaması, yapısı bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi olarak özetlenebilir. Bu üstünlüklere karşın homojen katalizörler ürünlerden kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur. Homojen ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada toplamak amacıyla nano katalizörler kullanılmaktadır (Çizelge 1.1.).

Nano katalizörler, homojen özellik gösterip aynı zamanda heterojen katalizörler gibi ortamdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar. Ayrıca, nano katalizörler normal boyutlardaki katalizörlere göre daha geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı kimyasal tepkimeler için ideal katalizör olmaktadır. Nano katalizörlerin sentezlenmesinde karbon aerojel, silika aerojel, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp gibi destek materyalleri kullanılmaktadır. Bunların arasından karbon nanotüpler, boyutlarının küçük olması, kimyasal kararlılıkları ve yüzey alan hacim oranlarının yüksek olması nedeniyle en çok tercih edilenlerdendir.

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar (Gürel, 2001)

<b><u>Homojen Katalizör</u></b>	<b><u>Heterojen Katalizör</u></b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek seçici</li> <li>• Zor ayrılır (sıvı-sıviekstraksiyon, destilasyon ve iyon değişimi)</li> <li>• Her bağımsız atom (metal atomları) aktif</li> <li>• Düşük konsantrasyon</li> <li>• Reaksiyon koşulları; 50-200 °C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük seçici</li> <li>• Kolay ayrılır (filtrasyon ve santrifüjleme)</li> <li>• Sadece yüzey atomları aktif</li> <li>• Yüksek konsantrasyon</li> <li>• Reaksiyon koşulları <math>\geq 200</math> °C</li> </ul>

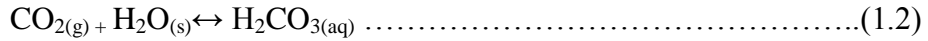


### 1.6. CO<sub>2</sub> ve Karbondioksitin genel özellikleri

Kovalent bağlı bir karbon (C) ve iki oksijen (O) atomundan oluşan moleküle sahip, normal koşullarda gaz halinde bulunan simgesi CO<sub>2</sub> şeklinde olan bir bileşiktir.

Karbon dioksit(CO<sub>2</sub>); tatsız, renksiz, kokusuz, yanmayan ve zayıf asit özelliği olan bir gazdır. Havadan 1.53 kat daha ağırdır. Zehirli olmamakla birlikte, havada % 30 oranında bulunduğu solunumu tıkama özelliği göstermektedir. CO<sub>2</sub> birçok fizyolojik olay için gereklidir (kanın pH'ını sabit tutması ve fotosentezle harcanması gibi). Atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarı % 0.03 kadardır. Yanıcı olmadığından yangın söndürmede etkilidir. Yangınlarda battaniye gibi davranıp, yanan cismin havanın oksijeniyle temasını kesmekte ve soğutucu etkisiyle alevi söndürmektedir. Karbon dioksitin NaHCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> şeklinde iki önemli tuzu bilinmekte olup, baz konsantrasyonu düşük olan çözeltilerde sodyum bikarbonata (NaHCO<sub>3</sub>), yüksek olan çözeltilerde ise sodyum karbonata (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dönüşmektedir (Ayaz, 2003).

CO<sub>2</sub>, zayıf asidik özellik sergiler ve suda, karbonik asit vermek üzere, çok az çözünür (Denklem 1.2.).



### 1.7. Sera etkisi ve Küresel ısınma

Atmosferdeki karbondioksit miktarının artışı, önemli bir problemi de beraberinde getirdi. Karbondioksitin görünür ışığa karşı geçirgenliği vardır, fakat kızıl-ötesi ışığı emer. Dünyanın güneşten aldığı enerji, çoğunlukla görünür ışık formundadır. Atmosferdeki karbondioksit, görünür ışığa karşı geçirgen olduğu için, enerji direkt olarak yeryüzüne ulaşır. Fakat yeryüzünde yansıyan ışık genelde kızıl-ötesi formundadır ve atmosferdeki karbondioksit tarafından emilir. Karbondioksit molekülü bu enerjiyi tutmaz ve bütün yönlerde olmak üzere tekrar yayar ve böylece, bir kısmını yeryüzüne geri göndermiş olur. Karbondioksitin etkisi, güneşten gelen enerjinin yeryüzüne ulaşmasını engellemek şeklinde değil, fakat bu enerjinin bir

kısımının uzaya geri gitmesini önlemek şeklindedir. Bu sürece, 'sera etkisi' denmektedir.

Yerküre, Güneş'ten gelen kısa dalgalı ışınımın bir bölümünü yeryüzünde, bir bölümünü alt atmosferde emer. Yüzeyle ve troposferde tutulan bu enerji, atmosfer ve okyanus dolaşımıyla yeryüzüne dağılır ve uzun dalgalı yer ışınımı olarak atmosfere geri verilir. Bu ışımın büyük bir bölümü, yine atmosferde bulunan CO<sub>2</sub> başta olmak üzere diğer sera gazları CH<sub>4</sub>(metan gazı), N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(azot oksit) ve CFC<sub>3</sub>(floro-kloro karbonlar) vb. tarafından tutulur. Bir sera gibi atmosferde tutulan bu enerji sera etkisi olarak bilinir ve Küresel ısınmaya neden olur (Öztürk, 2002).

Son yıllarda atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarı hava kirlenmesine bağlı olarak hızla artmaktadır. Metan, ozon ve kloroflorokarbon (CFC) gibi sera gazları çeşitli insan aktiviteleri ile atmosfere katılmaktadır. Bu gazların tamamının ısı tutma özelliği vardır. CO<sub>2</sub> ve ısıyı tutan diğer gazların miktarındaki artış, atmosferin ısısının yükselmesine sebep olmaktadır. Bu da 'küresel ısınma' olarak ifade edilir. Başka bir deyişle atmosfere verilen gazların sera etkisi yaratması sonucunda, dünya atmosferi ve okyanusların ortalama sıcaklıklarında belirlenen artış olarak da bilinir.



Şekil 1.11. Küresel ısınmanın etkileri

Hemen hemen bütün iklim bilimciler tarafından, dünya iklim sisteminde bir bozulmanın olduğu kabul edilmektedir. Doğal dengenin bozulmasında neden olan insanların gerekli önlemler alınmadan çeşitli etkinliklerinin devam etmesi halinde iklimdeki bu bozulmaların artarak sonucu çok olumsuz olabilecek küresel ısınmaya bağlı iklim değişikliklerinin yaşanacağı, kesin bir dille ifade edilmektedir. Çünkü insan faaliyetleri nedenleriyle atmosferdeki sera gazlarındaki artış; doğal çevrenin tahribine, ozon tabakasının incelmeye ve küresel boyutta sıcaklık artışına neden olmaktadır (Şekil 1.11.).

Küresel ısınma sonucunda buzulların erimesiyle denizlerin yükselmesi, hava sıcaklıklarının artması ve çevresel dengenin bozulması meydana gelmektedir. Buzulların erimesi, deniz suyu seviyesinin yükselmesi ve kıyı kesimlerde toprak kayıplarının artması küresel ısınmanın sebep olduğu sonuçlardan birkaçıdır. Küresel ısınmaya bağlı olarak dünyanın bazı bölgelerinde kasırgalar, seller, şiddetli taşkınların sıklığı artarken bazı bölgelerde uzun süreli şiddetli kuraklıklar ve çölleşme oluşmaktadır([www.solar-santral.com](http://www.solar-santral.com)).

Küresel ısınma üzerinde etkili olan sera gazları arasında CO<sub>2</sub> in ayrı bir yeri ve ayrı bir önemi vardır. Küresel ısınmaya CO<sub>2</sub> gazı tek başına % 50 oranında etki etmektedir. CO<sub>2</sub>, güneşten doğrudan gelen kısa dalgalı ışınları büyük ölçüde geçirmesine rağmen yerden verilen uzun dalgalı ışınları tutarak atmosferin alt kısımlarının ısınmasına sebep olan çok önemli bir sera gazıdır (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Sera gazlarının küresel ısınmadaki payları

Bilindiği gibi atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarı, birinci derecede fosil yakıtların çeşitli alanlarda kullanımı sonucunda hızlı bir biçimde artmaktadır. Bununla birlikte ormansızlaşma ve özellikle de tropikal yağmur ormanlarındaki aşırı tahribat bu artışa katkıda bulunmaktadır. Dünya, enerjisinin büyük bir bölümünü fosil yakıtları yakarak sağlıyor. Sadece petrol değil, kömür ve doğal gaz da dahil; bu yanma sonucunda CO<sub>2</sub> açığa çıkıyor. Karbon, yüz milyonlarca yıldır yeryüzündeki fosil yakıtlarda depolanmıştı. Özellikle son yüzyılda büyük miktarlarda fosil yakıt yakılması sonucu, açığa çıkan karbondioksitte de artış oldu. Bütün karbondioksit atmosferde kalmaz; bir kısmı okyanus ve göl sularında çözünür ve bir kısmı da, kalsiyum ve magnezyum karbonat formunda kayaya dönüşür. Fakat ölçümler, atmosferdeki karbondioksit miktarının her yıl yavaşça arttığını göstermektedir.

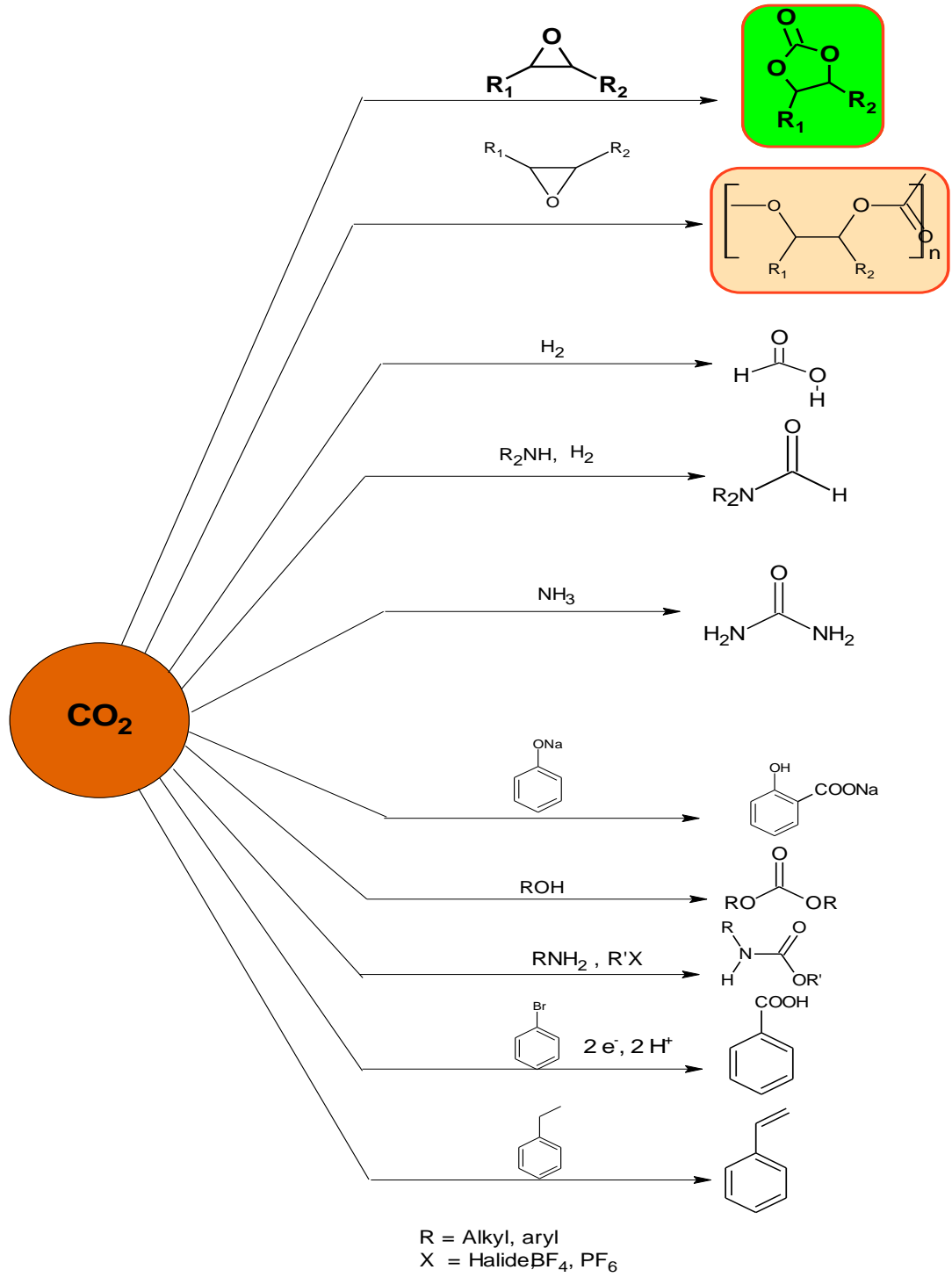
Yapılan çalışmalar, geçen yüzyılın sonlarında atmosfere yılda verilen CO<sub>2</sub> miktarının ortalama 355 ppm olduğunu, içinde bulunduğumuz yüzyılda bunun değerinin iki katına çıkabileceğini göstermektedir. Birçok matematiksel iklim model sonuçları CO<sub>2</sub> miktarındaki bu iki kat artışın 2050 yıllarında küresel sıcaklıkta ortalama olarak 1,5 ile 4,5 derece arasında bir sıcaklık artışına neden olacağını ortaya koymaktadır. Ancak bu tür çalışmalarda bazı belirsizlikler de ortaya çıkmaktadır.

CO<sub>2</sub> artışına, fosil yakacak kullanımından çok, orman tahribatları temel neden olarak gösterilirse, CO<sub>2</sub> miktarı tahmin edilenden daha az, dolayısıyla küresel ısınmanın değeri de daha düşük olacaktır(Ahrens, 1994).Birçok bilim adamı, atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonun sabitlenmesi ve böylelikle iklim değışikliklerinin hafifletilmesi için dünyadaki CO<sub>2</sub> yayılımının bugünküne kıyasla en az % 50 oranında azaltılması gerektiği konusunda aynı görüşü paylaşmaktadırlar.Bu konuda ilk adım 1997 yılında Kyoto Protokolü'nde, CO<sub>2</sub> yayılımının 1990 yılındaki seviyesinin altına düşmesi kararının alınmasıyla atıldı.Buna göre gerekli önlemler üç farklı ölçüm metoduyla incelenebilir:

- Enerji verimliliği artışları ve enerji talebindeki azalış;
- Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı (rüzgâr ve güneş enerjisi gibi);
- Günümüzde açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazının tutulması ve depolanması

### 1.8. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü

Karbondioksit (CO<sub>2</sub>), birçok tepkimeden açığa çıkan, dolayısıyla bol bulunan ve küresel ısınmaya neden olan, termodinamik ve kinetik yönden çok kararlı bir kimyasaldır. Bu maddenin organiksentezlerde C<sub>1</sub> kaynağı olarak, başka kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne katkısı açısından da büyük ilgi çekmektedir (Omae, 2006; Aresta, 2007). Ancak CO<sub>2</sub> kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Bu alandaki en umut verici dönüşümlerden biri CO<sub>2</sub> ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş-halkalı karbonatların sentezidir (Şekil 1.13.).



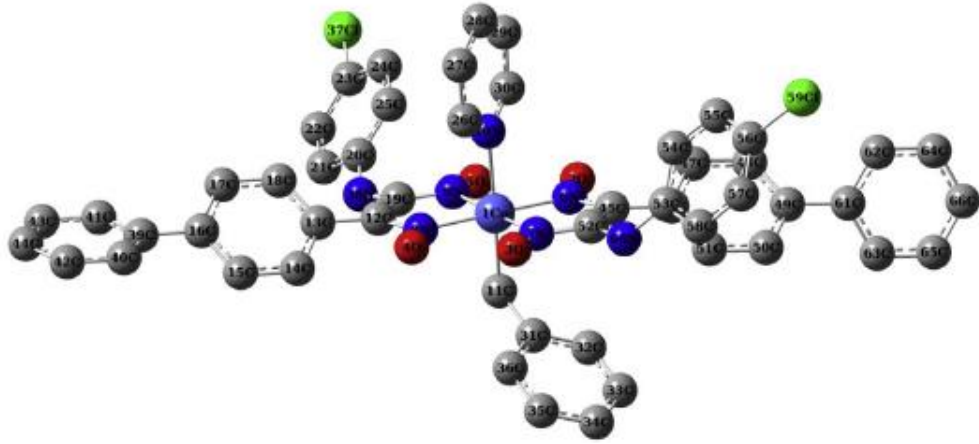
Şekil 1.13. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatüre bakıldığı zaman yeni dioksim 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. Bununla birlikte kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O-H...O köprüleriyle Cu(II) atomlarının yerdeğiştirmesi sonucu elde edilecek olan kobaloksim ve organokobaloksim komplekslerinin karbondioksit ve epoksitlerin reaksiyonu sonucu işlevsel halkalı karbonat sentezinde katalizör olarak kullanılması ile ilgili çok fazla çalışma sözkonusu değildir.

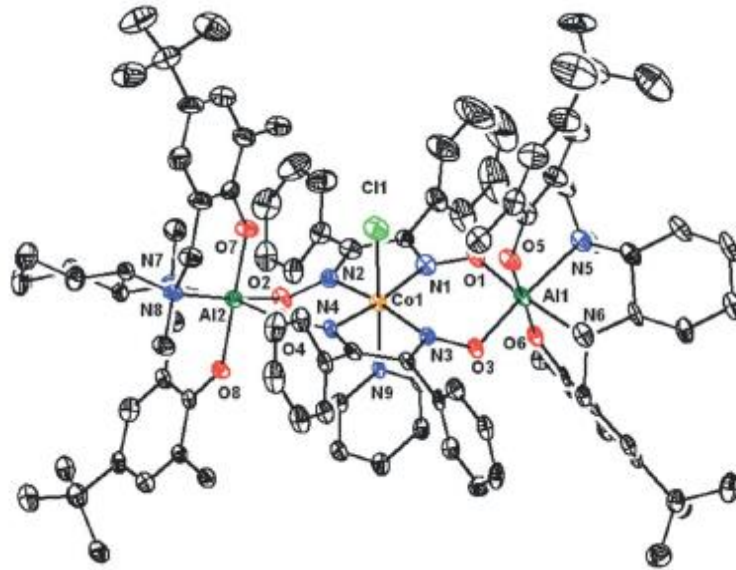
Bilgin ve Gök, 4, 5-dimetil-2, 3-diamino benzen ile diasetil monooksimin katılma reaksiyonundan 2, 3, 3, 8-tetra-metil-5, 6-benzo-4, 7-diazodeka-3, 7-dien-2, 9-dion dioksim (H<sub>2</sub>L) elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen bu ligandın çeşitli kobalt (II) ve kobalt (III) tuzları ile komplekslerini 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, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR ve FT-IR ile aydınlatılmıştır (Bilgin ve Gök, 2001).

Karipcin ve arkadaşları yeni organokobaloksim türevlerinin sentezini gerçekleştirip, bunların karakterizasyonu ve teorik DFT çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.1.) (Karipcin ve ark., 2006, 2007, 2009).



Şekil 2.1. Yeni organokobaloksım bileşiği

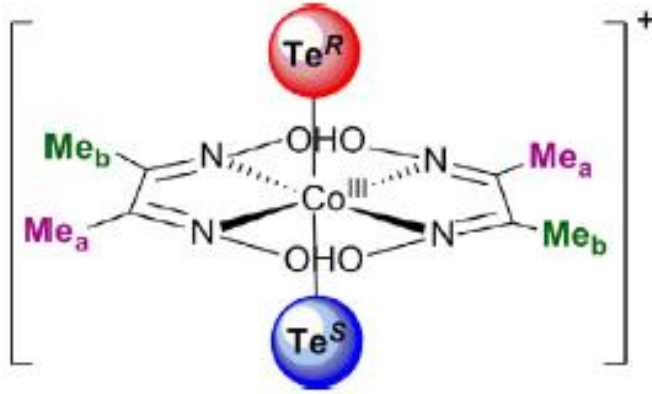
Agapie ve arkadaşları tarafından alüminyum köprülü kobalt-diglioksım kompleksler katalizör olarak hidrojenin değerlendirilmesi çalışmasında kullanmışlardır (Şekil 2.2.) (Agapie ve ark., 2013).



Şekil 2.2. Alüminyum köprülü kobalt-diglioksım kompleksler

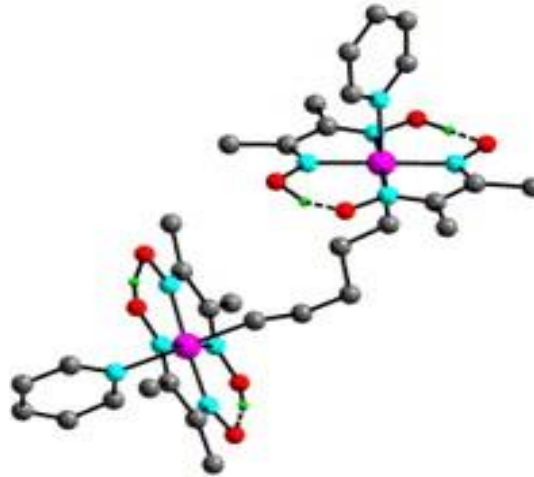
Eisenberg ve arkadaşları kobaloksımiler içinde Co(III) merkezine koordine olmuş organotellür komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.3.) (Eisenberg ve ark., 2013).



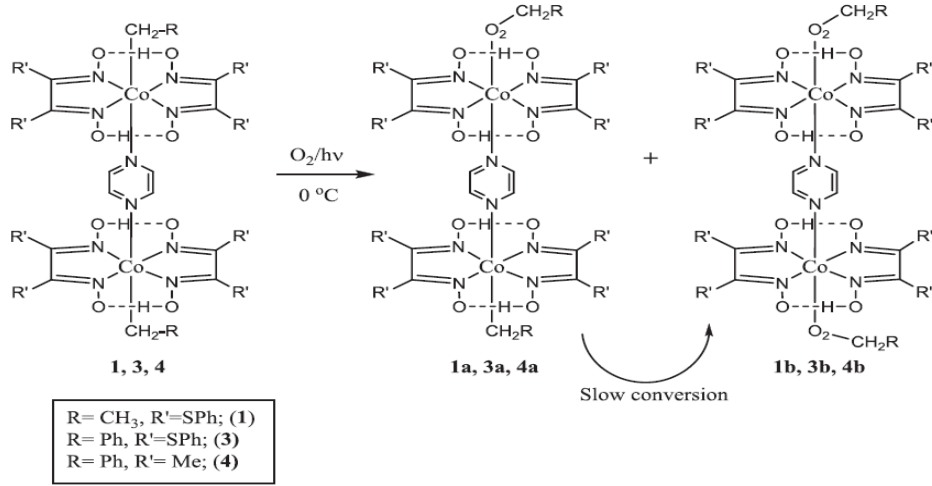


Şekil 2.3.Kobaloksimler içinde Co(III) merkezine koordine olmuş organotellür kompleks

Zhang ve arkadaşları köprülü dikobaloksimlerin yapı, fotoliz ve termal bozulma özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır (Zhang ve ark., 2006). Gupta ve arkadaşları pirazin köprülü dikobaloksim ve molekül oksijen bağlanmış yapılar üzerinde incelemeler yapmışlardır (Gupta ve ark., 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 ve ark., 2012).

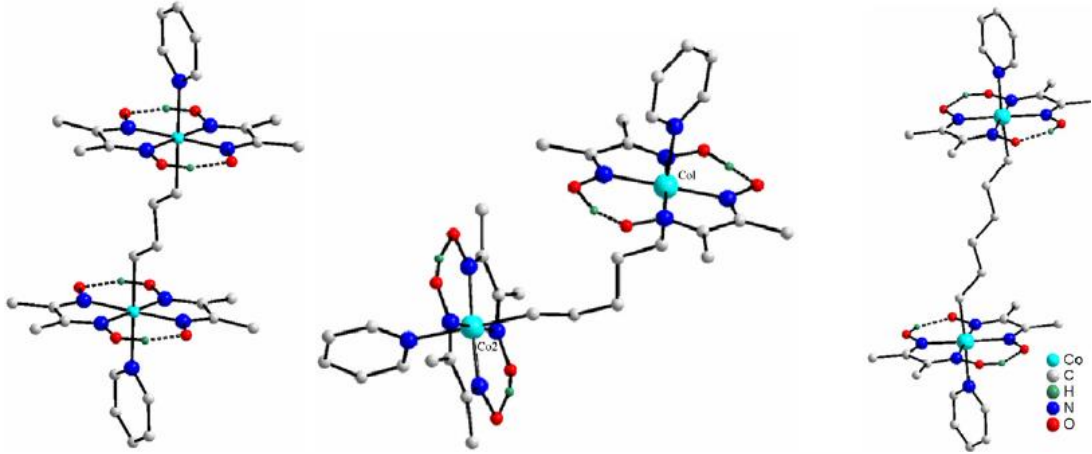


Şekil 2.4.Yapı, fotoliz ve termal bozulma özellikleri üzerine çalışmalar yapılan örnek dikobaloksim



Şekil 2.5. Pirazin köprülü dikobaloksim ve molekül oksijen bağlanmış yapılar

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



Şekil 2.6. Polimetilen köprülü dikobaloksimlerin molekül yapıları

Huang bifenil ve difenilelerin kloro ve bromoketon bileşiklerini sentezlemişlerdir (Huang ve Byrne, 1980). Smith ve arkadaşları çalışmalarında fenolik oksim ligandlarının zengin koordinasyon kimyasını anlatmışlardır (Smith ve ark., 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-bifenilkloroglioksim hazırlanmıştır. Daha sonra 4-bifenilkloroglioksimin çeşitli aminlerle altı yeni 4-bifenilaminoglioksim 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-dioksimindianyonları, 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 alkil kobaloksimi,  $RCo(D_2H_2)H_2O$ , 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  $\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_2\text{Py}$ 'nin reaksiyonundan  $\text{PyL}_2\text{Co}^{\text{III}}-(\text{CH}_2)_n-\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2\text{Py}$  [L=dmgH- ve dpgh-, n=3,4,5,6 ve 10) tipinde organoköprülü dikobaloksimler sentezlemişler ve saflaştırmışlardır (Gupta ve Qanungo, 1997).

Organokobaloksimlerin katalizör olarak kullanıldığı  $\text{O}_2$  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 spektra, magnetik moment ve molar iletkenlik verileri ile karakterize etmişlerdir (Dolaz, 2001).

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

$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{HA})\text{X}]$  (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,  $\text{pyCo(dpgh)}_2\text{R}$ , sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sonra da bu kompleksleri Co(III) dimetilglioksim (DH) kompleksleri ( $\text{pyCo(DH)}_2\text{R}$ ), 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  $^1\text{H-NMR}$  çalışmalarının Co-C bağının rotasyonu ile ilgili bilgi verip vermeyeceğini araştırmışlardır (Gupta, 2004).

$[\text{CoX(Hdmg)}_2\text{B}]$  [ $\text{X}=\text{Cl, CN, SCN}$  ya da  $\text{I}$  ve  $\text{B}=\text{py}$ (piridin), 4-aminopy (4-aminopiridin) ya da bipy (2,2'-bipiridin)],  $[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})\text{B}]$ , [ $\text{B}=\text{bipy}$  ve phen (1,10-fenantrolin)] tipindeki kobaloksimleri sentezlemiş ve elemental analiz, erime noktası, çözünürlük, iletkenlik, manyetik süseptibilite ölçümleri, infrared, UV-VIS elektronik spektra verileri ve siklik 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  $\text{RCo(chgH)}_2\text{L}$  modelinde bileşik sentezlemişlerdir. Bunların kristal yapıları ve  $\text{chgH}$  için farklı sıcaklıklardaki konformasyon değişikliklerini incelemişlerdir (Xin ve ark., 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 donöratomlarının oksim protonlarını kaybederek Ni(II), Cu(II) ve Co(III)'a bağlanmasıyla kompleksler sentezlemişlerdir.

Ayrıca iki ligand molekülünün, hidroksiiminogrupları ya da  $\text{BF}_2^+$  köprü gruplarıyla iki metal koordinasyonu sonucu homo ve hetero merkezli  $\text{Cu}_3^{\text{II}}$  ve  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pd}_2^{\text{II}}$  komplekslerini sentezlemişlerdir (Kantekin ve ark., 2001).

Bis(diazadioksa-12-crown-4 etoksi) birimleri içeren (E,E)-dioksimi (H<sub>2</sub>L), H<sub>2</sub>L'nin Ni(II), Cu(II) ve Co(III) komplekslerini ve  $\text{BF}_2^+$  köprüsü içeren bir kobalt(III) kompleksini sentezlemişler ve karakterizasyonlarını yapmışlardır (Bilgin ve ark., 2006).

4-benzilaminobifenilglioksim ligandı ve bunun Cu(II) ve Co(II) komplekslerini hazırlamışlardır.  $\text{BF}_2$  grubu ile dioksim kompleksinin köprü protonlarının yer değiştirmesi ile  $\text{BF}_2^+$  köprüsü içeren 4-benzilaminobifenilglioksim komplekslerini sentezlemişlerdir. Bunların çeşitli yöntemlerle karakterizasyonlarını yapmışlar, azot atmosferi altında ısıl bozunmalarını incelemişlerdir (Karipcin ve ark., 2007).

Yeni dioksim ligandı ve bu ligandın hetero merkezli  $\text{BF}_2^+$  köprüsü içeren komplekslerini sentezlemişlerdir. Dioksim ligandının ve bu ligandın komplekslerinin karakterizasyonlarını çeşitli yöntemlerle yapmışlardır (Uysal ve ark., 2008).

Azot atmosferi altında, asetonitrildeki bor triflorür dietil eterkompleksi ile dioksim kompleksinin reaksiyonu ile  $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_2)_2]$  ve  $[\text{CoLPyCl}(\text{BF}_2)_2]$  modelinde bir seri Cu(II), Ni(II) ve Co(III) kompleksi sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır (Karipcin ve ark., 2009).

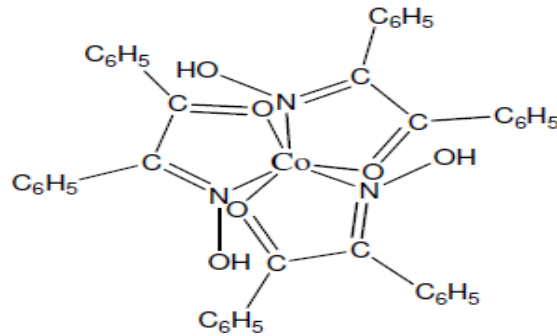
Yeni *vic*-dioksim ligandı ve bunun tek merkezli  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BPh}_2)_2$  ve üç merkezli  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  metal komplekslerini sentezlemiş karakterize etmişlerdir. Çoğu oksim metal kompleksinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça azken, bu çalışmada yüksek çözünürlüğe sahip bir dizi tek ve üç merkezli *vic*-dioksim kompleksi hazırlamışlardır (Kılıç ve ark., 2009).

$\text{RCo}(\text{DH})_2\text{L}$ , (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  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki kaymaları, ligandın bazikliği, sterik engel, HSAB prensibi ve metalden liganda  $d\pi-p\pi$  geribağlanması ile açıklamışlardır (Navaneetha ve ark., 2007).

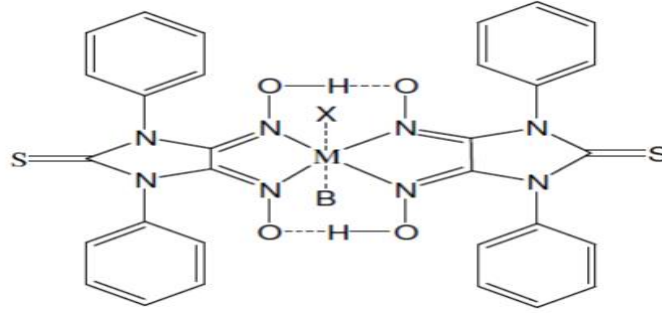
Kobaloksim bileşiğindeki Co-alkil bağının ışık etkisiyle kırılması ve bunun sonucunda oluşan karbon merkezli radikalın, DNA sarmalındaki bazları birarada tutan H bağındaki hidrojeni kendine çekerek DNA'nın parçalanmasına sebep olması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır (Tanaka ve ark., 2008).

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 monoklorglioksim 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 dişlidavranış gösterdiği anlaşılmıştır. Elektronik spektrum verilerinden Ni(II), Cu(II) komplekslerinin geometrisinin kare düzlem olduğu önerilmiştir.  $[\text{Co}(\text{BMO})_3]$  kompleksi X raydifraksiyon yöntemi ile *fac*-oktahedral formunda olduğu ispatlanmıştır (Şekil 2.7) (Aydogdu, 2003).



Şekil 2.7. *fac*-oktahedral formu

Disiyan-di-N-oksit bileşiğini kullanarak 1,3-difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksimino)-imidazolin adlı yeni bir dioksim bileşiğini 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 2.8. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin *anti*- ve *amphi* formları

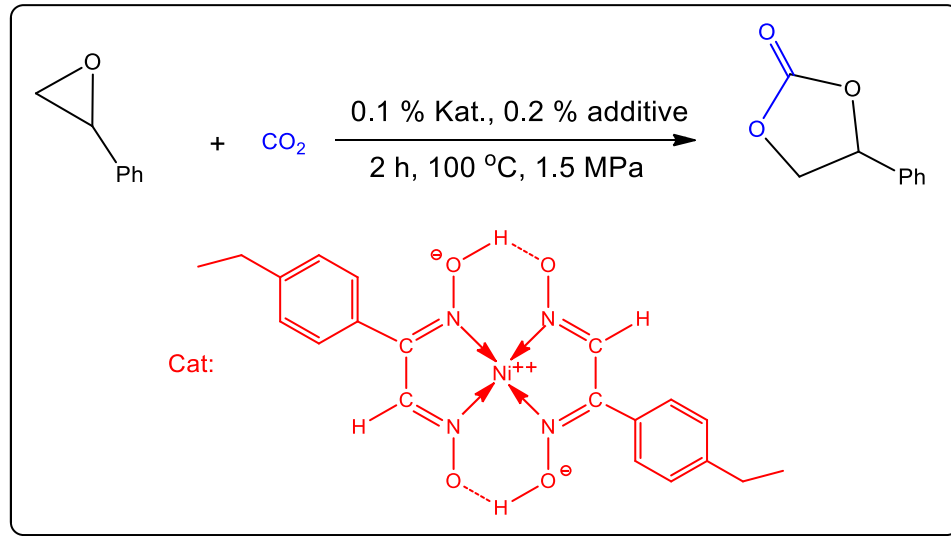
Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve  $dsp^2$  hibrit orbitalleri ile bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri kare düzlem yapıda ve bir tane çiftleşmemiş elektron taşıdıklarından, paramagnetiktir. Kobalt(II) nin  $sp^3$  hibrit orbitalleriyle oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde 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 yapıya 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



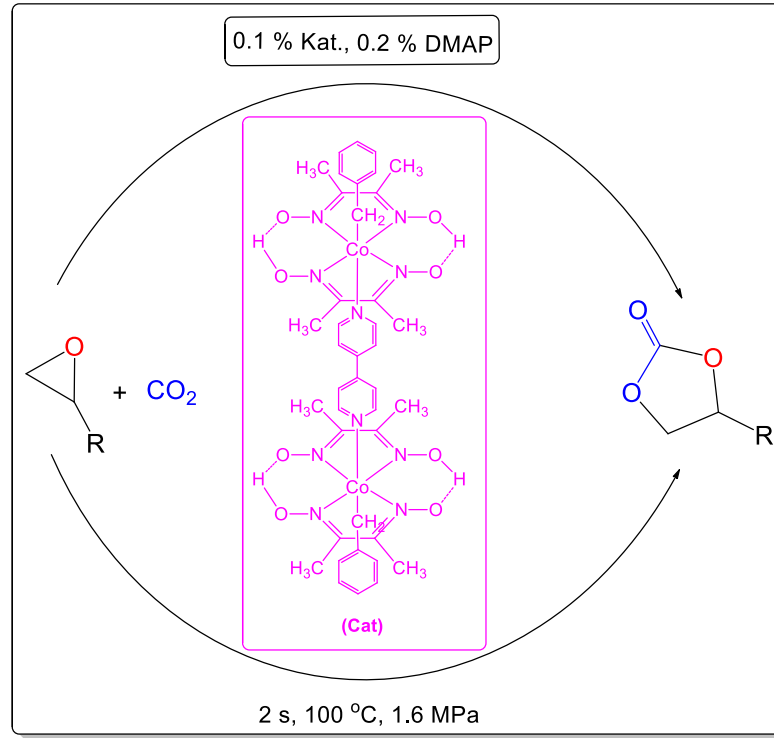
merkezli komplekslerin katalizörlüğünde karbon dioksit yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlara dönüştürülmüştür (Ulusoy, 2011; Kiliç, 2011).

Kiliç ve arkadaşları çözücü kullanmadan, Ni(II) dioksim komplekslerini katalizör olarak kullanarak karbon dioksit ve farklı epoksitlerin reaksiyonu sonucu yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlar elde etmişlerdir (Kiliç ve ark., 2013).



Şekil 2.9. Karbon dioksit halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan Ni katalizörü

Kiliç ve arkadaşları çözücü kullanmadan, yeni dikobaloksim komplekslerini katalizör olarak kullanarak karbon dioksit ve farklı epoksitlerin reaksiyonu sonucu yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlar elde etmişlerdir (Kiliç ve ark., 2014).



Şekil 2.10. Karbon dioksit halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan kobaloksim kompleksi

**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, bütretler, kılcal borular, geri soğutucular, tıplar, havasız ortam için cam malzemeler.
- 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-butilnitrit
- 4-metil-propiofenon
- Asetik asit
- Hidroksilamin hidroklorür (NH<sub>2</sub>OH.HCl)
- Sodyum asetat (CH<sub>3</sub>COONa)
- Kobalt klorür (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) ve Bakır perklorat (Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)

- 4-*tert*-butil piridin (4-*t*-BuPy)
- Trietil amin (Et<sub>3</sub>N)
- 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))
- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Benzen, THF, Potasyum Bromür (KBr) ve CHCl<sub>3</sub>
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutulmuş kullanılmıştır.

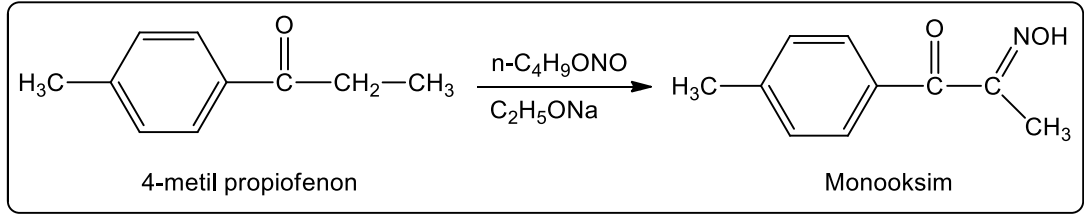
### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **<sup>1</sup>H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **<sup>13</sup>C 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 Emler 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 Terazisi:** Sartorius BP 110 S.
- **LC-MS:** Agilent LC/MSD LC-MS/MS spektrometre
- **GC:** HP 6890N gaz kromatografisi

### 3.2.Yöntem

#### 3.2.1. (LH<sub>2</sub>) (1) Ligandının hazırlanması

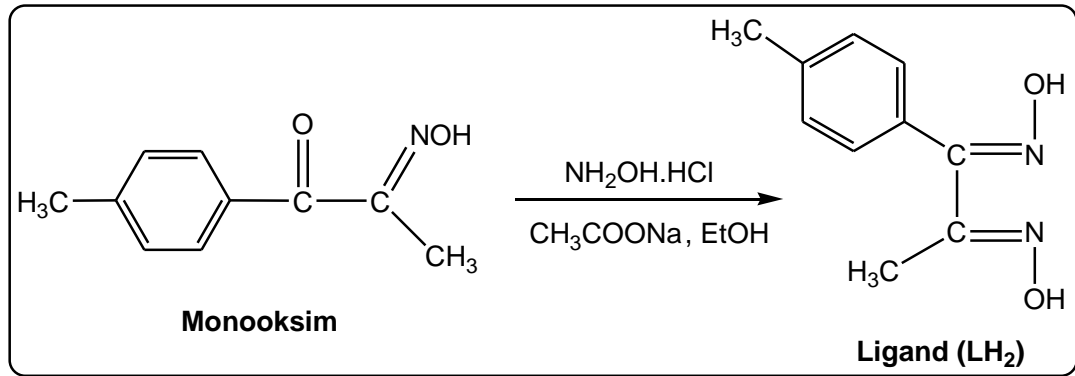
**Asimetrik Monooksım Sentezi:** 8,12 g (0,352 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık < -5 °C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak, 31,76 g (0,308 mol) n-butilnitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 45,65 g (0,308 mol) 4-metil-propiofenon 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. Asimetrik monooksım maddesinin sentezi

**Spektroskopik sonuçlar:** Renk: Kirli beyaz, Verim (%): 86, E.N: 121 °C, Kapalı formülü [C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>] (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  $\nu$ (O-H), 3049  $\nu$ (Ar-CH), 2963-2874  $\nu$ (Alif-CH), 1677  $\nu$ (C=O), 1630  $\nu$ (C=N), 1462-1414  $\nu$ (C=C), 1252  $\nu$ (N-O). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 300 MHz,  $\delta$  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-CH<sub>3</sub>), ve 2.03 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 75 MHz,  $\delta$  ppm): 191.88 (C=N), 155.50 (C=NOH), 143.18, 134.53, 130.76 ve 128.98 (Ar-CH), 21.57 (Ar-CH<sub>3</sub>) ve 10.39 (C-CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm, \* = omuz pik): 223, 244, 272 ve 362\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 247, 281, 332, ve 359\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Asimetrik Dioksim (LH<sub>2</sub>) (1) Ligandının Sentezi:** 5,27 g (0,08 mol) hidroksilamin hidroklorür (NH<sub>2</sub>OH.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 (LH<sub>2</sub>)ligandı; etanol, DMSO, DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve CHCl<sub>3</sub>'te çözünürken ve suda çözünmez.

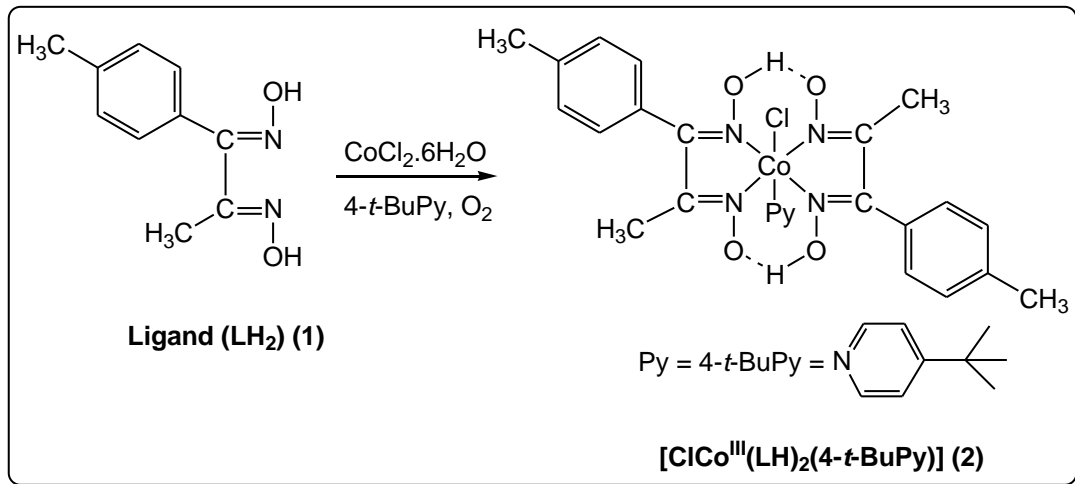


Şekil 3.2.Asimetrik dioksim ligandının (LH<sub>2</sub>) sentezi

**Spektroskopik sonuçlar:**Renk: açık sarı, verim (%): 88, E.N: 239 °C, Kapalı formülü [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (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<sup>+</sup>): m/z (%) 191.8 (10) [M]<sup>+</sup>, 179.0 (50), 119.0 (100) ve 101.0 (35). FT-IR (KBr pellets, ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3473-3095 ν(O-H), 3021 ν(Ar-CH), 2964-2870 ν(Alif-CH), 1611 ν(C=N), 1461-1410 ν(C=C) ve 1258 ν(N-O). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 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<sub>3</sub>) ve 2.09 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 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<sub>3</sub>) ve 10.52 (C-CH<sub>3</sub>). UV-Vis (λ<sub>max</sub>, nm, \* = omuz pik): 231, 271, 299, 315 ve 372\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 244, 292, 342 ve 368\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### 3.2.2. $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4\text{-}t\text{-BuPy})]$ (2) Kobaloksim Kompleksinin Sentezi:

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 2.50 g, 13 mmol  $(\text{LH}_2)$ (1) ligandının 70 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye 1.55 g, 6.50 mmol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  'ın 40 ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 2-3 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığına getirilmiş olan bu karışıma hava pompası yardımıyla 10-15 dakika hava geçmesi sağlandı. Sonra bu karışım üzerine 0.88 g, 6.5 mmol 4-tert-butil pridin ( $4\text{-}t\text{-BuPy}$ ) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 20 dakika kadar daha karıştırıldı ve  $\text{Co(II)}$ 'nin  $\text{Co(III)}$ 'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası yardımıyla 4-5 saat kadar hava gönderildi. Ortama hava gönderilmesi sonucunda çözeltinin renginin koyu kahverengine döndüğü görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi ve maddenin kristallenmesi beklendi. Katı kristal haline gelmiş olan maddenin saf olarak elde edilmesi için reaksiyona girmeden kalan metal tuzunun uzaklaşması için madde dikloro metan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ile çözülüp süzüldü ve daha sonra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:2) içinde kristallendirildi. Daha sonra katı kristalin madde havaya açık bırakılarak kurutuldu.



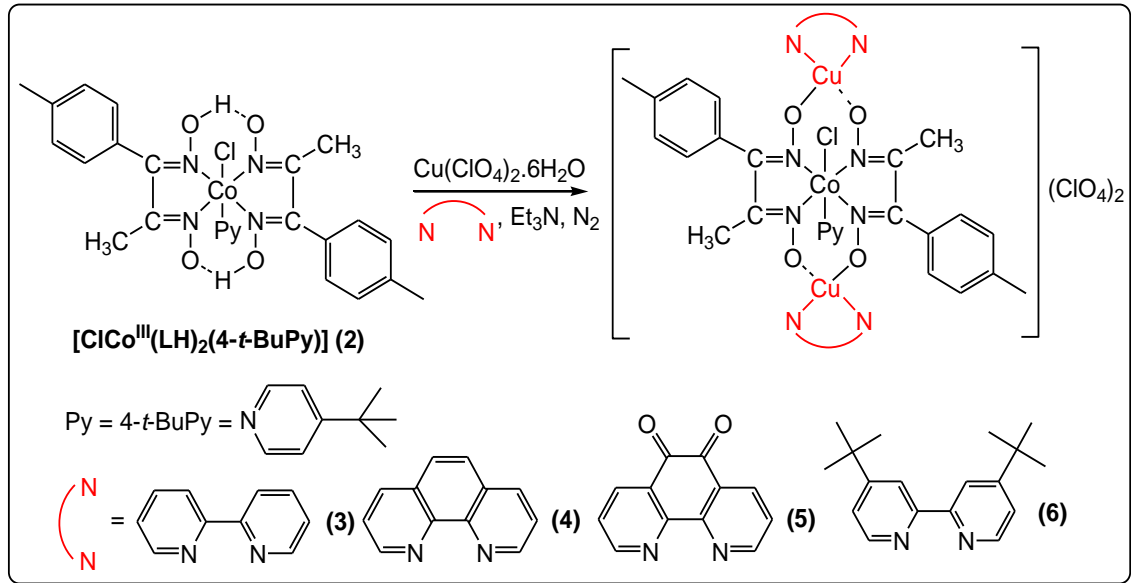
Şekil 3.3.  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4\text{-}t\text{-BuPy})]$  (2) kobaloksim kompleksinin sentezi

**Spektroskopik sonuçlar:**Renk: kahve, verim (%): 92, E.N: 164 °C, Kapalı formülü [C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>ClCo] (M.A: 612.0 g/mol): Hesaplanan: C, 56.91; H, 5.76; N, 11.44. Bulunan: C, 56.89; H, 5.75; N, 11.45 %.  $\Lambda_M = 13 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$ , LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 611.2 (23) [M-H]<sup>+</sup>, 463.0 (18), 279.0 (80), 257.0 (100) ve 219.1 (35). FT-IR (KBr pellets,  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3022  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2964-2870  $\nu(\text{Alif-CH})$ , 1727  $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$ , 1619  $\nu(\text{C=N})$ , 1548-1513  $\nu(\text{C=C})$ , 1271  $\nu(\text{N-O})$ , 508 ve 501  $\nu(\text{Co-N})$ . <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 300 MHz,  $\delta$  ppm): 18.74 ve 18.43 (s, 2H, O-H $\cdots$ O), 8.06 (t, 2H, J = 10.2 Hz, Ar-CH), 7.61 (d, 2H, J = 12.0 Hz, Ar-CH), 7.35 (t, 8H, J=10.3 Hz, Ar-CH), 2.37 (d, J = 4.8 Hz, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.34 (d, J = 6.0 Hz, 6H, C-CH<sub>3</sub>) ve 1.22 (s, 9H, t-BuPy-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 75 MHz,  $\delta$  ppm): 164.44 ve 154.21 (C=NOH), 153.60, 152.75, 152.32, 150.00, 140.02, 130.76, 126.79 ve 124.40 (Ar-CH), 35.43 (t-BuPy-C-CH<sub>3</sub>), 30.40 (t-BuPy-C-CH<sub>3</sub>), 21.52 (Ar-CH<sub>3</sub>) ve 14.70 (CH<sub>3</sub>C=NOH). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm, \* = omuz pik): 227, 250, 323 ve 381\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 233, 251, 326\* ve 389 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### 3.2.3. [LCu(N-N)]<sub>2</sub>ClCo(4-t-BuPy)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3-6) Üç Çekirdekli Kobaloksim Komplekslerinin Sentezi:

Her bir üç çekirdekli kobaloksim bileşiminin sentezi için 100 ml'lik iki ağızlı balona etil alkol-DMF-H<sub>2</sub>O (60:5:3 ml) çözücü karışımları konuldu ve bunun üzerine 0.5 g, 0.82 mmol [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (1) kobaloksim kompleksi ve yaklaşık olarak 3 ml trietil amin (Et<sub>3</sub>N) eklendi. Reaksiyon bu koşullarda azot (N<sub>2</sub>) gazı geçirilerek 1 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın üzerine sentezlenecek olan üç çekirdekli kobaloksim bileşikleri için miktarın aynı olması koşuluyla 0.62 g, 1.64 mmol Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O eklendi. Karışan bu çözeltilere 2,2'-bipiridin (bpy) (0.26 g, 1.64 mmol), 1,10-fenantrolin (phen) (0.32 g, 1.64 mmol), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (dione) (0.34 g, 1.64 mmol) ve 4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridin (dtbpy) (0.44 g, 1.64 mmol) 10 ml etil alkol de çözülmüş çözeltileri eklendi ve karışım 5 saat daha kaynatıldı. Daha sonra bu maddelerin çökmesi için 48 saat bekletildi. Çöken maddeler CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH çözücü karışımından kristallendirildi ve açık havada kurutuldu.





Şekil 3.4.  $[\{LCu(N-N)\}_2ClCo(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (3-6) Üç çekirdekli kobaloksim komplekslerinin sentezi

### Spektroskopik sonuçlar:

**$[\{Cu(bpy)\}_2ClCo(L_1)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (3):** Renk: koyu kahve; verim (%): 76, E.N: 193 °C, Kapalı formül  $[C_{49}H_{49}N_9O_{12}Cl_3Cu_2Co]$  (M. A: 1248.4 g/mol): Hesaplanan: C, 47.14; H, 3.96; N, 10.10. Bulunan: C, 47.11; H, 3.93; N, 10.13 %.  $\Lambda_M = 147 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ ,  $\mu_{eff} = 1.64$  [B.M].(her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1248.5 (8) [M]<sup>+</sup>, 1069.1 (100), 599.2 (12), 526.7 (18) ve 146.7 (5). FT-IR (KBr pellets,  $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3109-3030  $\nu$ (Ar-CH), 2961-2738  $\nu$ (Alif-CH), 1602  $\nu$ (C=N oksim), 1567  $\nu$ (C=N bpy), 1513-1471  $\nu$ (C=C), 1252  $\nu$ (N-O), 1090 ve 623  $\nu$ (ClO<sub>4</sub>), 500  $\nu$ (Co-N), 467  $\nu$ (Cu-N) ve 458  $\nu$ (Cu-O). UV-Vis ( $\lambda_{max}$ , nm, \* = omuz pik): 251, 282, 298 ve 313\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 239, 259, 302, 313\* ve 778\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**$[\{Cu(phen)\}_2ClCo(L_1)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (4):** Renk: koyu kahve; verim (%): 73, E. N: 184 °C, Kapalı formül  $[C_{53}H_{49}N_9O_{12}Cl_3Cu_2Co]$  (M.A: 1296.4 g/mol): Hesaplanan: C, 49.10; H, 3.81; N, 9.72. Bulunan: C, 49.08; H, 3.83; N, 9.75 %.  $\Lambda_M = 152 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ ,  $\mu_{eff} = 1.58$  [B.M]. (her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1296.7 (10) [M]<sup>+</sup>, 1163.1 (25), 1070.1 (56), 573.3 (50), 551.5 (100) ve 401.2 (33). FT-IR (KBr pellets,  $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3063 ve 3017  $\nu$ (Ar-CH), 2962-2869  $\nu$ (Alif-

CH), 1608  $\nu$ (C=N *oksim*), 1585  $\nu$ (C=N *phen*), 1517-1456  $\nu$ (C=C), 1256  $\nu$ (N-O), 1090 ve 623  $\nu$ (ClO<sub>4</sub>), 500  $\nu$ (Co-N), 488  $\nu$ (Cu-N) ve 458  $\nu$ (Cu-O). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm, \* = omuz pik): 224, 271 ve 295\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 231, 272, 295 ve 787\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

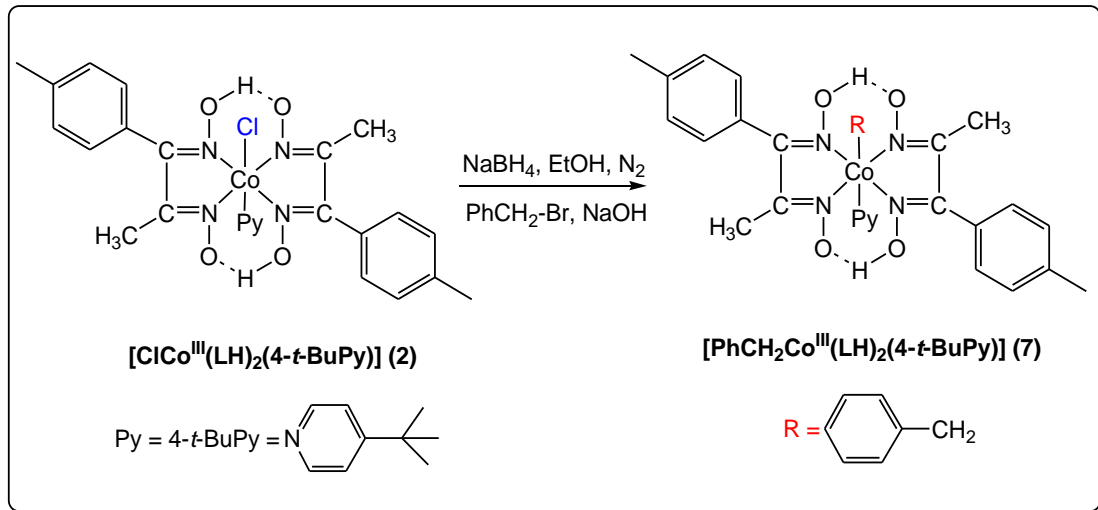
**[{Cu(*dione*)}<sub>2</sub>ClCo(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5):** Renk: koyu kahve; verim (%): 70, E.N: 211 °C, Kapalı formül [C<sub>53</sub>H<sub>45</sub>N<sub>9</sub>O<sub>16</sub>Cl<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Co] (M.A: 1356.4 g/mol): Hesaplanan: C, 46.93; H, 3.34; N, 9.29. Bulunan: C, 46.90; H, 3.31; N, 9.26 %.  $\Lambda_M = 148 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1.60$  [B.M].(her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1356.7 (10) [M]<sup>+</sup>, 1115.0 (100), 1093.0 (50), 609.0 (25) ve 413.3 (15). FT-IR (KBr pellets,  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3080 ve 3021  $\nu$ (Ar-CH), 2964-2870  $\nu$ (Alif-CH), 1724  $\nu$ (C=O), 1613  $\nu$ (C=N *oksim*), 1587  $\nu$ (C=N *dione*), 1515-1448  $\nu$ (C=C), 1264  $\nu$ (N-O), 1090 ve 623  $\nu$ (ClO<sub>4</sub>), 501  $\nu$ (Co-N), 488  $\nu$ (Cu-N) ve 457  $\nu$ (Cu-O). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm, \* = omuz pik): 254, 282 ve 409\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 255, 282 ve 416\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**[{Cu(*dtbpy*)}<sub>2</sub>ClCo(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6):** Renk: koyu kahve; verim (%): 72, E.N: 205 °C, Kapalı formül [C<sub>65</sub>H<sub>81</sub>N<sub>9</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Co] (M.A: 1472.7 g/mol): Hesaplanan: C, 53.01; H, 5.54; N, 8.56. Bulunan: C, 53.03; H, 5.56; N, 8.54 %.  $\Lambda_M = 154 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1.63$  [B.M].(her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1472.5 (5) [M]<sup>+</sup>, 1293.3 (100), 785.3 (45), 679.2 (38) ve 362.2 (35). FT-IR (KBr pellets,  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3060 ve 3018  $\nu$ (Ar-CH), 2964-2869  $\nu$ (Alif-CH), 1616  $\nu$ (C=N *oksim*), 1576  $\nu$ (C=N *dtbpy*), 1506-1456  $\nu$ (C=C), 1252  $\nu$ (N-O), 1090 ve 624  $\nu$ (ClO<sub>4</sub>), 508  $\nu$ (Co-N), 487  $\nu$ (Cu-N) ve 458  $\nu$ (Cu-O). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm, \* = omuz pik): 251, 298 ve 309\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 233, 256, 298 ve 313\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### 3.2.4 [PhCH<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (7) Organokobaloksim Kompleksinin Sentezi:

2.0 g, 3.27 mmol [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) kompleksi 100 ml etil alkolde çözülüp kriyostada bağlanan ve sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra kriyostatın sıcaklığı -5 °C ye ayarlandı ve ortama 5 ml suda çözülmüş 0.5 g, 12.5 mmol NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltiden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot

gazı geçen bu karışıma 5 ml suda çözülmüş 0.95 g, 25 mmol NaBH<sub>4</sub> çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 2.13 g, 12.42 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 4 saat daha karıştırıldı. Bu süreden sonra çözeltinin renginin açık kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltiye 10 ml aseton ve 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu.



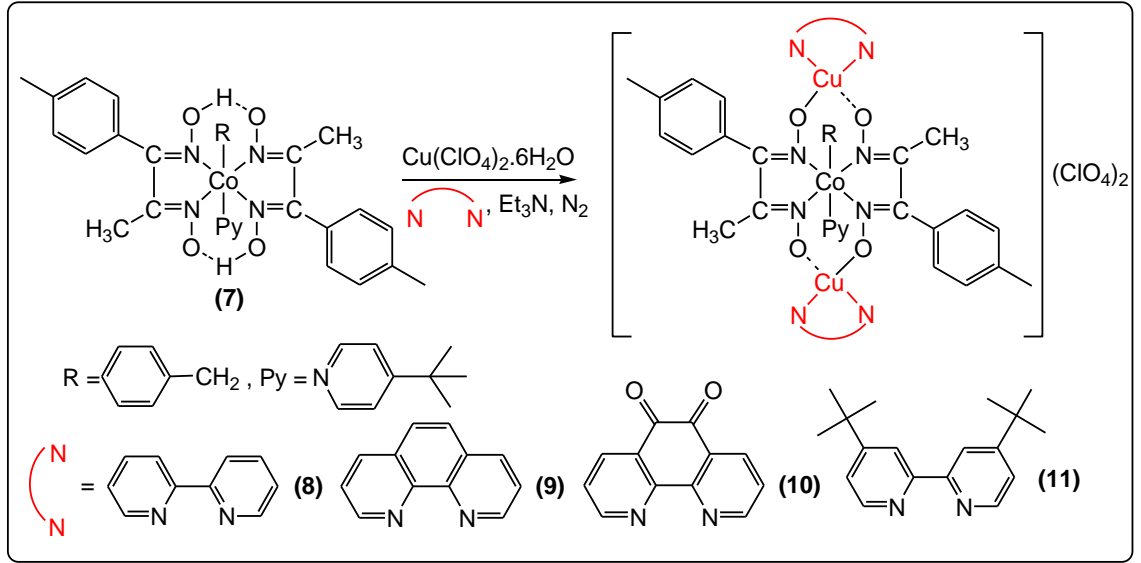
Şekil 3.5. [PhCH<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (7) organokobaloksim kompleksinin sentezi

**Spektroskopik sonuçlar:** Renk: altın sarısı, verim (%): 78, E.N: 104 °C, Kapalı formülü [C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Co] (M.A: 667.7 g/mol): Hesaplanan: C, 64.76; H, 6.34; N, 10.49. Bulunan: C, 64.74; H, 6.35; N, 10.46 %.  $\Lambda_M = 12 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$ , LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 667.3 (12) [M]<sup>+</sup>, 497.0 (34), 412.0 (75), 336.0 (100) ve 258.0 (35). FT-IR (KBr pellet,  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) 3056 ve 3030  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2967-2865  $\nu(\text{Alif-CH})$ , 1732  $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$ , 1635  $\nu(\text{C=N})$ , 1557-1515  $\nu(\text{C=C})$ , 1262  $\nu(\text{N-O})$ , 507 ve 499  $\nu(\text{Co-N})$ . <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 300 MHz,  $\delta$  ppm): 18.80 ve 18.14 (s, 2H, O-H⋯O), 9.20 (s, 3H, Ar-CH), 8.24 (s, 3H, Ar-CH), 7.42 (s, 11H, Ar-CH), 5.88 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 5.18 (s, 2H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>) ve 1.40 (s, 9H, *t*-BuPy-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, 75 MHz,  $\delta$  ppm): 170.78 ve 156.11 (C=NOH), 153.48, 152.32, 151.98, 149.73, 144.55, 134.92, 129.78, 129.68, 129.30, 128.80 ve 125.91 (Ar-CH), 62.65 (Ph-CH<sub>2</sub>), 36.76 (*t*-BuPy-C-CH<sub>3</sub>), 29.96 (*t*-BuPy-C-CH<sub>3</sub>),

21.42 (Ar-CH<sub>3</sub>) ve 14.26 (CH<sub>3</sub>C=NOH). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm, \* = omuz pik): 252, 333\* ve 382\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 231, 259, 325\* ve 441 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### 3.2.5 $[\{LCu(N-N)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$ (8-11) Üç Çekirdekli Organokobaloksim Komplekslerinin Sentezi:

Her bir üç çekirdekli organokobaloksim bileşiğinin sentezi için 100 ml'lik iki ağızlı balona etil alkol-DMF-H<sub>2</sub>O (60:5:3 ml) çözücü karışımları konuldu ve bunun üzerine 0.5 g, 0.75 mmol [PhCH<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(L<sub>1</sub>H)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (7) nolu kompleks ve yaklaşık olarak 3 ml trietil amin (Et<sub>3</sub>N) eklendi. Reaksiyon bu koşullarda azot (N<sub>2</sub>) gazı geçirilerek 1 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışımların üzerine sentezlenecek olan üç çekirdekli kobaloksim bileşikleri için miktarın aynı olması koşuluyla 0.57 g, 1.50 mmol Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O eklendi. Karışan bu çözeltilere her bir kompleks için 2,2'-bipiridin (bpy) (0.24 g, 1.50 mmol), 1,10-fenantrolin (phen) (0.29 g, 1.50 mmol), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (dione) (0.31 g, 1.50 mmol) ve 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipyridine (dtbpy) (0.40 g, 1.50 mmol) 15 ml etil alkol de çözünmüş çözeltileri eklendi ve karışım 6 saat daha kaynatıldı. Daha sonra bu maddelerin çökmesi için 48 saat bekletildi. Çöken maddeler CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH çözücü karışımından kristallendirildi ve açık havada kurutuldu.



Şekil 3.6.  $[\{L_1Cu(N-N)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**8-11**) Üç çekirdekli organokobaloksim komplekslerinin sentezi

### Spektroskopik sonuçlar:

$[\{L_1Cu(bpy)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**8**): Renk: yeşil; verim (%): 71, E.N: 123 °C, Kapalı formülü  $[C_{56}H_{56}N_9O_{12}Cl_2Cu_2Co]$  (M.A: 1304.0 g/mol): Hesaplanan: C, 51.58; H, 4.33; N, 9.67. Bulunan: C, 51.57; H, 4.32; N, 9.65 %.  $\Lambda_M = 156 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ ,  $\mu_{eff} = 1.54$  [B.M].(her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 1304.2 (8)  $[M]^+$ , 1191.3 (55), 1124.3 (100), 1047.0 (50) ve 904.9 (35); FT-IR (KBr pellet,  $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3108-3021  $\nu$ (Ar-CH), 2965-2847  $\nu$ (Alif-CH), 1607  $\nu$ (C=N oksim), 1571  $\nu$ (C=N bpy), 1546-1473  $\nu$ (C=C), 1250  $\nu$ (N-O), 1091 ve 624  $\nu$ (ClO<sub>4</sub>), 507  $\nu$ (Co-N), 478  $\nu$ (Cu-N) ve 460  $\nu$ (Cu-O). UV-Vis ( $\lambda_{max}$ , nm, \* = omuz pik): 245, 298 ve 312\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); 244, 288, 399 ve 412\* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

$[\{L_1Cu(phen)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**9**): Renk: koyu kahve; verim (%): 69, E.N: 144 °C, Kapalı formülü  $[C_{60}H_{56}N_9O_{12}Cl_2Cu_2Co]$  (M.A: 1352.1 g/mol): Hesaplanan: C, 53.30; H, 4.18; N, 9.32. Bulunan: C, 58.28; H, 4.19; N, 9.35 %.  $\Lambda_M = 149 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ ,  $\mu_{eff} = 1.65$  [B.M]. (her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan  $ES^+$ ): m/z (%) 1352.3 (18)  $[M]^+$ , 801.2 (45), 382.2 (100), 367.2 (90), 320.2 (35) ve 226.2 (35); FT-IR (KBr pellet,  $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3060 ve 3031  $\nu$ (Ar-CH), 2982-2870  $\nu$ (Alif-CH), 1609  $\nu$ (C=N oksim), 1589  $\nu$ (C=N phen), 1515-1458  $\nu$ (C=C), 1256  $\nu$ (N-O), 1089 ve

625  $\nu(\text{ClO}_4)$ , 513  $\nu(\text{Co-N})$ , 495  $\nu(\text{Cu-N})$  ve 463  $\nu(\text{Cu-O})$ . UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm, \* = omuz pik): 230\*, 270 ve 297\* ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ); 246, 299, 311 ve 411\* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**$[\{\text{L}_1\text{Cu}(\text{dione})\}_2\text{PhCH}_2\text{Co}(4\text{-t-BuPy})](\text{ClO}_4)_2$  (10)**: Renk: koyu yeşil; verim (%): 70, E.N: 211 °C, Kapalı formülü [ $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_9\text{O}_{16}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Co}$ ] (M.A: 1412.0 g/mol): Hesaplanan: C, 51.04; H, 3.71; N, 8.93. Bulunan: C, 51.01; H, 3.68; N, 8.91 %.  $\Lambda_M = 158 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1.52$  [B.M]. (her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1412.3 (10) [M]<sup>+</sup>, 1259.3 (8), 382.2 (100), 360.2 (25) ve 226.1 (15); FT-IR (KBr pellet,  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3078 ve 3026  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2921-2847  $\nu(\text{Alif-CH})$ , 1722  $\nu(\text{C=O})$ , 1608  $\nu(\text{C=N oksim})$ , 1580  $\nu(\text{C=N dione})$ , 1513-1427  $\nu(\text{C=C})$ , 1264  $\nu(\text{N-O})$ , 1089 ve 627  $\nu(\text{ClO}_4)$ , 506  $\nu(\text{Co-N})$ , 495  $\nu(\text{Cu-N})$  ve 476  $\nu(\text{Cu-O})$ . UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm, \* = omuz pik): 233, 256 ve 412\* ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ); 234, 259 ve 329\* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**$[\{\text{L}_1\text{Cu}(\text{dtbpy})\}_2\text{PhCH}_2\text{Co}(4\text{-t-BuPy})](\text{ClO}_4)_2$  (11)**: Renk: kahve; verim (%): 75, E.N: 160 °C, Kapalı formülü [ $\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Co}$ ] (M.A: 1528.5 g/mol): Hesaplanan: C, 56.58; H, 5.80; N, 8.25. Bulunan: C, 56.54; H, 5.81; N, 8.24 %.  $\Lambda_M = 152 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1.66$  [B.M]. (her bir Cu(II) iyonu için), LC-MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 1528.7 (5) [M]<sup>+</sup>, 1476.1 (55), 1295.3 (50), 1211.8 (100) ve 1150.1 (68); FT-IR (KBr pellet,  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3073 ve 3026  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2964-2870  $\nu(\text{Alif-CH})$ , 1619  $\nu(\text{C=N oksim})$ , 1574  $\nu(\text{C=N dtbpy})$ , 1510-1460  $\nu(\text{C=C})$ , 1253  $\nu(\text{N-O})$ , 1091 ve 624  $\nu(\text{ClO}_4)$ , 509  $\nu(\text{Co-N})$ , 478  $\nu(\text{Cu-N})$  ve 465  $\nu(\text{Cu-O})$ . UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm, \* = omuz pik): 231, 256, 297 ve 310\* ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ); 232, 258, 298 ve 310\* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

Bu çalışmada ilk önce yeni ketondan asimetrik dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı iki basamakta sentezlendi. Sentezlenen bu ligand yaklaşık olarak %88 verimle ve kirli beyaz kristaller şeklinde elde edildi. Daha sonra (**LH<sub>2</sub>**) ligandı kullanılarak, bu ligandın kobaloksim ve organokobaloksim (**2 ve 7**) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen kobaloksim (**2**) kompleksi kahve renkli olup, %80 verimle sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra etanol içerisinde çözülmüş olan kobaloksim (**2**) kompleksi üzerine su içerisinde çözülmüş olan NaOH ve NaBH<sub>4</sub> havasız ortamda eklendi ve karışım 40 dakika kadar karıştırıldı ve bunun üzerine benzil bromür aşırısı eklenerek altın sarısı renginde organokobaloksim (**7**) kompleksi elde edildi. Daha sonra sentezlenen kobaloksim ve organokobaloksim (**2 ve 7**) kompleksleri kullanılarak molekül içi O–H...O köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli kobaloksim ve organokobaloksim (**3-6 ve 8-11**) kompleksleri sentezlendi.

Asimetrik dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim, organokobaloksim (**2 ve 7**) kompleksleri ve molekül içi O–H...O köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli kobaloksim ve organokobaloksim (**3-6 ve 8-11**) komplekslerinin yapıları <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ölçümleri, kütle spektroskopisi (LC-MS), molar iletkenlik ölçümleri ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O–H...O köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri DMSO çözücüsü içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Daha sonra sentezlenen kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O–H...O köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) kompleksler, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) 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 (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerin tek kristalini elde etmek için farklı çözeltilerde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Yeni dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın diamanyetik özellik gösteren tek çekirdekli kobaloksim ve organokobaloksim (**2** ve **7**) komplekslerinin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde alındı (Ek Şekil 1.1.-1.6.). Sentezlenen asimetrik dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandın Co(III) merkezine bağlanıp bağlanmadığını öğrenmek için en temel yollardan biri NMR sonuçlarını birbiriyle kıyaslamaktır. Bu çalışmada sentezlenen molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli kompleksler para manyetik karakterli olduğu için NMR analizleri yapılamadı. Dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde dioksim (C=N-OH) gruplarının protonlarına ait kimyasal kaymalar  $\delta = 11.45$  ppm de 2 protona karşılık gelen bir singlet pik olarak gözlemlendi. Dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ile Co(III) iyonunun kompleksleşmesi sonucu meydana gelen kobaloksim ve organokobaloksim (**2** ve **7**) komplekslerinde (C=N-OH) gruplarının protonlarına ait kimyasal kaymalar kaybolup, bunun yerine döteryumlu oksijen ilavesiyle kaybolan ve kobaloksim bileşikleri için karakteristik pik olan molekül içi H-bağlarına (O–H···O) ait yeni kimyasal kaymalar kobaloksim (**2**) kompleksi için iki singlet pik olarak 18.74 ve 18.43 ppm de gözlemlendi. Organokobaloksim (**7**) kompleksi için bu pik 18.80 ve 18.14 ppm de iki singlet gözlemlendi ve bu sonuçlar dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ile Co(III) iyonu arasında kompleksleşme olduğunun kanıtıdır. Kobaloksim (**2**) kompleksi ile organokobaloksim (**7**) kompleksi arasındaki en önemli fark kobaloksim kompleksindeki aksiyal konumdaki Cl atomu yerine, organokobaloksim komplekslerde benzil (Ph-CH<sub>2</sub>) grubunun bağlanmasıdır. Kobaloksim ve organokobaloksim (**2** ve **7**) komplekslerin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları incelendiğinde benzil (Ph-CH<sub>2</sub>) grubundaki -CH<sub>2</sub> grubuna ait protonların kayma değeri 5.88 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlemlendi. Bu gruba ait karbonun kimyasal kayma değeri ise 62.25 ppm de gözlemlenmiştir. Bir diğer önemli <sup>13</sup>C NMR kimyasal



kayma değeri ise imin (C=N) grubuna ait karbonun kimyasal kayma değeridir. Bu kayma değeri dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı için 155.59 ve 154.37 ppm de gözlenirken, kobaloksim (**2**) kompleksi için 164.44 ve 154.21 ppm ve organokobaloksim (**7**) kompleksi bu kimyasal kayma değeri 170.78 ve 156.11 ppm de gözlendi. Bunun yanında kobaloksim (**2**) kompleksi ile organokobaloksim (**7**) kompleksine ait aromatik protonlara ait kayma değeri 9.20-7.35 ppm aralığında gözlenirken, aromatik karbonlara ait kayma değeri ise 153.60-124.40 ppm aralığında gözlendi. Bu piklerin pozisyonları ve yarıma şekilleri ligandın değerleri ile kıyaslandığıında farklılıklar olduğu görüldü. Ayrıca, Materyal ve Yöntem kısmında verilmiş olan diğer proton ve karbonlara ait kayma değerleri incelendiğinde elde edilen sonuçlar neticesinde önerilen geometrik yapıların uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O-H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiğı üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerin FT-IR spektrumları (Ek Şekil 2.1.-2.6.) katı halde alınmış olup, KBr tabletleri ile 400-4000 cm<sup>-1</sup> arasında değerlendirilmiştir. Bu maddelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür. Bu tezde sentezlenen dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ile bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O-H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiğı üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerde kompleksleşmenin hangi atomlar üzerinden olduğunu belirlemek için ligand ve metal komplekslerin FT-IR spektrumları birbiriyle karşılaştırılarak elde edilen sonuçlar kıyaslandı. Serbest ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3473-3095 cm<sup>-1</sup> aralığında çıkan serbest (O-H) piki yerine, kobaloksim ve organokobaloksim komplekslerde molekül içi  $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$  eğilme titreşimleri görülmüş olup, bu eğilme titreşimlerine ait pikler ise 1732-1727 cm<sup>-1</sup> arasında çıktığı görüldü. Molekül içi (O-H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiğı üç çekirdekli komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde molekül içi  $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$  eğilme titreşimlerine ait piklerin kaybolduğu ve bunun beklenen bir durum olduğu söylenebilir. Bunun nedeninin de molekül içi  $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$  grubundaki hidrojen yerine Cu(II) iyonlarının bağlanmasıdır. Dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O-H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer

değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) kompleksleri için bir diğer önemli FT-IR piki ise azometin  $\nu(\text{C}=\text{N})$  grubundan kaynaklanan eğilme titreşimi olup, serbest dioksim (**L<sub>1</sub>H<sub>2</sub>**) ligandı için bu pik  $1611 \text{ cm}^{-1}$  de çıkmıştır. Buna karşılık kobaloksim (**2**) ve organokobaloksim (**7**) komplekslerinde bu pik  $1635\text{-}1619 \text{ cm}^{-1}$  aralığında çıkarken, molekül içi ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**3-6 ve 8-11**) komplekslerinde bu eğilme piki ise  $1619\text{-}1602 \text{ cm}^{-1}$  arasında ortaya çıkmıştır. Kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerde azometin  $\nu(\text{C}=\text{N})$  grubundan kaynaklanan eğilme piki serbest ligandın piki ile kıyaslandığında farklı frekanslara kaydığı ve bu sonuçtan dolayı kompleksleşmenin azometin  $\nu(\text{C}=\text{N})$  grubundaki azot atomu üzerinden Co(III) merkezine koordine kovalent bağ ile bağlandığını göstermiştir. Molekül içi ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**5 ve 10**) kompleksleri için bir diğer karakteristik pik ise yaklaşık olarak  $1722 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen ve  $(\text{C}=\text{O})$  grubundan kaynaklanan eğilme titreşimidir. Ayrıca molekül içi ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**3-6 ve 8-11**) komplekslerde diğer önemli bir eğilme piki de, koordinasyon küresi dışında yer alan perklorat grubundan ( $\text{ClO}_4$ ) kaynaklanan ve yaklaşık olarak  $1090 \text{ cm}^{-1}$  civarında güçlü,  $625\text{-}623 \text{ cm}^{-1}$  aralığında ise keskin görülen piklerdir (Kilic ve ark., 2008). Diğer FT-IR sonuçlar Materyal ve Yöntem kısmında verilmiş olup, tüm sonuçlar incelendiğinde sonuçların önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerin UV-Vis spektrumları  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözücüleri içinde  $200\text{-}1100 \text{ nm}$  dalga boyu aralığında incelenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin UV-Vis spektrumları (Ek Şekil 3.1.-3.4.) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen absorpsiyon piklerinin olduğu görülmüştür. Dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerinin elektronik geçişleri incelendiğinde ligandın yapısından bulunan kromofor gruplardan dolayı benzer  $\pi \rightarrow \pi^*$  yada  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu belirlendi.

Sentezlenen maddelerin yapıları UV-Vis absorpsiyon bandları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin;  $\pi$  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  $C_2H_5OH$  içerisinde 382 nm altında ve  $CH_2Cl_2$  içerisinde 368 nm altındaki elektronik geçişler ağırlıklı olarak ligand içi geçişler olup, bu absorpsiyon bandlarının enerjileri ise Co(III) ve Cu(II) iyonlarıyla kompleksleşme yapan grupların yapısına bağlı olarak değiştiği söylenebilir. Ayrıca 389-441 nm arasında ortaya çıkan geniş ve omuz şeklindeki bandlar ise ligand molekülünden Co(III) iyonunun boş orbitalerine veya köprü ligandların Cu(II) iyonuna olan yük transfer geçişleri sonucu ortaya çıktığı söylenebilir. Kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O–H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) 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  $CH_2Cl_2$  çözücüsü içerisinde molekül içi (O–H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**3** ve **4**) komplekslerinde 778-787 nm aralığında d-d geçişleri gözlenmiştir.

Bu çalışmada dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O–H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerinin kütle spektrumları LC-MS tekniği ile belirlendi. Kütle spektrumları ile önerilen yapıların doğru olup olmadığı hakkında önemli bilgi elde edilmiştir (Ek Şekil 4.1.-4.10.). Kütle spektrumları incelendiğinde; dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı için moleküller iyon pikim/z = 192.1 olduğu görüldü. Kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O–H...O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerinin LC-MS spektrumları incelendiğinde teorik değer ile bulunan değerlerin uyum içinde olduğu (Materyal ve Yöntem bölümü) görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O–H···O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) kompleksleri pratik olarak suda çözünmezken, DMF, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO ve EtOH gibi yaygın organik çözücülerde ise iyi çözüldüğü belirlendi. Tek çekirdekli kobaloksim (**2**) ve organokobaloksim (**7**) ile molekül içi (O–H···O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**3-6** ve **8-11**) komplekslerin molar iletkenlikleri oda koşullarında 10<sup>-3</sup> M DMF çözücüsü içerisinde ölçüldü. Tek çekirdekli kobaloksim (**2**) ve organokobaloksim (**7**) komplekslerin molar iletkenlikleri 12-13 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> arasında çıktığı belirlendi. Bu sonuçlara göre tek çekirdekli kobaloksim (**2**) ve organokobaloksim (**7**) komplekslerinin elektrolit yapıda olmadığı ve koordinasyon küresinin dışında karşıt iyonun olmadığını göstermiştir. Buna karşın molekül içi (O–H···O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**3-6** ve **8-11**) komplekslerinin molar iletkenlikleri 147-158 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> arasında çıktığı belirlendi. Bu sonuçlara göre molekül içi (O–H···O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**3-6** ve **8-11**) komplekslerinin elektrolit yapıda olduğu ve koordinasyon küresinin dışında karşıt iyon olarak iki mol perklorat (ClO<sub>4</sub>) iyonu olduğunu göstermiştir.

Bu tezde sentezlenen kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi (O–H···O) köprüleriyle Cu(II) iyonların yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerin manyetik moment ölçümleri katı halde ve oda koşullarında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümler sonucunda tek çekirdekli kobaloksim (**2**) ve organokobaloksim (**7**) komplekslerinin düşük spin (S=0) kare düzlem d<sup>8</sup> sisteminde olduğu ve metal merkezin Co(III) oksidasyon halinde olduğu belirlendi. Dolayısıyla bu komplekslerin dia manyetik olduğu belirlendi. Buna karşın üç çekirdekli (**3-6** ve **8-11**) komplekslerin ise yapılan ölçümler sonucunda para manyetik karakterli olduğu belirlendi. Üç çekirdekli (**3-6** ve **8-11**) komplekslerin manyetik momentleri her bir Cu(II) iyonu için 1.52-1.66 B.M aralığında hesaplandı. Beklenilenden daha düşük değerlerin çıkmasının nedeni metal merkezler arasındaki anti ferromanyetik etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir.

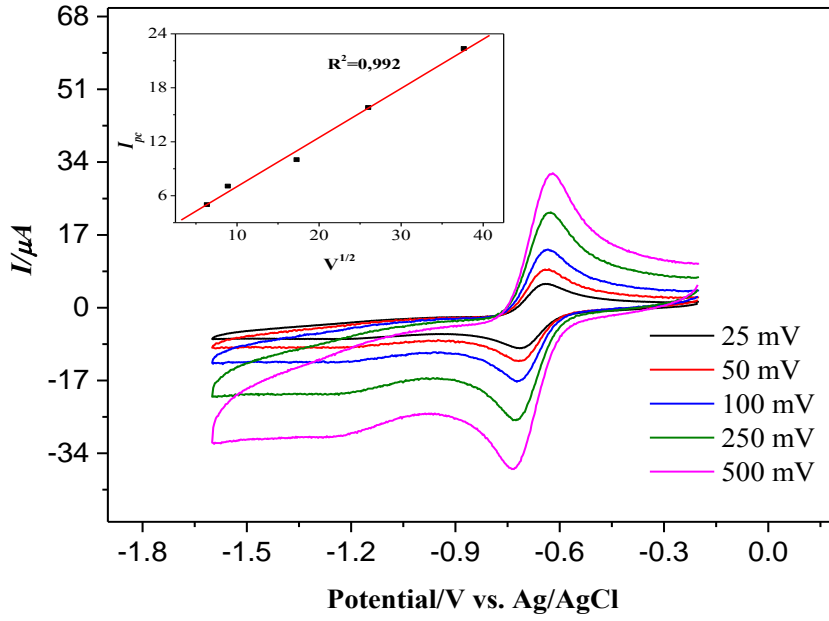
## 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

Asimetrik dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ile bu ligandın kobaloksim, organokobaloksim ve üç çekirdekli yani molekül içi (O–H···O) köprüleriyle Cu(II) türevlerinin yer değiştirdiği komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.2 M TBAP içeren DMSO çözücüsü içinde incelendi. Bu çalışmada Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Elektrokimyasal sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Kobaloksim (**2**) ve üç çekirdekli (**4**) komplekslerinin dönüşümlü voltagramları Şekil 4.1. ve 4.2.’de verilmiştir. Tek çekirdekli kobaloksim (**2**) kompleksinin dönüşümlü voltagramı incelendiğinde kimyasal olarak geri dönüşümlü bir elektron indirgenme işlemine uyduğunu ve muhtemelen burada  $Co^{3+}/Co^{2+}$  türlerinin oluştuğunu söyleyebiliriz. Bu işlemin yarı-dalga potansiyeli ( $E_{1/2}$ )  $0.10 V.s^{-1}$  tarama hızında  $-0.677 V$  olduğu görüldü (Şekil 4. 1). Anodik-katodik pik farkı ve anodik-katodik pik oranları sırasıyla  $0.085 V$  ve  $0.95$  değerlerinde olması bu indirgenme işleminin geri dönüşümlü olduğunu gösterir. Bizim deneysel koşullar altında ferrosen için,  $0.10 V.s^{-1}$  tarama hızında  $Fc^+/Fc$  nin yarı dalga potansiyelinin  $E_{1/2} = 0.53 V$  ( $\Delta E_p = 0.080 V$ ) olması elektrokimyasal geri dönüşüm için bir referans olarak kullanıldı (Bard, 2001). Kobaloksim (**2**) kompleksinin redoks işleminin kütle transfer modunu belirlemek amacıyla olası tarama hızının bir fonksiyonu olarak incelendi. DMSO çözücüsü içinde yükseltgenme ve indirgenme çiftleri için katodik-anodik akım oranlarının  $0.025$  ve  $0.50 V.s^{-1}$  arasındaki tarama hızlarında karekökle orantılı olarak arttığı gözlemlendi (Şekil 4.1). Bu durumda çözelti içindeki redoks işleminin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (Bard, 2001).  $Co^{3+}/Co^{2+}$  türlerinin oluşumu için benzer indirgenme işlemi üç çekirdekli (**5**) kompleksi için de gözlemlendi, ancak aynı deneysel koşullarda bu işlemin geri dönüşümsüz bir işlem olduğu belirlendi. Üç çekirdekli (**3-6** ve **8-11**) kompleksleri  $-1.347 V$  ile  $-1.614 V$  arasında büyük negatif potansiyellerde geri dönüşümsüz bir indirgenme göstermişlerdir. Bu indirgenme işlemi büyük olasılıkla asimetrik dioksim ligand ( $L/L^{2-}$ ) karakterli bir durumdur. Bu ligand temelli indirgenme işlemi daha önceden elektrokimyasal özellikleri incelenen oksim kompleksleri (Kilic vd., 2013) ile kıyaslandığında, daha çok negatif potansiyel değere kayması kompleks üzerindeki substituentlerin değişmesinin bir sonucu olacağını düşünebiliriz. Her ne kadar kobaloksim (**2**)

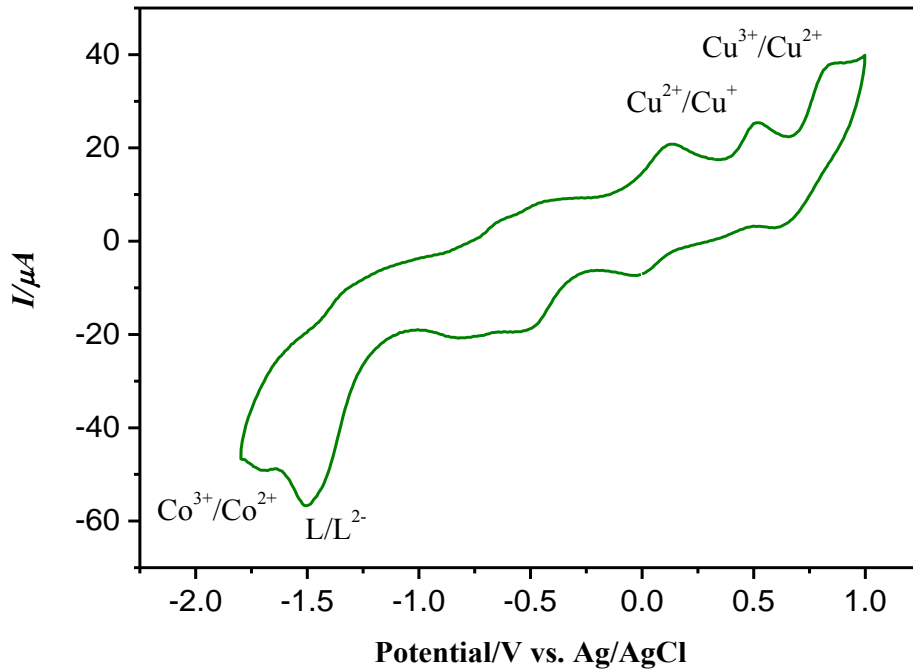
kompleksi  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  indirgenme işlemine ait bir pik göstermiş olsa da, organokobaloksim (7) kompleksinde aynı deneysel şartlar da bu indirgenme işlemine ait bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç büyük olasılıkla kobalt çevresinin değişmesine bağlanabilir. Üç çekirdekli (4) kompleksinin voltagramı incelendiğinde üç indirgenme ve bir yükseltgenme piki verdiğini gördük. Bu piklerin ligand kaynaklı ( $\text{L}/\text{L}^{2-}$ ) ve metal kaynaklı  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 4. 1., Çizelge 4.1.). Buradaki tüm redoks işlemlerinde anodik-katodik pik farkı ve anodik-katodik pik akım oranlarının büyük değerlerde olmasından dolayı burdaki işlemlerin geri dönüşümsüz olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu işlemlerdeki anot ve katot pik potansiyellerinin birbirinden farklı olması Cu(II) iyonlarına bağlı fenantrolin türevlerinin birbirinden farklı olması ile açıklanabilir.

Çizelge 4. 1. ( $\text{LH}_2$ ) ligandı ve kobaloksim/organokobaloksim komplekslerinin (2-11) elektrokimyasal sonuçları

<b>Metal Kompleksler</b>	<b><math>\text{L}/\text{L}^{2-}</math> <math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}</math> <math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}</math> <math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}</math> <math>E_{pa}</math> (V)</b>
<b>2</b>	-	-0.677	-	-
<b>3</b>	-1.451	-	0.492	0.890
<b>4</b>	-1.512, -1.557	-	0.505	0.835
<b>5</b>	-	-0.728	-	-
<b>6</b>	-1.539	-	0.175	0.913
<b>7</b>	-1.347	-	-	-
<b>8</b>	-1.614	-	0.144	-
<b>9</b>	-1.506	-	0.116	0.908
<b>11</b>	-1.535	-	0.236	0.959



Şekil 4. 3. Kobaloksim (2) kompleksinin DMSO içinde ve  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı



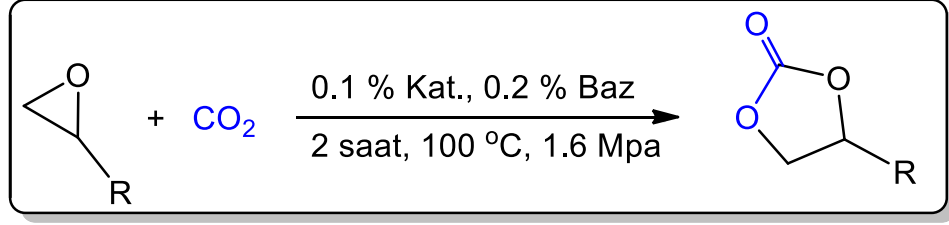
Şekil 4. 4. Üç çekirdekli (4) kompleksinin DMSO içinde ve  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı

### 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  $4.5 \times 10^{-5}$  mol katalizör üzerine  $9 \times 10^{-5}$  mol DMAP (dimetilaminopiridin) ve  $4.5 \times 10^{-2}$  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.

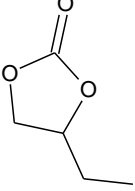
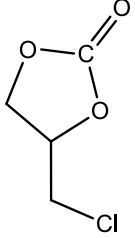
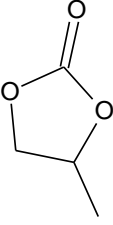
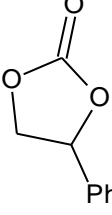
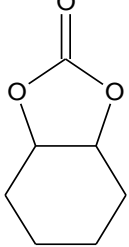


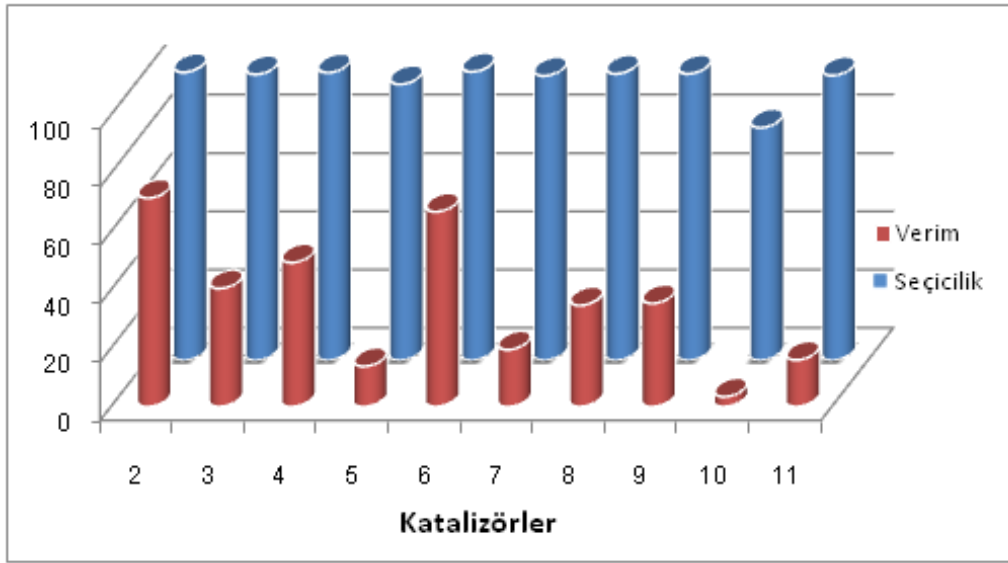
Çizelge 4. 2. Karbon dioksinin halkalı karbonata dönüşümünde kobaloksim/organokobaloksim komplekslerin katalitik etkisi



Giriş	Katalizör	Verim (%)	Seçicilik (%)	TON	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
1	2	71.4	98.7	714	357
2	3	40.4	98.0	404	202
3	4	49.3	98.6	493	247
4	5	13.7	94.6	137	69
5	6	19.4	97.5	194	97
6	7	66.7	98.9	667	334
7	8	34.6	98.2	346	173
8	9	35.3	98.2	353	177
9	10	3.3	79.7	33	17
10	11	15.9	97.6	159	80

Çizelge 4. 3. Aynı koşullarda kobaloksim (2) katalizörün varlığında farklı epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşmesi

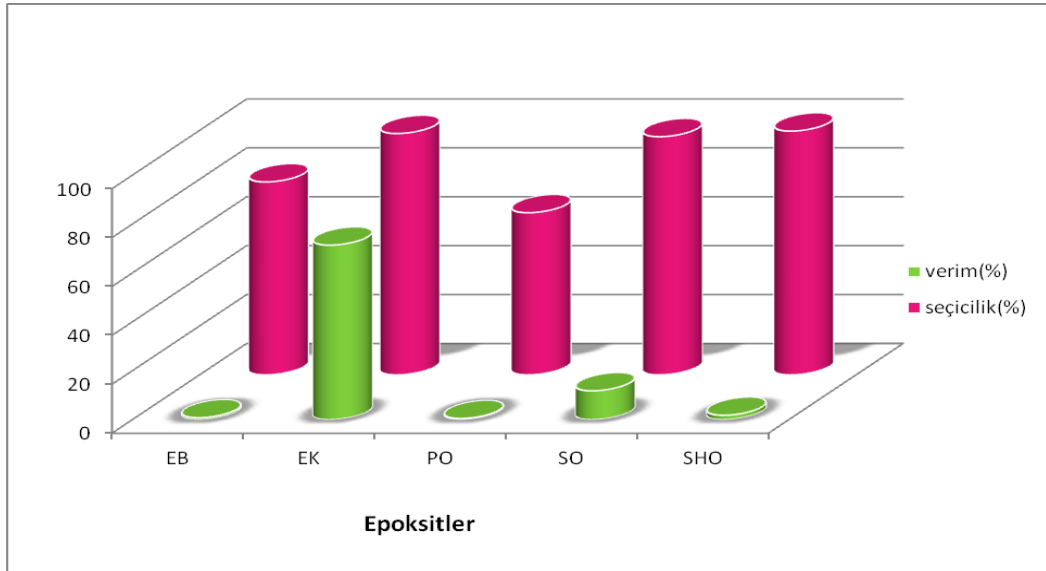
Giriş	Ürün	Verim (%)	Seçicilik (%)
1		0.8	78.9
2		71.4	98.7
3		0.5	66.3
4		11.8	97.4
5		1.8	99.7



**Reaksiyon şartları:** Katalizör ( $4.5 \times 10^{-5}$  mol); epiklorhidrin ( $4.5 \times 10^{-2}$  mol); DMAP ( $9 \times 10^{-5}$  mol); 1,6 MPa CO<sub>2</sub> gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 4.3. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

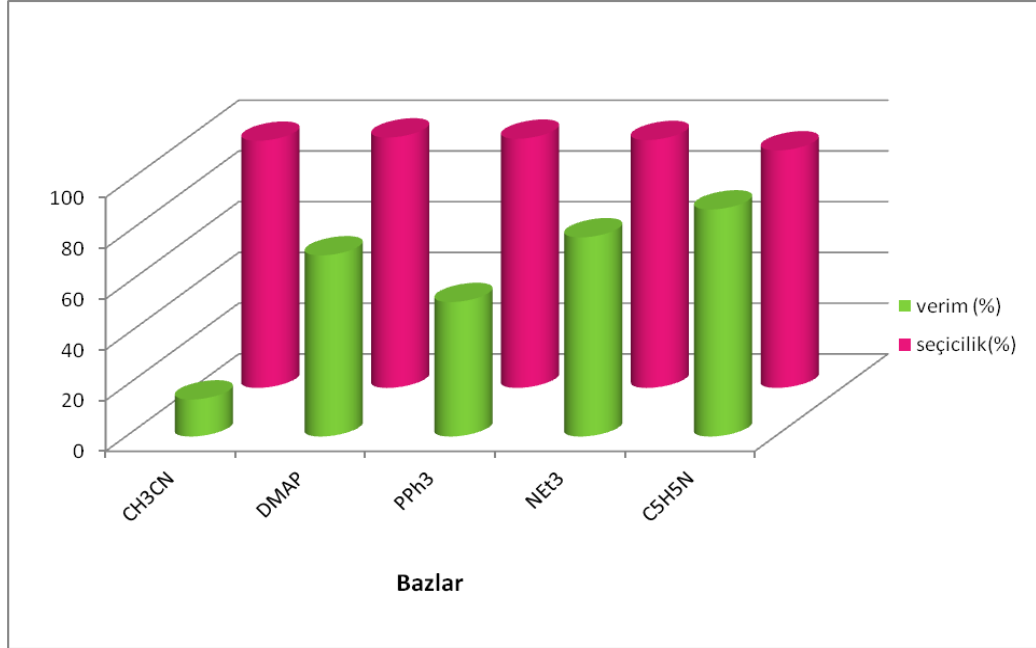
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi farklı katalizörlerin karbondioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (2) olduğu tespit edildi.



**Reaksiyon şartları:**  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (2) ( $4.5 \times 10^{-5}$  mol); epoksit ( $4.5 \times 10^{-2}$  mol); DMAP ( $9 \times 10^{-5}$  mol); 1,6 MPa CO<sub>2</sub> gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 4.4.  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (2) katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları

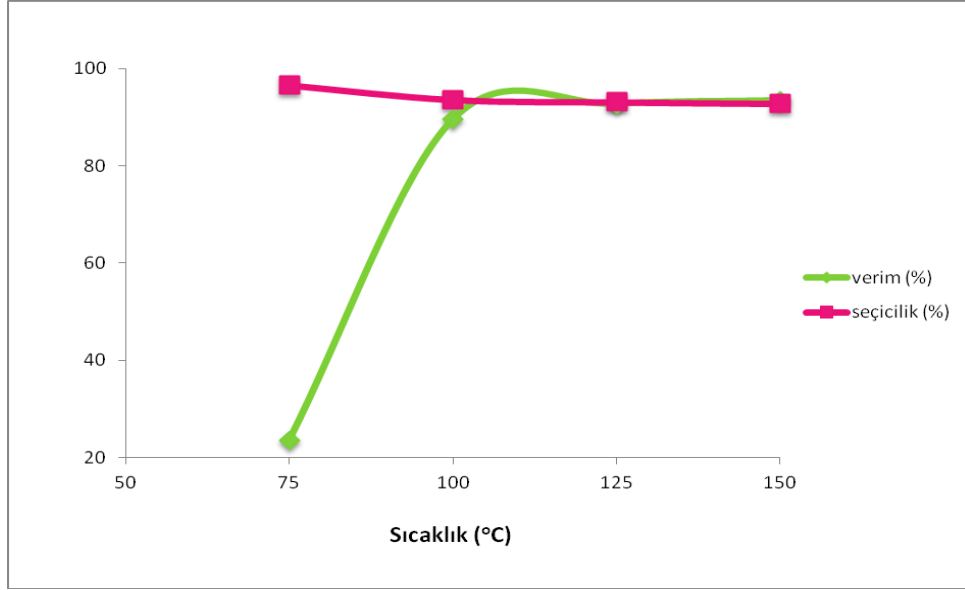
En aktif katalizörün  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (**2**) olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en aktif epoksit tespit edildi. Şekil 4.4’de görüldüğü üzere en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksit’in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran, epiklorhidrin olduğu tespit edildi (Çizelge 4.3. ve Şekil 4.4.).



**Reaksiyon şartları:**  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (**2**) ( $4.5 \times 10^{-5}$  mol); epiklorhidrin ( $4.5 \times 10^{-2}$  mol); bazlar ( $9 \times 10^{-5}$  mol); 1,6 MPa CO<sub>2</sub> gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 4.5.  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (**2**) katalizörü varlığında bazların kıyaslanmaları

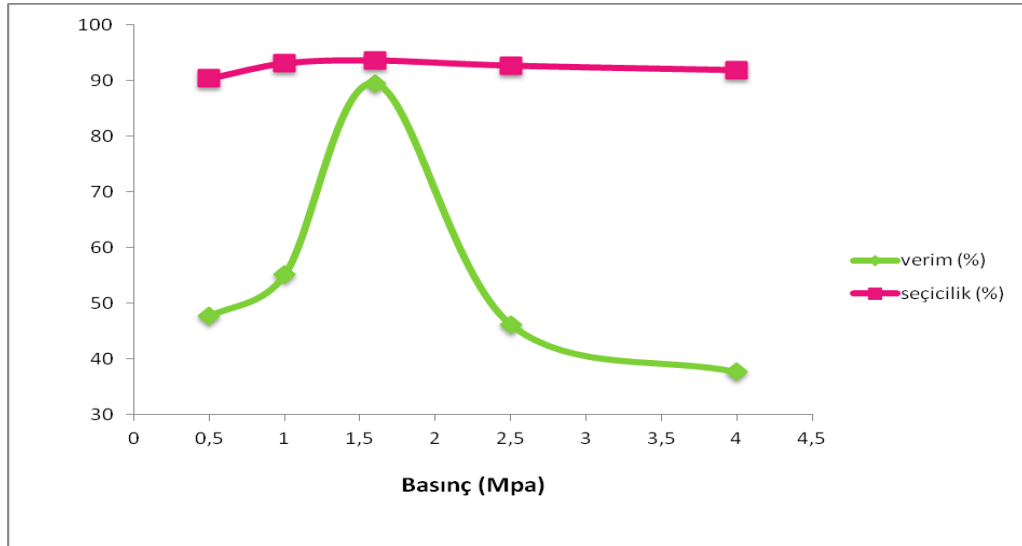
Şekil 4.5.’de görüldüğü üzere karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde bazların (CH<sub>3</sub>CN, DMAP, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) etkisi incelenerek en iyi bazın C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (%89.5 verim ve %93.6 seçicilik) olduğu tespit edildi.



**Reaksiyon şartları:**[ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) ( $4.5 \times 10^{-5}$  mol); epiklorhidrin ( $4.5 \times 10^{-2}$  mol); DMAP ( $9 \times 10^{-5}$  mol); 1,6 MPa CO<sub>2</sub> gazı ve 2 saat

Şekil 4. 6. [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

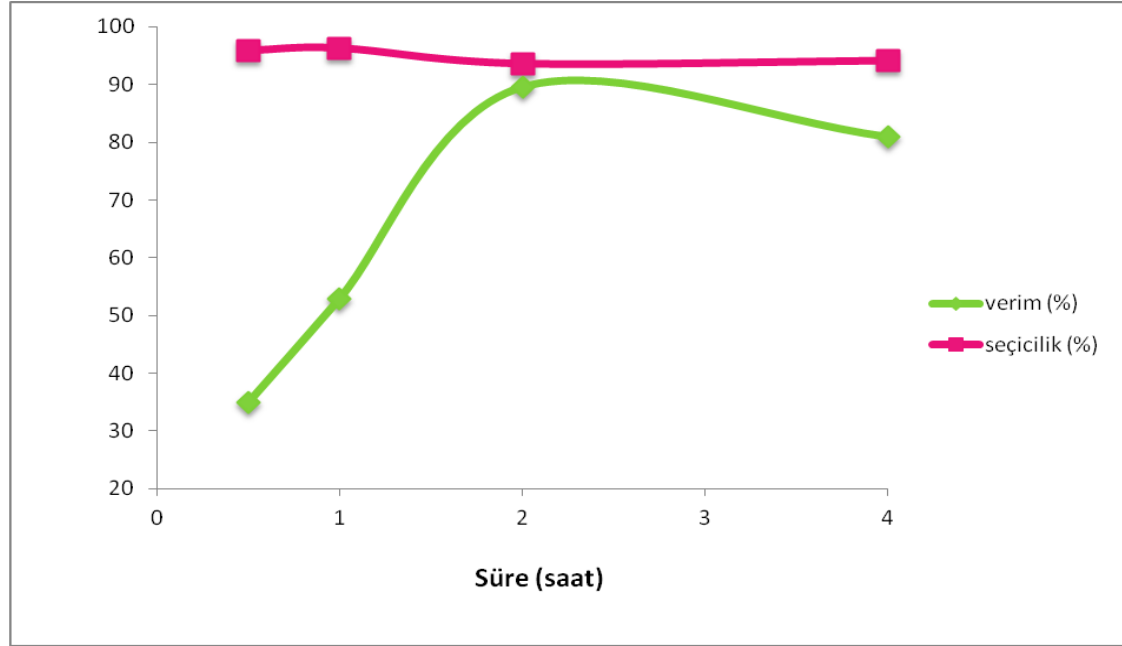
Şekil 4.6'da görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelendi. Sıcaklığın artması ile verimin arttığı fakat seçiciliğin azaldığı gözlemlendi.



**Reaksiyon şartları:**[ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) ( $4.5 \times 10^{-5}$  mol); epiklorhidrin( $4.5 \times 10^{-2}$  mol); DMAP ( $9 \times 10^{-5}$  mol); 2 saat ve 100 °C

Şekil 4.7. [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 4.7’de 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 (1.6-4.0 MPa arasında) tespit edildi.



**Reaksiyon şartları:**[ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) (4.5x10<sup>-5</sup> mol); epiklorhidrin (4.5x10<sup>-2</sup> mol); DMAP (9x10<sup>-5</sup> mol); 1,6 MPa CO<sub>2</sub> gazı ve 100 °C

Şekil 4.8. [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 4.8’de görüldüğü üzere karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde en aktif katalizör ve en iyi başlatıcı bileşiği belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelendi. En ideal reaksiyon süresinin 2 saat olduğu tespit edildi. Özetle yapılan çalışmalarda 10 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelenerek en aktif katalizörün [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) olduğu tespit edildi. Daha sonra [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-*t*-BuPy)] (2) katalizörü kullanılarak, en iyi başlatıcı bileşiğinin belirlenmesi için farklı epoksitlerle aktifliği incelenerek, en aktif epoksit’in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran epiklorhidrin olduğu belirlendi. Reaksiyon ortamında bazların dönüşüme etkisi incelendi ve en ideal bazın C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (piridin) olduğu anlaşıldı. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en ideal sistem

olarak  $[\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{LH})_2(4-t\text{-BuPy})]$  (**2**) katalizörü varlığında, epiklorhidrin ile 2 saat, 100 °C ve 1.6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (% 92.7 verim ve % 93.1 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

İnorganik bileşiklerin önemli bir sınıfı olan dioksimler ve özellikle de kobaloksim ile organokobaloksimler son yıllarda ilgi çekmeye devam etmektedir. Ayrıca bu bileşikler ligandlara N<sub>4</sub> atomları üzerinden bağlanması ve M-C bağının meydana gelmesinden dolayı koordinasyon ve organometalik kimya alanında daha da ilgi çekici hale gelmiştir. Kobaloksim ve organokobaloksimler uzun zamandan beri B<sub>12</sub> 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...O köprüleriyle organobor gruplarının yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmekte ve son zamanlarda çokça incelenmiştir. Oysaki literatürde molekül içi O-H...O köprüleriyle farklı metallerin yer değiştirdiği bileşikler pek bilinmemektedir.

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 CO<sub>2</sub>'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 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 kobaloksim, organodikobaloksim ve molekül içi O-H...O köprüleriyle Cu(II) türevlerinin yer değiştirdiği üç çekirdekli komplekslerin sentezlenmesi ve bunların katalizör olarak denenmesi, etkilerinin araştırılması ve geliştirilmesi amaçlandı.

Bu tezde önerilen bileşikler ilk kez yapılmış orijinal ürünler olacaktır. Bu proje kapsamında iyi bir katalizör sentezlenmesi durumunda ülkemizde PETKİM ve benzer karbon dioksiti vent yoluyla atmak zorunda olan diğer şirketlerle işbirliği içerisine girilerek bunun kullanımı ile ilgili ortak projelerle yan ürün olarak biriken karbon dioksitin değerlendirilmesi çalışmaları gündeme gelecektir. Türkiye’de geçiş metal katalizli karbon dioksitin substrat olarak kullanıldığı çalışmalar çok az sayıdadır. Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında yeni yüksek lisans/doktora öğrencilerinin kaliteli tezlerin yazılmasında katkısı olacaktır. Ayrıca çıkan sonuçların da kimya alanında bilinen ve saygın olan bilimsel dergilerde ve bilimsel kongrelerde yayınlanması düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında ilk olarak farklı asimetric dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı, daha sonra bu ligandların kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O-H...O köprüleriyle Cu(II) türevlerinin yer değiştirdiği üç çekirdekli komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. İkinci basamak da ise sentezlenen tek ve üç çekirdekli kobaloksim kompleksler, karbondioksitin epoksitlerle birlikte halkalı karbonat gibi yararlı organik ürünlere dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanıldı. En aktif katalizör tespiti sonrasında reaksiyon şartlarının (sıcaklık, basınç, süre, baz ve epoksit) değiştirilmesi yoluyla optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek en ideal

dönüşüm şartları belirlendi. Bu çalışmada dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandı ve bu ligandın kobaloksim, organokobaloksimve molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) türevlerinin yer değiştirdiği üç çekirdekli komplekslerinin (**2-11**) yapıları <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi, Molar iletkenlik ölçümleri, Manyetik Duyarlılık ölçümleri ve Elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen tüm bileşiklerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içinde olduğu tesbit edildi. Bunun yanında LC-MS analizleri sonucu hem dioksim (**LH<sub>2</sub>**) ligandın hemde kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) türevlerinin yer değiştirdiği üç çekirdekli (**2-11**) komplekslerin teorik değerlerle uyumlu moleküller iyon piklerini vermiş olması önerilen yapılarla uyum içinde olduğunu göstermiştir. Ligandlar ve diamanyetik özellik gösteren komplekslerinin (**2** ve **7**) 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 elde edilen çalışma sonuçlarının da çok önemli olacağı, geliştirilebileceği ve daha sonraki çalışmalara da ışık tutabileceği, literatürdeki boşlukları doldurabileceği, disiplinler arası ve farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanılabilme özelliğine sahip olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen olağan sonuçlar ulusal ve/veya uluslararası seminerlerde sunulacak ve uluslararası bilimsel bir yayın organında yayımlanacaktır. Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak olan daha kapsamlı bilimsel çalışmalara da yardımcı olacağı açıktır.

## KAYNAKLAR

- ADKHIS, A., DJEBBAR, S., BENALİ-BAİTİCH, O., KADRİ, A., KHAN, M.A., 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.
- AHRENS, D. C., 1994. *Meteorology Toda, An Introduction to Weather, Climate an The Environment*, Fift Edition. West Publishing Company, USA.
- ARESTA, M. and DİBENDETTO, A., 2007. Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans.*, 2975-2992.
- AVRAM, M., and MATEESCU G.H.D., 1972. *Infrared Spectroscopy* (New York: Wiley-Interscience). Applications in Organic Chemistry pp 108-109.
- AYAZ, M. EMRAH., 2003. Hacıali ve Karayün (Sivas) Çevresinin Jeolojisi ve Doğal Karbondioksit Potansiyeli F.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15(4): 523-538.
- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., TAS, E. and ÇUKUROVALI, A., 2003, Solid state electrical conductivity properties of cupper of novel oxime compounds containing oxolane ring., *Materials Letters*, 4420:1-6.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Editör: John W., New York. 228p.
- BEKAROĞLU, Ö., 1969. The Reaction Between B12 Model Compound "Cobaloxime" and a New Compound 3,3-Methyl-Bromomethyl-Acetylacetone. *Chimie Anorganique*, 113-117.
- BEKAROĞLU, Ö. 1972 *Koordinasyon Kimyası*, İ.Ü Kimya Fakültesi Yayını. İstanbul.
- BİLGİN, A. and GÖK, Y., 2001. The synthesis and charcterization of a new dioxime and its Cobalt(III) complexes as vitamin B12 models., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*3(9): 1717-1730.
- BİLGİN., A., ERTEM, B., AĞIN, F.D., GÖK, Y., 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.
- 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) N0,N0-dihydroxyethanediiimidamide. *Journal of Coordination Chemistry*, 10: 875-882.
- DEDE, B., 2007. Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu., *Doktora Tezi*, S.D.U. Fen Bilimleri Enstitüsü., Isparta.
- 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.
- DUTTA, G., GUPTA, B. D. 2011. "Cobaloximes with mixed dioximes having C and S side chains: Synthesis, structure and reactivity", *Journal of Organometallic Chemistry*, 696 (14): 2693-2701.

- 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.
- ERDEM-TUNÇMEN, M., KARİPCİN, F., ATIŞ, M., PERÇİN-ÖZKORUCUKLU, S., 2014. New organocobaloxime derivatives - Synthesis, characterization, catalase-like activity and DFT studies Journal of Organometallic Chemistry 756: 10 - 18
- ERTAS, M., KORAY, A.R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, O., 1986. Synthesis of Diferrocenylglyoxime and some of its Transition Metal Complexes., Journal of Organometal. Chem., 317: 301-306
- FESENDEN, R.J. and FESENDEN. J.S., 1993. Organik Kimya Çözümleri. Çev.Ed. Tahsin Uyar, Günes Kitabevi, Ankara, 230s.
- GABRIEL GARCÍA-HERBOSA , WILLIAM R. MCNAMARA, WILLIAM W. BRENNESEL, JOSÉ V. CUEVAS, SANDIP SUR, RICHARD EISENBERG, 2013. Coordination of diorganotellurides to cobalt(III) in cobaloximes Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY 14627, United States Polyhedron 58:39–46.
- GNICHTEL ,H., MÖLLER,B., 1981. Chemie der Amino-oxime, XIV. Synthese und Reaktionen von 2-[ $\alpha$ -(E)-(Hydroxyimino) benzyll]-3-imidazolin-3-oxiden Chemische Berichte, Wiley Online Library, 114, 3170–3175.
- GUPTA, B. D., ROY, M., DAS, I., 1990. J. Organomet. Chem., 397, 219-230.
- GUPTA, B.D., TIWARI, U., BARCLAY, T., CORDES, W., 2001. Inorganic 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., DUTTA, G., MANDALI, D., 2012. Pyrazine Bridged Dicobaloximes with Bis(thiophenyl)glyoxime and their Molecular Oxygen Insertion, Journal of Organometallic Chemistry, 706-707: 30-36.
- 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., 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., 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., 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.
- GÜNDÜZ, T., 1994. “Koordinasyon Kimyası”, A.Ü. Fen Fakültesi, BilgeYayınçılık, Ankara.

- GÜREL, Z., 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- 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.
- HUHEEY, J.E., 1978. *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Harper International Edition, s.877, London
- HUSEYINZADE, A., and IREZ, G., 1991. Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II), *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 2: 301-312.
- IREZ, G. and BEKAROĞLU, O., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13: 781-797.
- JONES, R. M., 2004. Uniting experiment and theory: the development and application of theoretical molecular models to nickel(II) tris(oxime)amine complexes Division of Research and Advanced Studies of the University of Cincinnati, The Ohio State University, Phd Thesis.
- KANTEKİN, H., OCAK, Ü., GÖK, Y., 2001. Synthesis and Characterization of a Novel Macrocyclic vic-Dioxime and Some of its Mono and Trinuclear Complexes. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 627: 1095-1102.
- KARİPCİN, F., ARABALI, F., KARATAŞ, İ., 2006. Synthesis and Characterization of 4-Arylamino-biphenylglyoximes and Their Complexes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51 (3): 982-985.
- KARİPCİN, 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.
- KARİPCİN, 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.
- KILIÇ, A., TAS, E., YILMAZ, I., 2009. Synthesis, Spectroscopic and Redox Properties of the Mononuclear Ni<sup>III</sup>, Ni<sup>III</sup>(Bph<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Containing (B-C) Bond and Trinuclear Cu<sup>II</sup>-Ni<sup>III</sup>-Cu<sup>II</sup> Type-Metal Complexes of N,N'-(4-Amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime. *Journal of Chemical Sciences*, 121 (1): 43-56.
- KILIC, A., PALALI, A. A., DURGUN, M., TASCİ, 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.
- KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E. 2014. The multinuclear cobaloxime complexes-based catalysts for direct synthesis of cyclic carbonate from of epichlorohydrin using carbondioxide: Synthesis and characterization”, *Inorganica Chimica Acta*, 411: 17-25.
- KILIÇ, A., YILMAZ, I., ULUSOY, M., TAŞ, E., 2008. Synthesis, spectral characterization, electrochemical studies and catalytic properties in Suzuki-Miyaura coupling reactions of the mononuclear Pd(II), trinuclear

- Pd(II)(BPh<sub>2</sub>)(2) and Ru(II)-Pd(II)-Ru(II) type complexes containing 4-amino-1-benzyl piperidine and phenyl groups. *Appl.Organomet.Chem.*22(9): 494-502.
- KOLAWOLE, G.A., NDAHİ, 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.
- 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.
- NESMEYANOV, A.N., NESMEYANOV, N.A., 1974. *Fundamental Organic Chemistry*. Mir Published, 2, Moscow.
- NOLLER, C.R. 1966. *Chemistry of Organic Compounds*, 3rd Edition W.B. Saunders Company Philadelphia and London Reprinted October.
- OMAE, I., 2006. Aspects of carbon dioxide utilization *Catalysis Today*, 115: 33-52.
- ÖLMEZ, H., YILMAZ, V.T., 1998. ‘Anorganik kimya temel kavramlar’ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Furkan Kitabevi, Samsun.
- ÖZTÜRK, K., 2002. Küresel İklim Değişikliği ve Türkiye’ye Olası Etkileri. G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 22(1): 47-65.
- PANZIO, G. ve BALDROCCO, F., 1930. Ricerche Sulle Diossime, *Gazzetto Chimica Italiana*, 60, 415-429.
- PATA, S., 1970. *The chemistry of the Carbon –Nitrogen Double Bond.*, 38, London.
- PAUL KELLEY, MICHAEL W. DAY and THEODOR AGAPIE, 2013. ‘Hydrogen Evolution Catalyzed by Aluminum-Bridged Cobalt Diglyoximate Complexes’ *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3840–3845.
- PRUSHAN, M.J., 2001. Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II) Doctor of Philosophy, Drexel University.
- REISNER, E., MURESAN, N. M.; WİLLKOMM, J.; MERSCH, D.; VAYNZOF, Y.; 2012, ‘Immobilization of a Molecular Cobaloxime Catalyst for Hydrogen Evolution on a Mesoporous Metal Oxide Electrode’ *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12749–12753.
- SCHRAUZER, G.N., WİNDGASSEN, R.J., 1966. Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamins. *Journal of the American Chemical Society*, 88 (16): 3738-3743.
- SERİN, S., and BEKAROĞLU, O., 1983. The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydroximino)-Imidazoline. *Z. Anorgem., Allg. Chem.*, 496, 197-204.
- SERİN, S., 1983. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino) 1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik izomerleri ve bazı Transizyon metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora tezi, KTÜ, Trabzon.
- SERİN, S., 1980. 1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bis(hidroksimino-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol)Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transizyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Trabzon.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSAIER, G.C. and MORRIL, T.C., 1981. Spectrometric Identification of Champhorquinone Dioxime Ligands., *Inorg. Chem.*, 19, 363.

- SINGH, R.B, GARG, B.S., SINGH, R.P., 1978. Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review. *Talanta*, 26, 425-444.
- SMITH, P.A., 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, W.A. Benjamin, vol. 2, New York.
- SMITH, A.G., TASKER, P.A., WHITE, D.J., 2003. The Structures of Phenolic Oximes and Their Complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 241 (1-2): 61-85.
- 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.
- 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.
- TEKELİ, S., KAHYA, E., DOSAY, M., 2001. *Bilim Tarihinin Giriş, Nobel Basımevi*, Ankara.
- 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=CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub>. *Polyhedron*, 22 (20): 2809-2820.
- UCAN, H.I. and MIRZAOĞLU, R., 1990. Synthesis and Complexes Formation of six new unsymmetrical vic-dioximes., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20: 437-449.
- UCHIDA, Y. OHASHI, Y. SASADA, 1985. Structure and absolute configuration of (+)589-(2-cyanoethyl)bis[(E,E)-1-phenyl-1,2-propanedione dioximatoN,N'](pyridine)cobalt(III), [Co(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N)(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)] *Acta Crystallogr. C*, 41: 25.
- ULUSOY, M., KILIÇ, A., DURGUN, M., TASCI, Z., CETİNKAYA, B., 2011. "Silicon containing new salicylaldehyde Pd(II) and Co(II) metal complexes as efficient catalysts in transformation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) to cyclic carbonates" *J. Organomet. Chem.* 696: 1372-1379.
- ULUSOY, M., ŞAHİN, O., KILIÇ, A., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2011. "Multinuclear Cu(II) Schiff Base Complex as Efficient Catalyst for the Chemical Coupling of CO<sub>2</sub> and Epoxides: Synthesis, X-ray Structural Characterization and Catalytic Activity" *Catalysis Letters* 141(5), 717-725.
- UYŞAL, S., COŞKUN, A., KOÇ, Z.E., UÇAN, H.İ., 2008. Synthesis and Characterization of a New Dioxime and Its Heterotrimeric BF<sub>2</sub><sup>+</sup> Capped Complexes. *Journal of Macromolecular Science*, 45: 727-732.
- XIN, Z., DEYAN, H., YIZHI, L., HUİLAN, C., 2006. Structure and Thermal Decomposition Studies on Alkylcobaloxime B12 Model Compounds with 1,2-Cyclohexanedione Dioxime as Equatorial Ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 1121-1128.
- 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.

- 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.
- ZHANG, X., LI, Y., MEI, Y., CHEN, H., 2006.  $\mu$ -polymethylene bridged dicobaloximes: Structural, photolysis and thermal decomposition properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(4): 659-666.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet Veysi KILIÇ  
Uyruğu : T.C  
Doğum Yeri ve Tarihi : Kızıltepe/03.10.1986  
Telefon : 05434186637  
Faks :  
e-mail : m.veysi\_47@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Şanhurfa Lisesi-Ş.Urfa	2003
Üniversite	: İnönü Üniversitesi-Malatya	2009
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi-Ş.Urfa	2014
Doktora	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

5.Ulusal Kataliz Kongresi/Çukurova Üniversitesi-ADANA 2014

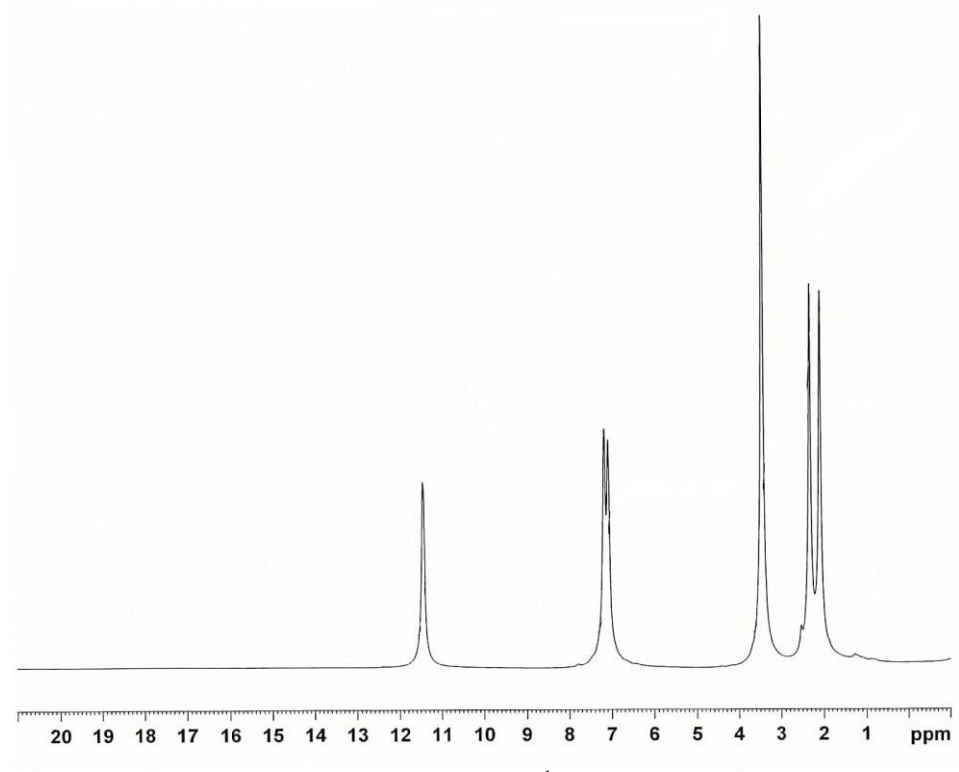
4.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi/Gaziosmanpaşa Üniversitesi-TOKAT 2013

Boya Üretim Yönetimi Eğitim Sertifikası/Kimyagerler Derneği 25-26 KASIM 2008

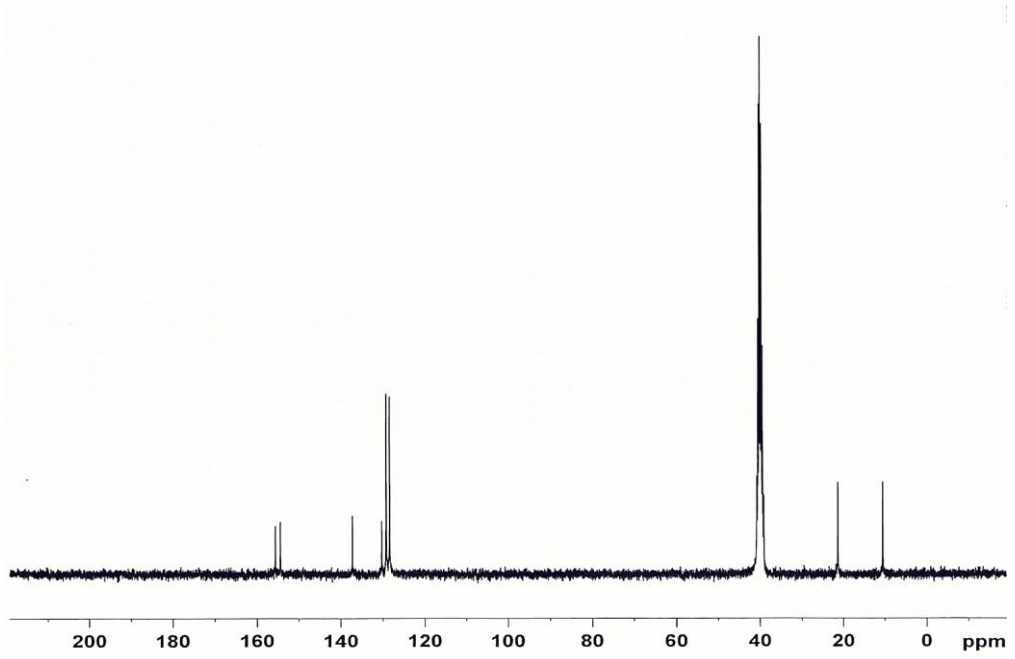
GMP (İyi Üretim Uygulamaları) Eğitim Sertifikası/Kimyagerler Derneği 08-09 Kasım 2008

## EKLER

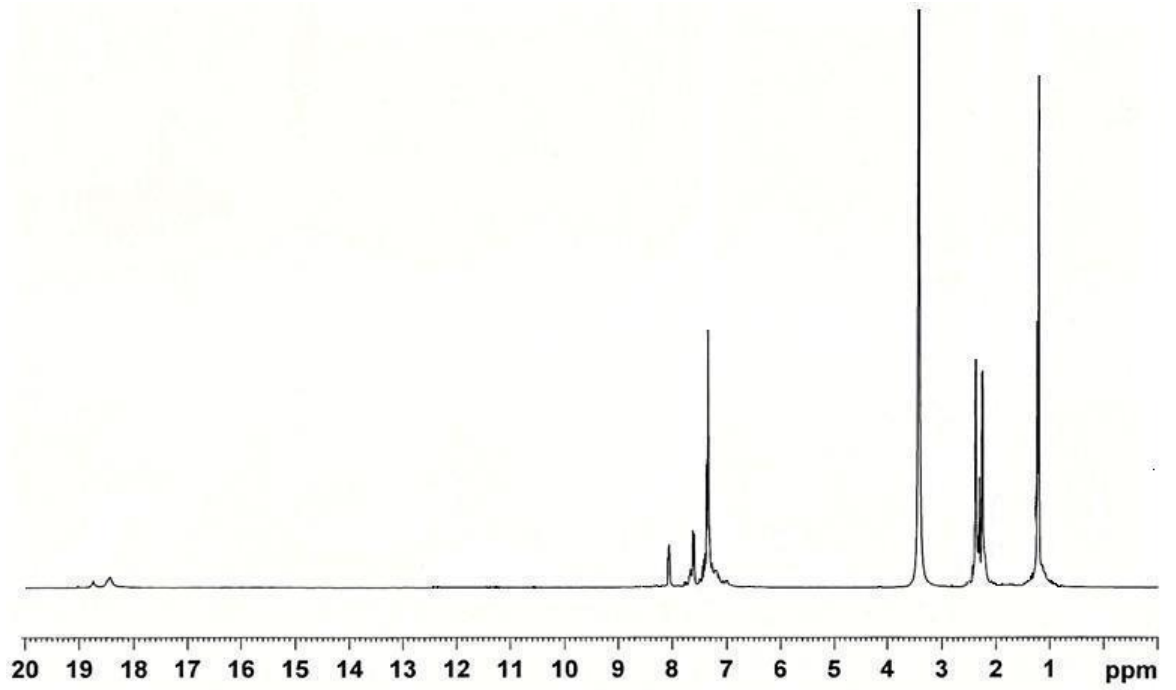
### EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları



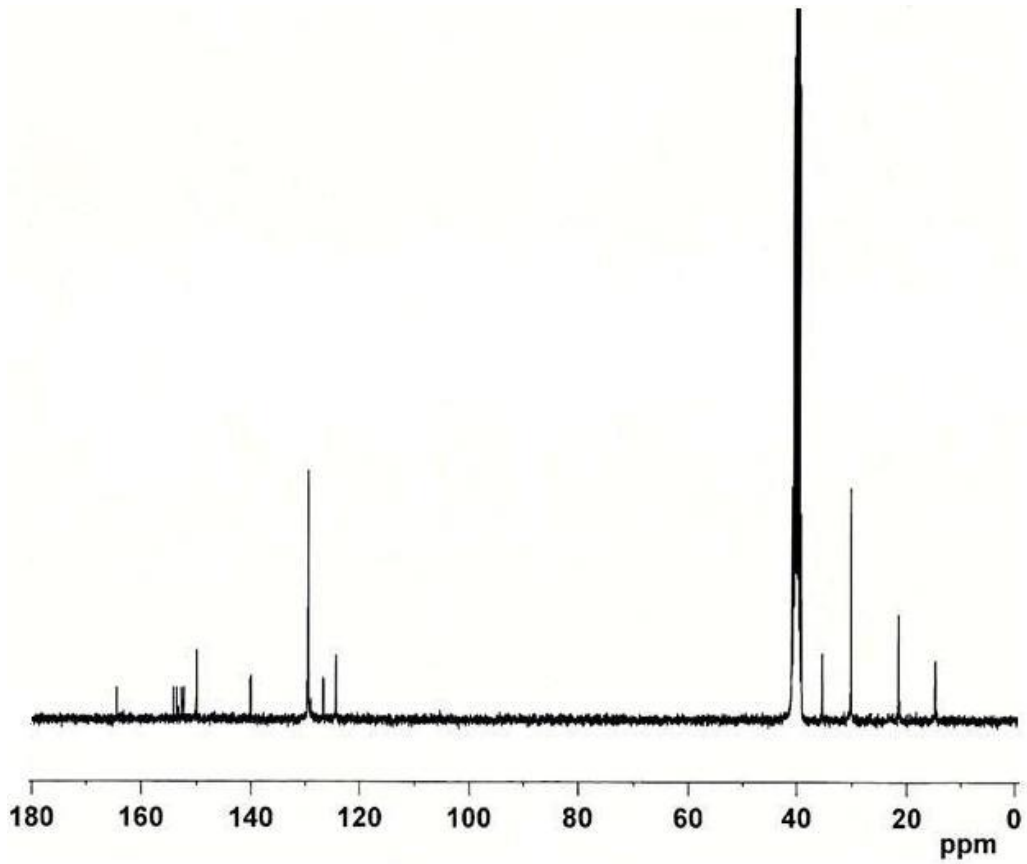
Ek Şekil 1.1.  $(\text{LH}_2)$  Ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



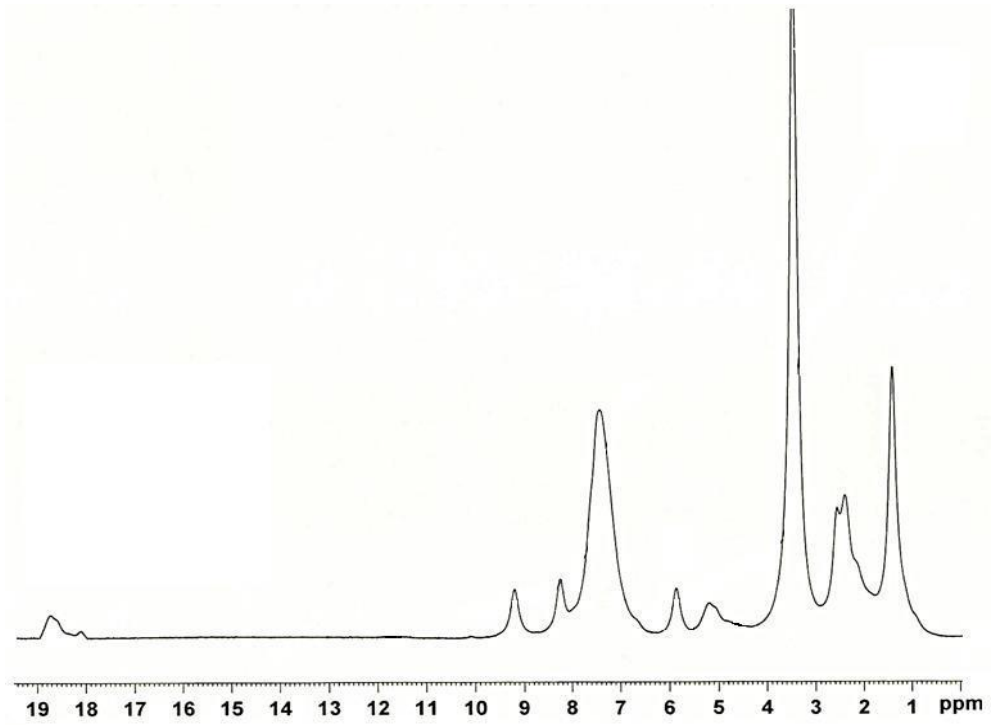
Ek Şekil 1.2.  $(\text{LH}_2)$  Ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



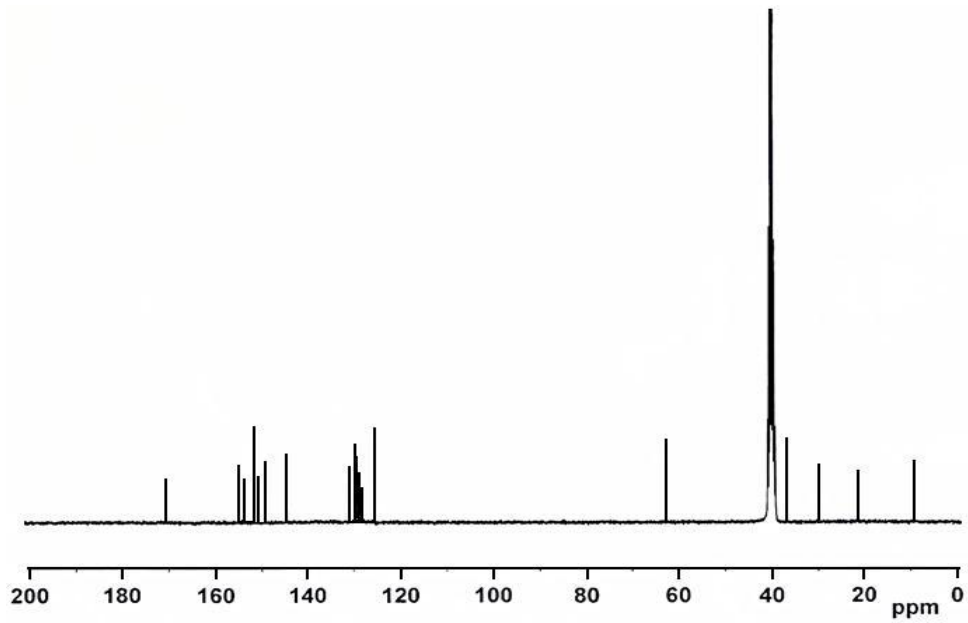
Ek Şekil 1.3. [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (2) kobaloksim kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Ek Şekil 1.4. [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (2) kobaloksim kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

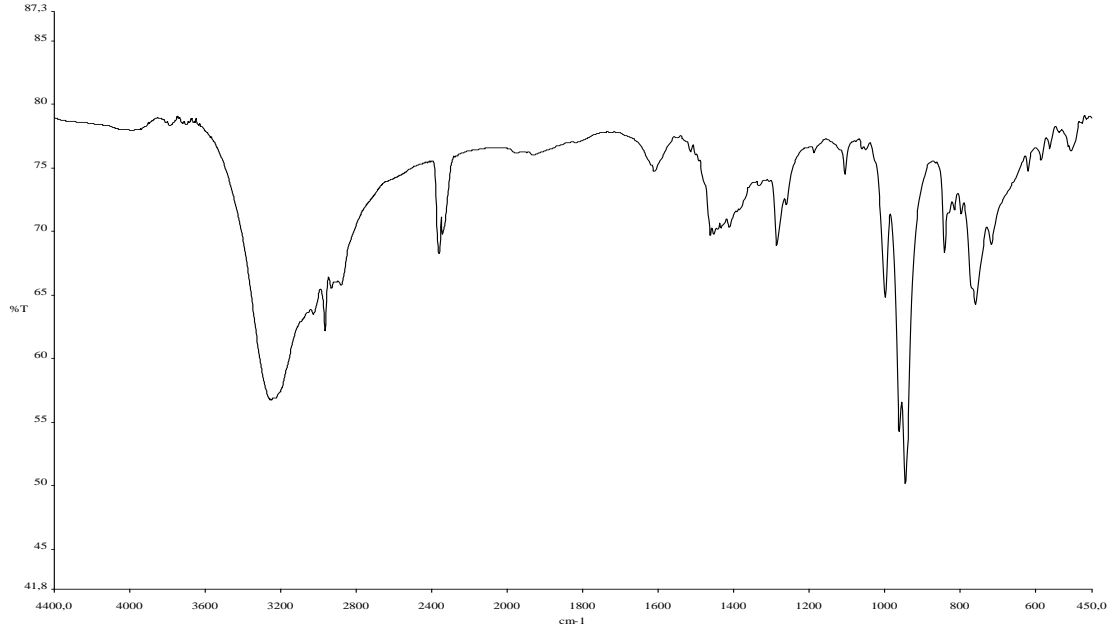


Ek Şekil 1.5. [PhCH<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (7) organokobaloksım kompleksinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

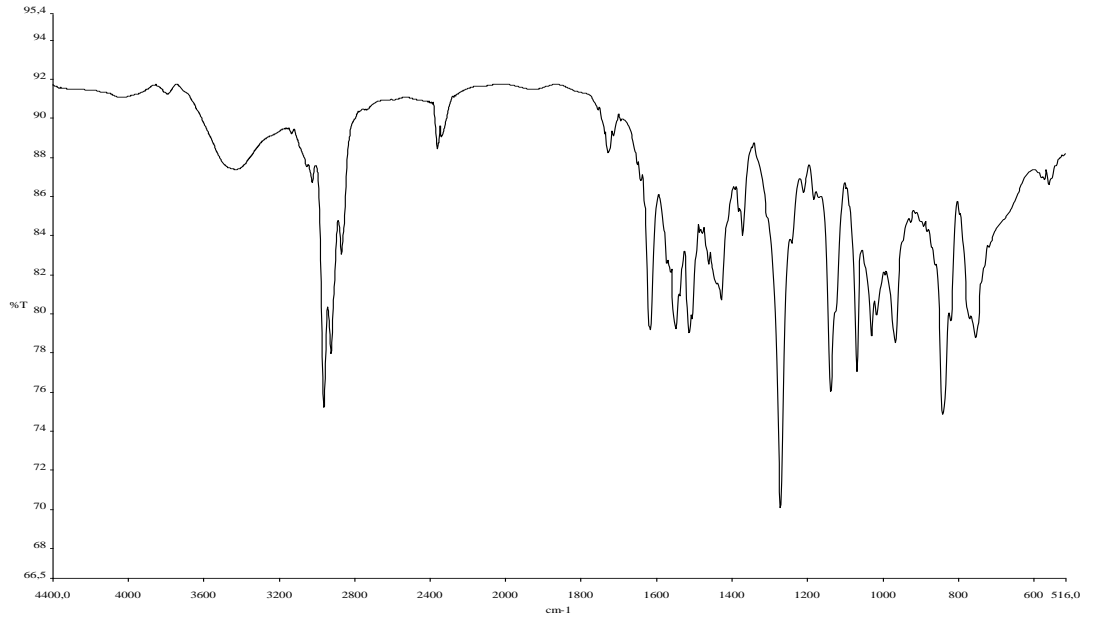


Ek Şekil 1.6. [PhCH<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (7) organokobaloksım kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

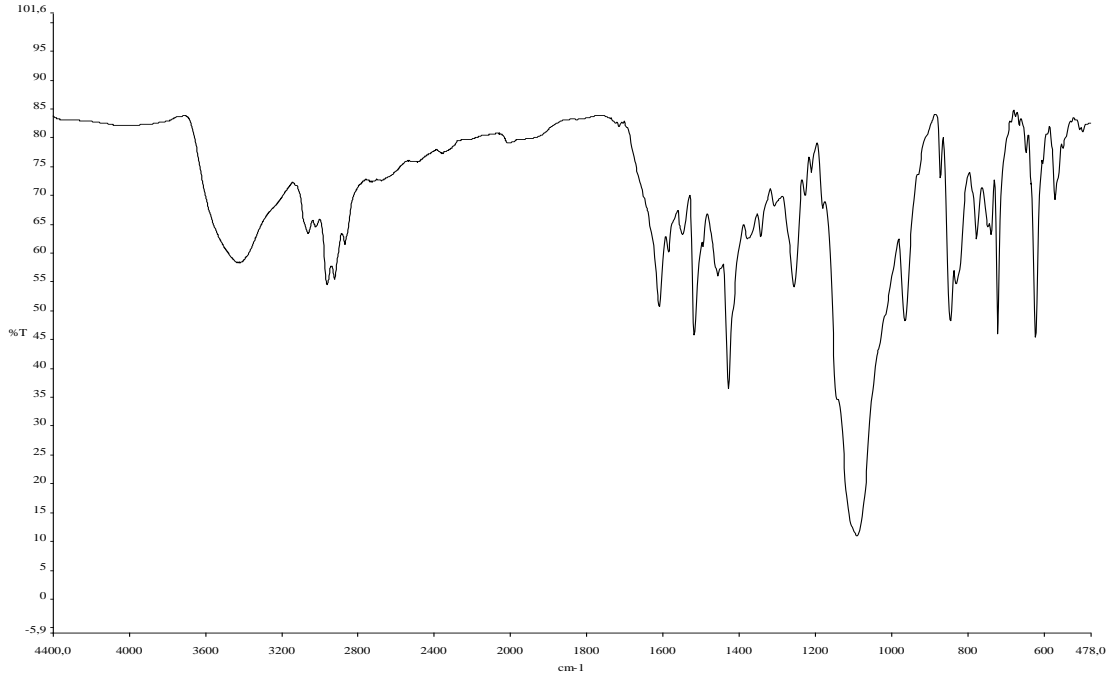
## EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



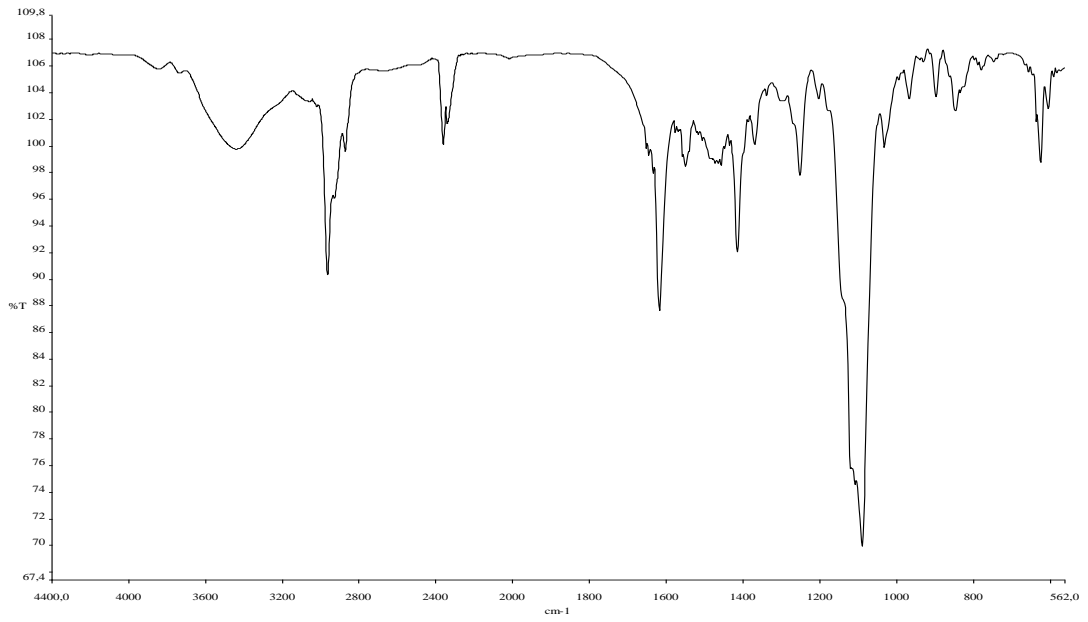
Ek Şekil 2.1. (LH<sub>2</sub>)LigandınınFT-IR spektrumu



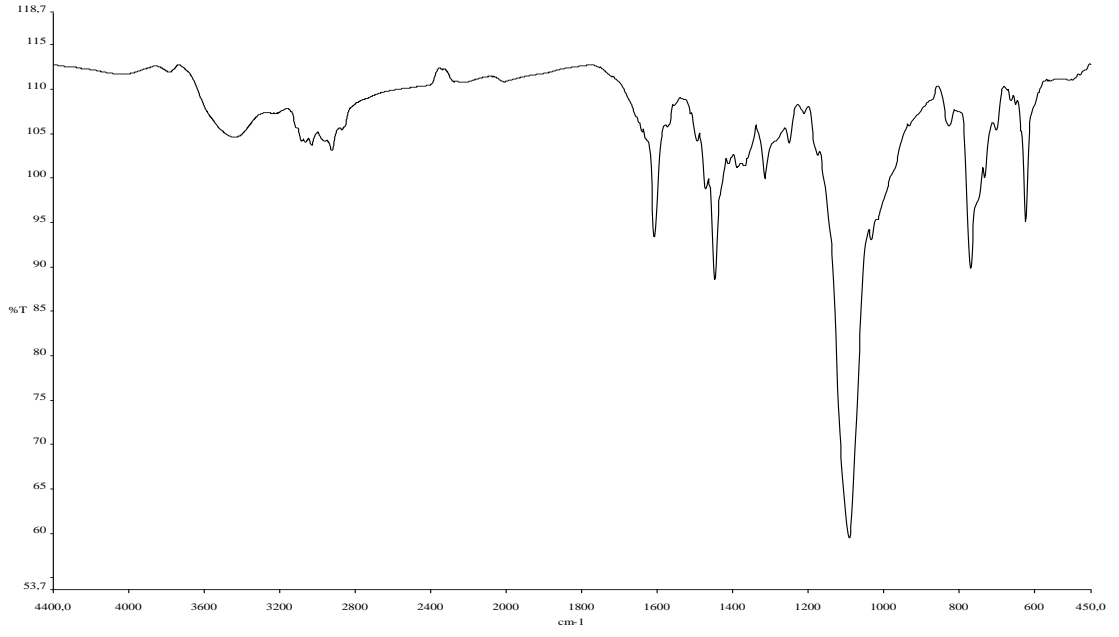
Ek Şekil 2.2. [ClCo<sup>III</sup>(LH)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (2) kobaloksim kompleksinin FT-IRspektrumu



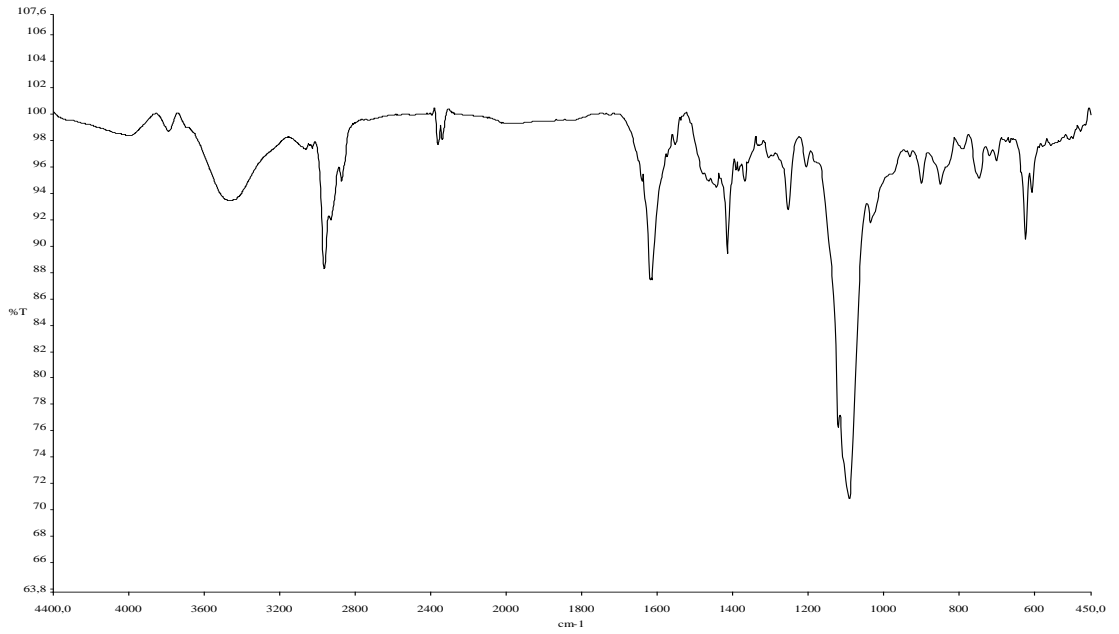
Ek Şekil 2.3.  $[\{Cu(phen)\}_2ClCo(L)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (4) kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek Şekil 2.4.  $[\{Cu(dtbpv)\}_2ClCo(L)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (6) kompleksinin FT-IR spektrumu

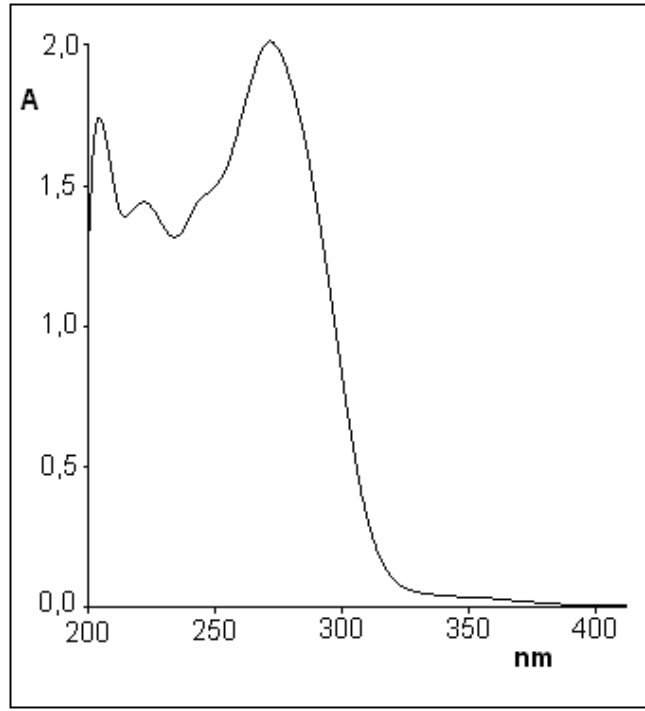


Ek Şekil 2.5.  $[\{LCu(bpy)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**8**) kompleksinin FT-IR spektrumu

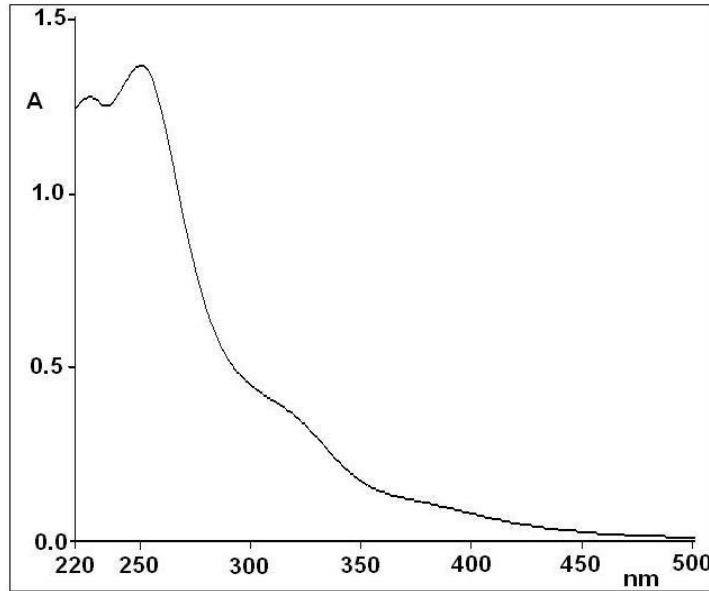


Ek Şekil 2.6.  $[\{LCu(dtbpv)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**11**) kompleksinin FT-IR spektrumu

### EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

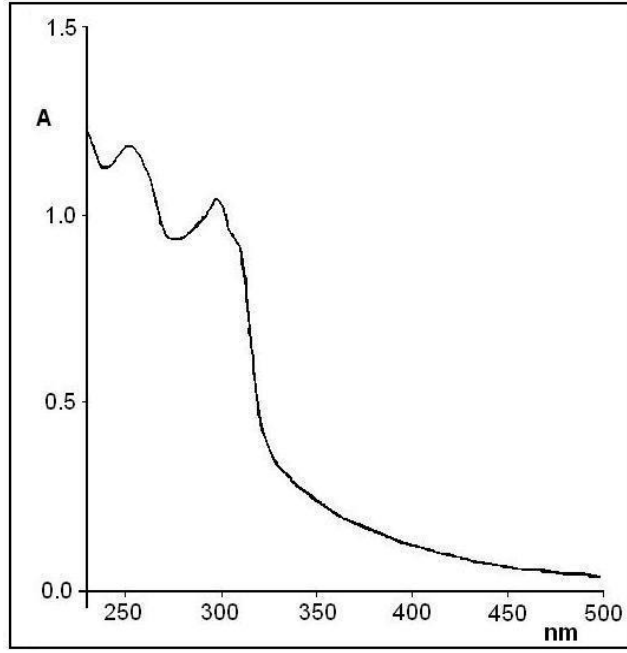


Ek Şekil 3.1. (LH<sub>2</sub>)Ligandının EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

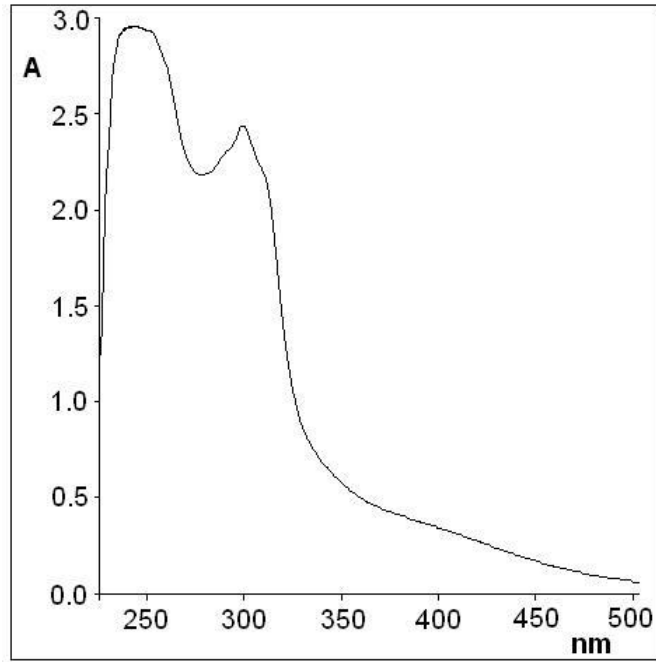


Ek Şekil 3.2. [ClCo<sup>III</sup>(L<sub>1</sub>H)<sub>2</sub>(4-t-BuPy)] (2) kobaloksim kompleksinin EtOH içindeki UV-Vis Spektrumu



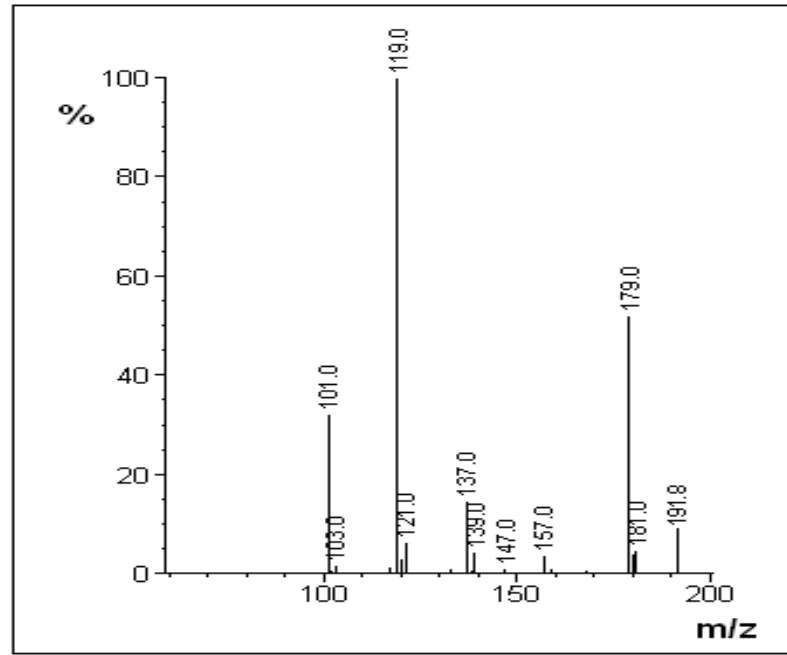


Ek Şekil 3.3.  $[\{Cu(dtbpv)\}_2ClCo(L_1)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**6**) kompleksinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

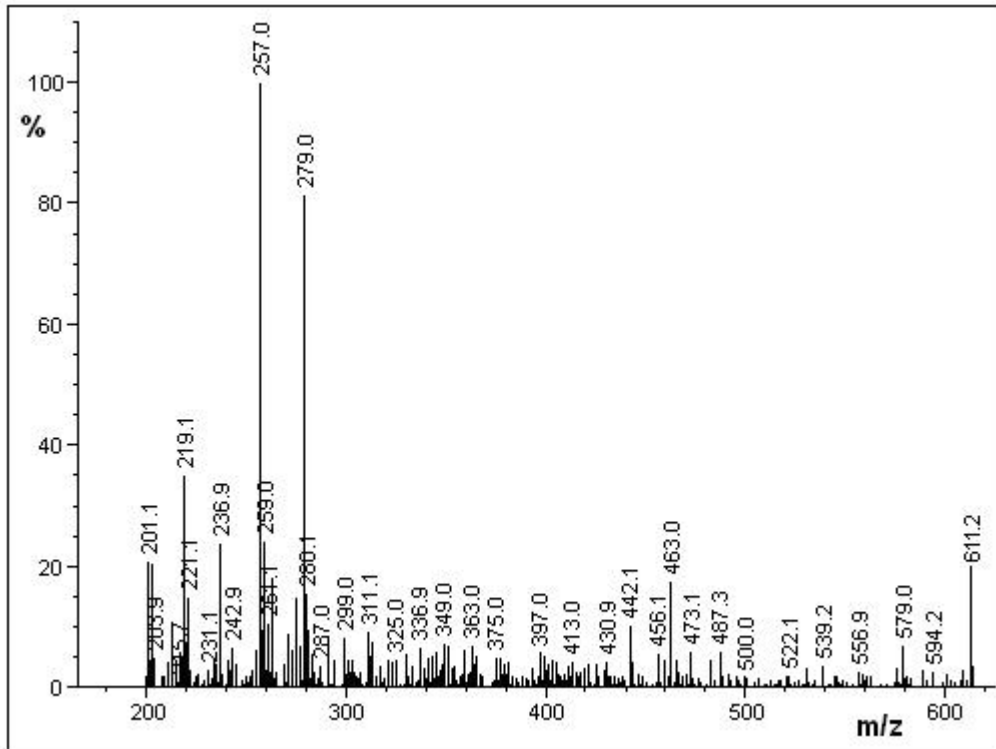


Ek Şekil 3.4.  $[\{L_1Cu(bpy)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**8**) kompleksinin CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

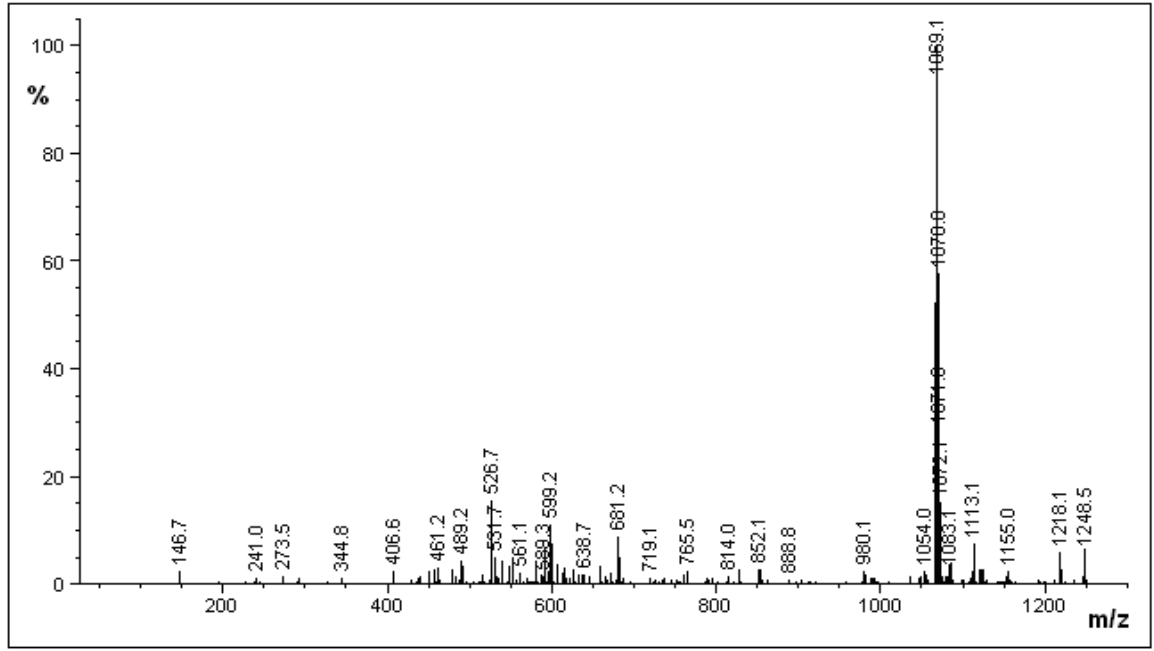
#### EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



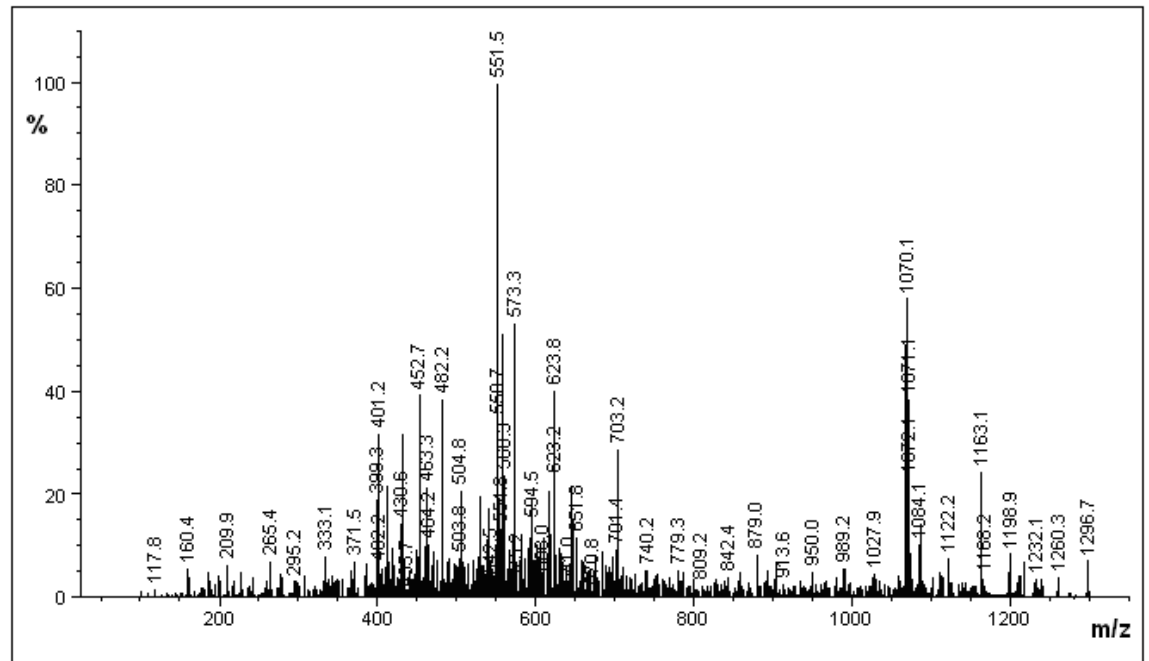
Ek Şekil 4.1. Dioksim ( $LH_2$ ) Ligandının LC-MS Spektrumu



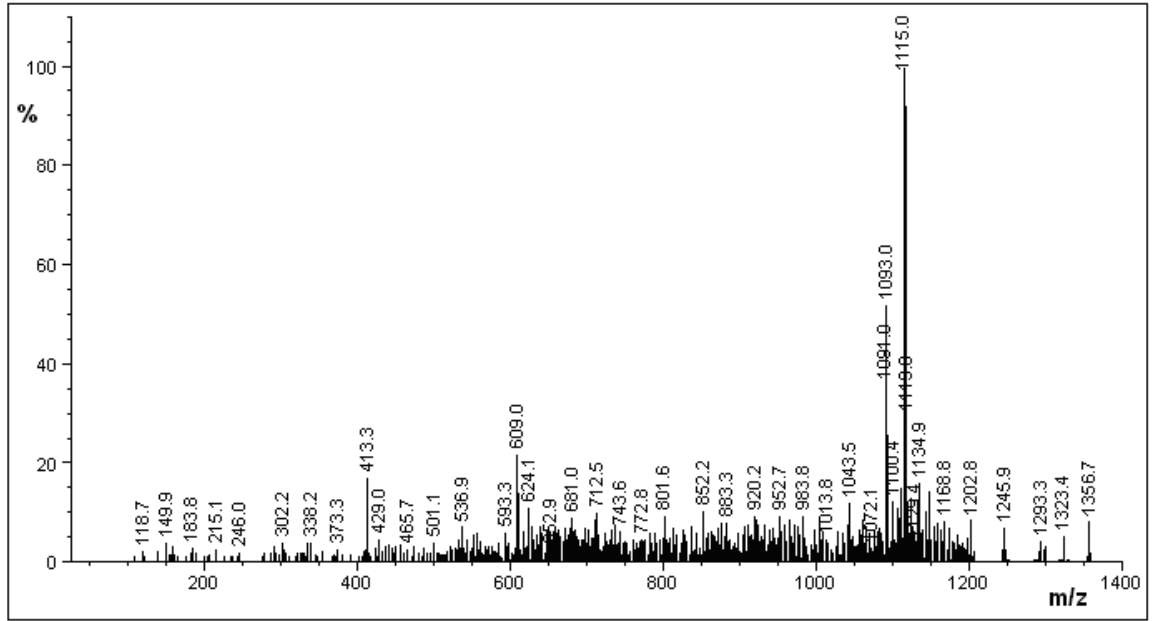
Ek Şekil 4.2.  $[ClCo^{III}(L_1H)_2(4-t-BuPy)]$  (**2**) kobaloksime kompleksinin LC-MS spektrumu



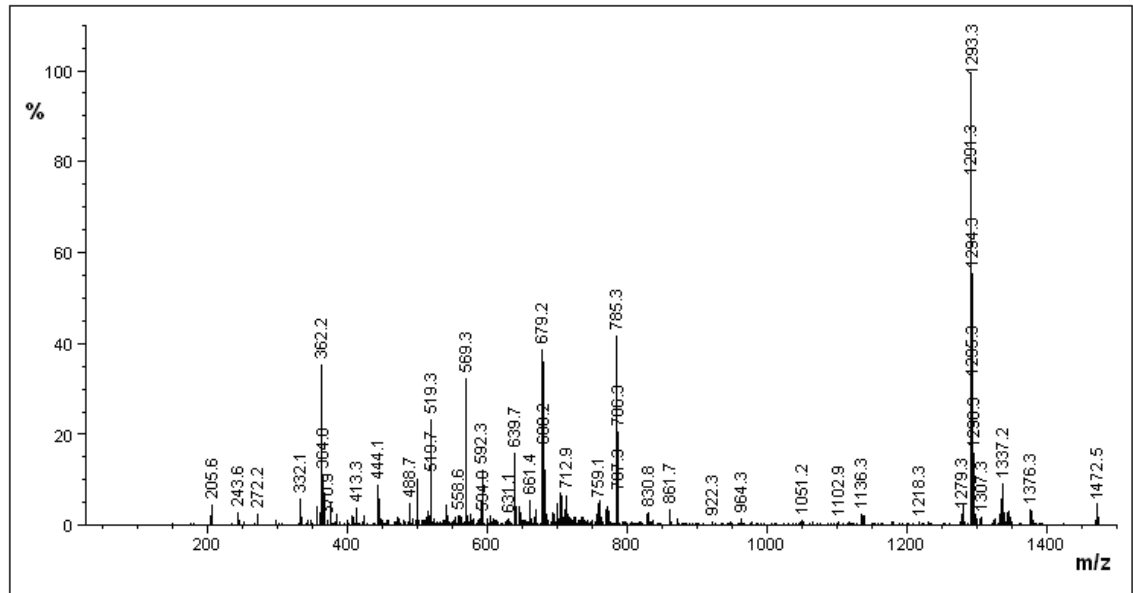
Ek Şekil 4.3. [ $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{ClCo}(\text{L}_1)_2(4\text{-t-BuPy})\](\text{ClO}_4)_2$ (3) kompleksinin LC-MS Spektrumu



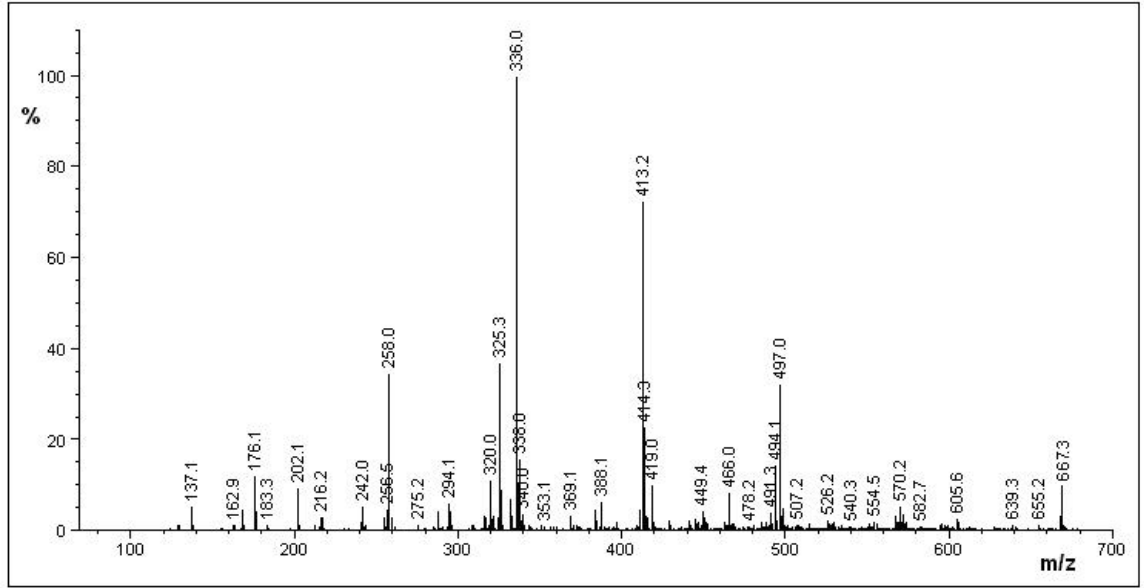
Ek Şekil 4.4. [ $\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2\text{ClCo}(\text{L}_1)_2(4\text{-t-BuPy})\](\text{ClO}_4)_2$ (4) kompleksinin LC-MS Spektrumu



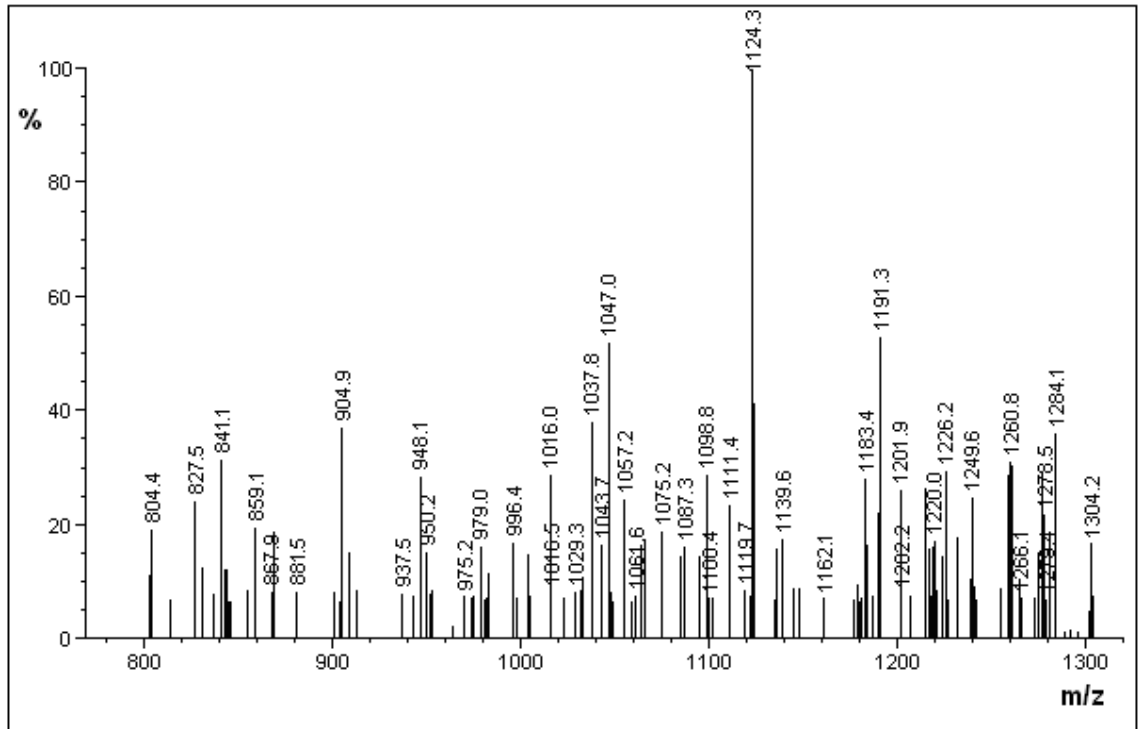
Ek Şekil 4.5.  $[\{Cu(dione)\}_2ClCo(L_1)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (5) kompleksinin LC-MS Spektrumu



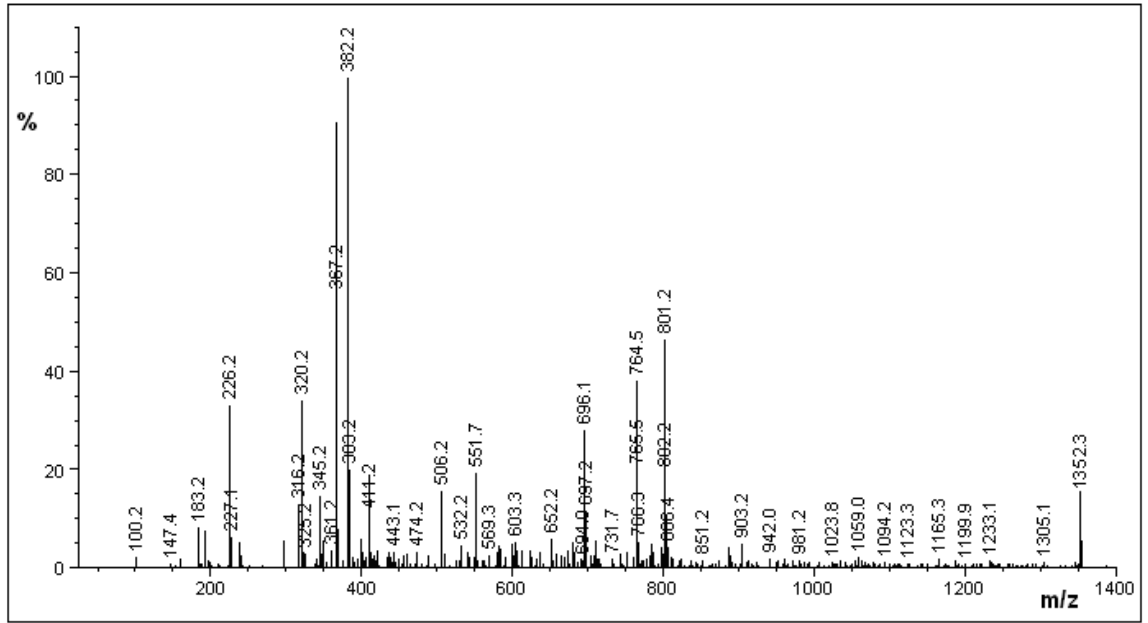
Ek Şekil 4.6.  $[\{Cu(dtbpv)\}_2ClCo(L_1)_2(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (6) kompleksinin LC-MS Spektrumu



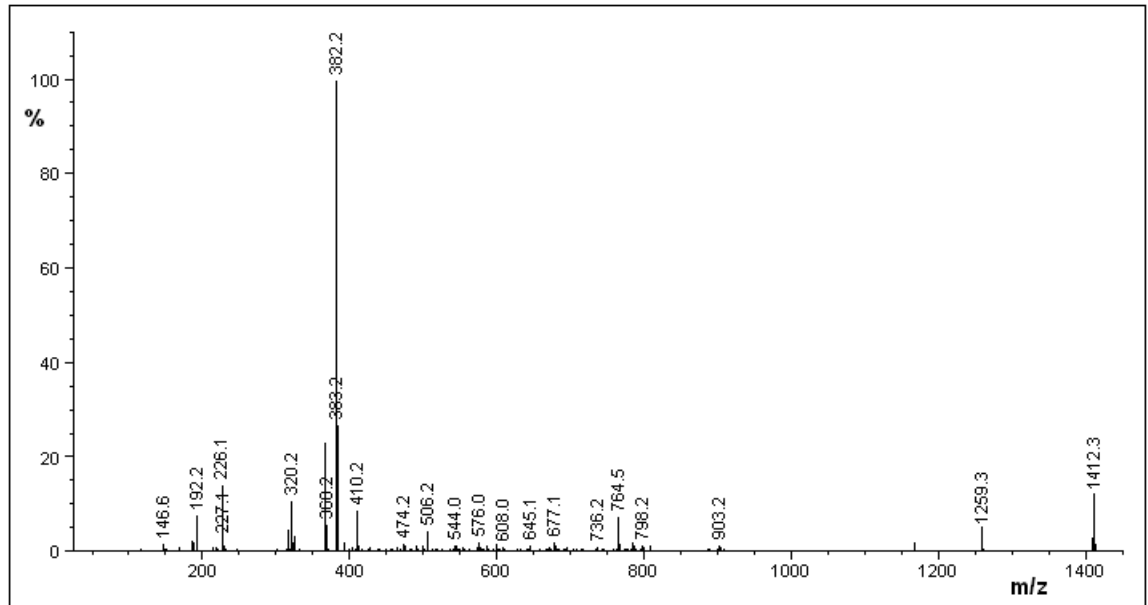
Ek Şekil 4.7.  $[\text{PhCH}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}_1\text{H})_2(4\text{-t-BuPy})]$  (7) organokobaloksim kompleksinin LC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.8.  $[\{\text{L}_1\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{PhCH}_2\text{Co}(4\text{-t-BuPy})](\text{ClO}_4)_2$  (8) kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4.9.  $[\{L_1Cu(phen)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**9**) kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4.10.  $[\{L_1Cu(dione)\}_2PhCH_2Co(4-t-BuPy)](ClO_4)_2$  (**10**) kompleksinin LC-MS spektrumu