

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AROMATİK AMİNLER TEMELİNDE SALİSİLALDİMİNLERİN  
VE Pd (II) METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTRAL  
VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Dilek KILINÇ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2009**

Doç. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Dilek KILINÇ'ın hazırladığı "Aromatik aminler temelinde salisilaldiminlerin ve Pd(II) metal komplekslerinin sentezi, spektral ve katalitik özelliklerinin incelenmesi" konulu bu çalışma 18/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Eşref TAŞ

Üye : Doç. Dr. Veli KASIM

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

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
**Enstitü Müdürü**

**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
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1 Schiff Bazları ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri Hakkında Genel Bilgiler.....	5
2.1.1. İki dişli Schiff bazları ve metal kompleksleri.....	5
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	6
2.1.3. Schiff bazlarında tautomerizasyon.....	7
2.3. Sterik Engelli Redoks Aktif Schiff Bazı Ligantlar ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri.....	11
2.4. Katalizör ve Kataliz.....	13
2.4.1. Katalizör.....	13
2.4.2. Kataliz.....	13
2.4.3. Katalizörlerin Özellikleri.....	16
2.4.4. Katalizör Çeşitleri.....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	26
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	26
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	27
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L <sup>1</sup> H) sentezi.....	28
3.2.2. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının (L <sup>2</sup> H) Sentezi.....	28
3.2.3. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandının (L <sup>3</sup> H) sentezi.....	29
3.2.4. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının (L <sup>4</sup> H) sentezi.....	30
3.2.5. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L <sup>5</sup> H) sentezi.....	30
3.2.6. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> .....	31
3.2.7. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> .....	32
3.2.8. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ].....	32
3.2.9. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi.....	33
3.2.10. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması.....	35
4.1.1. Sentezlenen ligandların spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	35
4.1.2. Sentezlenen Pd(II) metal komplekslerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	38
4.1.3. Katalitik çalışmalar.....	61
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	78
ÖZET.....	79
SUMMARY.....	80

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### AROMATİK AMİNLER TEMELİNDE SALİSİLALDİMİNLERİN VE Pd(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTRAL VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dilek KILINÇ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KILIÇ  
Yıl : 2009, Sayfa : 80

Bu çalışmada farklı primer amin ve farklı salisilaldehit türevleri temelinde bazı yeni Schiff bazı ligandları ve onların Pd(II) iyonları ile metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, erime noktası, spektroskopik ( IR, UV/Vis,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR ) ve molar iletkenlik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada Pd(II) iyonlarının sadece  $\text{L}^1\text{H}$ ,  $\text{L}^2\text{H}$  ve  $\text{L}^3\text{H}$  ligandları ile metal kompleksi oluşturduğu bulunmuştur. Pd(II) komplekslerinin elektronik spektral değerlerine ve diğer spektroskopik sonuçlarına dayanarak kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir. Üç Pd(II) metal kompleksin katalitik aktivitesi Suzuki C-C oluşturma reaksiyonlarında test edildi. Ayrıca bu üç Pd(II) metal kompleksin katalitik aktivitesi nitrobenzen ve siklohezenin indirgenmesinde DMF içinde test edildi.

**ANAHTAR KELİMELER** : Schiff bazı, Spektroskopi, Pd(II) metal kompleksi, Hidrojenasyon, Suzuki reaksiyonları

## **ABSTRACT**

**MSc Thesis**

### **SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF SOME Pd(II) METAL COMPLEXES ON THE BASIS OF SALICYLALDIMINES DERIVED FROM AROMATIC AMINES**

**Dilek KILINC**

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

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ahmet KILIC**

**Year: 2009, Page: 80**

In this study, Schiff bases derived on the basis of different primer amines and different salicylaldehydes and their Pd (II) metal complexes have been prepared. The compounds have been characterized by elemental analysis, melting point, spectroscopic (IR, UV/Visible,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ - NMR) and molar conductivity techniques. It has been found that Pd (II) ions are metal complexed only with  $\text{L}^1\text{H}$ ,  $\text{L}^2\text{H}$  ve  $\text{L}^3\text{H}$  ligands. On the basis of electronic spectral data recorded and other spectroscopic results, the Pd(II) complexes have a square plane geometry. The catalytic activities of three Pd (II) metal complexes were tested in the Suzuki coupling reaction. Also, the catalytic activities of three Pd (II) metal complexes were tested in the hydrogenation of nitrobenzene and cyclohexene in DMF solution.

**KEY WORDS:** Schiff base, Spectroscopy, Pd (II) metal complexes, Hydrogenation, Suzuki reactions

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Ahmet KILIÇ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Siirt Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Eşref TAŞ'a ve bölümümüz, öğretim elemanlarından Arş. Gör. Mustafa DURGUN'a, çok değerli aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi.....	5
Şekil 2.2. Bis(N-Aril salisilaldimin) kompleksi.....	5
Şekil 2.3. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları.....	6
Şekil 2.4. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları.....	7
Şekil 2.5. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü.....	8
Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	9
Şekil 2.7. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	10
Şekil 2.8. Üç dişli Schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar.....	11
Şekil 2.9. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi.....	12
Şekil 2.10. Katalitik çevrimlerde enerjinin şematik gösterilişi.....	15
Şekil 2.11. Kiral fosfin ligandlar(*) ve prokiral alkenli bir kompleksten diastomerik kompleksler oluşabilir.....	21
Şekil 2.12. Kinetik kontrollü stereoseçicilik.....	21
Şekil 2.13. Heterojen katalize ilişkin bir reaktör.....	25
Şekil 3.1. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandı (L <sup>1</sup> H).....	28
Şekil 3.2. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandı (L <sup>2</sup> H).....	29
Şekil 3.3. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandı (L <sup>3</sup> H).....	29
Şekil 3.4. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandı(L <sup>4</sup> H).....	30
Şekil 3.5. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandı (L <sup>5</sup> H).....	31
Şekil 3.6. L <sup>1</sup> H ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> .....	31
Şekil 3.7. L <sup>2</sup> H ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> .....	32
Şekil 3.8. L <sup>3</sup> H ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ].....	33
Şekil 3.9. L <sup>4</sup> H ligandının Pd(II) ile reaksiyonu.....	33
Şekil 3.10. L <sup>5</sup> H ligandının Pd(II) ile reaksiyonu.....	34
Şekil 4.1. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L <sup>1</sup> H) IR spektrumu.....	47
Şekil 4.2. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin Pd(II) kompleksinin IR spektrumu.....	47
Şekil 4.3. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının (L <sup>2</sup> H) IR spektrumu.....	48
Şekil 4.4. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin Pd (II) kompleksinin IR spektrumu.....	48
Şekil 4.5. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandının (L <sup>3</sup> H) IR spektrumu.....	49
Şekil 4.6. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin Pd (II) kompleksinin IR spektrumu.....	49
Şekil 4.7. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının (L <sup>4</sup> H) IR spektrumu.....	50
Şekil 4.8. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L <sup>5</sup> H) IR spektrumu.....	50
Şekil 4.9. (L <sup>1</sup> H) ligandının EtOH içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	51
Şekil 4.10. [Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> metal kompleksinin CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	51
Şekil 4.11. (L <sup>2</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	52
Şekil 4.12. [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> metal kompleksinin DMSO içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	52
Şekil 4.13. (L <sup>3</sup> H) ligandının EtOH içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	53

Şekil 4.14. [Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] metal kompleksinin CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	53
Şekil 4.15. (L <sup>4</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	54
Şekil 4.16. (L <sup>5</sup> H) ligandının DMSO içinde alınmış UV-Vis Spektrumu.....	54
Şekil 4.17. (L <sup>1</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.18. (L <sup>1</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.19. (L <sup>2</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.20. (L <sup>2</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.21. (L <sup>3</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	57
Şekil 4.22. (L <sup>3</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	57
Şekil 4.23. (L <sup>4</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 4.24. (L <sup>4</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 4.25. (L <sup>5</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.26. (L <sup>5</sup> H) ligandının CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.27. [Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> metal kompleksinin CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.28. [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> metal kompleksinin CHCl <sub>3</sub> içinde alınmış <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.29. Pd(II) metal kompleksleri ile yapılan hidrojenasyon uygulamaları .....	63
Şekil 4.30. 25 °C sıcaklıkta DMF çözücüsü ortamında Pd (II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri (a= [Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> , b= [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> , c= [Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] .....	67
Şekil 4.31. 45 °C sıcaklıkta DMF çözücüsü ortamında Pd (II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri (a=[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> , b= [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> , c=[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] .....	67
Şekil 4.32. 25 °C sıcaklıkta DMF+NaBH <sub>4</sub> çözücüsü ortamında Pd (II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri (a=[Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ](Ac) <sub>2</sub> , b=[Pd(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ](Ac) <sub>2</sub> , c=[Pd(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ].....	68
Şekil 4.33. 45 °C sıcaklıkta DMF+NaBH <sub>4</sub> çözücüsü ortamında Pd (II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri (a=[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> , b= [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> , c=[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ].....	68
Şekil 4.34. [Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ](Ac) <sub>2</sub> kompleksiyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri (a= 25 °C, b=45 °C, c=25 °C+NaBH <sub>4</sub> , d=45 °C+NaBH <sub>4</sub> .....	69
Şekil 4.35. [Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> kompleksiyle sikloheksenin hidrojenasyon eğrileri (a= 25 °C, b=45 °C, c=25 °C+NaBH <sub>4</sub> , d= 45 °C+NaBH <sub>4</sub> ve [Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> kompleksiyle sikloheksenin hidrojenasyon eğrileri ( e= 25 °C, f=45 °C, g=25 °C+NaBH <sub>4</sub> , h=45 °C+NaBH <sub>4</sub> ).....	69



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Bazı homojen katalitik tepkimeler .....	18
Çizelge 4.1. Ligand ve Pd (II) metal komplekslerinin formülleri, molekül ağırlıkları, renkleri, erime noktaları, verimleri ve elementel analiz sonuçları.....	43
Çizelge 4.2. Ligand ve Pd (II) metal komplekslerinin karakteristik UV-Vis değerleri.....	44
Çizelge 4.3. Ligand ve Pd (II) metal komplekslerinin karakteristik FT-IR bantları (KBr pelletleri; $\text{cm}^{-1}$ ).....	45
Çizelge 4.4. Ligand ve Pd (II) metal komplekslerinin karakteristik NMR spektrumlarının kimyasal kayma değerleri ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, $\delta$ ppm).....	46
Çizelge 4.5. Fenil borikasit ile arilbromürlerin Suzuki çiftlenme (coupling) reaksiyon sonuçları.....	62
Çizelge 4.6. 760 Torr $\text{H}_2$ 25 °C ve 45 °C de nitrobenzen için Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri , $\text{H}_2$ absorpsiyonunun ilk hızı ve şartları.....	65
Çizelge 4.7. 760 Torr $\text{H}_2$ 25 °C ve 45 °C de siklohekzen için Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri, $\text{H}_2$ absorpsiyonunun ilk hızı ve şartları.....	66

## SİMGELER DİZİNİ

B.M.	Bohr Magnetomu
DMSO	Dimetilsülfoksit
IR	Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi

## 1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin en önemli sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve geniş kullanım alanlarıdır.

Koordinasyon kimyasına ait ilk bileşik ( $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ) 1798 yılında Tassart tarafından sentezlenmesine rağmen önerilen yapı formülleri uzun yıllar tartışılmıştır. Sonraki yıllar da Blomstarnd ve Jörgensen'in çalışmaları, 1877 yılında ise Arrhenius'un teorileri koordinasyon bileşikleri konusunda yararlı olmuştur. Ancak bu konuda temel sayılabilecek çalışmalar 1895 yılında Alfred Werner tarafından başlatılmış, yapı konusundaki birçok konuya cevap bulabilmiştir (Bekaroğlu, Ö., 1972).

Koordinasyon bileşikleri günümüzde tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, suların sertliğini giderilmesi, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör, maddelerin sentezi gibi alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bunların yanında iyon değiştiriciler ve otooksidasyon katalizörlerin bir çoğu metal şelatlarıdır. Şelatlar son yıllarda büyük ilerlemeler kaydeden polimerizasyon endüstrisinde önemli ölçüde kullanım alanı bulmuştur (Bekaroğlu, Ö., 1972). Diğer taraftan özellikle metal-karbonil kompleksleri, organik aldehit ve asitlerin sentezinde ve olefinlerin hidrejenasyonunda katalizör olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Geçiş metallerinin Schiff bazlarıyla kompleksleri 1930 yılında Alman kimyacı Pfeiffer tarafından bulunmuştur. Pfeiffer ve arkadaşlarının buluşundan sonra geçiş metal kompleksleri sentezi, metotları ve yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar 1960'lı yıllardan başlayarak daha geniş şekilde incelenmiştir. Özellikle süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin

moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared ve elektronik spektrumları etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar ağırlıklı olarak yapılmıştır (Sacconi ve ark., 1962; Yamada ve ark., 1966; Kogan ve ark., 1963). Daha sonraki çalışmalarda iki-, üç-, dört- dişli salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri özellikle Cu(II), Fe(II), Co(II), VO(II), Ni(II) model bileşikler olarak enzimlerin aktif merkezlerindeki metallerin rolü ve fonksiyonlarının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar daha fazla önem kazanmıştır. Örneğin, fotosentez olayında aktif merkezlerin rol ve fonksiyonlarını açıklaması (Whither, 1993; Bencini ve ark., 1984), elektron transferi, küçük moleküllerin aktifleşmesi, geçiş metallerin katılımıyla gerçekleşen katalitik reaksiyonların incelenmesi (Sheldon ve Kochi, 1981; Harris ve Sinn, 1968) gibi kimyanın temel problemlerinin incelenmesinde, elektronik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanmasına kolaylık sağladığı için araştırmacılar tarafından geniş surette incelenmektedir (Kilic ve ark., 2007; Kilic ve ark., 2008). Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin antifungal ve antibakteriyel özellikleri ile ilgili çalışmalar da günümüzde yapılmaktadır. Son yıllarda Schiff bazlarının metal komplekslerinin karbonilleme, hidroformilasyon, indirgenme, yükseltgenme ve epoksitleşme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanmalarından dolayı ilgili çalışmalar daha çok önem taşımaktadır (Hüseynova ve ark., 1982; Kasumov, 2001). O zamandan günümüze kadar geçiş metalleri kompleksleri anorganik kimyanın, fizikokimyanın, analitik kimyanın, biyoorganik kimyanın sıkı incelenen dalları arasında özel bir yer tutmaktadır. Özellikle maddelerin spektral özelliklerini, manyetik özelliklerini ve geometrik özelliklerini metalin ve ligandın elektronik yapılarına ve sübsitüentlerin sterik elektronik etkilerine bağlılığı oldukça geniş ve ayrıntılı incelenmiştir.

Genellikle, koordinasyon kimyasında salisilaldiminatlar en fazla incelenen bileşiklerdir (Bertrand ve Kolley, 1970). Bunun nedeni salisilaldimin ligantlarının kolay sentezlenebilmesi, çok değişik türlerinin (iki-, üç-, dört-, beş- dişli ve ayrıca alifatik ve aromatik aminlerin değişik çeşitlerinin kullanılabilmesi) metallere kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli ve değişik klaster tipi metal kompleksler oluşturması ile beraber bu bileşiklerde sübsitüentlerin elektronik ve sterik etkileri ile onların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağıntılarının daha

sağlam incelenebilmesinden de kaynaklanır (Yamada ve Takeuchi, 1982; Carbonaro ve ark., 2000).

Genellikle aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri “model bileşikler” olarak birçok enzimlerin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerin rolü ve fonksiyonlarını açıklaması, onlarda gerçekleşen elektron transferi reaksiyonların aydınlatılması, küçük moleküllerin (örneğin O<sub>2</sub>, NO gibi önemli iki atomlu radikallerin) aktivasyonu ve transferi, elektronik, sterik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanması ve ayrıca bir çok reaksiyonlarda katalizör olmalarından dolayı araştırmacılar tarafından geniş spektrumlu çalışmalar yapılmaktadır (Kato ve ark., 1973; Dwyer ve Mellor, 1964). Son yıllarda sterik engelli tert-butil sübstitüe fenol grupları taşıyan ligantların kompleksleri, özellikle de Mannich tepkimesine göre 2-hidroksi-aminlerin kompleksleri ve 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit temelinde sentezlenen şelatlarla ve salen tipi metal komplekslerine ilgi daha da artmıştır (Kasumov ve Köksal, 2001; Chaudhuri ve ark., 1999). Bu komplekslerin bazıları karbonilleme, hidroformilasyon, indirgenme, yükseltgenme ve epoksitleşme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmalarından dolayı onlarla ilgili çalışmalar daha çok önem taşımaktadır. Bilindiği gibi 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ve benzer aldehitlerin bazı salen tipi Mn(III), Co(III) ve Cr(III) kiral kompleksleri etkili katalizör olarak uygulanmaktadır (Kilic ve ark., 2007; Tas ve ark., 2008). Bu çalışmalarda beklenmedik ilginç reaksiyonlar ve radikal kompleksler sentezlenerek onların kristal yapıları, spektroskopik ve redoks özellikleri incelenmiştir (Kasumov ve ark., 1993). Bu çalışmaların geliştirilmesi açısından onların yapısal benzerleri olan fakat araştırmacıların dikkatini pek çekmeyen di-tert-butil-sübstitüe salisilaldehitin aromatik ve alifatik birincil aminlerle bidentat salisilaldiminleri ve onların komplekslerinin pek incelenmediği literatür taramasından anlaşılmıştır. Önceki çalışmalarımızda 3,5-di-tert-butilsalisilaldehitin anilin türevleri ve birincil alifatik aminlerle oluşturduğu iki dişli salisilaldiminlerin geçiş metal kompleksleri incelendiğinde bu ligantların Cu(II), Pd(II) ve Co(II) metal iyonlarından başka diğer geçiş metalleri ile (Ni(II), Mn(II), VO(II), Zn(II), Cd(II)) kompleks oluşturmadığı bulunmuştur (Kogan ve ark., 1981; Kasumov ve ark.,2003).

Ayrıca son zamanlarda salisilaldiminlerin Pd(II) metal kompleksleri katalizör olarak çokça kullanılmaya başlanılmıştır. Genellikle Ni, Pt, Ru, Rh geçiş metal katalizörleri tercihen C=C çift bağı hidrojenler, fakat son ürün olarak doymuş alkoller verecek şekilde -C=O karbonil bağı da indirgeyebilirler (Mercadante ve ark., 1996; Gallezot ve ark., 1998 ). Os ve Ir doymamış alkollerin oluşumunda en iyi seçicilerdir, fakat çok pahalıdır (Kapsar ve ark., 1992; Singh ve ark., 2001 ). Buna karşın Pd doymuş aldehitler verecek şekilde -C=C- çift bağı hidrojenasyonunu seçici olarak katalizlediği için doymamış aldehitlerin üretiminde iyi bir seçici katalizör değildir (Delbecq ve ark., 1995; Zhang ve ark., 2000; Gallezot ve ark., 2001). Bu davranışının tanımı paladyumun d-bandının radyal fonksiyonunda diğer metallere göre önemli bir indirgen olduğunun vurgulanmasıdır (Delbecq ve ark., 1995). Bu durum paladyum yüzeyiyle -C=C- çift bağı arasında önemsiz denecek kadar küçük bir itmenin olmasını sağlar. Bu yüzden süstratın absorpsiyonu ve -C=C- çift bağı hidrojenasyonuna yardım eder ve sonuç olarak doymuş aldehitler oluşur. Bu sonuçlar, uygun bir biçimde hazırlanan katkılı Pd katalizörlerinin -C=O gruplarının seçici hidrojenasyonunda verimli sonuçlar oluşturabileceğini göstermektedir. Bunun yanında Pd ve Ni katalizörleriyle yapılan Suziki-Miyaura çapraz bağlama yöntemi simetrik olmayan biaril bileşiklerinin sentezi için en etkili ve önemli yöntemdir (Miyaura ve ark., 1995; Botella ve ark., 2002 ). Bu çapraz bağlama metodu organik çözücüler ve inorganik bazların kullanılmasına izin verir, birçok fonksiyonel grubu tolere eder, sterik engelli substratlardan etkilenmez ve endüstriyel prosesler için uygundur (Haber ve ark., 1997).

Tez çalışmasının amacı, 3,5-bis(triflormetil)anilin ve 2,4-bis(triflormetil)anilin ile 3,5-dibromosalisilaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit, 3,5-ditertbütül salisilaldehit den elde edilen Schiff bazı ligandları ile bu ligandların Pd(II) metal komplekslerinin sentezi ve elde edilen bileşiklerin, yapı ve kimyasal özelliklerinin spektroskopik (NMR, IR, UV/Vis ) ve manyetik yöntemlerle aydınlatılmasından ve bu Pd(II) metal komplekslerin katalitik özelliklerinin incelenmesinden ibarettir.

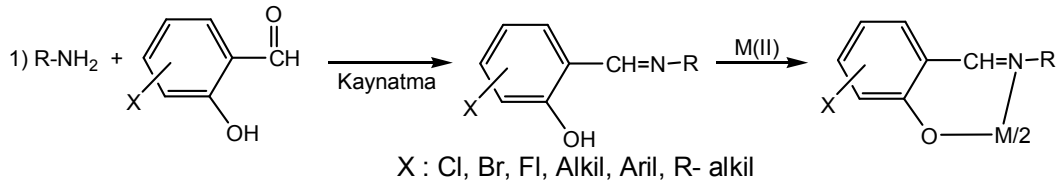
## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Schiff Bazları ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri Hakkında Genel Bilgiler

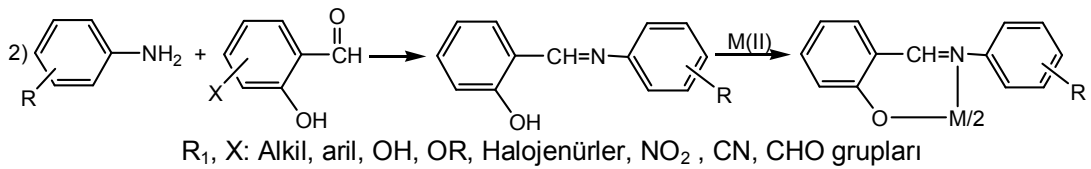
Schiff bazları primer alkil aminler, diaminler, poliaminler, aromatik aminlerin farklı çeşitlerinin salisilaldehit ve başka orto-hidroksi karbonilli bileşiklerle kondensasyonu üzere sentezlenmektedir. Bu bileşikler kuvvetli kompleksler meydana getirme ile beraber çözücünün polarlığına bağlı olarak proton tautomerizasyonuna maruz kalabilmekte ve aynı zamanda *cis-trans* izomerleri halinde bulunabilmektedirler. Aşağıda değişik dişli Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin sentezleri ile ilgili bazı reaksiyonlar gösterilmiştir.

#### 2.1.1. İki dişli schiff bazları ve metal kompleksleri

Primer aminlerin, salisilaldehitlerle kondensasyon reaksiyonu sonucu iki dişli Schiff bazları oluşur. Daha sonra Schiff bazı ligantları metal tuzları (metal asetatları, metal klörürleri, nitratları v.s.) ile tepkimeye sokularak kompleks bileşikler elde edilebilir. Aşağıdaki tepkimeleri bunlara örnek verebiliriz.



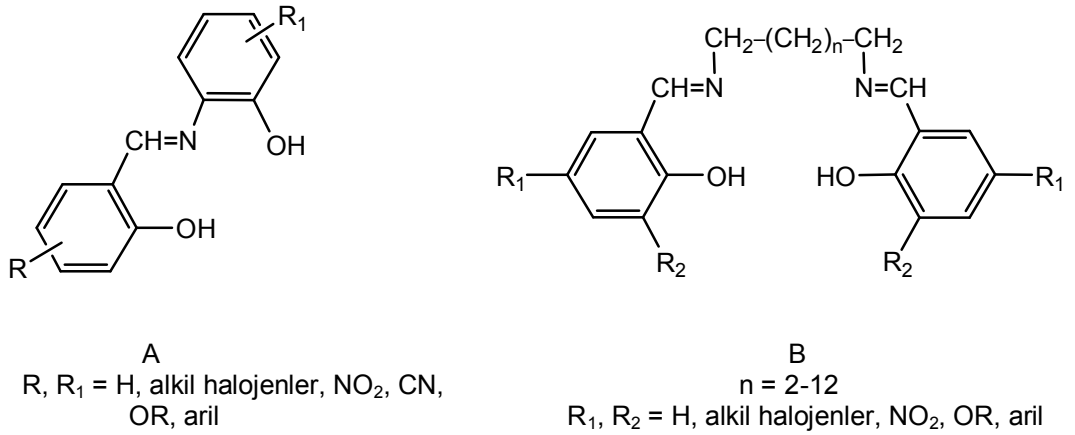
Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksleri



Şekil 2.2. Bis(N-Arilsalisilaldimin) kompleksleri

### 2.1.2. Üç dişli ve dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri

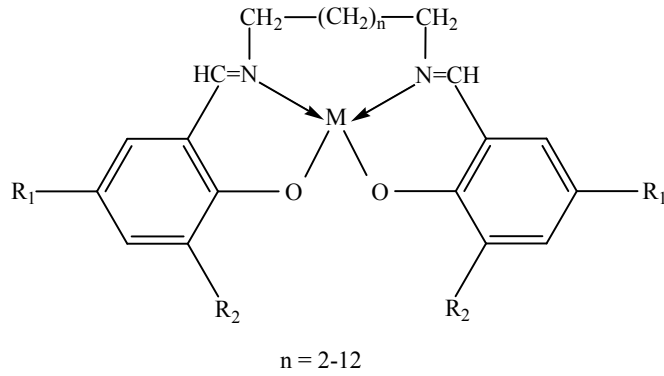
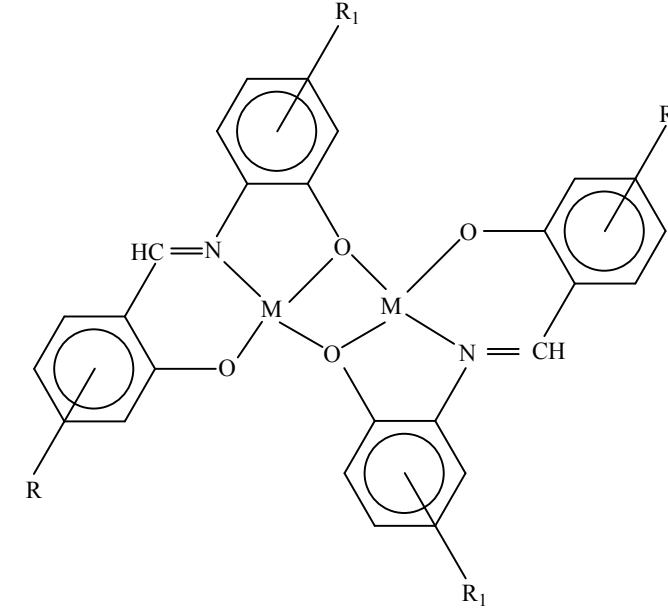
Üç dişli Schiff bazları (A) orto-aminofenol ve alifatik amino alkollerin salisilaldehitlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilebilir. Alifatik veya aromatik diaminlerin salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonu sonucunda ise dört dişli salisilaldiminler (B) meydana gelir.



Şekil 2.3. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları

Üç dişli ligantlar geçiş metallerle iki çekirdekli  $M_2L_2$  tipi metal kompleksleri oluşturmaktadır. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanıp metaller arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşmenin değeri ligandın süstitüentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966 ). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluştururlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır.





$$M_2L_2$$

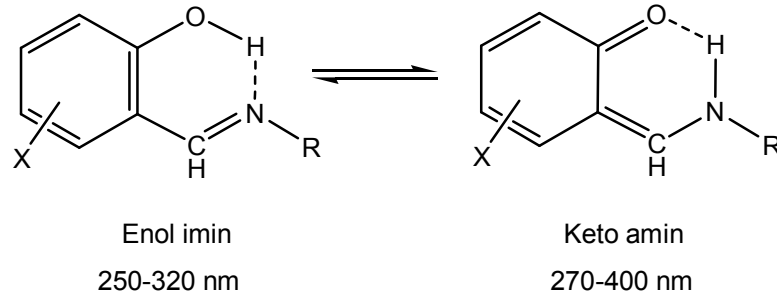
$$M = \text{Cu(II), Co(II), Ni(II), VO(II), Fe(II), Mn(II)}$$

$$R, R_1, R_2 = \text{H, halojenürler, NO}_2, \text{CN, CHO, OR, alkil, aril}$$

Şekil 2.4. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

### 2.1.3. Schiff bazlarda tautomerizasyon

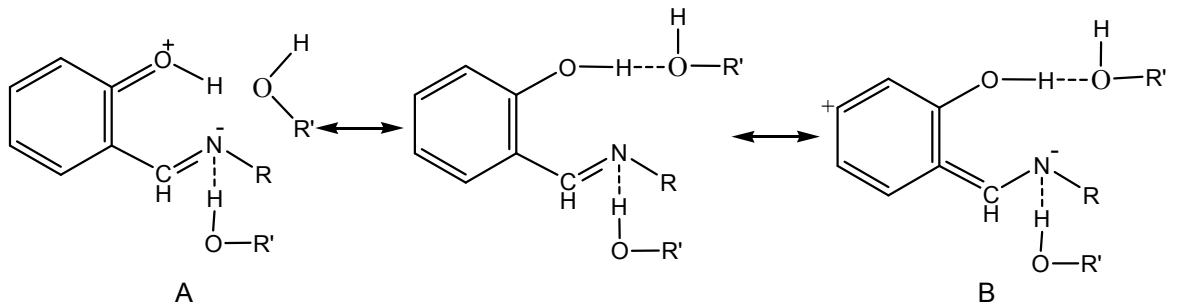
Asidik  $\alpha$ ,  $\beta$  hidrojeni olan, çift bağ içeren hetero atomun (N, O, S, P) fonksiyonel gruplu bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve  $\alpha$  hidrojeninin yerinden kaynaklanır. İki dişli salisilaldiminlerde en fazla incelenen özelliklerden birisi onların yapılarından kaynaklanan enol imin  $\Leftrightarrow$  ketoamin tautomerizasyonudur (Holm ve ark., 1966 ).



Şekil 2.5. Schiff bazların tautomer dönüşümü

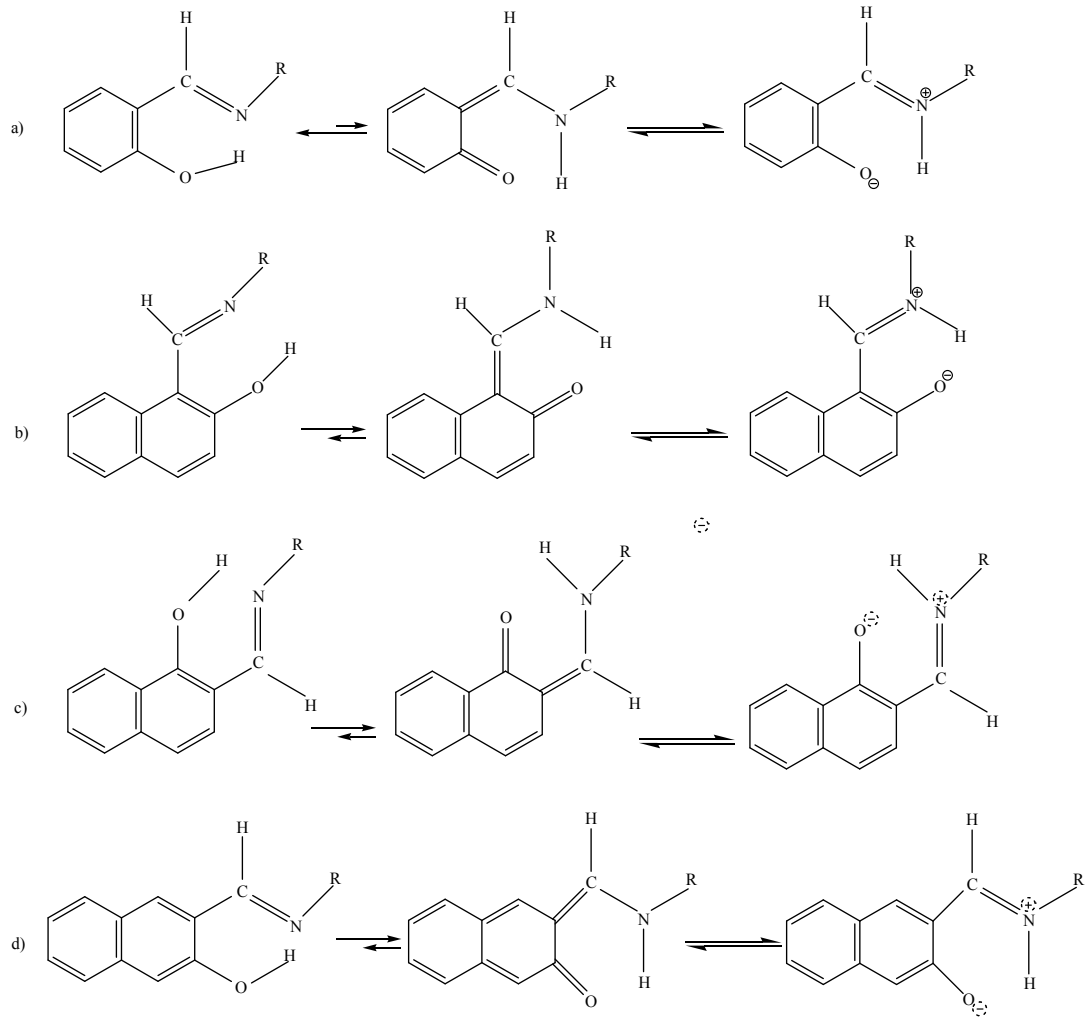
Enol imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha karardır. Enol-imin yapısında hidroksil grubu ile azot atomu arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşur. Keto-amin yapısında ise daha zayıf molekül içi H-bağı kinon oksijeni ile NH grubu arasında oluşmaktadır. Elektronik spektrumlarında enol-imin tautomerde 260-280 ve 320-360 nm aralıklarında sırasıyla  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklanan bantlar gözükür. Ayrıca keto-amin tautomerin elektronik spektrumlarında 400-480 nm bölgesinde maksimum veya omuz şeklinde absorpsiyon pikleri gözlenir. Polar çözücülerde her iki izomer dengede olduklarından dolayı onların spektrumlarında yukarıda gösterilen bölgelerin hepsinde bantlar gözlenecektir. Fakat apolar çözücülerde 400-480 nm aralığında gözükken bantlar ya tamamen kaybolur yada çok zayıf şiddetli omuz olarak gözükür (Lewis ve Wilki, 1960).

Keto amin tautomeri değişik bipolar rezonans yapıları (A ve B) hidroksil grubu içeren kuvvetli polar çözücü (alkollerde) moleküllerin oluşturduğu H-bağı vasıtası ile daha da kararlı hale getirilir (Holm ve ark., 1966).



Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

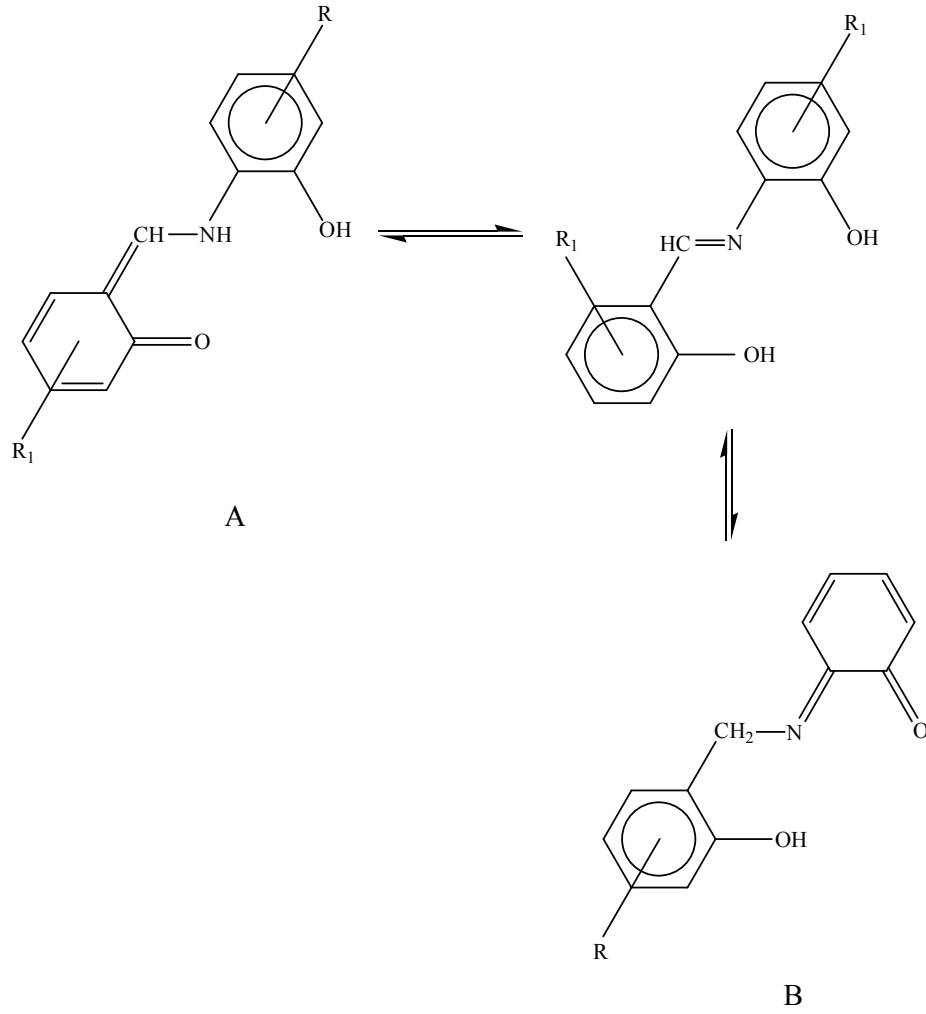
Tautomerizim 50'li yıllarda  $\beta$ -diketonlarda ve Schiff bazlarında bulunmasına rağmen hala araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Schiff bazlarında tautomerizim sadece çözücülerde değil aynı zamanda katı halde de bulunmaktadır (Sacconi ve Ciampolini, 1964). Bu ligantların kristal yapılarında bipolar iyonların varlığı net şekilde gözükmemektedir (Knoch ve ark., 1990). Hatırlatalım ki tautomerizim olayı hem sıvılarda hem de katılarda sadece ısı (termokromizim) ve radyasyon (fotokromizim) etkisi ile de ortaya çıkabilir. Bundan başka tautomerizmin bu veya diğer şekilde oluşup oluşmaması Schiff bazının yapısındaki süstitüentlerin pozisyonuna ve süstitüentin sterik etkisine de bağlıdır. Aşağıda değişik salisilaldiminler ve naftaldiminlerde tautomer yapıların ligandın yapısına bağlılığı gösterilmiştir. Şekilden gözüktüğü gibi naftaldiminlerde denge ağırlıklı olarak kinoid yapısına doğru kaymaktadır. Şekilde gösterilen N-arilsüstitüe-3,5-di-tert-butilsalialdininlerden bazılarında sterik etki nedeniyle 400 nm civarında ve daha yüksek dalga boylarında keto-imin tautomerinden kaynaklanan bant alkollerde gözükmemiştir.



Şekil 2.7. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

Keto-amin ve enol-imin yapılarının aynı çözücüde aynı zamanda var olması onların elektronik, IR ve bazen da  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarından ayrıt edilebilir.

Üç dişli salisilaldiminler çözücülerde iki tautomer yapı şeklinde bulunuyorlar ve kompleksin oluşumuna bunların ikisi de katılabiliyor. Aşağıdaki şekli bunlara örnek olarak gösterebiliriz (Holm ve ark., 1966).



R, R<sub>1</sub> : Değişik alkil, aril ve diğer gruplar

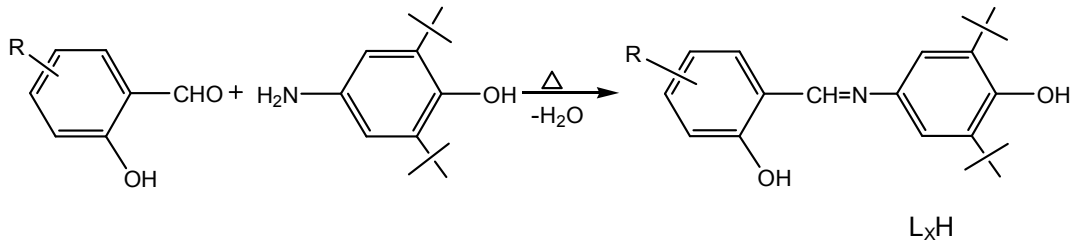
Şekil 2.8. Üç dişli Schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar

Şekil 2.8' deki tautomer yapıların üçü de metal iyonu ve tepkime koşullarına bağlı olarak kompleks oluşturabilirler.

## 2.2. Sterik Engelli Redoks Aktif Schiff Bazı Ligantları ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri

1980'li yıllardan başlayarak redoks-aktif özelliği taşıyan fonksiyonel gruplar içeren Schiff bazları ve onların temelinde yükseltgenme sırasında kolaylıkla koordine olunmuş fenoksil radikal kompleksler oluşturabilen kompleks bileşikler geliştirilmiştir (Kasumov ve ark., 1981; Hüseyinova ve ark., 1982 ). Fenoksil

radikalleri doğada gerçekleşen birçok biyolojik önemli reaksiyonlarda veya metabolik proseslerde yer aldığından dolayı yükseltgendiğinde nisbeten kararlı radikaller oluşturabilen koordinasyon bileşiklerin kimyasının incelenmesi büyük önem taşımaktaydı. Bu amaçla gıda sanayide, polimer sanayisinde ve petrol ürünlerinde antioksidant olarak kullanılmakta olan 2,6-di-tert-butilfenol temelinde redoks-aktif özelliği taşıyan yeni tip  $L_xH$  Schiff bazları (Şekil 2.9) geliştirilmiştir.



R = H ( $L_1H$ ); R = 5-Cl ( $L_2H$ ); R = 5-Br ( $L_3H$ ); R = 3-NO<sub>2</sub> ( $L_4H$ ); R = 5-Br-3-NO<sub>2</sub> ( $L_5H$ ); R = 3-OH ( $L_6H$ ); R = 3-OCH<sub>3</sub> ( $L_7H$ ); R = 4-OH ( $L_8H$ ); R = 4-OCH<sub>3</sub> ( $L_9H$ ); R = 5-OH ( $L_{10}H$ ); R = 5-OCH<sub>3</sub> ( $L_{11}H$ ); R = 4,6-di-OH ( $L_{12}H$ ); R = 3,4-di-OH ( $L_{13}H$ )

Şekil 2.9. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi

$L_xH$  ligantları Co(II), Ni(II), Pd(II), VO(II) ve Zn(II) metalleri ile beklenen normal bis-salisilaldimin kompleksleri,  $(M(L_x)_2)$  (Şekil 2.10) oluşturduğu halde (komplekslerin karakteristik  $\nu-CH=N$  ve  $\nu-OH$  değerlerine göre belirtilen), Cu(II) metalinden sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında serbest hidroksil grubu için karakteristik olan  $\nu_{OH}$  frekansının  $3600\text{ cm}^{-1}$  de gözükmesiyle beklenen pik gözükmemiştir. Ayrıca bazı Pd(II) metal komplekslerin IR spektrumlarında serbest  $\nu-OH$  pikinin gözükmesi bağlanmanın hidroksil üzerinden değil, uygun karbon atomu üzerinden bağlandığı görülmüştür. Bunun yanında salisilaldimin komplekslerinin IR spektrumunda  $1650$  ve  $1670\text{ cm}^{-1}$  şiddetli pikler gözükümüştür.

Son zamanlarda HÜBAK' ça desteklenen projeler kapsamında daha önceki çalışmalarda geliştirdiğimiz sterik engelli Schiff bazı komplekslerinin yapı benzerleri olan 3,5-di-tert-butilsalisilaldehit ve diğer aldehit temelinde yeni sterik engelli Schiff bazı ligantları ve onların geçiş metal kompleksleri geliştirilmiştir (Kasumov ve ark., 2002; Kasumov ve ark., 2004; Taş ve ark., 2003). Yapılan çalışmalar sonucunda bu

ligantların Cu(II), Pd(II) ve Co(II) ve diğer metallerle kompleks oluşturduğu tesbit edilmiştir.

## 2.4. Katalizör ve Kataliz

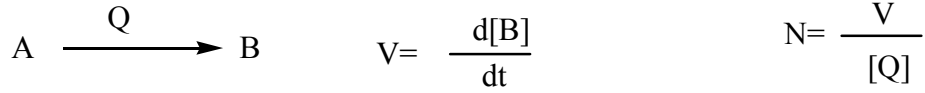
### 2.4.1. Katalizör

Katalizör, bir tepkimenin hızını arttıran fakat kendisi tüketilmeyen bir maddedir. Katalizörler doğada, endüstride ve laboratuarda geniş ölçüde kullanılmaktadır ve kalkınmış ülkelerdeki mamul ürünlerin altıda birinin yapımına katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir. Örneğin temel endüstriyel kimyasallardan sülfürik asidin üretiminde en önemli basamak  $SO_2$  nin  $SO_3$  e katalitik yükseltgenmesidir. Endüstrinin ve tarımın temel girdilerinden olan amonyak da,  $N_2$  nin  $H_2$  ile katalitik indirgenmesi sonucu üretilir. Anorganik katalizörler akaryakıt, petrokimyasal ve polialken plastikleri gibi temel organik kimyasalların ve petrol ürünlerinin üretimi için de kullanılır. Katalizörler, hem kirleticilerin yok edilmesinde (otomotiv katalitik eksoz dönüştürücülerinde olduğu gibi) hem de daha az yan ürünle biten endüstriyel süreçlerin geliştirilmesiyle temiz çevreye ulaşmada sürekli artan bir rol oynar. Ekonomik önemlerine ve yaşam niteliğine katkılarına ek olarak, katalizörlerin gelişiminde ilginç bir incelik yatar. İzotopla etiketlenmiş moleküllerin kolay temini, tepkime hızlarını belirleme yöntemlerindeki gelişmeler, spektroskopik ve kırınım tekniklerindeki yenilikler ve güvenilir molekül orbital hesapları sayesinde katalitik tepkime mekanizmalarının anlaşılmasında son yıllarda büyük gelişmeler olmuştur.

### 2.4.2. Kataliz

Tepkenlerle aynı fazda bulunan katalizörler “homojen” olarak sınıflandırılır; buradan katalizörün sıvı tepkime karışımında çözünen bir katı olduğu anlaşılır. Katalizörler tepkenlerden ayrı bir fazda bulunuyorsa “heterojen” sınıfındadır. Bu iki türden heterojen katalizörün ekonomik önemi daha büyüktür.

**a) Katalitik verim:** Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim frekansı N (eskiden “çevrim sayısı”) kullanılır. Katalizörsüz tepkimenin hızı ihmal edilebiliyorsa, Q katalizörlüğünde A'nın B'ye V hızıyla dönüşmesi sırasında çevrim frekansı ile verilir. Düşük derişimlerde bile hızlı bir tepkime sağlayan etkin bir katalizörün çevrim frekansı büyüktür.



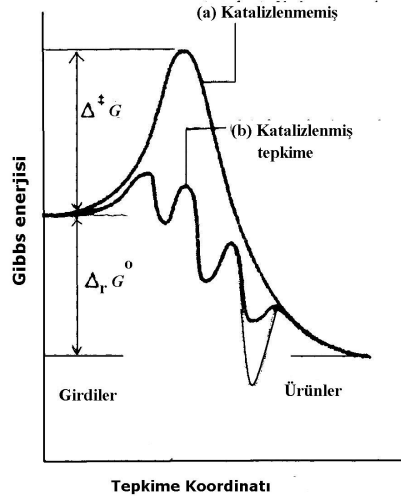
Heterojen katalizde tepkime hızı, ürün miktarının ( derişim yerine ) değişme hızıyla ifade edilir ve katalizör derişiminin yerini mevcut miktar alır. Heterojen katalizördeki aktif konumların sayısını belirlemek özellikle tartışılabilir ve genellikle yukarıdaki eşitlikte paydadaki [Q] nun yerine katalizörün yüzey alanı geçer. Düşük derişimlerde bile hızlı tepkime sağlayan çok etkin bir katalizör, yüksek bir çevrim frekansına sahiptir.

**b) Katalitik çevrimler:** Katalizin özü tepkenleri harcayan, ürünler oluşturan ve katalitik türleri yenileyen tepkime çevrimidir. Allil alkolün (3-hidroksipropen,  $CH_2=CH-CH_2OH$ )  $[CoH(CO)_3]$  katalizörüyle propanala ( $CH_3CH_2CHO$ ) izomerleşmesi, homojen katalizör içeren katalitik çevrime basit bir örnektir. İlk basamakta tepken katalizöre koordine olur. Katalizörün koordinasyon küresinde kompleks izomerleşir ve ürün serbest hale geçer, katalizör yeniden oluşur.

Hız yasalarının belirlenmesi ve stereo kimyanın aydınlatılması önerilen herhangi bir mekanizmanın çetin sorgulamasıdır. Ama ara ürünler önerilmişse onların manyetik rezonans ve IR spektroskopisiyle saptanması da destek sağlar. Belirli bir atom basamağı önerilmişse izotop izleme çalışmaları sınama aracı olabilir. Farklı ligantların etkileri ve farklı tepkenler de bazen bilgi verici olabilir. Toplam katalitik çevrimlerin çoğu için hız verileri ve karşılığı yasalar belirlenmiştir. Fakat mekanizmaya belirli ölçüde güven duyabilmek için her basamağa ilişkin hız yasasının da belirlenmesi gerekebilir. Bununla birlikte, deneysel karmaşıklıklardan dolayı, böylesine ayrıntılı çalışılan katalitik çevrim sayısı çok azdır. Katalizin özü, tepkenler tüketen, ürünler oluşturan ve katalitik türleri yeniden ortaya çıkaran bir tepkimeler çevrimidir.



c) **Enerji yönü:** Katalizör, daha düşük Gibbs aktiflenme enerjisi  $\Delta G$  ile yeni bir yol sağlayarak tepkimelerin hızını artırır. Katalitik bir tepkimenin sadece entalpi ya da enerji profili değil, Gibbs enerji profili üzerine odaklanmak önemlidir. Çünkü katalizlenmiş tepkimelerle ortaya çıkan yeni temel basamaklar epeyce farklı aktiflenme entropisine sahip olabilir. Katalizör, toplam tepkimenin Gibbs enerjisini  $\Delta G^\circ$  etkilemez, çünkü G bir hal fonksiyonudur. Bu fark Şekil 2.10 da açıklanmıştır. Burada toplam tepkime Gibbs enerjisi her iki enerji profiliyle aynıdır. Termodinamik yönden istemli olmayan tepkimeler katalizörle istemli yapılamaz.



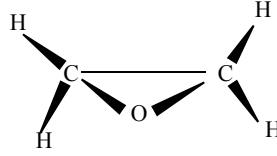
Şekil 2. 10. Katalitik çevrimde enerjinin şematik gösterilişi

Şekil 1, katalizlenmiş tepkimenin yüksek tepeler ve derin çukurlar içermediğini de gösterir. Katalizörle ortaya çıkan yeni yol, mekanizmayı çok değişik şekilli ve düşük maksimumlu bir hale getirir. Bununla birlikte kararlı ya da inert katalitik ara ürünlerin çevrimde yer almaması belirtilmesi gereken önemli bir husustur. Aynı şekilde, termodinamik yönden uygun bir basamakta ürün serbest bırakılmalıdır. Şekil 1 de gösterildiği gibi, katalizörle kararlı bir kompleks oluşur, yukarı çıkıldığında tepkime ürününe dönüşür ve çevrim sona erer. Benzer şekilde safsızlıklar, katalitik yönden aktif konumlara kuvvetle bağlanarak katalizörü baskı altında tutar ve katalizör zehiri olarak davranır. Katalizör, daha düşük Gibbs aktiflenme enerjisi ile yeni yol sağlayarak tepkime hızını artırır; tepkime profili yüksek tepeler ve derin çukurlar içermez.

### 2.4.3. Katalizörlerin özellikleri

Katalitik bir tepkimenin hız artışı önemlidir, fakat tek ölçüt değildir. Yan ürünlerin en az düzeyde olması ve katalizör ömrünün uzun olması da aynı derecede önemlidir.

**a) Seçicilik:** Seçici katalizör aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde verir. Endüstride seçici katalizörler geliştirmek için ekonomik bir güdü vardır. Örneğin, etilen oksit (1) üretmek için etilenin oksijenle yükseltgenmesinde metalik gümüş katalizör olarak kullanıldığında tepkimeye, termodinamik yönden şanslı, fakat oluşumunu istenmeyen CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O eşlik eder.



(1) Etilen oksit

Katalizörün seçici olmayışı eten sarfiyatını artırır. Dolayısıyla kimyacılar etilen oksit sentezinde daha seçici bir katalizörü bulmak için uğraşırlar. Seçicilik, termodinamik yönden tek ürünün tercih edildiği (H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> den NH<sub>3</sub> oluşumu gibi ) yalnız basit birkaç anorganik tepkime için göz ardı edilebilir. Seçici bir katalizör istenen ürünü yüksek oranda, yan ürünleri ise en az düzeyde verir.

**b) Katalizör ömrü:** Ekonomik yönden çekici olması için, katalizörün küçük miktarı çok sayıda çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir. Bununla birlikte, katalizör asıl katalitik çevrim sırasındaki yan tepkimelerle veya başlangıç maddelerinde (besleme) bulunan küçük miktardaki safsızlıklarla tepkimesi sonucu yok olabilir. Örneğin, çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla polietilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki O<sub>2</sub> derişimi birkaç ppb nin üzerinde olmamalıdır. Bazı katalizörler ilk hallerine kolayca dönüştürülebilir. Örneğin hidrokarbonları yüksek oktanlı yakıtlara çeviren yeniden oluşum tepkimelerinde kullanılan destekli metal katalizörleri zaman içinde karbonla örtülür. Çünkü bu katalitik tepkime küçük oranda dehidrojenlenmeyle birlikte yürür.

Belirli zaman aralıklarında destekli bu metal parçacıkları, katalitik olayı keserek ve birikmiş karbonu yakarak temizlenir.

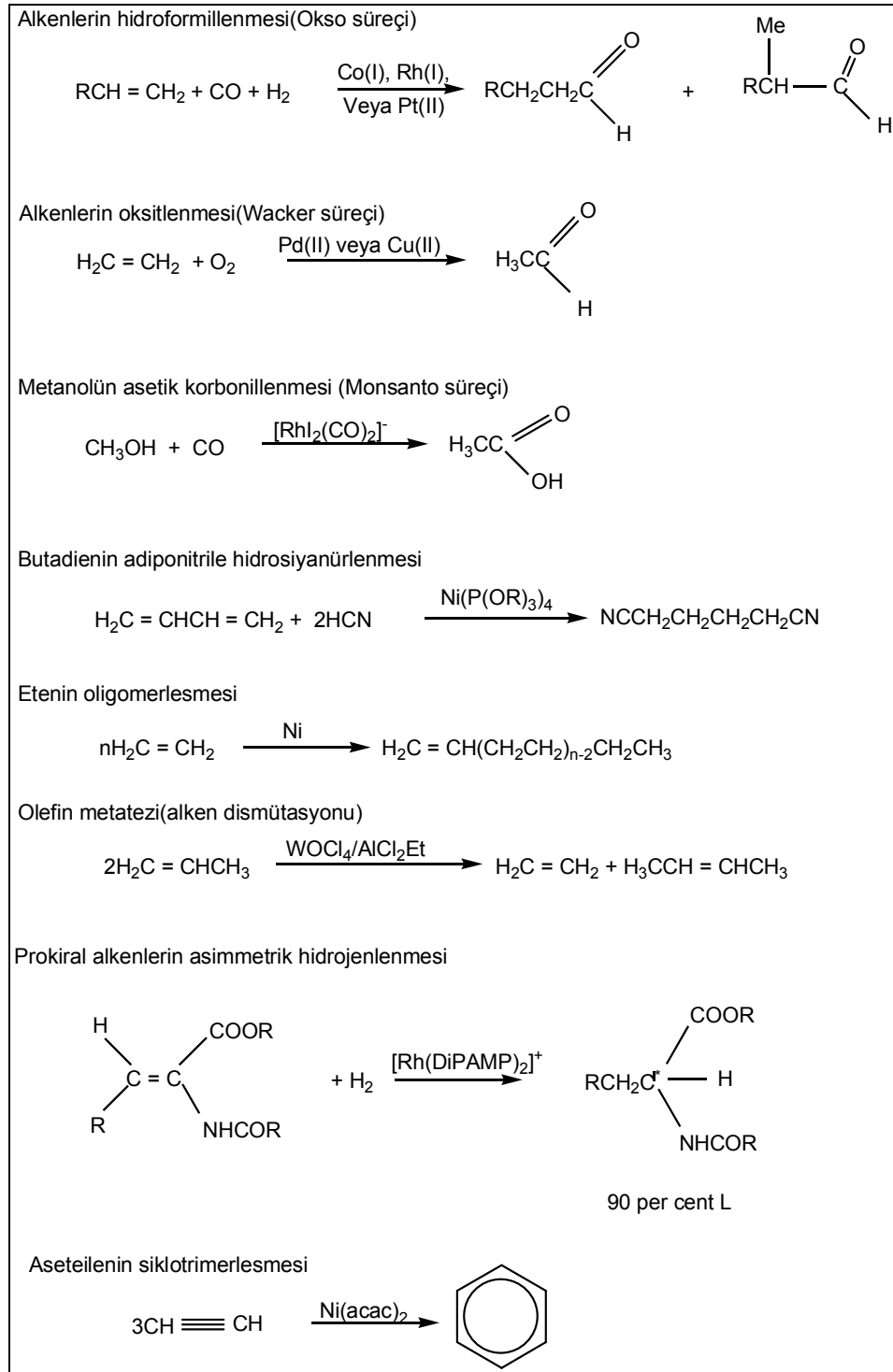
#### 2.4.4. Katalizör çeşitleri

a) **Homojen Kataliz:** Önemli bazı homojen katalitik tepkimeleri ve günümüzde yaygın olan mekanizmaları aşağıdaki çizelgededir. (Çizelge 2.1).

Tüm mekanizma çalışmalarında olduğu gibi, ayrıntılı deneysel veriler elde edildikçe, katalitik mekanizmalar da düzeltmelere veya değişikliklere uğrar. Hız verilerinin yorumu genellikle daha kolay olduğundan, homojen katalize yönelik ayrıntılı araştırmalar heterojen katalizöre yönelik çalışmalardan daha elverişlidir. Ayrıca, çözeltide türlerin saptanması yüzeydekilerden daha kolaydır.

Uygulama açısından bakıldığında istenen bir ürünün eldesine yönelik olarak daha seçici olmaları nedeniyle, homojen katalizörler daha çekicidir. Büyük ölçekli endüstriyel süreçlerde homojen katalizörler ısı veren tepkimeler için yeğlenir, çünkü açığa çıkan ısının çözeltiden uzaklaştırılması, heterojen katalizörlerin katı yatağına göre daha kolaydır.

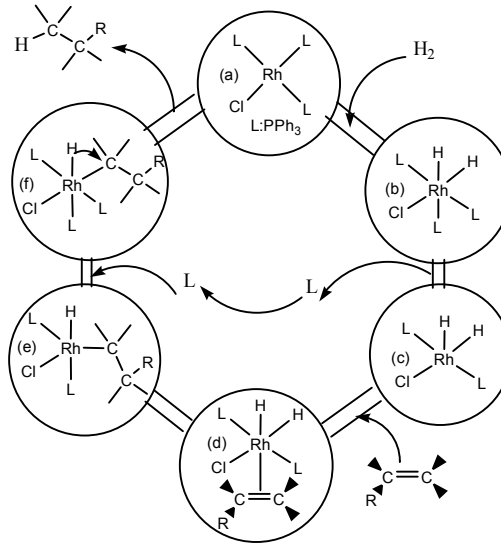
Çizelge 2.1. Bazı homojen katalitik tepkimeler



## Alkenlerin hidrojenlenmesi

Alkan oluşturmak üzere bir alkene hidrojen katılması termodinamik yönden istemlidir (etenin etana dönüşmesi için  $\Delta G^\circ = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Fakat normal koşullarda ve katalizör yokluğunda bu tepkimenin hızı ihmal edilebilecek düzeydedir. Margarin, farmasötik ve petrokimyasalların üretimi gibi çok farklı alanlarda alkenlerin hidrojenlenmesinde kullanılan etkin homojen ve heterojen katalizörler bilinmektedir.

En çok çalışılan katalitik sistemlerden birisi sıklıkla “Wilkinson katalizörü” adı verilen  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  Rh(I) kompleksidir. Bu kullanışlı katalizör 1 atm veya altındaki hidrojen basınçlarında değişik türdeki alkenleri hidrojenler. Wilkinson katalizörü ile sikloheksenin hidrojenlenmesinde (Çevrim 1.) egemen çevrim, 18-elektronlu dihidrido kompleksini (b) oluşturan 16-elektronlu  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  komplekse  $\text{H}_2$  nin yükseltgen katılmasını kapsar.



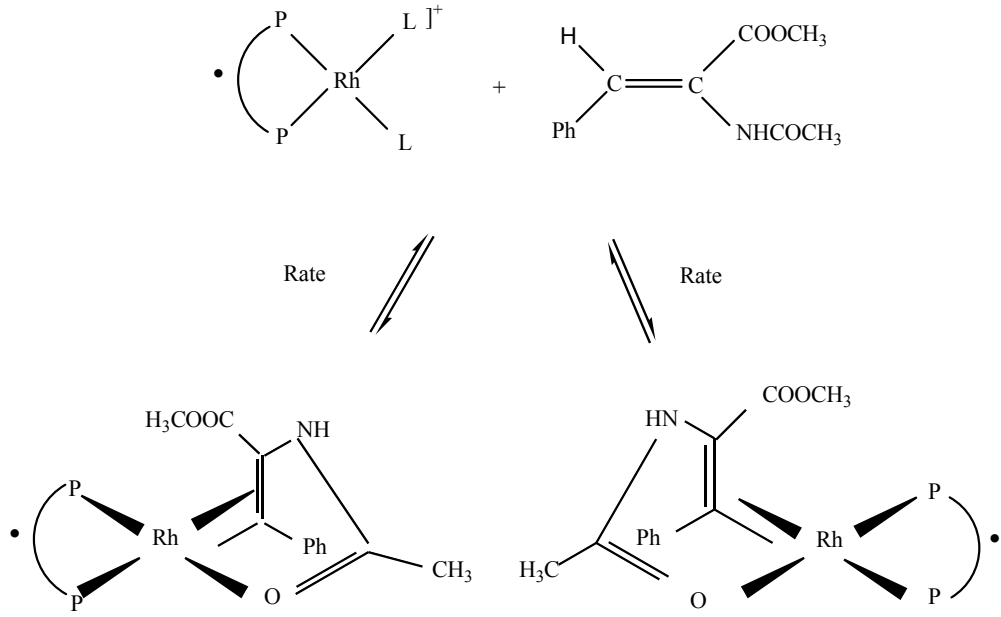
Çevrim 1

Fosfin ligantlarının (b) den ayrılması koordinasyon boşluğu içeren (c) kompleksinin oluşumunu sağlar ki bundan alken kompleksi (d) ortaya çıkar. (d) de rodyum üzerindeki hidrojenin koordine alkene aktarılması geçiş halindeki 16-

elektronlu alkil kompleksini (e) verir ve bu, (f) kompleksini oluşturmak üzere, bir fostin ligandını üstüne alır ve hidrojenin karbona göçü alkanın indirgen eliminasyonu ile çevrimi yeniden başlatmaya yarayan (a) oluşumuyla sonuçlanır. Buna paralel fakat daha yavaş yürüyen çevrimde (burada gösterilmemiştir) H<sub>2</sub> ve alken katılma sırası ters yönde verilmektedir.

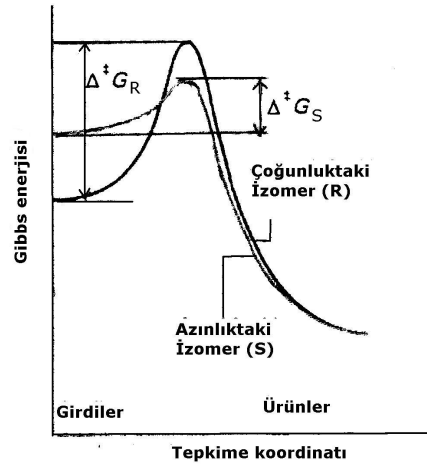
Wilkinson katalizörü fosfin ligandına ve alkene çok duyarlıdır. Alkilfosfin ligantlı benzer kompleksler etkin değildir. Çünkü böylesi ligantların metale daha sıkı bağlandığı ve kolayca ayrışmadığı sanılmaktadır. Alkenin de uygun büyüklükte olması gerekir. Sterik engelli alkenler veya sübstitüentsiz eten bu katalizörle hidrojenlenemez. Hacimce kalabalık alkenlerin koordine olmadığı ve etenin daha ileri tepkimeye girmeyen kuvvetli bir kompleks yaptığı sanılmaktadır. Bu gözlemler, daha önce belirtilen, katalitik bir çevrimin genellikle hassas dengeler üzerine kurulu tepkimeler dizisinden oluştuğunu ve bu akışı bozan herhangi bir özelliğin katalizi engellediğini ya da mekanizmayı değiştirdiğine ilişkin hususu vurgulamaktadır.

Wilkinson katalizörü laboratuvar ölçeğindeki organik sentezlerde ve hassas kimyasalların üretiminde kullanılır. Enantiyoseçici tepkimelerde optikçe aktif ürünlerin sentezi için kiral fosfin ligandı içeren benzer bir Rh(I) katalizörü geliştirilmiştir. Hidrojenlenecek alkenin prokiral olması gerekir. Prokiral, metalle kompleksleştğinde (Şekil 2) R veya S kirallığı ile sonuçlanan bir yapıya sahip anlamına gelir. Dolayısıyla ele geçen kompleks, alkenin koordinasyon biçimine bağlı olarak, iki diasteromerik şekle sahiptir. Diasteromerler genellikle farklı kararlılık ve farklı tepkinlik sergiler ve uygun durumlarda bunlardan birisi veya diğeri ürün enantiyoseçiciliğinde etkisini ortaya çıkarır.

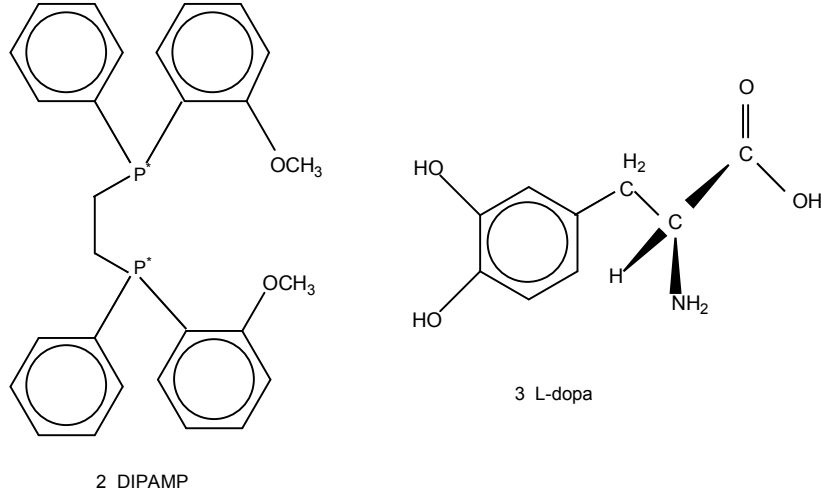


Şekil 2. 11. Kiral fosfin ligantları (\*) ve prokiral alkenli bir kompleksten diastereometrik kompleksler oluşabilir.

DİPAMP (2) adı verilen kirale fosfinli enantioseçici hidrojenlenme katalizörü, L-dopa (3) sentez etmek amacıyla Monsanto tarafından kullanılmıştır. Tepkimenin ilginç tarafı çözeltide azınlıktaki izomer başlıca ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Aktiflenme Gibbs enerjileri farkı (Şekil 3) bunu açıklamaktadır; azınlıktaki izomerin devir frekansı daha büyüktür. Bilinçli şekilde edilen ligantlara bu alan hızla gelişmekte ve klinikte kullanılan bileşikler sağlanmaktadır.



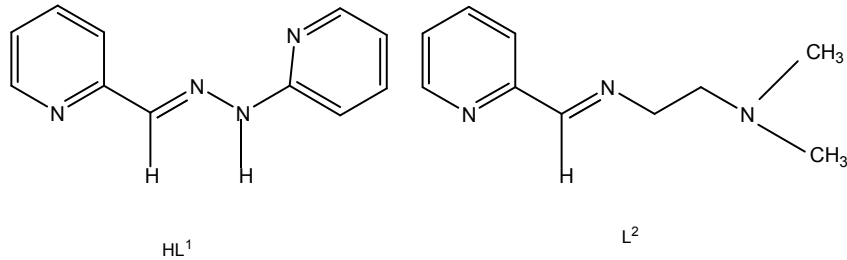
Şekil 2. 12. Kinetik kontrollü stereoseçicilik



Wilkinson katalizörü  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  ve ilişkili Rh(I) kompleksleri 1 atm e yakın veya altındaki hidrojen basınçlarında bir çok alkenin hidrojenlenmesinde kullanılmaktadır.

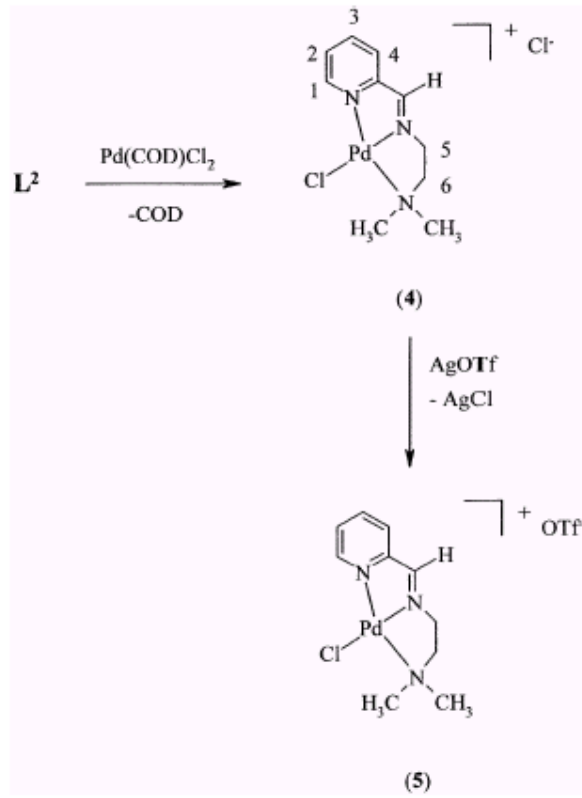
Mirco Costa ve arkadaşlarının (2002), alken ve alkinlerin hidrojenasyonunda üç dişli azot ligantlı palladyum(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri hakkında yayınlanmış olan makalelerine göre:

Azotlu ligantlarla Pd(II) komplekslerinin bir dizisi N-pyridin-2-yl-N'-pyridin-2-ylmethylene-hydrazine ( $\text{HL}^1$ ) ve N,N-dimethyl-N'-pyridin-2-ylmethylene-ethane-1,2-diamine, ( $\text{L}^2$ ) sentezlendi; belirli şartlarda ( $\text{PH}_2 = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{T} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) alken ve alkinlerin hidrojenasyonunda bunların katalitik aktiflikleri çalışıldı.

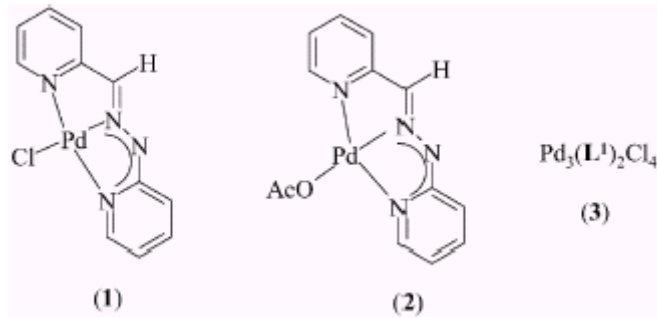


$\text{L}^2$  ligandı  $\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2$  (4) ve  $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}](\text{OTf})$  (5) komplekslerinde üç dişli olarak davranır. Bunların katalitik aktiflikleri test edilen substratların (stiren ve fenilasetilen) hidrojenasyonunda önemsenmeyebilir.





$Pd(L^1)Cl(1)$  ve  $Pd(L^1)(OAc)(2)$  kompleksleri homojen şartlar altında stiren ve fenilasetilene karşı güzel bir katalitik aktiflik gösterir.



$Pd_3(L^1)_2Cl_4(3)$  kompleksinin iyi çözünmemesi homojen hidrojenasyonda katalizör olarak kullanılmasını engeller, ancak alkenlerin (fenilasetilen, difenilasetilen) semihidrojenasyonunda kemo ve stereo seçiciliği çok güzel gösterdiğinden heterojen şartlarda kullanılır.

Hem akademik hem de endüstriyel amaçlarla metal içeren sistemlerle alkinlerin semihidrojenasyonunun katalizlenmesi oldukça çoktur (Olive, 1974; Ostgart, 1994). Heterojen şartlarda uygulanan hidrojenasyonla ilgili literatürdeki

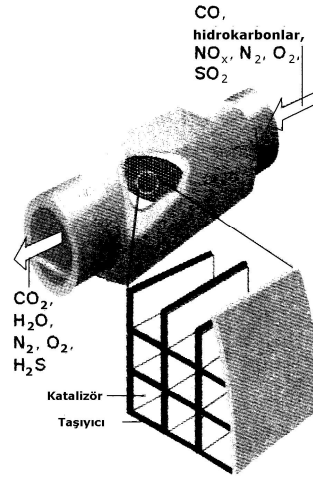
örneklerin önemli bir kısmı (Laabassi, 1997; Sarkany, 1997) ve metal komplekslerle katalizlenen homojen semihidrojenasyonla ilgili yalnızca birkaç makale kaydedildi (Laren V., 1999; Kameda, 1997). Mirco Costa ve arkadaşları asetilenik substratların homojen kemo seçici hidrojenasyonunun Pd(PNO)X (Bacchi, 1997) veya Pd(NNS)X (X=OAc, Cl) (Pelagatti, 1998) tipi dört dişli ligantlar içeren Pd(II) komplekslerle başarılabilirliğini kanıtladı. Her iki durumda da yumuşak bir atom içeren (P veya S) reaksiyon ilerlerken palladyumun salınmasını engellemek için gerekli olduğuna inanılır.

Yumuşak atomlar içermeyen farklı donör atomların test edilmesi amacıyla üç azotlu  $L^1$  ve  $L^2$  ligantları kullanıldı. Bu ligantları içeren farklı palladyum kompleksleri hazırlandı. Stiren, fenilasetilen, 1,2-difenilasetilen ve 4-oktinin homojen hidrasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Hiç çözülmeyen  $Pd_3(L^1)_2Cl_4$  kompleksi heterojen şartlarda katalizör olarak kullanıldı.

4 ve 5 komplekslerinde  $L^2NNN$  ligandı üç dişli olarak davranır ve bir klorid iyonu ile kare düzlem koordinasyonunu tamamlar. Doymamış C-C bağlarının hidrojenasyonunda bütün kompleksler katalizör olarak denendi. Kompleks 1-3 ne olefinlerle ne de alkinlerle hiçbir katalitik aktiflik göstermezler.  $HL^1$  ligandı içerenler ise ilginç katalitik performans gösterirler. Hiç çözünmeyen kompleks 3 ün substratın varlığında çözündüğü zaman hidrojenasyonun yerini yüksek bir kemo ve stero seçicilik alır ve mükemmel aktifliğinin farkına varılır.

Substratların elektronik ve sterik yapısı prosesin oranına ve seçiciliğine etki eder: uçtaki veya aktifleştirilmiş üçlü bağ hızla alkenlere çevrilir.(cis difenilasetilen için). İçteki daha az koordine olmuş üçlü bağ (4-oktin ) hidrojenasyon prosesini yavaşlatır, fakat cis alken için yüksek bir seçicilik meydana getirir. Bütün bu durumlarda hidrojenasyon esnasında siyah palladyum oluşmaz.

**b) Heterojen Kataliz:** Heterojen katalizörler endüstride çok yaygın şekilde kullanılmaktadır. Katı katalizörlerin çekici özelliklerinden biri, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve bu nedenle değişik koşullarda çalışmaya elverişli olmalarıdır. Yaygın şekilde kullanılmalarının diğer bir nedeni de, ürünün katalizörden ayırmak için fazla bir uğraşıya gerek kalmamasıdır. Genellikle, gaz veya sıvı tepkenler boru şeklindeki reaktörün bir ucundan girer katalizör yatağından geçtikten sonra, diğer uca ürünler toplanır. Aynı basit tasarım otomobil egzozlarındaki CO ve hidrokarbonları yükseltgemek ve azot oksitlerini indirmek için kullanılan katalitik dönüştürücülere de uygulanmaktadır (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Heterojen katalize ilişkin bir reaktör

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arası gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0.1 ile 1.0 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- UV spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Argon gazı.
- Manyetik susseptibilite ölçümleri için ölçüm tüpleri
- Hidrojen gazı

##### 3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Tez çalışmasında kullanılan amin orjinaldir.
- Pd(AcO)<sub>2</sub> tuzu
- 3,5-bis(triflormetil)anilin, 2,4-bis(triflormetil)anilin, 3,5-dibromosalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit, 5-metoksisalisilaldehit, 3,5-di-tert-butilsalisilaldehit, çözücüler (EtOH, MetOH, aseton, hekzan, dietiler, asetonitril, dimetilformamid)
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

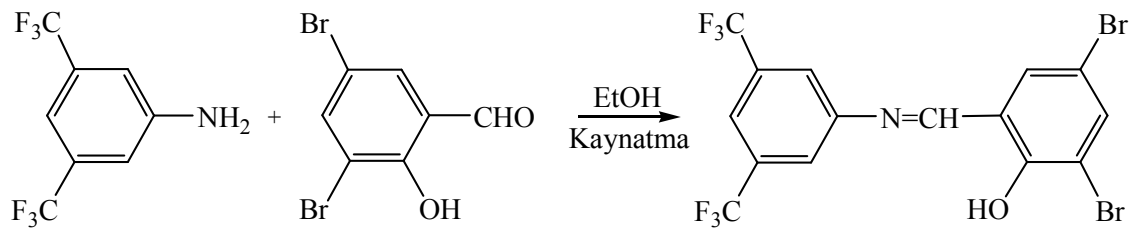
### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **pH Metre:** Hanna Instruments HI 8314 pH meter.
- **<sup>1</sup>H NMR:** BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 Uv-Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazisi:** Sartorius BP 110 S.

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının ( $L^1H$ ) sentezi

Reaksiyon sistemi kurulduktan sonra ilk önce geri soğutucu altındaki reaksiyon balonuna 1 mmol (0.23 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin 30 mL mutlak etanolde çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 1 mmol (0.27 gr) 3,5-dibromosalisilaldehitin 30 mL etanoldeki çözeltisi damla damla balonda bulunan karışıma eklenmeye başlandı ve bunun üzerine katalizör görevi görmesi için 3-4 damla formik asit (HCOOH) eklendi. Oluşan turuncu renkli çözelti 100 °C de 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Bu çözelti soğumaya bırakıldığında turuncu renkli kristaller oluştu. Oluşan turuncu renkli ligand kristalleri metanol ile yeniden kristallendirildi ve daha sonra etüvde kurutuldu. Erime noktası: 138 °C, renk: turuncu, ligand DMSO, DMF ve  $CHCl_3$  gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.

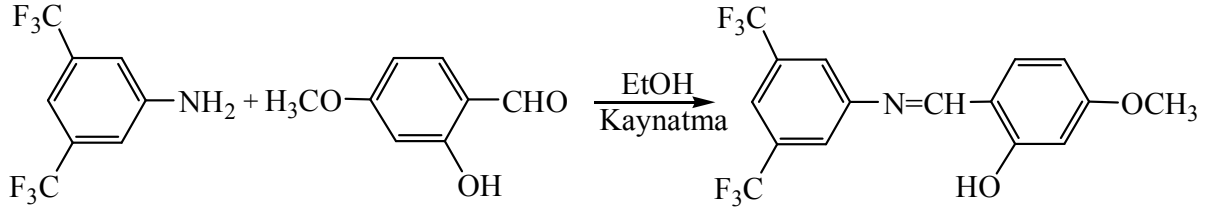


Şekil 3.1. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandı ( $L^1H$ )

#### 3.2.2. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının ( $L^2H$ ) sentezi

Reaksiyon sistemi kurulduktan sonra ilk önce geri soğutucu altındaki reaksiyon balonuna 1 mmol (0.23 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin 30 mL mutlak etanolde çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 1 mmol (0.16 gr) 4-metoksisalisilaldehitin 35 mL mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla balonda bulunan karışıma eklenmeye başlandı ve üzerine katalizör görevi görmesi için 3-4 damla formik asit (HCOOH) eklendi. Oluşan sarı renkli çözelti 100 °C de 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar

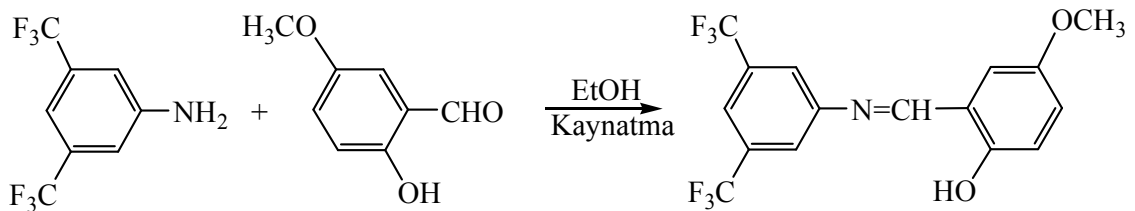
buharlaştırıldı. Geri kalan çözelti soğumaya bırakıldığında sarı renkli kristaller oluştu. Oluşan sarı renkli kristaller metanol ile yeniden kristallendirildi ve daha sonra etüvde kurutuldu. Erime noktası: 86 °C, renk: sarı, ligand DMSO, DMF ve CHCl<sub>3</sub> gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.



Şekil 3.2. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4 -metoksisalisilaldimin ligandı (L<sup>2</sup>H)

### 3.2.3. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandının (L<sup>3</sup>H) sentezi

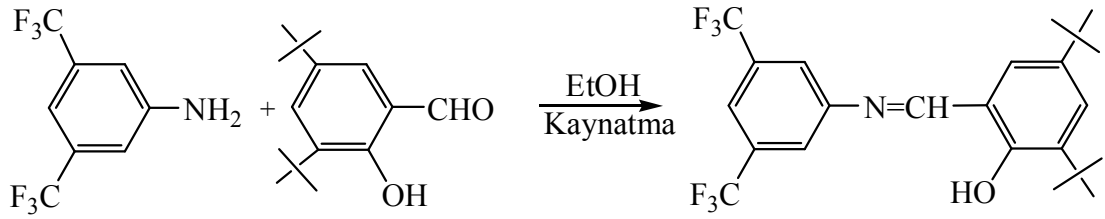
Reaksiyon sistemi kurulduktan sonra ilk önce geri soğutucu altındaki reaksiyon balonuna 1 mmol (0.23 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin 30 mL mutlak etanolde çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 1 mmol (0.16 gr) 5-metoksisalisilaldehitin 35 mL mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla balonda bulunan karışıma eklenmeye başlandı ve üzerine katalizör görevi görmesi için 3-4 damla formik asit (HCOOH) eklendi. Oluşan turuncu renkli çözelti 100 °C de 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Geri kalan çözelti soğumaya bırakıldığında turuncu renkli kristaller oluştu. Oluşan turuncu renkli kristaller metanol ile yeniden kristallendirildi ve daha sonra etüvde kurutuldu. Erime noktası: 89 °C, renk: turuncu, ligand DMSO, DMF ve CHCl<sub>3</sub> gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.



Şekil 3.3. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandı (L<sup>3</sup>H)

### 3.2.4. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının (L<sup>4</sup>H) sentezi

Reaksiyon sistemi kurulduktan sonra ilk önce geri soğutucu altındaki reaksiyon balonuna 1 mmol (0.23 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin 30 mL mutlak etanolde çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 1 mmol (0.24 gr) 3,5-di-tert-butilsalisilaldehitin 35 mL mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla balonda bulunan karışıma eklenmeye başlandı ve üzerine katalizör görevi görmesi için 3-4 damla formik asit (HCOOH) eklendi. Oluşan turuncu renkli çözelti 100 °C de 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Geri kalan çözelti soğumaya bırakıldığında sarı renkli kristaller oluştu. Oluşan sarı renkli kristaller metanol ile yeniden kristallendirildi ve daha sonra etüvde kurutuldu. Erime noktası: 97 °C, renk: sarı, ligand DMSO, DMF ve CHCl<sub>3</sub> gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.



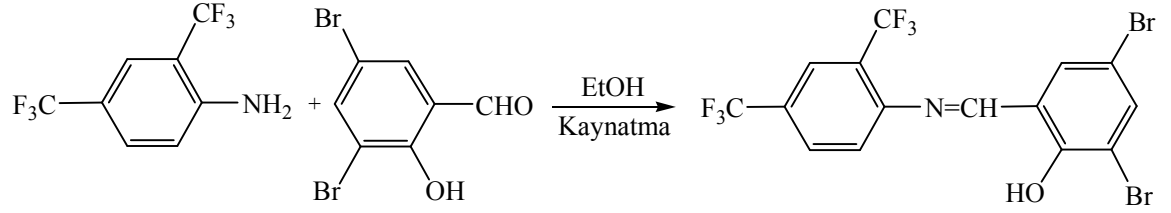
Şekil 3.4. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin Ligandı (L<sup>4</sup>H)

### 3.2.5. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L<sup>5</sup>H) sentezi

Reaksiyon sistemi kurulduktan sonra ilk önce geri soğutucu altındaki reaksiyon balonuna 1 mmol (0.23 gr) 2,4-Bis(triflormetil)anilin 30 mL mutlak etanolde çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 1 mmol (0.27 gr) 3,5-dibromosalisilaldehitin 35 mL mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla balonda bulunan karışıma eklenmeye başlandı ve üzerine katalizör görevi görmesi için 3-4 damla formik asit (HCOOH) eklendi. Oluşan turuncu renkli çözelti 100 °C de 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Geri kalan çözelti soğumaya bırakıldığında sarı renkli kristaller oluştu. Oluşan sarı renkli kristaller metanol ile yeniden kristallendirildi ve daha sonra



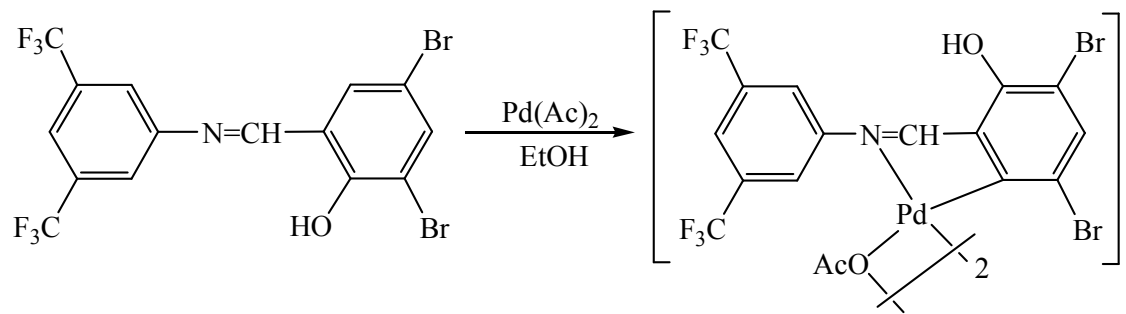
etüvde kurutuldu. Erime noktası: 143 °C, renk: sarı, ligand DMSO, DMF ve CHCl<sub>3</sub> gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.



Şekil 3.5. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandı (L<sup>5</sup>H)

### 3.2.6. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>

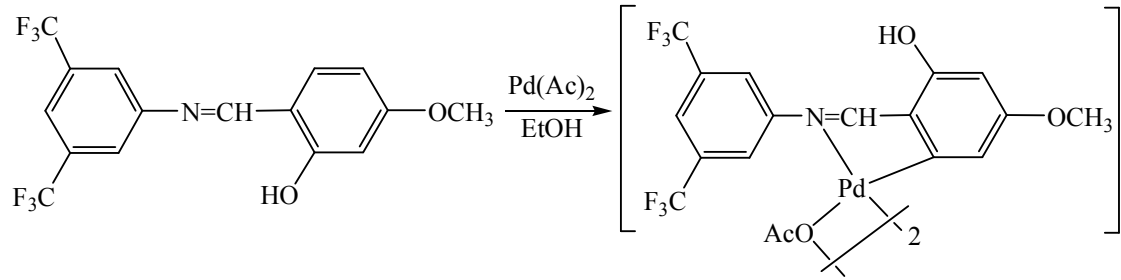
Argon ortamında ve geri soğutucu altında 2 mmol (0.98 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L<sup>1</sup>H) 40 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 10 mL mutlak etanolde çözülmüş olan 1 mmol (0.23 gr) Pd(Ac)<sub>2</sub> çözeltisi ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Paladyum çözeltisi ilave edildikten sonra çözelti 3 saat karıştırılıp kaynatıldı. Daha sonra çözeltinin rengi kahveye döndü. Kahve rengine dönen çözelti 15 mL kalıncaya kadar çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra madde metanolde kristallendirildi. En sonunda ise numune CHCl<sub>3</sub> ile yıkanarak saflaştırıldı. Erime noktası: 261 °C, renk: kahverengi, Pd(II) metal kompleksi DMSO, DMF ve CHCl<sub>3</sub> gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.



Şekil 3.6. L<sup>1</sup>H ligandının Pd (II) ile kompleksi [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>

### 3.2.7. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi $[Pd(L^2)(\mu-OAc)]_2$

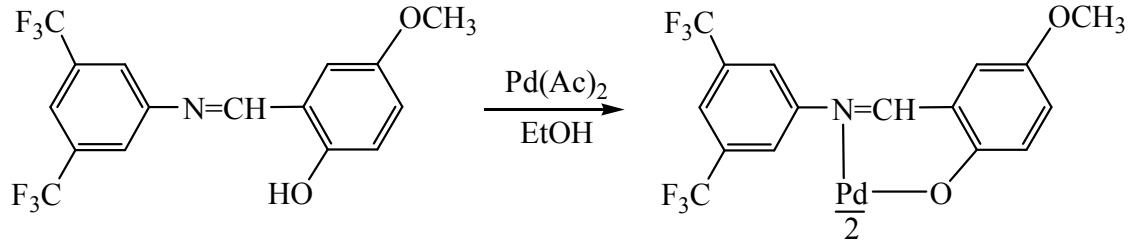
Argon ortamında ve geri soğutucu altında 2 mmol (0.73 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının ( $L^2H$ ) 40 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 15 mL mutlak etanolde çözünmüş olan 1 mmol (0.23 gr)  $Pd(Ac)_2$  çözeltisi ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Paladyum çözeltisi ilave edildikten sonra çözelti 3 saat karıştırılıp kaynatıldı. Daha sonra çözeltinin rengi yeşile döndü. Yeşil rengine dönen çözelti 15 mL kalıncaya kadar çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra madde metanolde kristallendirildi. En sonunda ise numune  $CHCl_3$  ile yıkanarak saflaştırıldı. Erime noktası:  $>300$  °C, renk: yeşil, Pd(II) metal kompleksi DMSO, DMF ve  $CHCl_3$  gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.



Şekil 3.7.  $L^2H$  ligandının Pd (II) ile kompleksi  $[Pd(L^2)(\mu-OAc)]_2$

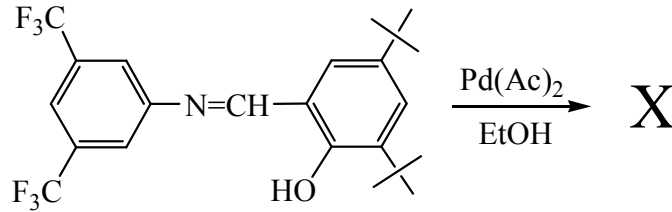
### 3.2.8. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi $[Pd(L_3)_2]$

Argon ortamında ve geri soğutucu altında 2 mmol (0.73 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ligandının ( $L^3H$ ) 40 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 15 mL mutlak etanolde çözünmüş olan 1 mmol (0.23 gr)  $Pd(Ac)_2$  çözeltisi ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Paladyum çözeltisi ilave edildikten sonra çözelti 3 saat karıştırılıp kaynatıldı. Daha sonra çözeltinin rengi kahverengiye döndü. Kahverengine dönen çözelti 15 mL kalıncaya kadar çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra madde metanolde kristallendirildi. En sonunda ise numune  $CHCl_3$  ile yıkanarak saflaştırıldı. Erime noktası:  $>300$  °C, renk: Kahve, Pd(II) metal kompleksi DMSO, DMF ve  $CHCl_3$  gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü.

Şekil 3.8. L<sup>3</sup>H ligandının Pd (II) ile kompleksi [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]

### 3.2.9. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi

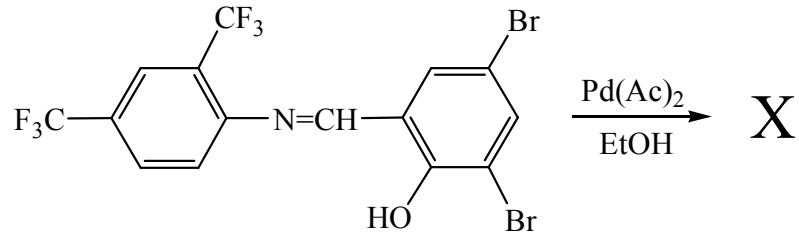
Argon ortamında ve geri soğutucu altında 2 mmol (0.89 gr) 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının (L<sup>4</sup>H) 40 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 15 mL mutlak etanolde çözünmüş olan 1 mmol (0.23 gr) Pd(Ac)<sub>2</sub> çözeltisi ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Paladyum çözeltisi ilave edildikten sonra çözelti 3 saat karıştırılıp kaynatıldı. Daha sonra çözeltinin renginin değişmediği görüldü. Reaksiyon gün boyu devam etmesine rağmen herhangi bir değişiklik olmadığı görüldü. Karakterizasyon sonucunda ligand ile aynı sonuçların çıkması sonucu bu kompleksin oluşmadığına karar verildi.

Şekil 3.9. L<sup>4</sup>H ligandının Pd (II) tuzu ile reaksiyonu

### 3.2.10. 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının Pd(II) ile kompleksi

Argon ortamında ve geri soğutucu altında 2 mmol (0.98 gr) 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının (L<sup>5</sup>H) 40 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 15 mL mutlak etanolde çözünmüş olan 1 mmol (0.23 gr) Pd(Ac)<sub>2</sub> çözeltisi ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Paladyum çözeltisi ilave edildikten sonra çözelti 3 saat karıştırılıp kaynatıldı. Daha sonra çözeltinin renginin değişmediği görüldü. Reaksiyon gün boyu devam etmesine rağmen herhangi bir

değişiklik olmadığı görüldü. Karakterizasyon sonucunda ligand ile aynı sonuçların çıkması sonucu bu kompleksin oluşmadığına karar verildi.



Şekil 3.10.  $\text{L}^5\text{H}$  ligandının  $\text{Pd}(\text{II})$  tuzu ile reaksiyonu

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

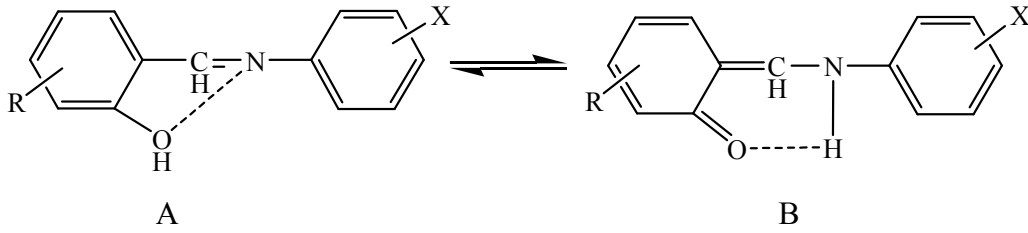
### 4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

#### 4.1.1. Sentezlenen ligandların spektroskopik yöntemlerle açıklanması

Bölüm 3.2’de farklı salisilaldimin Schiff bazı ligandları (  $L^1H$ ,  $L^2H$ ,  $L^3H$ ,  $L^4H$  ve  $L^5H$  ) sentezlenme yöntemleri verilmiştir. Literatürde rastlanmayan bu orijinal maddelerin yapısı, elemental analiz, FT IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca her bir ligand için erime noktası belirlendi. Elde edilen bu ligandlar  $CHCl_3$ ,  $C_2H_5OH$ , DMF ve DMSO gibi çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü. Elde edilen ligandların elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.’ de verilmiştir. Bu ligandların deneysel olarak bulunan yüzde atom ağırlıkları ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbiriyle uyumlu olması Şekil 3.1-5’ de önerilen yapıyı desteklemektedir.

**FT-IR spektrumlar:** Sentezlenen ligandların karakteristik gerilme titreşim bantları Çizelge 4.3’de verilmiştir. FT-IR spektrumu KBr diskleriyle  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. Bu ligandların FT-IR spektrumlarına bakıldığında  $1617\text{ cm}^{-1}$   $L^1H$  ligandı için,  $1627\text{ cm}^{-1}$   $L^2H$  ligandı için,  $1621\text{ cm}^{-1}$   $L^3H$  ligandı için,  $1607\text{ cm}^{-1}$   $L^4H$  ligandı için ve  $1629\text{ cm}^{-1}$   $L^5H$  ligandı için ortaya çıkan şiddetli bant ligandların azometin  $\nu(C=N)$  gerilme titreşimine aittir. Farklı geometrik çevreden kaynaklanan  $\nu(OH)$  için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $3290$ ,  $3274-2853$ ,  $3295$ ,  $3432$  ve  $3303-2397\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bu  $\nu(OH)$  piklerinin bazı ligandlar için geniş bir aralıkta çıkmasının nedeni bu ligandlarda molekül içi (OH...N) hidrojen bağından kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte bu ligandlara ait alifatik ve aromatik C-H titreşimlerinden kaynaklanan piklerin görülmesi önerilen yapıları desteklemektedir. Ayrıca ligandların FT-IR spektrumlarına baktığımızda  $1280-1266\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen güçlü pik fenolik C-O eğilme titreşimini göstermektedir.

**Elektronik spektrumlar:** Tüm ligandların elektronik spektrumları kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), etanol (EtOH), dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde 200-1100 nm aralığında alındı ve absorpsiyon bandları Çizelge 4. 2' de verilmiştir. Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi  $\text{L}^1\text{H}$ ,  $\text{L}^2\text{H}$ ,  $\text{L}^3\text{H}$ ,  $\text{L}^4\text{H}$  ve  $\text{L}^5\text{H}$  ligandlarının elektronik spektrumlarında 231–451 nm aralığında absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.  $\text{L}^x\text{H}$  ligandlarının elektronik spektrumlarında 231-451 nm aralığında gözükten absorpsiyon bandları ligandların yapılarında bulunan azometin grubları ve benzen halkasından kaynaklanan molekül orbitallerdeki (MO) molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişler olduğu söylenebilir (Yılmaz, I., 2009). Ligandların, EtOH çözeltisinde alınan spektrumlarında keto-amin tautomer yapısından kaynaklandığı düşünülen ve 400-500 nm aralığında gözükmesi beklenen absorpsiyon bandları gözükmiştir. 400-500 nm aralığında omuz şeklinde absorpsiyon bandlarının gözükmesi polar çözücülerde keto-amin tautomer yapısının varlığını kanıtlar. Başka bir deyişle bu ligandların EtOH çözücüsünde fenolimin (A) hemde keto-amin (B) tautomer yapılarının var olduğunu gösterebilir (Nakamoto, 1997).



**NMR spektrumlar:** Tüm ligandların  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde alındı ve sonuçlar Çizelge 4.4 de verilmiştir. Tüm ligandların spektrumlarına bakıldığında amin ve aldehit türevlerine ait protonların görülmemesi bu ligandların oluştuğuna dair önemli bir kanıttır. Alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında OH grubuna ait bir protonluk singlet pik  $\text{L}^1\text{H}$  ligandı için 13.93 ppm,  $\text{L}^2\text{H}$  ligandı için 12.93 ppm,  $\text{L}^3\text{H}$  ligandı için 12.04 ppm,  $\text{L}^4\text{H}$  ligandı için 13.05 ppm ve  $\text{L}^5\text{H}$  ligandı için 12.95 ppm kimyasal kayma değerinde görüldü. Salisilaldimin liganları için  $\text{CH}=\text{N}$  protonu karakteristik bir pik olup, bu piklere ait kayma değerleri singlet bir pik olarak  $\text{L}^1\text{H}$  ligandı için 8.62 ppm,  $\text{L}^2\text{H}$  ligandı için 8.58 ppm,  $\text{L}^3\text{H}$  ligandı için 8.66 ppm,  $\text{L}^4\text{H}$  ligandı için 8.73 ppm ve  $\text{L}^5\text{H}$  ligandı için 8.57 ppm de ortaya çıkmıştır (Tas E, 2006). Aromatik CH protonları ise  $\text{L}^1\text{H}$  ligandı için 7.87 (s, 1H),

7.84-7.83 (d, 1H), 7.73 (s, 2H), 7.59-7.58 (d, 1H), L<sup>2</sup>H ligandı için 7.77 (s, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.36-7.33 (d, 1H), 6.58-6.54 (t, 2H), L<sup>3</sup>H ligandı için 7.81 (s, 1H), 7.71 (s, 2H), 7.19-6.95 (m, 3H), L<sup>4</sup>H ligandı için 7.80 (s, 1H), 7.75 (s, 2H), 7.57-7.56 (d, 1H), 7.32-7.31 (d, 1H) ve L<sup>5</sup>H ligandı için 7.96-7.50 (m, 5H) ppm de ortaya çıktığı görüldü. Bu kimyasal kaymalar yanında L<sup>2</sup>H ve L<sup>3</sup>H ligandlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda O-CH<sub>3</sub> protonundan kaynaklanan 3 protonluk singlet bir pik 3.88 ve 3.84 ppm de görüldü. Ayrıca L<sup>4</sup>H ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda tersiyer butil gruplarındaki C-CH<sub>3</sub> protonlarından kaynaklanan pikler 1.58 (s, 9H) ve 1.38 (s, 9H) gözlenmiştir. Bu da L<sup>4</sup>H ligandın tert-butil protonlarının eşdeğer olmadığını göstermektedir ( Tas, E., 2008).

Tüm ligandların CDCl<sub>3</sub> çözücüsü içinde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda çıkan sonuçlar önerilen yapıları destekledikleri görülmüştür ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna ait sonuçlar Çizelge 4.4 de verilmiştir. L<sup>1</sup>H ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 163.57 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 157.05 ile 110.97 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. L<sup>2</sup>H ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 164.34 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 157.34 ile 101.06 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. Ayrıca bu ligand da bulunan OCH<sub>3</sub> grubuna ait kimyasal kayma da 55.54 ppm de görüldü. L<sup>3</sup>H ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 165.42 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 155.71 ile 117.62 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. Ayrıca bu ligand da bulunan OCH<sub>3</sub> grubuna ait kimyasal kayma da 55.93 ppm de görüldü. L<sup>4</sup>H ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 166.58 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 158.53 ile 117.69 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. Ayrıca bu ligand da bulunan tersiyer butil (C-CH<sub>3</sub>) grublarına ait kimyasal kayma da 35.16-29.63 ppm de görüldü. L<sup>5</sup>H ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 163.70 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 157.06 ile 110.88 ppm aralığında çıktığı görülmüştür.

Böylece, elementel analiz değerleri, erime noktaları, renk değişimleri, UV-Vis, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarından elde edilen bütün veriler sentezlenen ligandların yapılarını desteklemektedir.

#### 4.1.2.Sentezlenen Pd(II) metal komplekslerinin spektroskopik yöntemlerle açıklanması

Ligandlar ( $\text{L}^1\text{H}$ ,  $\text{L}^2\text{H}$ ,  $\text{L}^3\text{H}$ ,  $\text{L}^4\text{H}$  ve  $\text{L}^5\text{H}$ )  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$  metal tuzu ile Bölüm 3.2 'de verildiği üzere reaksiyonu sonucunda  $[\text{Pd}(\text{L}^x)(\mu\text{-OAc})]_2$  ( $x = 1$  ve  $2$ ) ve  $[\text{M}(\text{L}^3)_2]$  ile gösterilen metal kompleksleri sentezlenmiştir. Fakat  $\text{L}^4\text{H}$  ve  $\text{L}^5\text{H}$  ligandlarının Pd(II) metal kompleksleri birçok kez tekrar edilmesine rağmen sentezlenemedi. Bunların spektroskopik incelemeleri sonucunda metal komplekslerinin oluşmadığını gördük. Sentezlenen Pd(II) metal komplekslerinin yapıları Elementel Analiz, Erime Noktası, Molar İletkenlik Ölçümleri, UV-Vis, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopileri ve manyetik ölçmelerin sonuçlarına dayanılarak aydınlatılmıştır. Elementel analiz sonuçları Pd(II) metal komplekslerde metal-ligant oranının 1:1 veya 1:2 olduğunu, Pd(II) metal komplekslerin  $[\text{Pd}(\text{L}^x)(\mu\text{-OAc})]_2$  veya  $[\text{M}(\text{L}^3)_2]$  yapılarında olduğunu göstermektedirler. Ayrıca elde edilen Pd(II) metal komplekslerinin erime noktaları ligandların erime noktalarından farklı olduğu görülmüştür. Pd(II) metal komplekslerinin  $\text{CHCl}_3$ , DMSO ve DMF de çözüldüğü görüldü.

**IR spektrumlar:** Çizelge 4.3. de görüldüğü gibi tüm ligandların FT-IR spektrumlarında gözlenen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  azometin grubunun karakteristik pikleri  $1627\text{-}1607\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Ancak Pd(II) metal komplekslerinin oluşumundan sonra  $\nu(\text{C}=\text{N})$  azometin grubu  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})]_2$  metal kompleksi için  $1592\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})]_2$  metal kompleksi için  $1614\text{ cm}^{-1}$  ve  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$  metal kompleksi için  $1593\text{ cm}^{-1}$  de titreşim pikleri görülmüştür. Ligandların yapısında bulunan azometin grubunun azot atomu üzerinden Pd(II) iyonuna bağlanması azometindeki elektron yoğunluğu ve  $\nu(\text{C}=\text{N})$  absorpsiyon frekansının daha düşük olması beklenir.  $1614\text{-}1592\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan şiddetli ve güçlü bantlar Pd(II) metal kompleksinin azometin  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimine aittir. Bu bantlar ligandlara göre daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Daha düşük dalga sayısına kaymaları Pd(II) metal iyonların azometindeki azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir.



(Mishra ve ark., 2004; Tas ve ark., 2009 ). Bununla birlikte Aromatik CH ve alifatik CH titreşimlerine ait titreşim bandlarının kompleksleşmeden sonra frekanslarında kayma göstermesi ligandların metal iyonuna bağlandığını desteklemektedir. Kompleksleşme sonra kaybolması beklenen ve ligandlarda 3290, 3274-2853, 3295, 3432 ve 3303-2397  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen  $\nu(\text{OH})$  veya  $\nu(\text{OH}\dots\text{N})$  gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan ve karakteristik olan bu pikler  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$  ve  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  metal komplekslerinde 3415 ve 3410  $\text{cm}^{-1}$  de yeniden görülürken,  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$  metal kompleksinde kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$  ve  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  metal komplekslerinin FT-IR spektrumuna baktığımızda 1727 ve 1738  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan ve  $\nu(\text{COO})$  grubuna ait olduğunu düşündüğümüz bu piklerin var olması bu ligandların Pd(II) iyonuna fenolik OH üzerinden değil de aromatik karbon üzerinden bağlandığını düşünmekteyiz (Taş ve ark., 2009; Kadkin ve ark., 2008; Arias ve ark., 2006; Peterson ve ark., 2002). Pd(II) metal komplekslerinin molar iletkenlik ölçümleri sonucu  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$  ve  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  metal komplekslerinin beklenildiği gibi üç iyonla denk geldiği, buna karşın  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$  metal kompleksinin ise tek iyonla denk geldiği görülmüştür. Yine kompleksleşme sonucunda ligandların FT-IR spektrumlarında gözlenilmeyen fakat Pd(II) metal komplekslerin spektrumlarında 545-461  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yeni piklerin ortaya çıktığı görüldü. Bu piklerinde  $\nu(\text{Pd-O})$  veya  $\nu(\text{Pd-N})$  titreşim frekanslarına denk geldiği söylenebilir ( İlhan ve ark., 2007; Agrawal ve ark., 1987).

**Elektronik spektrumlar:** Pd(II) metal komplekslerinin elektronik spektrumları  $\text{CHCl}_3$ , EtOH ve DMSO çözücülerinde alınmıştır (Çizelge 4.2).  $\text{CHCl}_3$  çözücüsü içinde alınan elektronik ölçümler sonucunda tüm Pd(II) metal kompleksler dört tane absorpsiyon piki verdiği görüldü. Buna karşın EtOH ve DMSO çözücülerinde  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$  metal kompleksi dört tane absorpsiyon bandı verirken,  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  ve  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$  metal kompleksleri üçer tane absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. Çizelge 4. 2'de de görüldüğü Pd(II) metal komplekslerin elektronik spektrumlarında hem  $\nu(\text{C=N})$  grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri hem de ligant metal arasındaki  $\pi$  elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini arttırdığı için 241-462 nm aralığında absorpsiyon bantları görüldü (Sacconi ve ark.,1962; Tas ve ark., 2004, 2006). Bu

absorbsiyon bantları da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir. 399 nm altında çıkan pikler ligandların elektronik spektrumlarına benzer olup, bunların benzen halkasındaki çift bağlardan ve  $\nu(\text{C}=\text{N})$  grubundan kaynaklanan ligand içi  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir. 401-462 nm aralığında gözlenen absorpsiyon bandlarının ise ya ligandan metale yada metalden liganda yük transfer geçişleri olduğu söylenebilir. Pd(II) metal komplekslerinde çıkması beklenen d-d geçişlerine ait absorpsiyon bandlarında net olarak gözlenmediği görüldü. Modern moleküler orbital teorisine göre (Leznoff ve Lever, 2006) konjuge sistemin elektronik yoğunluğunu etkileyebilen herhangi faktör absorpsiyon bantların batokromik veya hipsokromik kayma içinde sonuçlanmalıdır. Aynı ligandlı metal komplekslerin durumunda batokromik veya hipsokromik kaymaların temel sebebi genellikle farklı metal iyonların elektronegatifliği ile ilişkilidir.

**Manyetik momentum ve molar iletkenlik ölçümleri:** Manyetik susseptibilite ölçümleri metal komplekslerin yapısının karakterizasyonu için önemli veriler sağlar. Bileşiklerin manyetik momentum ölçümleri 25 °C de yapıldı. Pd(II) metal kompleksleri beklenildiği gibi manyetik momentleri sıfır ( $\mu_{\text{eff}} = 0$ ) olduğu ve diyamanyetik karakterli olduğu görüldü ve dolayısıyla NMR spektrumları alındı.

Pd(II) metal komplekslerinin elektrolit doğasını ve kaç iyonlu olduğunu öğrenmek için bunların molar iletkenlik ölçümleri yapıldı. Üç metal kompleksinde molar iletkenlik ölçümleri oda koşullarında  $10^{-3}$  M DMF (dimetil formamit) içinde alındı.  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  ve  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$  metal komplekslerinin molar iletkenlik ölçümleri sırasıyla 21 ve 28 ve 23  $\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  olduğu ölçüldü. Bu sonuç bize Pd(II) metal komplekslerinin zayıf bir elektrolit yapıda olduğunu ve yapıda counter iyon olmadığını göstermiştir (Kilic ve ark., 2008).

**NMR spektrumlar:** Sentezlenen Pd(II) metal komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO çözücüsünde alındı ve sonuçlar Çizelge 4.4 de verilmiştir. Sentezlenebilen Pd(II) metal komplekslerin spektrumlarına bakıldığında ligandların yapısında bulunan protonların kompleksleşmeden sonra ya kimyasal

kaymalarının değiştiği ya da bazı protonların kimyasal kayma değerlerinin kaybolduğu görüldü. Bu sonuçlar ligandların Pd(II) iyonuna bağlandığını göstermektedir. Alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında -OH grubuna ait iki protonluk singlet pik [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksi için 13.40 ppm ve [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> için 5.65 ppm kimyasal kayma değerinde görüldü. Buna karşın [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına baktığımızda -OH grubuna ait herhangi bir kimyasal kayma değerini gözlenmedi. Bu kimyasal kayma sonuçlarına baktığımız zaman [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal komplekslerinde bağlanma azometin grubunun azot atomu ile aromatik halkanın karbon atomu üzerinden bağlandığını söyleyebiliriz. Oysa [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinde ise bağlanma azometin grubunun azot atomu ve fenolik oksijen atomu üzerinden olduğu görülmektedir. Bu varsayımı destekleyen diğer bir sonuçta [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında asetat grubuna ait ve altı proton değerinde -CH<sub>3</sub> protonları sırasıyla 1.60 ppm [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi için ve 1.61 ve 1.27 ppm [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi için kimyasal kayma değerlerinin görülmesidir. [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına baktığımızda asetat grubuna ait herhangi bir kimyasal kayma değerini gözlenmedi. Yine Pd (II) metal kompleksleri için önemli bir pik olan CH=N protonu singlet olarak [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi için 8.63 ppm, [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi için 7.92 ppm ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] kompleksi için 8.23 ppm de ortaya çıkmıştır (Tas E., 2009). Aromatik CH protonları ise [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi için 7.95 (s, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.86-7.85 (d, 1H), 7.73 (s, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.60-7.59 (d, 2H), 7.36-7.32 (d, 1H), [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi için 7.80 (s, 3H), 7.63 (s, 2H), 7.11-7.09 (d, 2H), 6.26-6.22 (dd, 2H) ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] kompleksi için 7.02-7.01 (d, 6H), 6.95-6.94 (d, 3H), 6.92-6.91 (d, 3H) kimyasal kayma değerlerinde çıkmıştır. Bu kimyasal kaymalar yanında [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında O-CH<sub>3</sub> protonundan kaynaklanan altı protonluk singlet bir pik 3.67 ve 3.63 ppm de görüldü. Pd(II) metal komplekslerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda çıkan sonuçlar önerilen yapıları destekledikleri görülmüştür ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna ait sonuçlar izelge 4.4 de verilmiştir.

[Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda counter iyon asetat (COO) grubuna ait karbonun pikinin 164.12 ppm de çıktığı görülmüştür. Azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 163.59 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 150.19 ile 106.63 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. Bunun yanında ligandın yapısında ortaya çıkmayan ancak kompleksleşme sonucu 26.93 ppm de gözlenen pik asetat grubundaki -CH<sub>3</sub> karbonundan kaynaklandığı söylenebilir. [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna baktığımızda counter iyon asetat (COO) grubuna ait karbonun pikinin 167.19 ppm de çıktığı görülmüştür. Azometin (CH=N) grubuna ait karbonun 166.79 ppm de çıktığı görülmüştür. Aromatik ve CF<sub>3</sub> grublarına ait karbonların ise 161.95 ile 100.78 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. Ayrıca bu ligand da bulunan OCH<sub>3</sub> grubuna ait kimyasal kaymada 55.01 ppm de görüldü. Bunun yanında ligandın yapısında ortaya çıkmayan ancak kompleksleşme sonucu 29.71 ppm de gözlenen pik asetat grubundaki -CH<sub>3</sub> karbonundan kaynaklandığı söylenebilir. L<sup>1</sup>H ve L<sup>2</sup>H liganlarının <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda gözlenmeyen, ancak [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal komplekslerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında asetat grubundan dolayı ortaya çıkan iki yeni karbon piki [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal komplekslerinde bağlanma azometin grubunun azot atomu ile aromatik halkanın karbon atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Böylece, elementel analiz değerleri, erime noktaları, renk değişimleri, manyetik moment ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri, UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarından elde edilen bütün veriler sentezlenen Pd(II) metal komplekslerin yapılarını desteklemektedir.

Çizelge 4.1. Ligand ve Pd(II) metal komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları, renkleri, erime noktaları, verimleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Vrm (%)	Elementel Analiz %hesap (bulunan)		
					C	H	N
L <sup>1</sup> H C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> F <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> NO	491	Turuncu	138	68	36.69 (37.02)	1.44 (1.72)	2.85 (2.97)
[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> C <sub>34</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pd	1198	Kahve	261	56	31.30 (31.26)	0.93 (1.10)	2.15 (2.34)
L <sup>2</sup> H C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	363	Sarı	86	63	52.90 (52.86)	3.05 (3.06)	3.86 (3.99)
[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> F <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pd	830	Yeşil	>300	52	36.98 (36.48)	2.24 (2.31)	2.40 (2.31)
L <sup>3</sup> H C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	363	Turuncu	89	71	52.90 (52.26)	3.05 (2.95)	3.86 (4.00)
[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pd	831	Kahve	>300	62	46.25 (46.29)	2.43 (2.64)	3.37 (3.20)
L <sup>4</sup> H C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> F <sub>6</sub> NO	445	Sarı	97	63	62.02 (62.57)	5.66 (5.82)	3.14 (3.35)
L <sup>5</sup> H C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NO	491	Sarı	74	66	36.69 (36.96)	1.44 (1.52)	2.85 (2.98)

Çizelge 4.2. Ligand ve Pd(II) metal komplekslerin karakteristik UV-Vis spektral değerleri

Bileşikler	Çözücü	Elektronik Spektrum ( $\lambda$ nm)
L <sup>1</sup> H C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> F <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> NO	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	254, 274, 278, 302, 310, 326*, 363 249, 297, 319*, 402 260, 284, 309, 351, 446*
[Pd(L <sup>1</sup> )( $\mu$ -OAc)] <sub>2</sub> C <sub>34</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pd	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	272, 300, 362, 459 255*, 277, 357, 445* 260, 302, 354, 434
L <sup>2</sup> H C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	247, 300*, 344 245, 302*, 343, 273, 304, 355, 376, 409, 451*
[Pd(L <sup>2</sup> )( $\mu$ -OAc)] <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> F <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pd	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	262, 270*, 312, 406 258, 309, 401 269, 309, 399
L <sup>3</sup> H C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	247, 256, 279, 296, 394* 242, 284, 377 263, 327, 362
[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pd	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	250, 256, 297, 462 241, 295, 461 261, 296, 449
L <sup>4</sup> H C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> F <sub>6</sub> NO	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	246, 291, 365 231, 287, 363 274, 291, 310, 360
L <sup>5</sup> H C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NO	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	242, 255, 270, 356 238, 263, 291, 328, 350 262, 339, 440*

\* = omuz pik

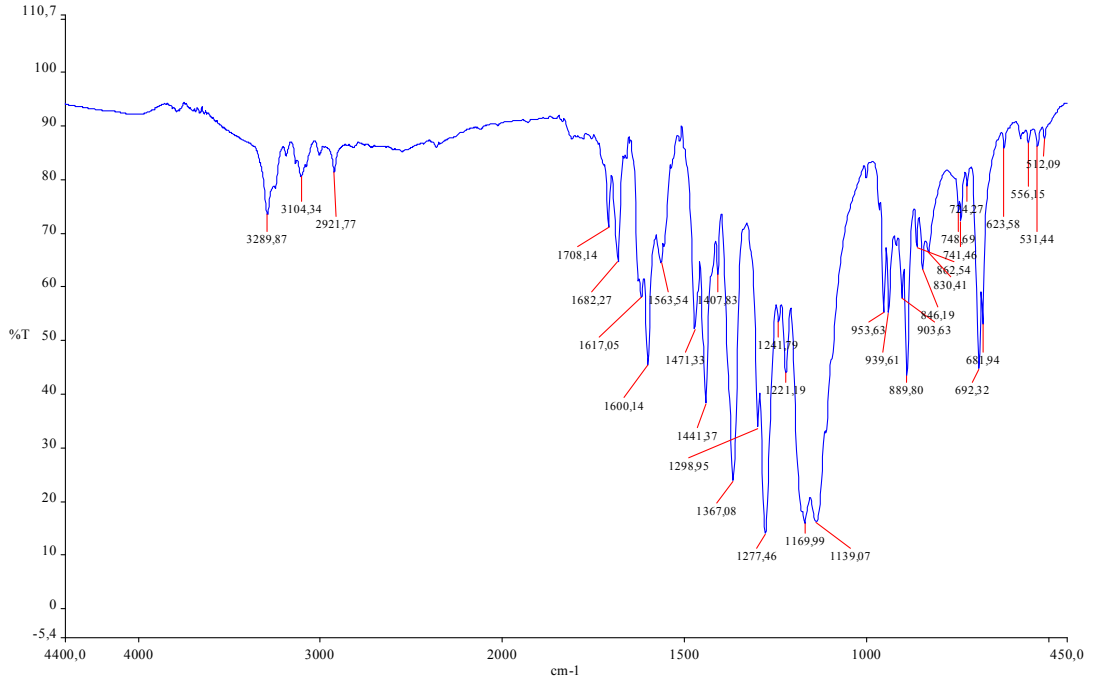
Çizelge 4.3. Ligand ve Pd(II) metal komplekslerin karakteristik FT-IR bantları (KBr pellets;  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşikler	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{Alif-CH})$	$\nu(\text{Ar-CH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	Diğer
$\text{L}^1\text{H}$	3290	-	3104 ve 3005	1617	1277	-
$[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$	3415	2917-2848	3068	1592	1281	1727, 545
$\text{L}^2\text{H}$	3274-2385	2936-2743	3095 ve 3004	1627	1279	-
$[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$	3410	2925-2853	3060 ve 3025	1614	1278	1738, 527
$\text{L}^3\text{H}$	3295	2966-2841	3066 ve 3019	1621	1280	-
$[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$	-	2990-2837	3060 ve 3025	1593	1284	544, 461
$\text{L}^4\text{H}$	3432	2960-2872	3090	1607	1280	-
$\text{L}^5\text{H}$	3303-2397	-	3074	1629	1266	-

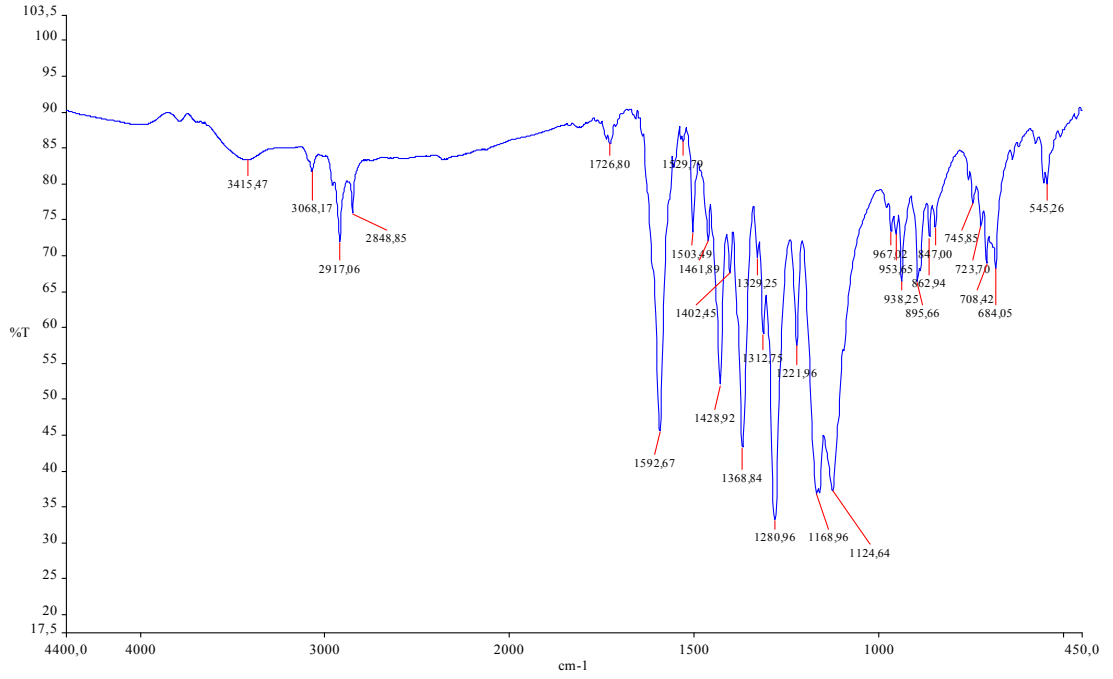
Çizelge 4.4. Ligand ve Pd(II) metal komplekslerin karakteristik NMR spektrumlarının kimyasal kayma değerleri (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm)

L <sup>1</sup> H	<sup>1</sup> H NMR	13.93 (s, 1H, -OH), 8.62 (s, 1H, CH=N), 7.87 (s, 1H, Ar-CH), 7.84-7.83 (d, 1H, J= 2.1, Ar-CH), 7.73 (s, 2H, Ar-CH), 7.59-7.58 (d, 1H, J= 2.4, Ar-CH)
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (163.57), C <sub>2</sub> (157.05), C <sub>3</sub> (148.76), C <sub>4</sub> (139.44), C <sub>5</sub> (134.17), C <sub>6</sub> (133.49), C <sub>7</sub> (133.04), C <sub>8</sub> (121.56), C <sub>9</sub> (121.05), C <sub>10</sub> (120.12), C <sub>11</sub> (112.43) ve C <sub>12</sub> (110.97).
[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H NMR	13.40 (s, 2H, -OH), 8.63 (s, 2H, CH=N), 7.95 (s, 2H, Ar-CH), 7.91 (s, 1H, Ar-CH), 7.86-7.85 (d, 1H, J= 2.4, Ar-CH), 7.73 (s, 2H, Ar-CH), 7.68 (s, 1H, Ar-CH), 7.60-7.59 (d, 2H, J= 2.1, Ar-CH), 7.36-7.32 (d, 1H, J= 2.4, Ar-CH), 1.60 (s, 6H, CH <sub>3</sub> COO).
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (164.12), C <sub>2</sub> (163.59), C <sub>3</sub> (150.19), C <sub>4</sub> (148.78), C <sub>5</sub> (141.58), C <sub>6</sub> (139.48), C <sub>7</sub> (135.88), C <sub>8</sub> (134.17), C <sub>9</sub> (125.04), C <sub>10</sub> (121.59), C <sub>11</sub> (120.88), C <sub>12</sub> (116.61), C <sub>13</sub> (106.63) ve C <sub>14</sub> (26.93).
L <sup>2</sup> H	<sup>1</sup> H NMR	12.93 (s, 1H, -OH), 8.58 (s, 1H, CH=N), 7.77 (s, 1H, Ar-CH), 7.68 (s, 2H, Ar-CH), 7.36-7.33 (d, 1H, J= 8.4, Ar-CH), 6.58-6.54 (t, 2H, J= 2.4, Ar-CH), 3.88 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ).
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (164.34), C <sub>2</sub> (150.34), C <sub>3</sub> (134.36), C <sub>4</sub> (128.55), C <sub>5</sub> (124.93), C <sub>6</sub> (121.41), C <sub>7</sub> (121.32), C <sub>8</sub> (119.57), C <sub>9</sub> (117.70), C <sub>10</sub> (112.60), C <sub>11</sub> (107.94), C <sub>12</sub> (101.06) ve C <sub>13</sub> (55.54).
[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H NMR	5.57-5.56 (d, 2H, J= 2.4, -OH), 8.60 (s, 2H, CH=N), 7.89 (s, 1H, Ar-CH), 7.92 (s, 2H, CH=N), 7.80 (s, 3H, Ar-CH), 7.63 (s, 2H, Ar-CH), 7.11-7.09 (d, 2H, J= 8.7, Ar-CH), 6.26-6.22 (dd, 2H, J= 2.4, Ar-CH), 3.67 (s, 6H, O-CH <sub>3</sub> ), 1.61 ve 1.27 (s, 6H, CH <sub>3</sub> COO).
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (167.19), C <sub>2</sub> (166.79), C <sub>3</sub> (161.95), C <sub>4</sub> (150.43), C <sub>5</sub> (135.94), C <sub>6</sub> (131.84), C <sub>7</sub> (131.39), C <sub>8</sub> (125.86), C <sub>9</sub> (124.97), C <sub>10</sub> (121.36), C <sub>11</sub> (113.63), C <sub>12</sub> (108.28), C <sub>13</sub> (100.78), C <sub>14</sub> (55.01) ve C <sub>15</sub> (29.71)
L <sup>3</sup> H	<sup>1</sup> H NMR	12.04 (s, 1H, -OH), 8.66 (s, 1H, CH=N), 7.81 (s, 1H, Ar-CH), 7.71 (s, 2H, Ar-CH), 7.19-6.95 (m, 3H, Ar-CH), 3.84 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ).
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (165.42), C <sub>2</sub> (155.71), C <sub>3</sub> (152.58), C <sub>4</sub> (150.21), C <sub>5</sub> (123.17), C <sub>6</sub> (132.72), C <sub>7</sub> (124.85), C <sub>8</sub> (122.20), C <sub>9</sub> (121.55), C <sub>10</sub> (121.24), C <sub>11</sub> (119.57), C <sub>12</sub> (117.62) ve C <sub>13</sub> (55.93).
[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	<sup>1</sup> H NMR	8.23 (s, 2H, CH=N), 7.02-7.01 (d, 6H, J= 3.3, Ar-CH), 6.95-6.94 (d, 3H, J=3.0, Ar-CH), 6.92-6.91 (d, 3H, J=3.3, Ar-CH), 3.63 (s, 6H, O-CH <sub>3</sub> ).
L <sup>4</sup> H	<sup>1</sup> H NMR	13.05 (s, 1H, -OH), 8.73 (s, 1H, CH=N), 7.80 (s, 1H, Ar-CH), 7.75 (s, 2H, Ar-CH), 7.57-7.56 (d, 1H, J= 2.4, Ar-CH), 7.32-7.31 (d, 1H, J= 2.1, Ar-CH), 1.58 (s, 9H, C-CH <sub>3</sub> ) ve 1.38 (s, 9H, C-CH <sub>3</sub> ).
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (166.58), C <sub>2</sub> (158.53), C <sub>3</sub> (150.28), C <sub>4</sub> (141.24), C <sub>5</sub> (137.40), C <sub>6</sub> (133.11), C <sub>7</sub> (132.67), C <sub>8</sub> (129.55), C <sub>9</sub> (127.49), C <sub>10</sub> (124.92), C <sub>11</sub> (122.18), C <sub>12</sub> (121.54), C <sub>13</sub> (120.47), C <sub>14</sub> (117.69) C <sub>15</sub> (35.16), C <sub>16</sub> (34.33), C <sub>17</sub> (31.52) ve C <sub>18</sub> (29.63)
L <sup>5</sup> H	<sup>1</sup> H NMR	12.95 (s, 1H, -OH), 8.57 (s, 1H, CH=N) ve 7.96-7.50 (m, 5H, Ar-CH).
	<sup>13</sup> C NMR	C <sub>1</sub> (163.70), C <sub>2</sub> (157.06), C <sub>3</sub> (150.28), C <sub>4</sub> (146.73), C <sub>5</sub> (141.97), C <sub>6</sub> (139.64), C <sub>7</sub> (134.93), C <sub>8</sub> (134.35), C <sub>9</sub> (127.84), C <sub>10</sub> (121.10), C <sub>11</sub> (120.30), C <sub>12</sub> (116.72), C <sub>13</sub> (112.50), C <sub>14</sub> (111.54) ve C <sub>15</sub> (110.88)

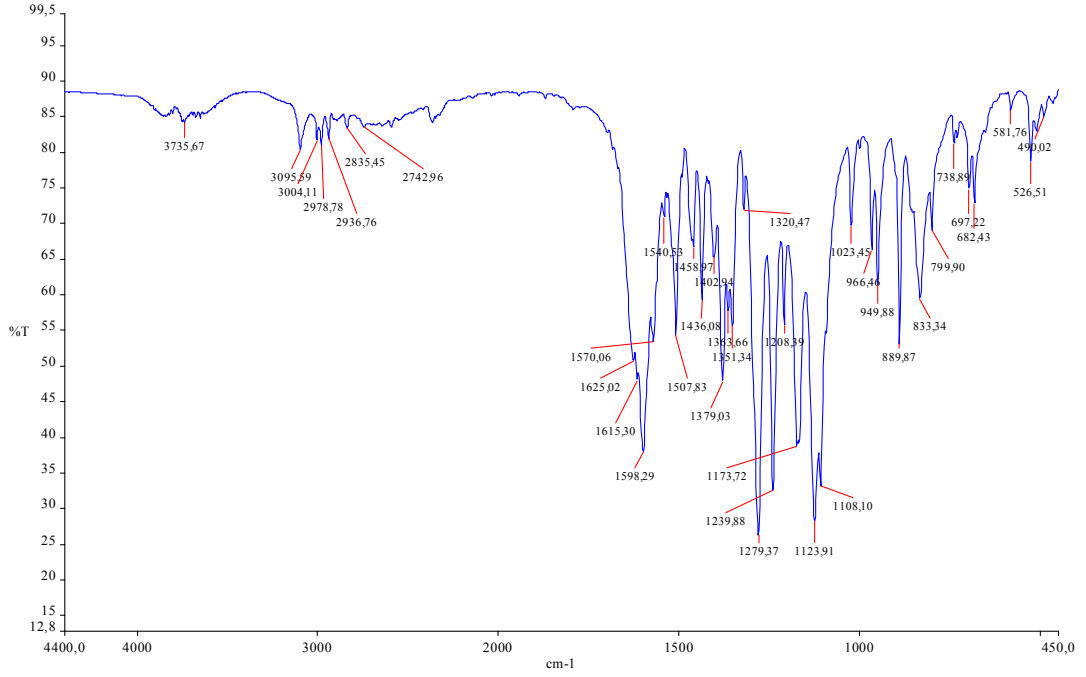
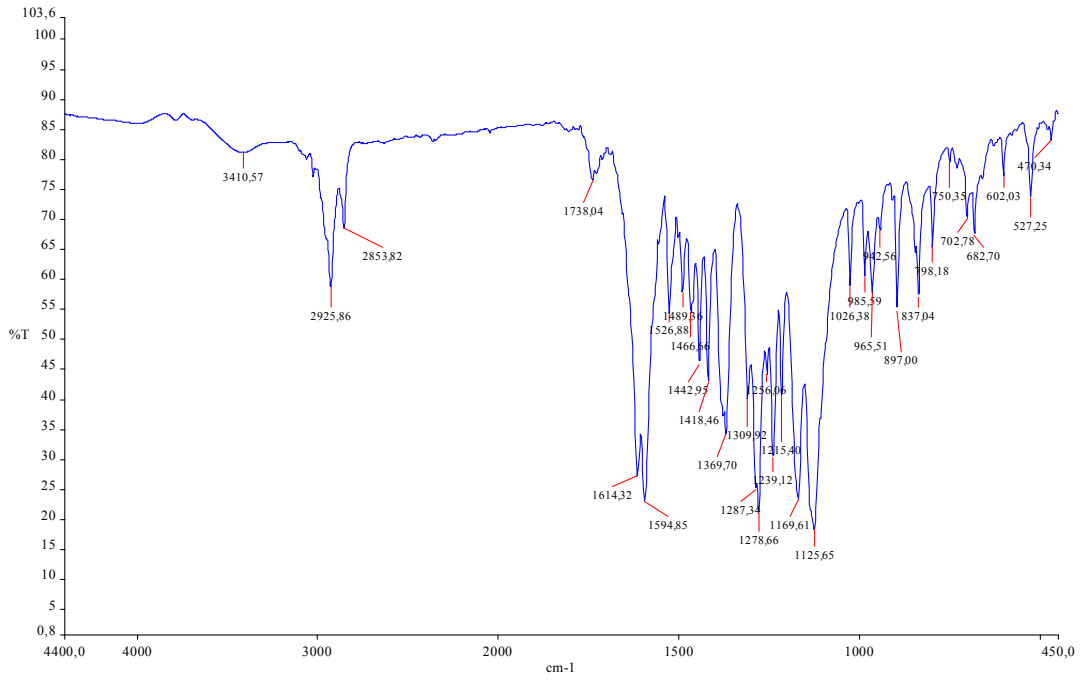




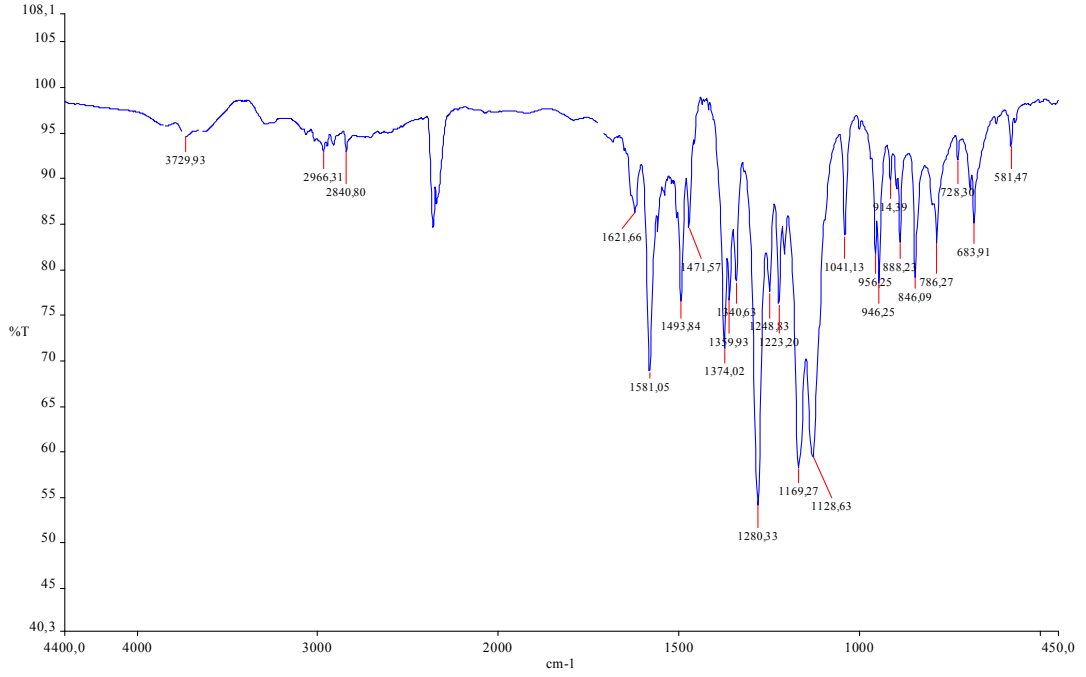
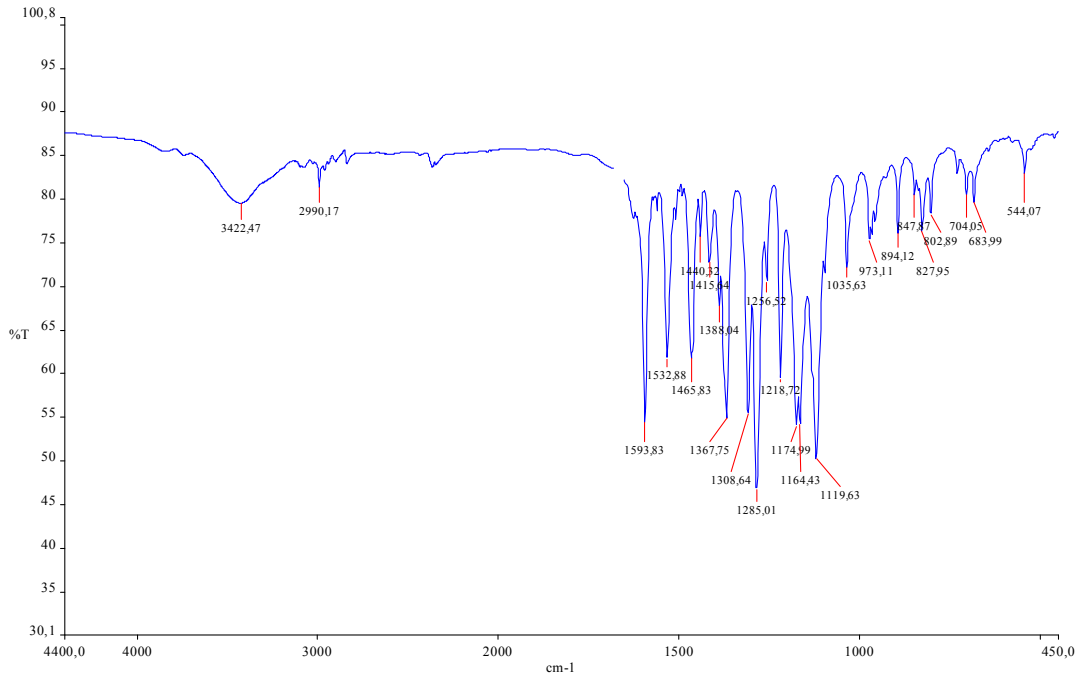
Şekil 4.1. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ligandının ( $L^1H$ ) IR spektrumu



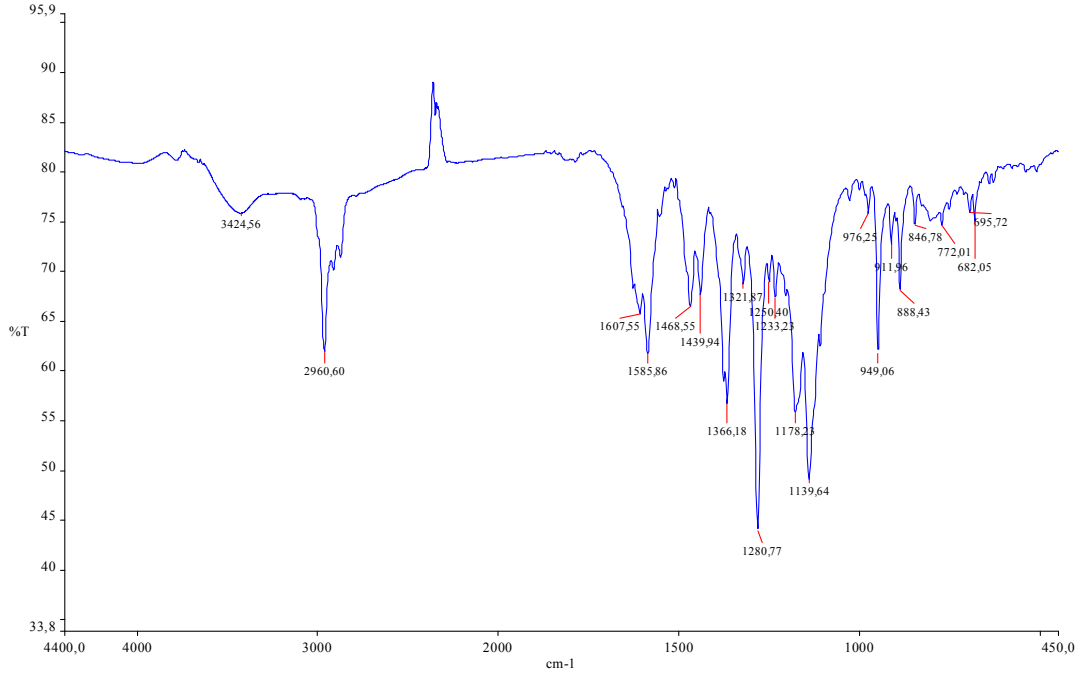
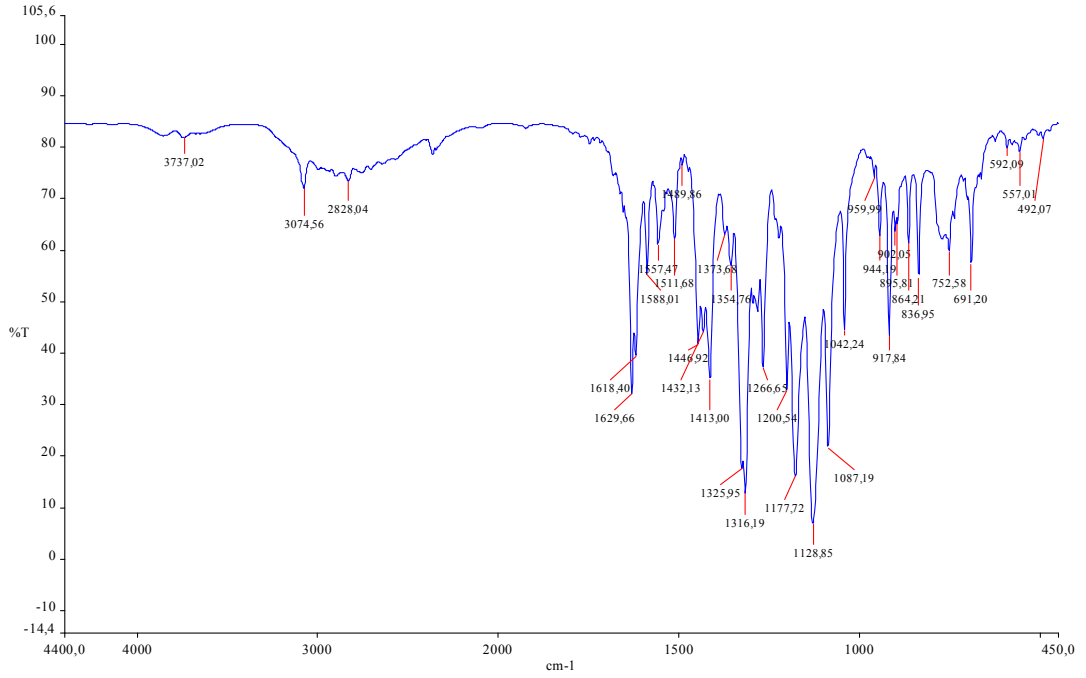
Şekil 4.2. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin Pd(II) kompleksinin IR spektrumu

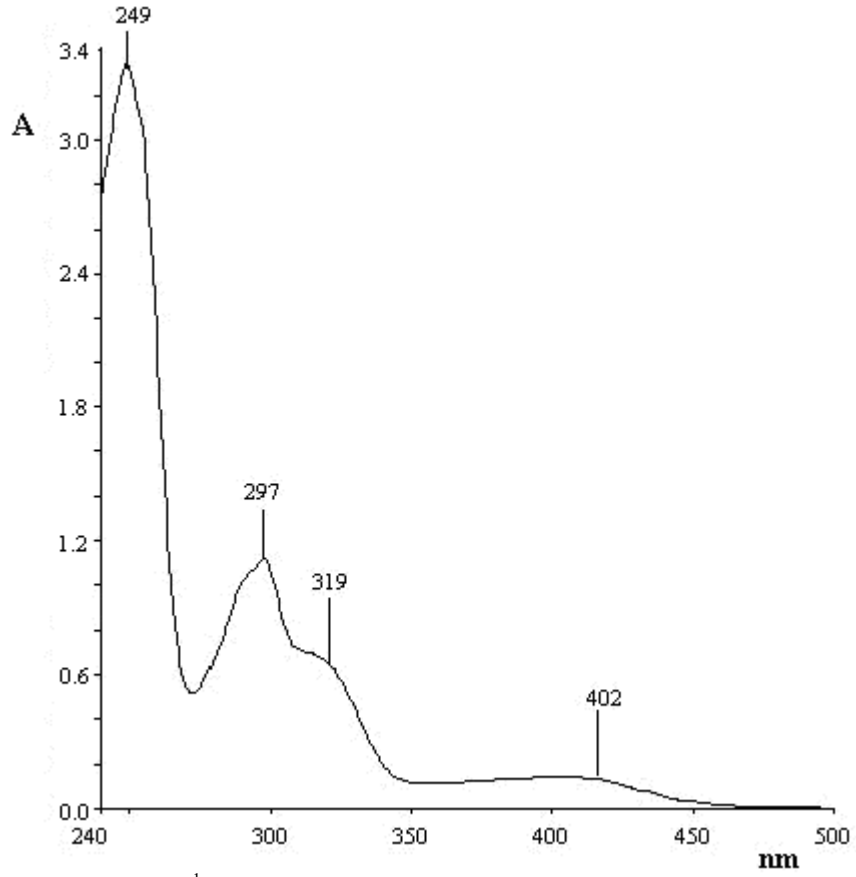
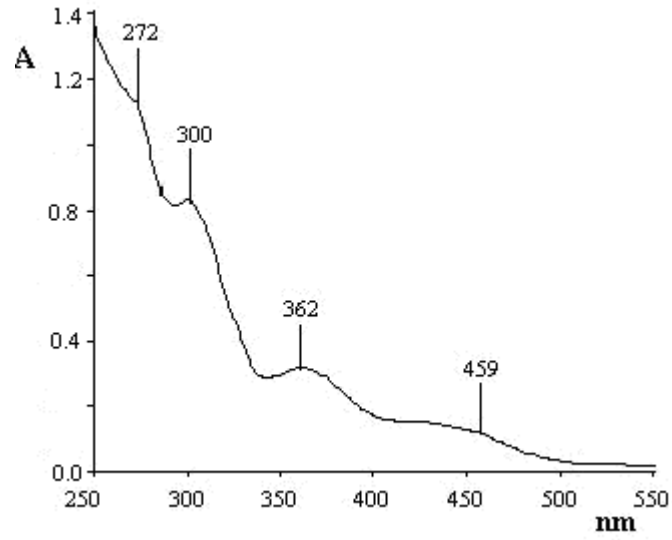
Şekil 4.3. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisisilaldimin ligandının (L<sup>2</sup>H) IR Spektrumu

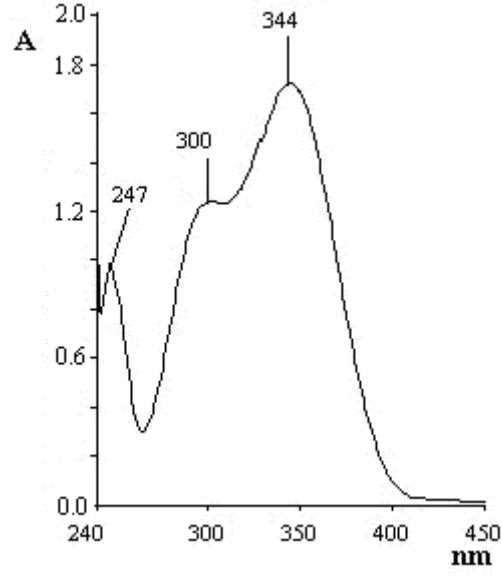
Şekil 4.4. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisisilaldimin Pd(II) kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 4.5. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisisilaldimin ligandının (L<sup>3</sup>H) IR Spektrumu

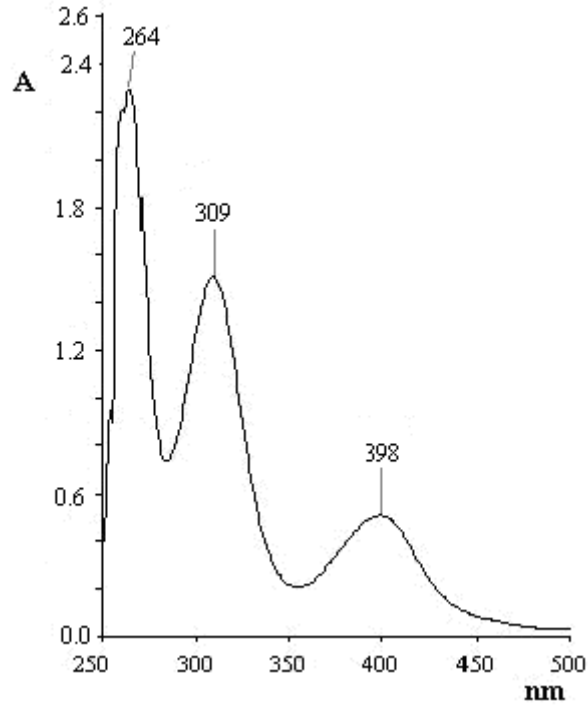
Şekil 4.6. 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisisilaldimin Pd(II) kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 4.7. 3,5-Bis(trifluorometil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandının (L<sup>4</sup>H) IR SpektrumuŞekil 4.8. 2,4-Bis(trifluorometil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin (L<sup>5</sup>H) IR Spektrumu

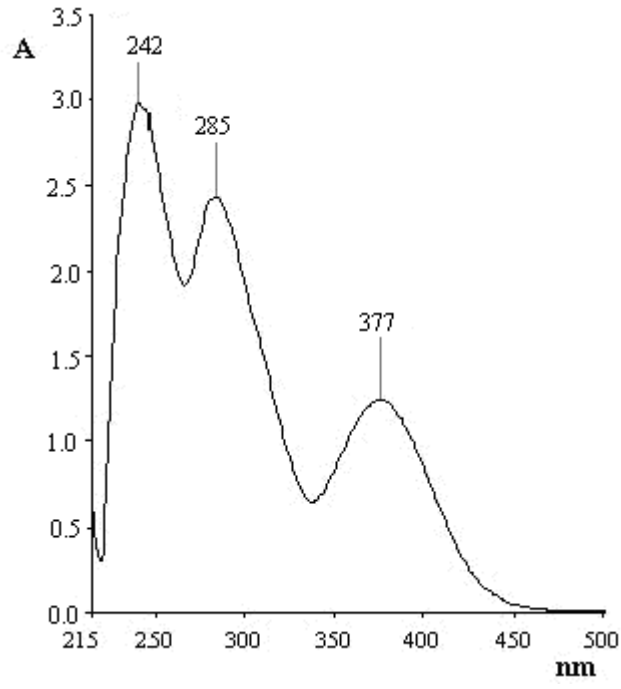
Şekil 4.9. (L<sup>1</sup>H) Ligandının EtOH içinde alınmış UV-Vis SpektrumuŞekil 4.10. [Pd(L<sup>1</sup>)( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>] metal kompleksinin CHCl<sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu



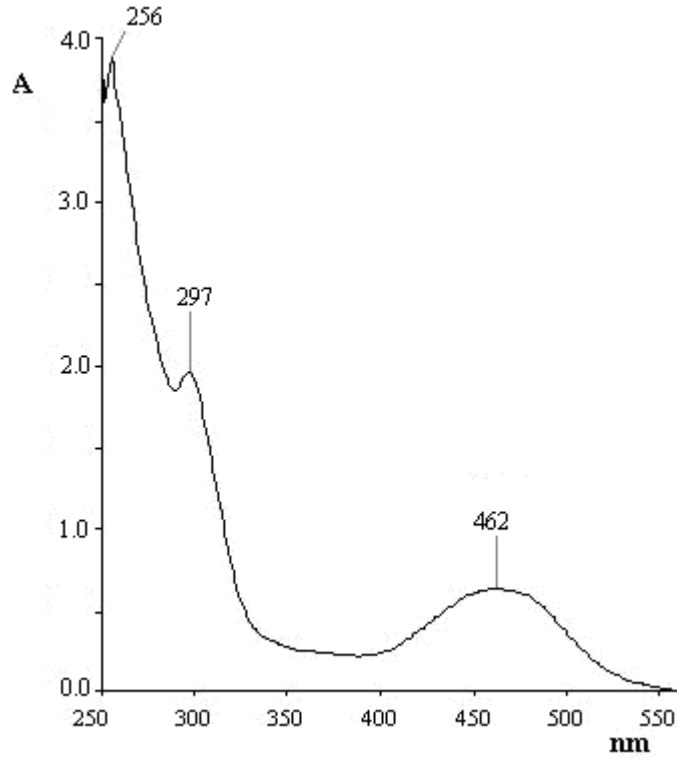
Şekil 4.11. (L<sup>2</sup>H) Ligandının CHCl<sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu



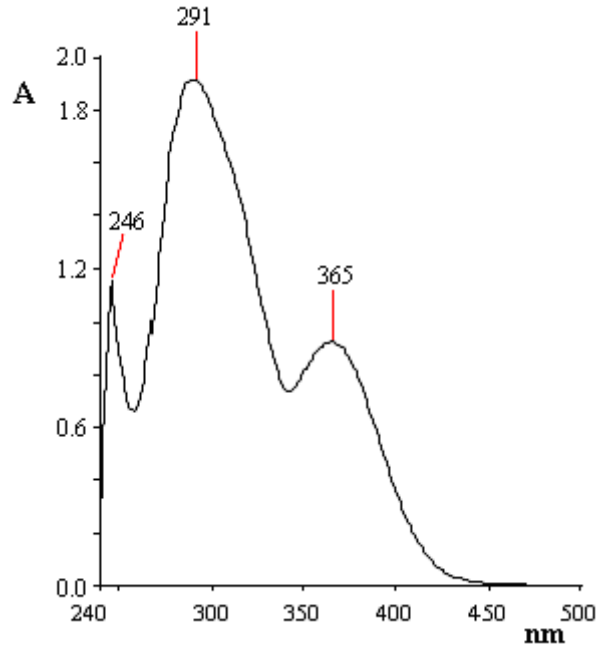
Şekil 4.12. [Pd(L<sup>2</sup>)( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>] metal kompleksinin DMSO içinde alınmış UV-Vis Spektrumu



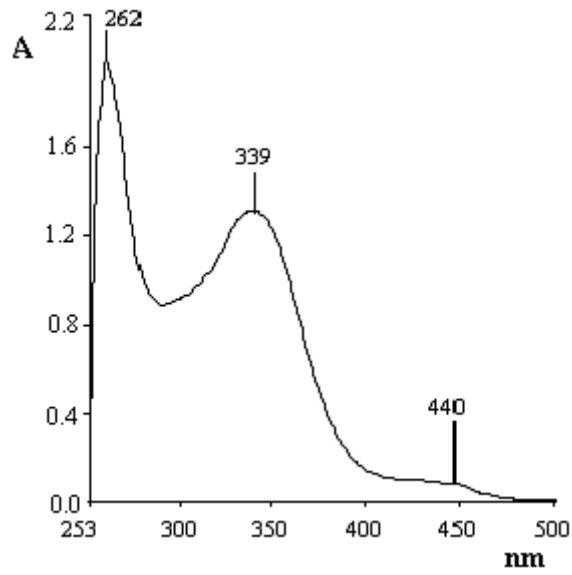
Şekil 4.13. (L<sup>3</sup>H) Ligandının EtOH içinde alınmış UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.14. [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin CHCl<sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu

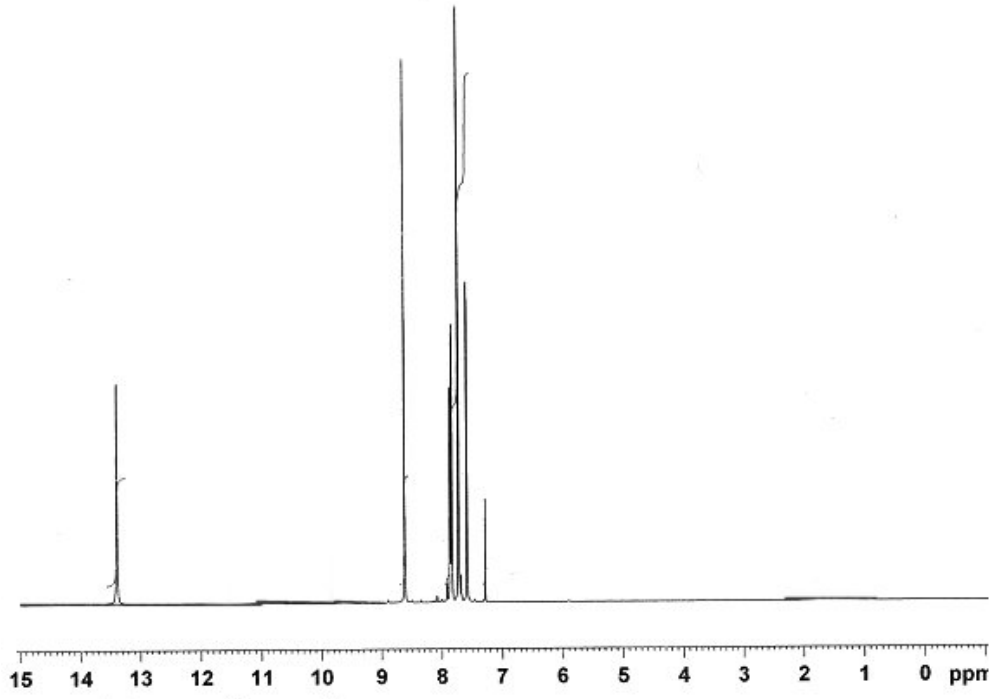


Şekil 4.15. (L<sup>4</sup>H) Ligandının CHCl<sub>3</sub> içinde alınmış UV-Vis Spektrumu

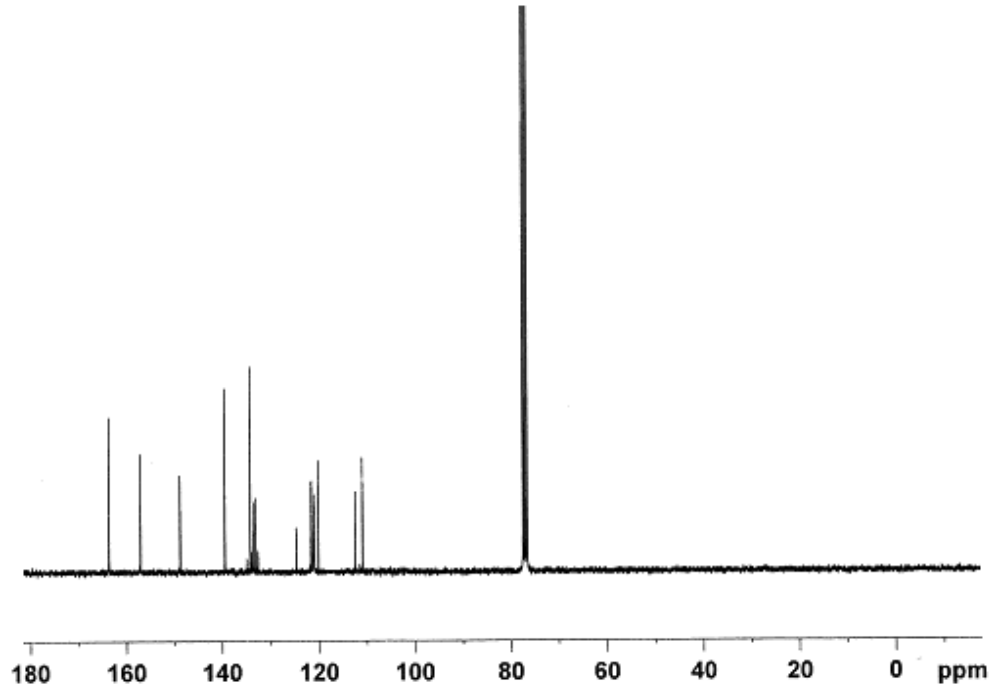


Şekil 4.16. (L<sup>5</sup>H) Ligandının DMSO içinde alınmış UV-Vis Spektrumu

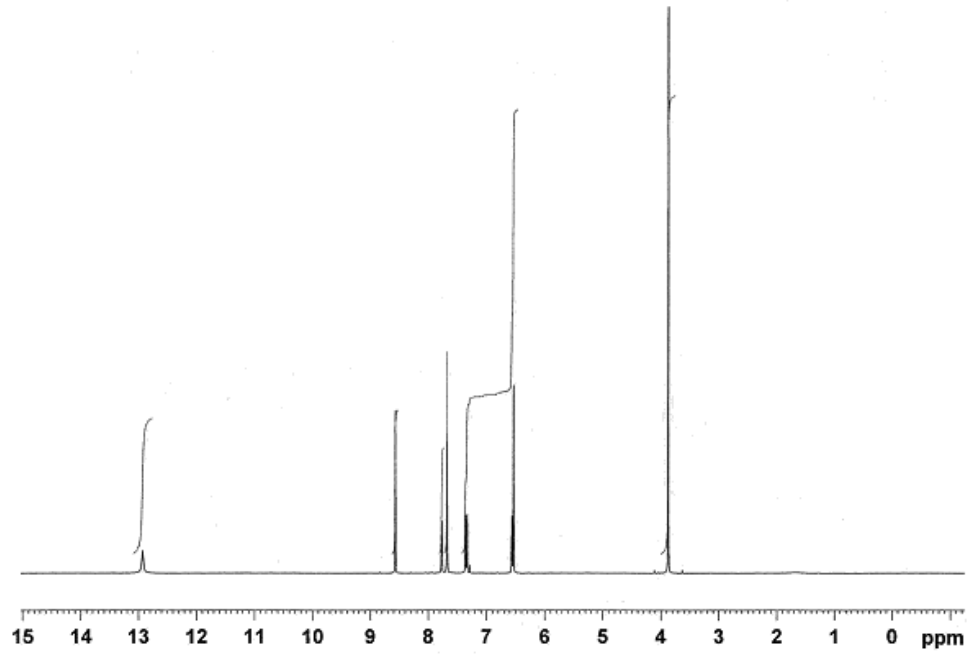




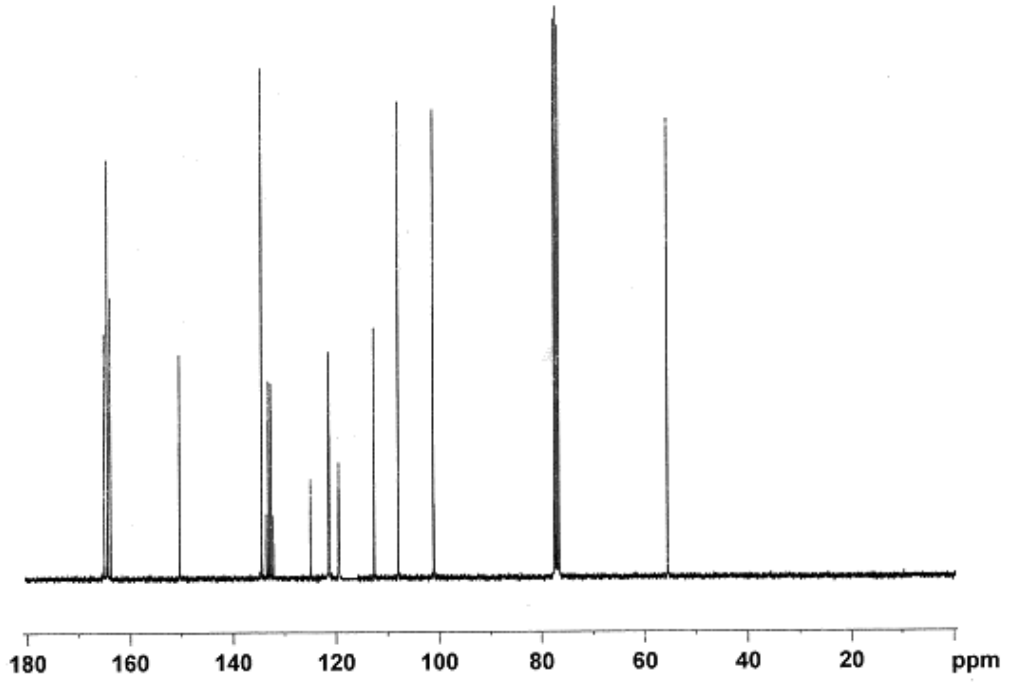
Şekil 4.17. ( $L^1H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^1H$ -NMR Spektrumu



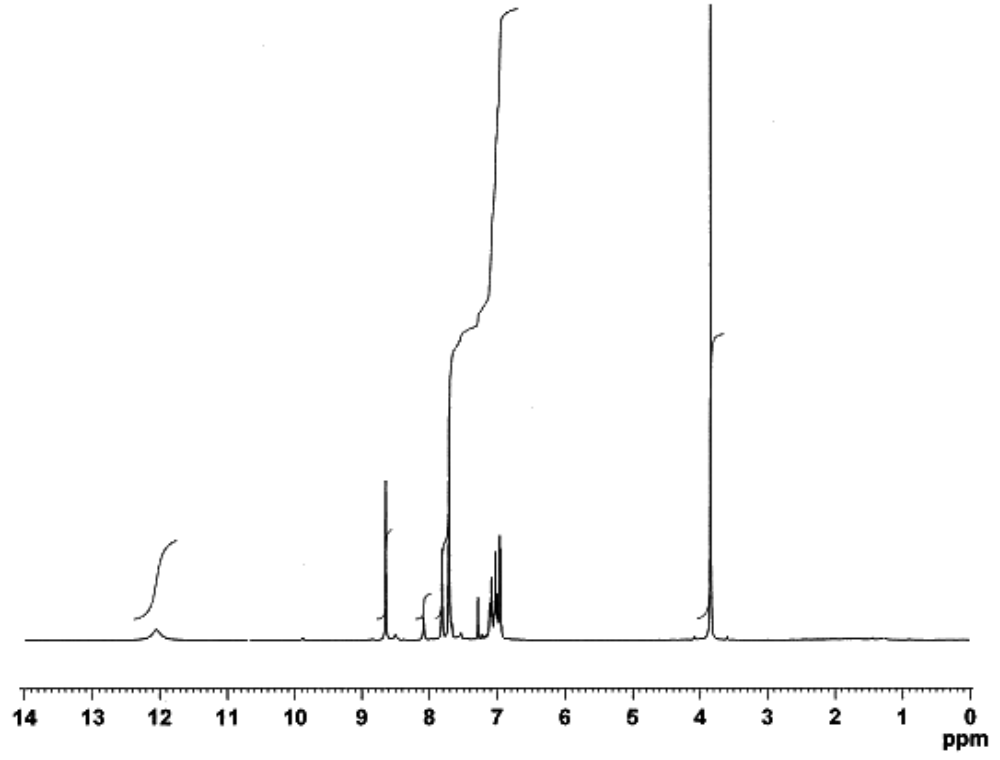
Şekil 4.18. ( $L^1H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^{13}C$ -NMR Spektrumu



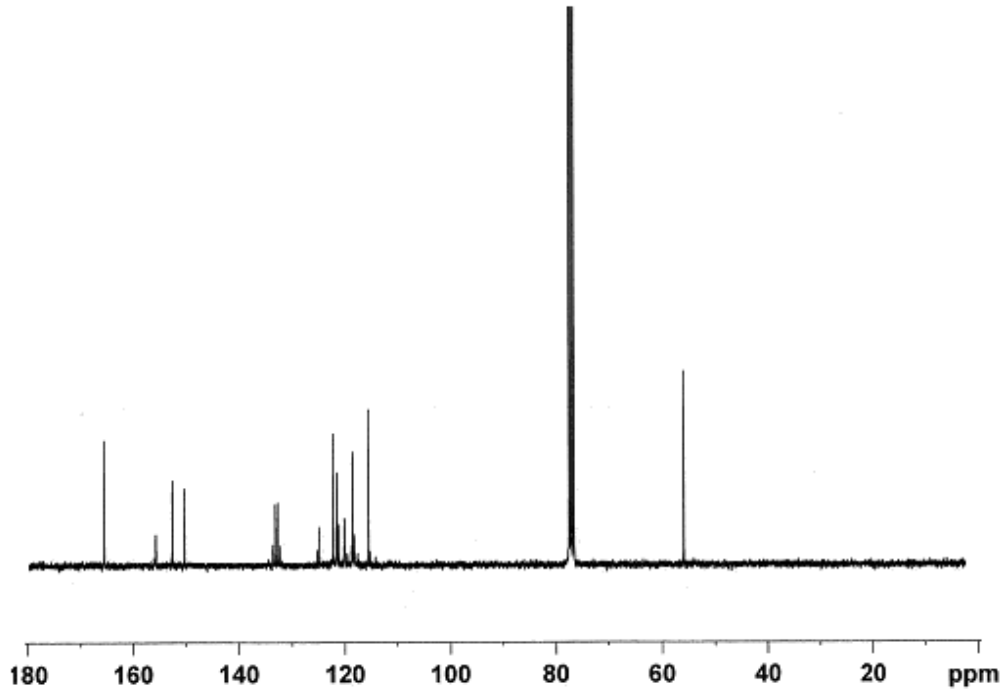
Şekil 4.19.  $(\text{L}^2\text{H})$  Ligandının  $\text{CHCl}_3$  içinde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



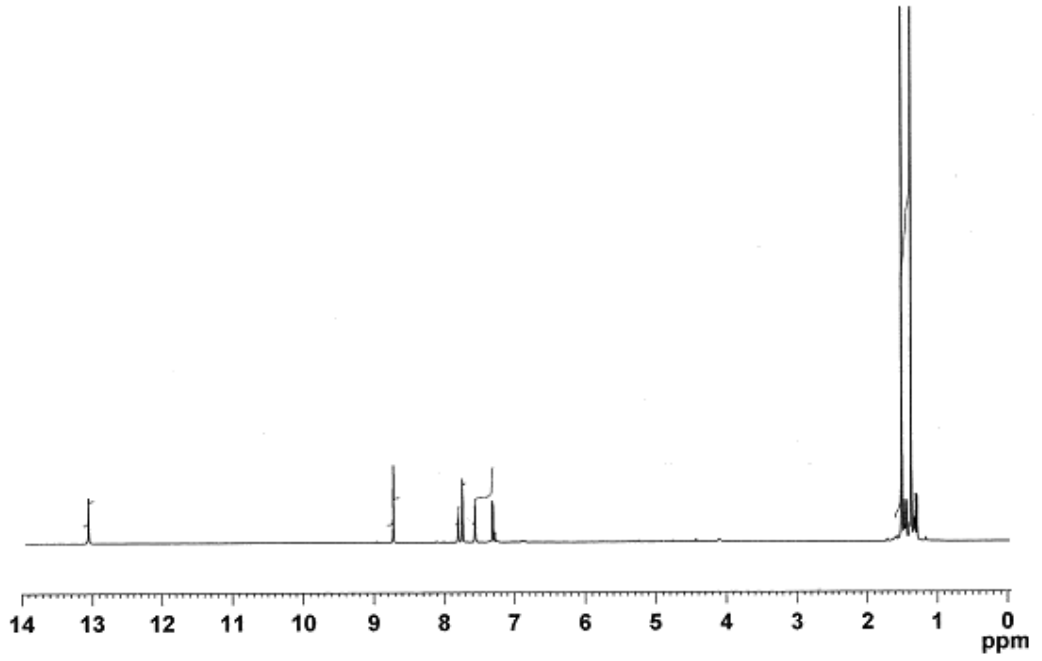
Şekil 4.20.  $(\text{L}^2\text{H})$  Ligandının  $\text{CHCl}_3$  içinde alınmış  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu



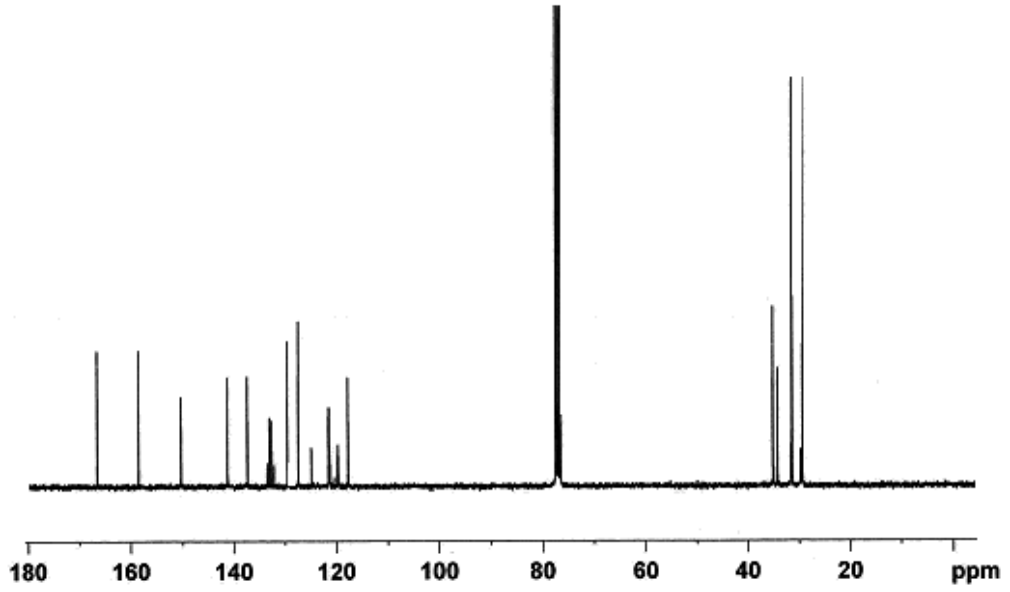
Şekil 4.21. ( $L^3H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^1H$ -NMR Spektrumu



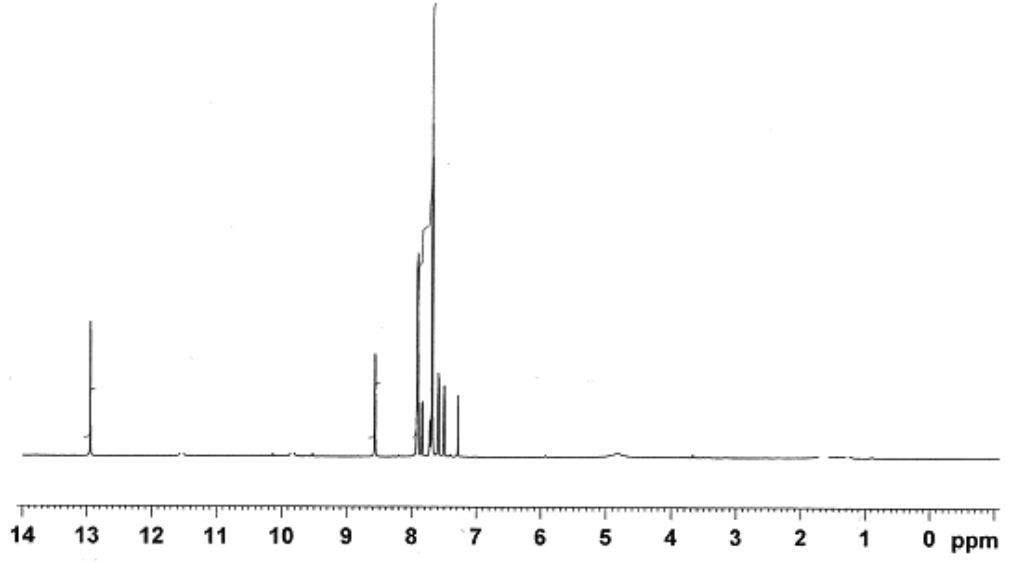
Şekil 4.22. ( $L^3H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^{13}C$ -NMR Spektrumu



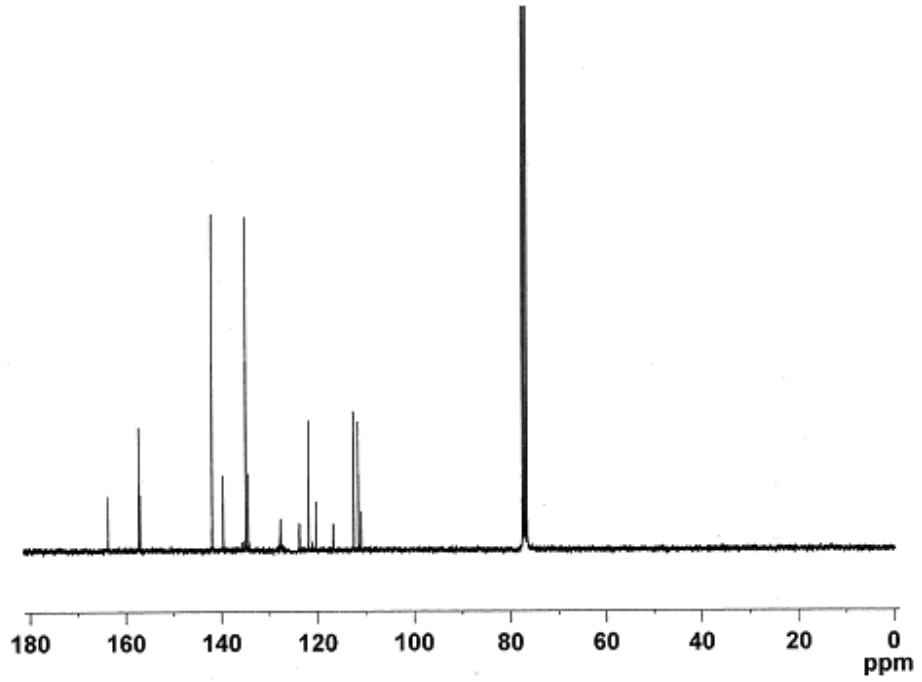
Şekil 4.23. ( $L^4H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^1H$ -NMR Spektrumu



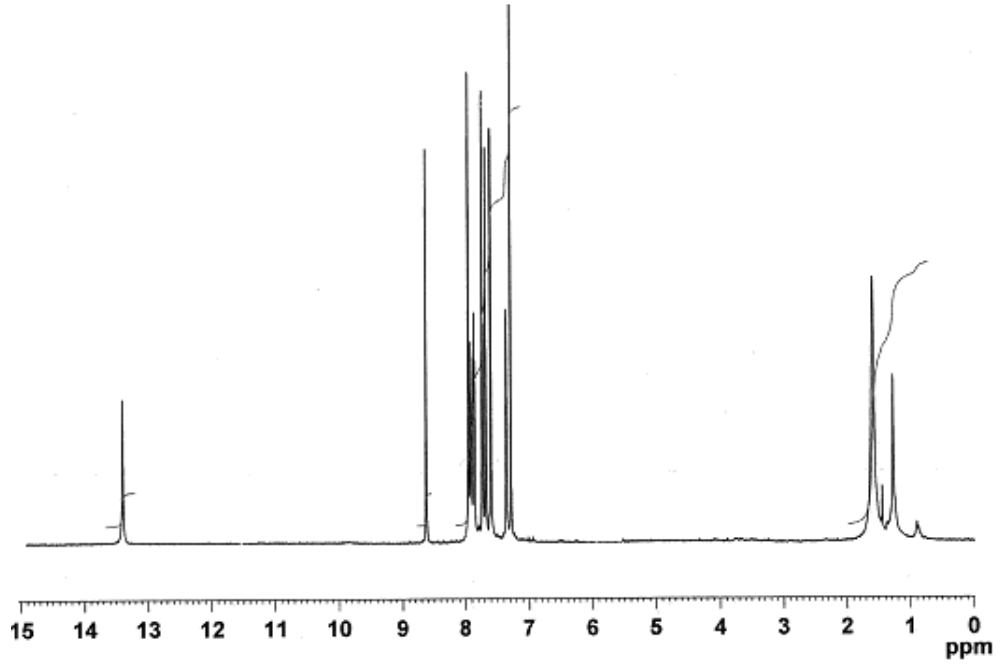
Şekil 4.24. ( $L^4H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^{13}C$ -NMR Spektrumu



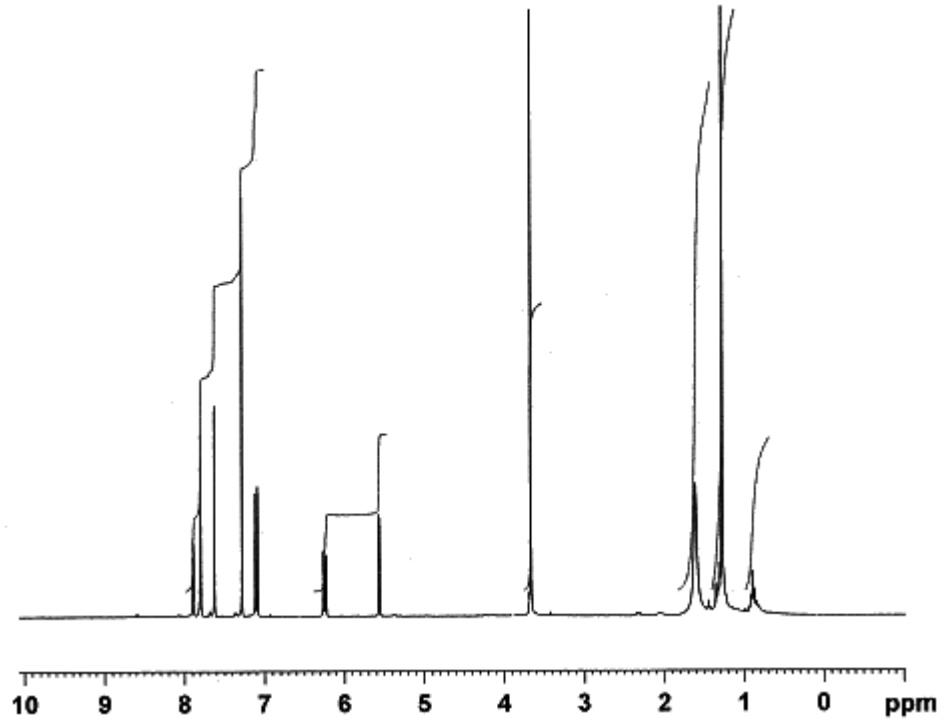
Şekil 4.25. ( $L^5H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^1H$ -NMR Spektrumu



Şekil 4.26. ( $L^5H$ ) Ligandının  $CHCl_3$  içinde alınmış  $^{13}C$ -NMR Spektrumu



Şekil 4.27.  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$  kompleksinin  $\text{CHCl}_3$  içinde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



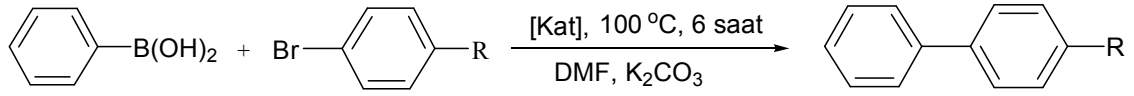
Şekil 4.28.  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  kompleksinin  $\text{CHCl}_3$  içinde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

#### 4.1.3. Katalitik çalışmalar

**a) Fenil borikasit ile arilbromürlerin Suzuki çiftlenme (coupling) reaksiyonları:** Suzuki çiftlenme (coupling) reaksiyonları C-C bağ oluşmaları için çok uygun bir yöntemdir. (Baillie ve Xiao, 2004). Son zamanlarda paladyum/NHC (Demir ve ark., 2006; Altenhoff ve ark., 2004) sistemleri tarafından katalizlenen aril halojenürlerin Suzuki reaksiyonu ekonomik olarak başlangıç materyallerin çekici doğası ve daha az toksik tuzlar NaX (X: Cl, Br, I) gibi yan ürünlerin oluşması nedeniyle fazlaca üzerinde çalışılmaktadır. Suzuki reaksiyon parametrelerini araştırmak için, çözücü olarak dioksan, toluen ve DMF, baz olarak Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> incelemesini seçildi. 100 °C de ( 6 saat) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile DMF çözücüsünde gerçekteşen reaksiyonların en iyisi olduğu bulundu. [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal komplekslerin varlığında fenilborik asit ile p-bromoasetofenon başlangıç maddelerinin çiftlenme reaksiyonları incelendi ve elde edilen sonuçların özeti Çizelge 4. 5. de verilmektedir.

Bu çalışmalar incelendiğinde; birinci ürünün elde edilmesinde en yüksek verim [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda elde edildi. İkinci ürünün elde edilmesinde en yüksek verim [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda elde edildi. Üçüncü ürünün elde edilmesinde en yüksek verim [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda elde edildi. Dördüncü ürünün elde edilmesinde en yüksek verim [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda elde edildi. Beşinci ürünün elde edilmesinde en yüksek verim [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda elde edildi. (Çizelge 4.5, Giriş maddeleri 1-15).

Çizelge 4.5. Fenil borikasit ile arilbromürlerin Suzuki çiftlenme (coupling) reaksiyonlar sonuçları

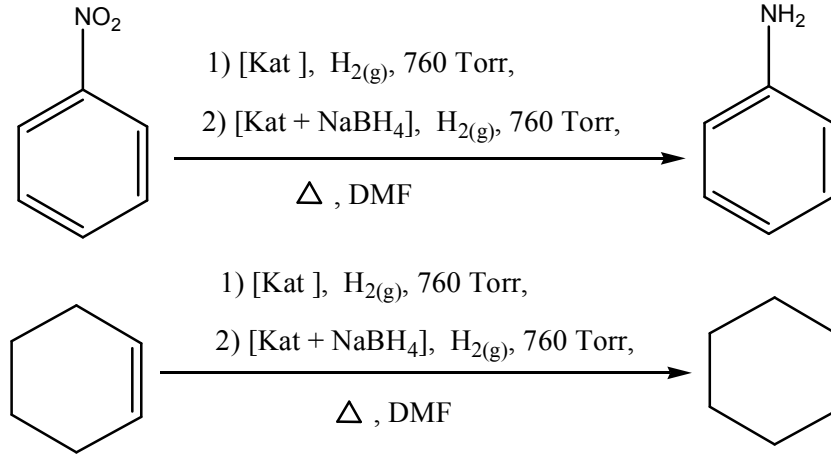


Giriş	Katalizör	R	Ürün	Verim (%) <sup>a</sup>
1	[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	H		93
2	[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	H		70
3	[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	H		88
4	[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	COCH <sub>3</sub>		82
5	[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	COCH <sub>3</sub>		93
6	[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	COCH <sub>3</sub>		97
7	[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	CHO		98
8	[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	CHO		97
9	[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	CHO		95
10	[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>		88
11	[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>		75
12	[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	NO <sub>2</sub>		95
13	[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	OMe		69
14	[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	OMe		59
15	[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	OMe		87

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: 1.0 mmol of *p*-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, 1.5 mmol fenilborik asit, 2 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.0 mol % katalizör, iç sıtandart olarak dietilenglikol di-n-butileter ve DMF (3 mL) çözücüsü kullanılmıştır. Bileşiklerin saflığı NMR ile kontrol edildi ve verimler arilbromürlere göre hesaplandı. Tüm reaksiyonlar GC ve TLC ile izlendi. 100 °C sıcaklıkta 6 saat karıştırılarak yapıldı.

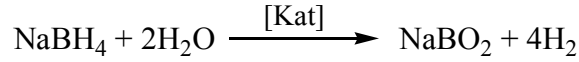


## b) Hidrojenasyon ile ilgili Yapılan Katalitik Uygulamalar



Şekil 4. 29. Pd(II) metal kompleksleri ile yapılan hidrojenasyon uygulamaları

25 °C ve 45 °C sıcaklığında ve 760 torr ortam basıncında, susuz DMF çözücüsü içinde Pd(II) metal komplekslerinin zamana bağlı olarak H<sub>2</sub> gazı reaksiyon ortamına gönderilerek katalitik aktiviteler incelendi. Yapılan çalışmanın ilk aşamasında nitrobenzen ve siklohekzen bileşiklerinin katalizör ortamında anilin ve sikloheksana dönüştürülmesi incelendi. İkinci aşamada ise Pd(II) metal komplekslerin yanında NaBH<sub>4</sub> bulunduğu şartlarda da katalitik aktiviteleri araştırıldı. Burada NaBH<sub>4</sub> ortama ilave edilmesinin nedeni kataliz sırasında Pd(II)→Pd(0) indirgeniği düşünüldüğü için, NaBH<sub>4</sub> maddesinin bu dönüşümün gerçekleşmesine yardımcı olabileceği veya kendisi aşağıdaki denkleme göre indirgenip açığa H<sub>2</sub> gazı çıkarıp, böylece ortama verilen H<sub>2</sub> gazının miktarının azaltacağı düşünülebilir. Yani burada güçlü bir indirgen olan NaBH<sub>4</sub>'in Pd(II) üzerine etkisi incelendi.



Bu çalışmada nitrobenzenin aniline ve siklohekzenin sikloheksana dönüşmesi FT-IR cihazında takip edilerek gözlemlendi. Burada zamana bağlı harcanan H<sub>2</sub> gazı miktarı temel alınarak çalışmalar yapıldı. 760 Torr basınç altında 25 °C ve 45 °C de DMF çözücüsünde yapılan çalışmada, Pd(II) metal komplekslerinin nitrobenzen ve siklohekzenin hidrojenlenmesinde katalitik aktivite göstererek nitrobenzen ve siklohekzen tamamen anilin ve sikloheksana dönüştü. Reaksiyonlar FT-IR ile takip edildi. Katalizörlere NaBH<sub>4</sub> ilave edilmesi çözeltiye H<sub>2</sub> gazı verilmesinden önce

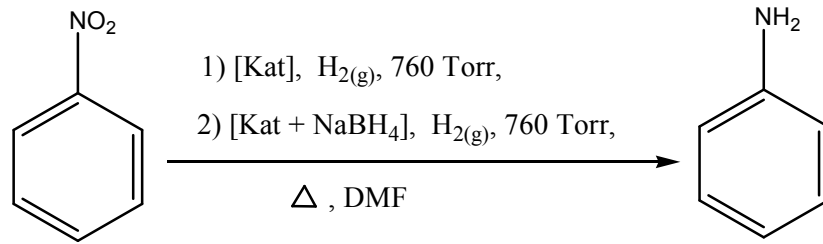
olup, buda katalitik aktiviteyi hızlandırdığı görüldü. Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri, H<sub>2</sub> absorpsiyonun ilk hızı ve şartları Çizelge 4.6-7 ve Şekil 4.30-35' de verilmektedir.

Pd(II) metal komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı indirgenme eğrileri Şekil 30-35 de gösterilmektedir. Pd(II) metal komplekslerinin tümü için hidrojen absorpsiyonun ilk hızı ve spesifik katalitik aktivitesi yaklaşık olarak belirlendi. Salisilaldimin halkası üzerinde farklı fonksiyonel grupların olması Pd(II) metal komplekslerinin katalitik aktivitelerini arttırdığını göstermektedir. Bu farklı fonksiyonel grupların elektron çekici veya alıcı olması muhtemelen paladyum atomu üzerinde elektron yoğunluğunu değiştirir. Bu durum siklohekzenin çift bağı ve nitrobenzenin nitro grubu elektrofilik saldırıya maruz kalır (Tas ve ark., 2009). Tek çekirdekli Pd(II) metal komplekslerinin spesifik katalitik aktivitesi farklı ligandlar ve fonksiyonel grupların bağlanması yüzünden değiştiği söylenebilir. Harcanan hidrojen miktarı dikkate alındığında nitrobenzenin aniline indirgenmesi sırasında en iyi katalitik aktiviteyi gösteren metal kompleksin [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi olduğu söylenebilir. Reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılan Pd(II) metal komplekslerinin yanında NaBH<sub>4</sub> bulunması sırasında harcanan hidrojen miktarının azaldığı görülmekte ve bu sonuç bize ortama ilave edilen NaBH<sub>4</sub> maddesi Paladyumun indirgenmesine değil, kendisinin Pd(II) metalleri sayesinde indirgenmeye uğradığı görülmektedir. Dolayısıyla, nitrobenzenin aniline indirgenmesi sırasında harcanan H<sub>2</sub> gazının bir kısmı ortama verdiğimiz H<sub>2</sub> gazından, bir kısmı da NaBH<sub>4</sub> maddesinin indirgenmesinden sağladığı söylenebilir. Ayrıca sıcaklık değiştirildikçe harcanan H<sub>2</sub> gazı miktarının değiştiği görüldü. Sıcaklık artıkça [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda harcanan H<sub>2</sub> gazı miktarı azalırken, [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda ise harcanan H<sub>2</sub> gazı miktarının arttığı görüldü.

Harcanan hidrojen miktarı dikkate alındığında siklohekzenin sikloheksana indirgenmesi sırasında en iyi katalitik aktiviteyi gösteren metal kompleksin yine [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> kompleksi olduğu görüldü. Reaksiyon ortamında katalizör olarak

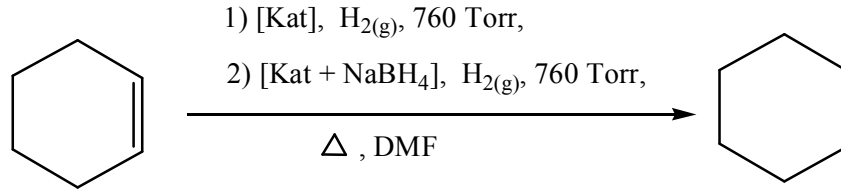
kullanılan Pd(II) metal komplekslerinin yanında NaBH<sub>4</sub> bulunması sırasında harcanan hidrojen miktarının [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksinde arttığı görülmekte ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksi içinde 25 °C de arttığı 45 °C de azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar bize ortama ilave edilen NaBH<sub>4</sub> maddesi [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub> metal kompleksini indirgediği ve [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksi ise NaBH<sub>4</sub> maddesini indirgediğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4. 6. 760 Torr H<sub>2</sub> 25 °C ve 45 °C de Nitrobenzen için Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri, H<sub>2</sub> absorpsiyonun ilk hızı ve şartları

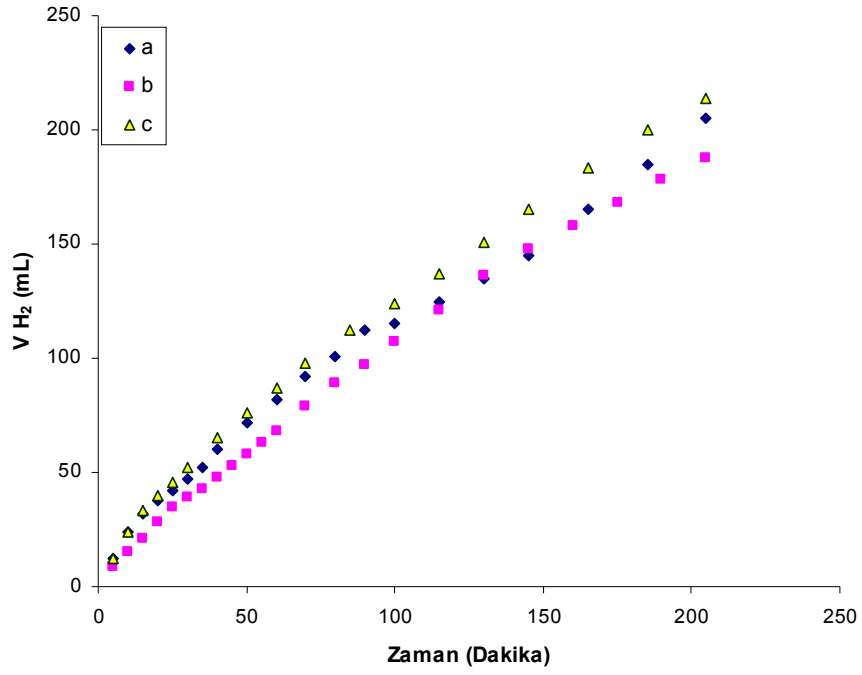


Bileşikler	C <sub>(Kat)</sub> (10 <sup>-4</sup> mol/L)	C <sub>PHNO2</sub> (10 <sup>-3</sup> mol/L)	H <sub>2</sub> absorpsiyonun ilk hızı (mmol/dakika)	Spesifik aktivite Mol H <sub>2</sub> /mol-cat (dakika)
[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	16	2.73	0.042	10.23 (25 °C)
	16		0.062	9.96 (45 °C)
	16		0.045	10.08 (25°C + NaBH <sub>4</sub> )
	16		0.055	9.91 (45°C + NaBH <sub>4</sub> )
[Pd(L <sup>2</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	2	2.73	0.047	7.50 (25 °C)
	24		0.059	8.10 (45 °C)
	24		0.027	4.45 (25°C + NaBH <sub>4</sub> )
	24		0.048	5.80 (45°C + NaBH <sub>4</sub> )
[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	2.73	0.052	7.11 (25 °C)
	28		0.051	6.84 (45 °C)
	24		0.034	4.25 (25°C + NaBH <sub>4</sub> )
	28		0.039	4.08 (45°C + NaBH <sub>4</sub> )

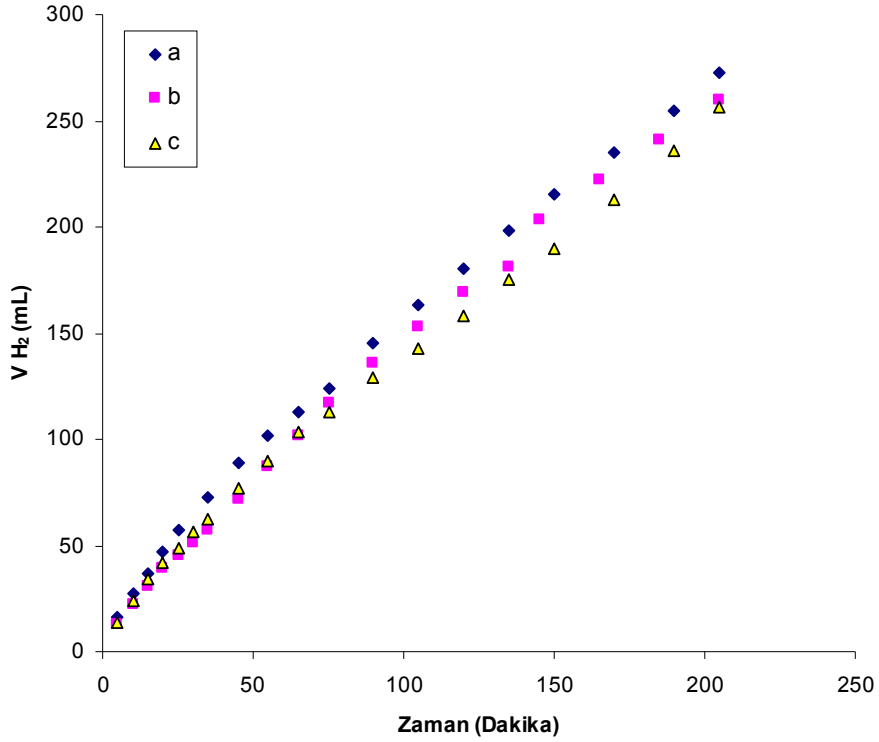
Çizelge 4. 7. 760 Torr H<sub>2</sub> and 25 °C ve 45 °C de Siklohekzen için Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri, H<sub>2</sub> absorpsiyonun ilk hızı ve şartları



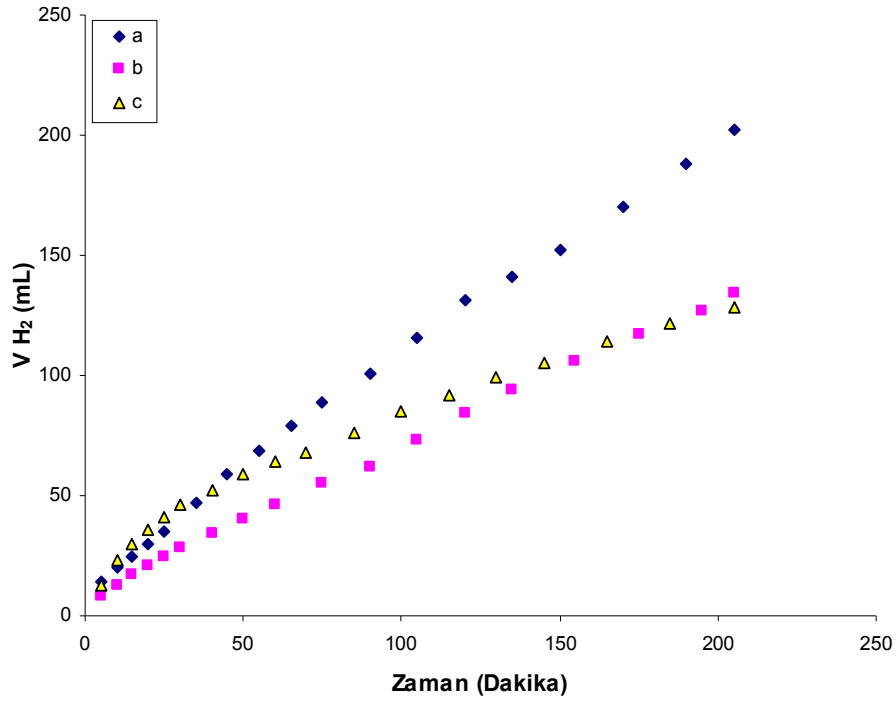
Bileşikler	C <sub>(Kat)</sub> (10 <sup>-4</sup> mol/L)	C <sub>Siklohekzen</sub> (10 <sup>-3</sup> mol/L)	H <sub>2</sub> absorpsiyonun ilk hızı (mmol/dakika)	Spesifik aktivite Mol H <sub>2</sub> /mol-cat (dakika)
[Pd(L <sup>1</sup> )(μ-OAc)] <sub>2</sub>	2	3.24	0.013	2.71 (25 °C)
	2		0.012	2.76 (45 °C)
	16		0.018	5.24 (25°C + NaBH <sub>4</sub> )
	16		0.021	5.61 (45°C + NaBH <sub>4</sub> )
[Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	28	3.24	0.015	2.05 (25 °C)
	24		0.019	2.74 (45 °C)
	28		0.022	2.60 (25°C + NaBH <sub>4</sub> )
	24		0.013	1.90 (45°C + NaBH <sub>4</sub> )



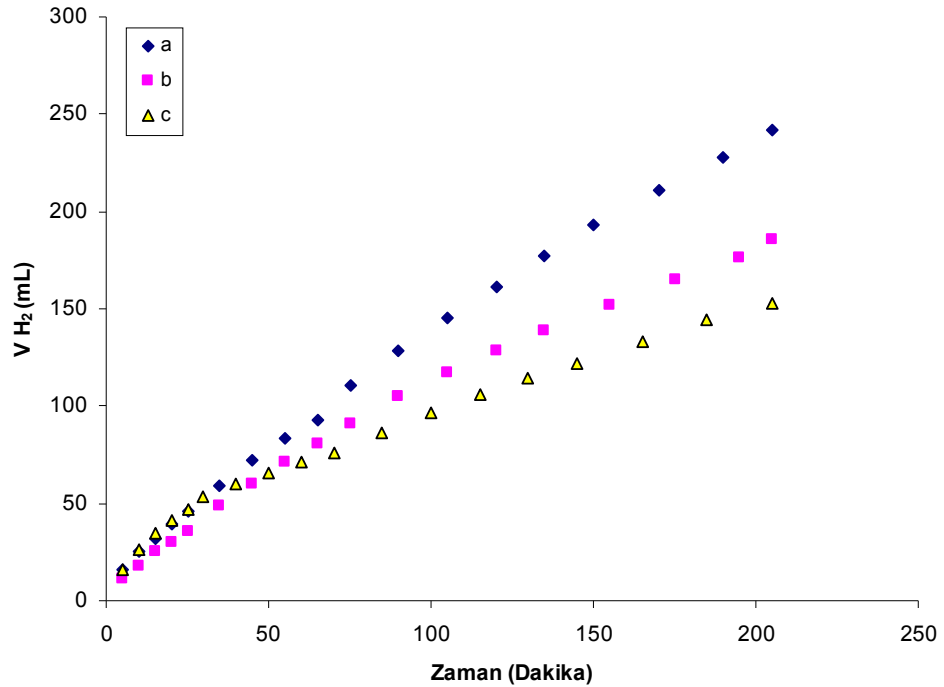
Şekil 4.30. 25 °C sıcaklıkta DMF çözücüsü ortamında Pd(II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri. (a = [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, b = [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, c = [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>])



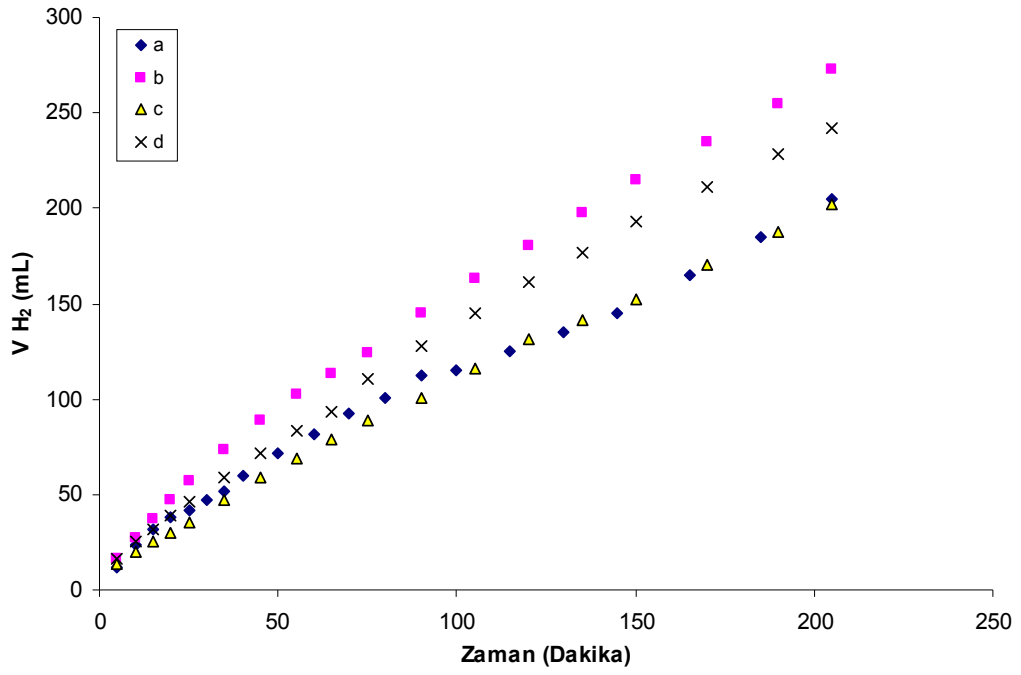
Şekil 4.31. 45 °C sıcaklıkta DMF çözücüsü ortamında Pd(II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri. (a = [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, b = [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, c = [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>])



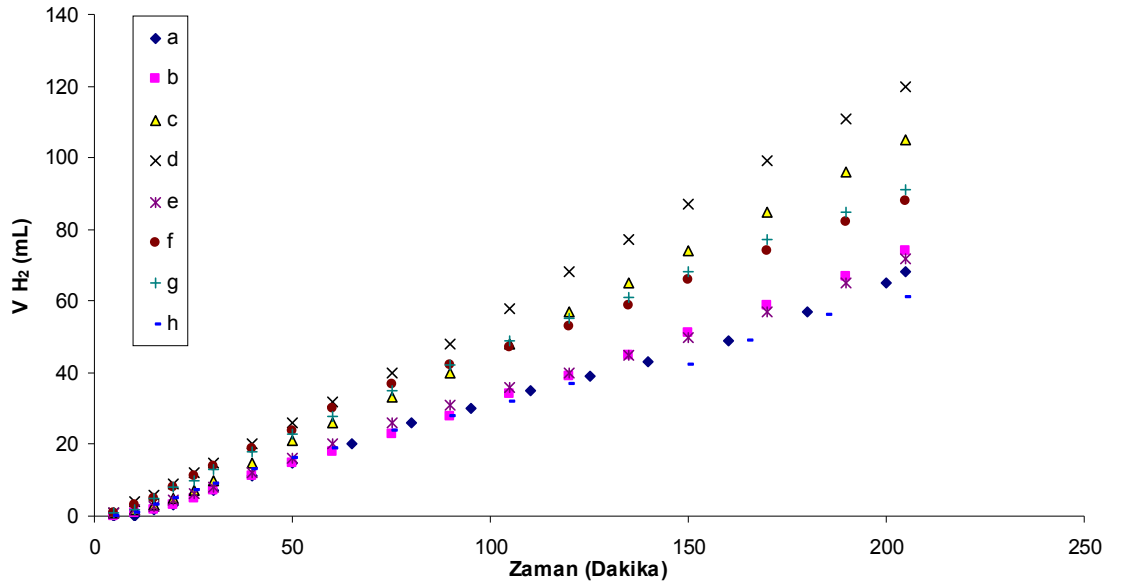
Şekil 4.32. 25 °C sıcaklıkta DMF + NaBH<sub>4</sub> çözücüsü ortamında Pd(II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri. (a = [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, b = [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, c = [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>])



Şekil 4.33. 45 °C sıcaklıkta DMF + NaBH<sub>4</sub> çözücüsü ortamında Pd(II) kompleks katalizörleriyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri. (a = [Pd(L<sup>1</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, b = [Pd(L<sup>2</sup>)(μ-OAc)]<sub>2</sub>, c = [Pd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>])



Şekil 4.34.  $[\text{Pd}(\text{L}^1)_2] (\text{Ac})_2$  kompleksiyle nitrobenzenin hidrojenasyon eğrileri (a =  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$ , b =  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$ , c =  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2]$  )



Şekil 4.35.  $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\mu\text{-OAc})_2]$  kompleksiyle siklohekzenin hidrojenasyon eğrileri. (a =25 °C, b = 45 °C, c: 25 °C + NaBH<sub>4</sub>, d= 45 °C + NaBH<sub>4</sub>) ve  $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\mu\text{-OAc})_2]$  Kompleksinin Siklohekzenin hidrojenasyon eğrileri. (e =25 °C, f = 45 °C, g= 25 °C + NaBH<sub>4</sub>, h= 45 °C + NaBH<sub>4</sub>).

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada farklı salisilaldehit ve farklı aminlerden türetilen tetradentat salisilaldimin ligandları ve bu ligandların Pd(II) iyonu ile metal komplekslerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan bu çalışmada 3,5-dibromosalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit, 5-metoksisalisilaldehit ve 3,5-di-tert-butilsalisilaldehit gibi aldehitler ile 3,5-Bis(triflormetil)anilin ve 2,4-Bis(triflormetil)anilin gibi aminlerin reaksiyonu sonucu 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ( $L^1H$ ), 3,5-Bis(triflormetil)anilin-4-metoksisalisilaldimin ( $L^2H$ ), 3,5-Bis(triflormetil)anilin-5-metoksisalisilaldimin ( $L^3H$ ), 3,5-Bis(triflormetil)anilin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ( $L^4H$ ) ve 2,4-Bis(triflormetil)anilin-3,5-dibromosalisilaldimin ( $L^5H$ ) ligandları sentezlenmiştir.

Daha sonra elde edilen bu farklı salisilaldimin ligandları ve Pd(II) asetat tuzu reaksiyonu sonucu karedüzlem yapılı, metal-ligand oranı 1:1 veya 1:2 olan tek veya çift çekirdekli Pd(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandlar ve bu ligandların Pd(II) metal komplekslerinin yapıları elemental analiz,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen Pd(II) metal komplekslerinin katalitik incelemeleri yapıldı. Üç Pd(II) metal kompleksin katalitik aktivitesi Suzuki C-C oluşturma reaksiyonlarında test edildi. Ayrıca bu üç Pd(II) metal kompleksinin katalitik aktivitesi nitrobenzen ve siklohezenin indirgenmesinde DMF içinde test edildi. Yapılan katalitik testler sonucunda bu Pd(II) metal komplekslerinin uygun katalizörler olabileceği sonucuna varıldı. Bu katalik işlemler sonucunda bu Pd(II) metal komplekslerin ilginç katalitik davranış gösterdikleri görüldü. Pd(II) metal komplekslerine ait katalitik sonuçlar sunulmaktadır.



## 5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında sentezlenen ligandlar ve bu ligandların Pd(II) metal kompleksleri bu tezde sentezlenmiş olup katalitik uygulamaları yapılmıştır. Ancak farklı metal iyonlarla sentezlenen metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri, katalitik ve termal özelliklerinin incelenmesi ayrı bir tez çalışması olarak verilebilir. Son zamanlarda salisilaldiminlerle ilgili yapılan çalışmalarda birçok uygulama alanı üzerinde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalarda derinlere inildikçe topluma daha faydalı çalışmaların ortaya çıkacağını düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- AGRAWAL, S.,K., TUFLANI, D.,R., GUPTA, R., and HAJCLA, S.,K., 1987. Stoichiometric, structural and thermal investigations on Cu(II), Ni(II) and Co(II) coordination compounds of some acid hydrazide bases. *Inorg. Chim Acta*, 129 (2): 257-259.
- ALTENHOFF, G., GODDARD, R., LEHMANN, C.,W., and GLORIUS, J., 2004. Sterically demanding, bioxazoline-derived N-heterocyclic carbene ligands with restricted flexibility for catalysis. *Journal of The American Chemical Society*, 126 (46): 15195-15201.
- ARIAS, J., BARDAJI, M., and ESPINET, P., 2006. Palladium(II) metallomesogens of crown ether derivatized imines, and their sodium adducts. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691: 4990–4999.
- BAILLIE, C., and XIAO, J., 2004. Palladium catalysed synthesis of biaryl phosphines. *Tetrahedron*, 60 (19): 4159–4168.
- BENCINI, A., BENELLI, C. and GATTESCHIO, I., 1984. The Angular Overlap Model for the Description of the Paramagnetic Properties of Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 60: 131-169.
- BENCINI, A. and MIDOLLINI, S., 1992. Some Synthetic and the Oretical Aspects of the Chemistry of Polynuclear Transition-metal Complexes., *Coord. Chem. Rev.*, 120 : 87-136.
- BERTRAND, I., A., and KOLLEY, I., A., 1970. Polynuclear Copper (II) Complexes with Oxygen Bridges; the Pelationship between Magnetic Properties and Structure. *Inorg Chem. Acta*, 4 (2): 203-209.
- BERTRAND, I., A., and ELLER, R., G., 1972. Polynuclear Complexes of Aminoalcohols and Iminoalcohols as Ligands: Oxygen-Bridged and Hydrogen Bonded Species. *Prog. Inorg. Chem.*: New York-London-Sidney. John Willey&Sons, 21: 29-54.
- CARBONARO, L., LIANG, G., G., ISOLA, M., and SENATORE, L., 2000. Kinetic Study of Ligand Release Prometed by Ammonium ion on Bis (N-Alkylsalicylaldiminato) Zinc (II) Complexes in Aprotic Solvent. *Inorg. Chem. Acta*, 303 (1): 40-46.
- CHAUDHURI, P., HESS, M., WEYHERMULLER, T., and WIEGHARDT, K., 1999. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols by a new Mononuclear Cu (II) Radical Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (8): 1095-1098.
- CHESSMAN, T., P., HALL, D., and WATES, T. N., 1966. The Absorbion Soectral of Coppe (II) Complexes of Intermediate Stereochemistry. *J. Chem. Soc. (A)*. (6): 694-695.
- DEMIR, S, OZDEMIR, I. and CETINKAYA, B., 2006. Use of bis(benzimidazolium)-palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides *Applied. Organometallic Chemistry*, 20 (4): 254-259.

- DIAMONTIS, A., A., WEIGOLD, H. and WEST, B., O., 1967. The Coordination of Salicylidene-imines with Transition Metal Ions. Charge-Transfer Spectra of Cobalt (II) Complexes. *J. Chem. Soc. (A)*, (4) : 1281–1284.
- DWYER, F., D. and MELLOR, D., P., 1964. *Chelating Agents and Metal Chelates*. New York-London. Academic Press 480p. FIGGS, B. N., 1967. *Introduction to Ligand Fields*. Interscience publishers, John Willey & Sons, New York-London-Sdney, 510 p.
- GERLOCH, D., H. and HOLM, R., H., 1970. The Solution Stereochemistry of Four-Coordinate Bis (Chelate) Metal Complexes. Further Experimental Results and Summary of Stereochemical Trends. *Inorg. Chem.*, 9 (3): 588-594.
- GERLOCH, D., H. and HOLM, R., H., 1969. Preparation and Stereochemistry of Bis-Chelate Chromium (II), Manganese (II), Iron (II) and Cobalt (II) Complexes of the Types  $M-O_4$  and  $M-O_2S_2$ -Inorg. Chem., 8 (11): 2292-2297.
- HARRIS, C., M. and SINN, E., 1968. Metal Complexes as Ligands. V. Binuclear Copper (II) Complexes Derived From Schiff Base Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (10): 2723-2736.
- HUSEYINOVA, M., K., KASUMOV, V., T., MEDJIDOV, A., A., and MAMEDOV, H., S., 1982. Complexes of Transition-Metals Containing Sterically Hindered Phenols-Crystal and Molecular-Structure of (3,3',5,5'-Tetra-Tert-Butyl-4,4'-Dioxo-Dicyclohexa-2,2'-5,5'-Tetraene-1,1-N,N'-Disalicylideneiminato)Cu(II) and Bis[Alpha-(N-3,5-Di-Tert-Butyl-4-Oxocyclohexa-2,5-Diene-1-Imino)-N-Hydroxyvinyl-Ortho-Hydroxybenzylidene]Cu(II)<sub>2</sub>. *J. Structural. Chem.*, 23 (4): 586-589.
- ILHAN, S., TEMEL, H., KILIC, A., TAS, E., 2007. Synthesis and spectral characterization of macrocyclic Ni(II) complexes derived from various diamines, Ni(II) perchlorate and 1,4-bis(2-carboxyaldehydephenoxy)butane. *Trans. Met. Chem.* 32: 1012–1017
- KADKIN, OLEG, N., AN, JAEIN, HAN, HAKSOO, GALYAMETDINOV and YURI, G., 2008. A Novel Series of Heteropolynuclear Metallomesogens: Organopalladium Complexes with Ferrocenophane-Containing Ligands *Eur. J. Inorg. Chem.* 1682–1688.
- KASUMOV, V., T., MEDJIDOV, A., A., GOLUBEVA, I. A., SUBINA, O., V. and RZAEV, R., Z., 1991. Synthesis, Study of Spectral and Magnetic-Properties of Transition-Metal Complexes with Tetradentate Ligands, Containing Sterically Hindered Phenol Fragment. *Koord. Khim.* 17 (32) : 1698-1703.
- KASUMOV, V., T., MEDJIDOV, A., A., RZAEV, R., Z. and GOLUBEVA, I., A., 1993. Synthesis, Structure and Redox-Active Properties of New Bis-[N-(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl)-2,4-Di-Tert-Butylsalicylaldimine]Copper (II) and Its Free-Radical. *Koord. Khim.* 19 (12): 933–938.
- KASUMOV, V., T. and KOKSAL, F., 2001. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper (II) Salicylaldimines Containing Sterically Hindered Phenol. Further Studies of Oxidative C-C Coupling in a New Cu(II) Salicylaldimines, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, 627: 2553-2558.

- KASUMOV, V., T., 2001. Synthesis, Spectroscopic Characterization and ESR Studies on Electron Transfer Reactions of Bis[N-(2,6-Di-*Tert*-Butyl-1-hydroxyphenyl) salicylaldiminato] Cu(II) Complexes With PbO<sub>2</sub> and PPh<sub>3</sub>, *Spectrochimica Acta A*, 57 (8) : 1649-1662.
- KASUMOV, V., T., HUSEYINOVA, M., K., MEDJIDOV, A. A., and AMIR ASLANOV, I., R., 1981. A Study of Complexes with Chelating Ligands Containing Sterically Hindered Phenols 5. Synthesis, Structure, and Properties of Complex-Compounds of Copper(II) with 1-Methoxy-2,6-Di-*Tert*-Butylphenyl-4-N-Salicylideneiminates. *J. Strukt. Khim.* 2 (6) : 129-134.
- KASUMOV, V., T., LYUBCENKO, S., N., MEDJIDOV, A., A., KOGAN, V., A. and SVETS, A., A., 1990. EPR Study of Redox Reaction of Cu(II) complex with Beta-Ketoiminate Ligand containing Sterically Hindered. *Koord. Chim.*, 16(12) : 1633-1636.
- KASUMOV, V. T., and MEDJIDOV, A., A., 1990. Redox Reactions In Cu(II) Azo Complexes Under The Interactions with Triphenylphosphines. *Koord. Chim.*, 16 (10) : 1355-1459.
- KATO, M., IMAI, K., MUTO, Y., and JONASSEN, H. B., 1973. Stereochemistry of Three Types of Binuclear Copper (II) Chloride Complexes With N-Substituted Salicylaldimines., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1): 109-135.
- KILIC, A., YILMAZ, I., ULUSOY, M., TAS, E., 2008. Synthesis, spectral characterization, electrochemical studies and catalytic properties in Suzuki-Miyaura coupling reactions of the mononuclear Pd<sup>II</sup>, trinuclear Pd<sup>II</sup> (BPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Ru<sup>II</sup>-Pd<sup>II</sup>-Ru<sup>II</sup> type complexes containing 4-amino-1-benzyl piperidine and phenyl groups *Appl. Organometallic Chem.* 22(9): 494-502.
- KILIC, A., TAS, E., DEVECI, B. and YILMAZ, I., 2007. Synthesis, Electrochemical and *in situ* Spectroelectrochemical Studies of New Transition Metal Complexes with Two New Schiff-Base Containing N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Donor Groups. *Polyhedron*, 26: 4009-4018.
- KNOCH, R., WILK, A., WANNAVIUS, K., Y., REINEN, D., and ELIASH, H., 1990. Spectroscopic and Kinetic Investigation of Bis(N-alkylsalicylaldiminato)Copper(II) Complexes: A Study on the Existence of Planar ↔ Tetrahedral Configuration Equilibria, *Inorg. Chem.*, 29 (19): 3799-3805
- KOGAN, V., A., OSIPOV, O., A., MINKIN, V. I., and GORELOV, M., I., 1963. Dipole Moments and the Structure of the Internally Complex Connections of Copper with The Aromatic Schiffovyimi Bases. *Dokl. AN, USSR*, 153 (3): 594-596.
- KOGAN, V., A., KHARABAYEV, N., N., and OSIPOV, O., A., 1981. Laws Governing The cis Structure of Ploskikh Four-Coordination of Those Containing Sulfur of Chelates of The Transition Metals-Zh. *Struct. Khim*, 22 (10): 126-149.
- KUMAR, D., S., and ALEXANDER, V., 1999. Synthesis of lanthanide(III) complexes of chloro- and bromo substituted 18-membered tetraaza macrocycles. *Polyhedron* 18:1561-1568.

- KUMAR, K., N., RAMESH, R., 2005. Synthesis, luminescent, redox and catalytic properties of Ru(II) carbonyl complexes containing 2N2O donors. *Polyhedron* 24 (14): 1885-1892.
- LEWIS, J., and WALTON, R., A., 1966. *Modern Coordination Chemistry*. Interscience Publishers, New York, N. Y., 355 p.
- LEWIS, J., and WALTON, R., A., 1966. Magnetic and Spectral Studies of Some Schiff-Base Complexes Derived from Bis-(salicylaldehydato) copper (II). *J. Chem. Soc. (A)*, 11: 1559-1562.
- LEZNOFF, C., C., LEVER, A., B., P., 1996. Editors. *Phthalocyanines, properties and applications*, vols. 1-4. VCH Publishers, Wiley-VCH; 1 Edition New York, Weinheim, Cambridge: 524.
- MEDJIDOV, A., A., KASUMOV, V., T., and MAMEDOV, H., S., 1981. Synthesis and Investigated of Steric Hindered Phenol Containing Chelate Compounds. *Koord. Khim.* 7 (1) : 66-71.
- MISHRA, L., BINDU, K. and BHATTACHARYA, S., 2004. Spectroscopic studies, structure simulation and phenol binding property of dimetallocyclophanes derived from tetradentate Schiff bases. *Inorg. Chem. Comm.* 7(6): 777-780.
- NAKAMOTO, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., Wiley-Interscience, New York, 484 p.
- NERI, G., RIZZO, G., LUCA, L., DONATO, A., MUSOLINO, M., G., and PIETROPAOLO, R., 2009. Supported Pd catalysts for the hydrogenation of campholenic aldehyde: Influence of support and preparation method, *Appl. Catal. A: General* 356:113-120.
- NONAKA, Y., TOKII, T., T. and KIDA, S., 1974. Factors Affecting The Line with of Nitrogen Suprhyperfine Structure in The ESR Spectra of Copper (II) Complexes *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47(2) : 312-315.
- PETERSON, D., L., KEUSEMAN, K., J., KATAEVA, N., A., KUZ'MINA, L., G. HOWARD, J., DUNINA, V., SMOLIAKOVA, V. and IRINA, P., 2002. Homochiral cyclopalladated complexes of (S)-4-tert-butyl-2-phenyl-2-oxazoline. X-ray study of (S,S)-di-m-chlorobis-{2-[2-(4-tertbutyl)oxazoliny]]phenyl C,N}dipalladium(II) *J. Organomett. Chem.*, 654: 66-73.
- ROSENBERG, R., C., ROOT, C., A., BERNSTEIN, P., K. and CARY, H., B., 1975. Spectral Studies of Copper (II) Carboxypeptidase and Related Model Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (8): 2096-2097.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F. and REDEL, G., 1960. Studies in Coordination Chemistry. IV. The Dielectric Polarization Some Metal Complexes of N-Alkylsalicylaldimine. *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (4): 815- 818.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and CAVASINO, F. P., 1962. Studies in Coordination Chemistry. Investigation of the Stereochemistry of Some Complex Compounds of Cobalt(II) with N-Substituted Salicylaldimines, *J. Am. Chem.*, 84 : 3246-3248.

- SACCONI, L., PAOLETTI, I., and CIAMPOLINI, M., 1963. The Existence of Tetrahedral  $\alpha$ -Branched Bis-(R-N-Salicylaldimine)-Nickel (II) Chelates. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (4) : 411-416.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., and PSEUDO, C., 1964. Tetrahedral Structure of Some  $\alpha$ -branched Copper (II) Chelates With Schiff Bases. *J. Chem. Soc.*, 1: 276-280.
- SACCONI, L., 1966. Tetrahedral Complexes of Nickel (II) and Copper (II) with Schiff Bases. *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1): 126-132.
- TAS, E., ASLANOGLU, M., KILIC, A., and KARA, Z., 2006. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies of Copper (II) and Cobalt (II) Complexes of Three Unsymmetrical Vic-Dioximes Ligands, *J. Coord. Chem.* 59 (8): 861-872.
- TAS, E., ASLANOGLU, M., ULUSOY, M., and TEMEL, H., 2004. Synthesis, Spectral Characterization And Electrochemical Studies Of Copper(II) And Cobalt(II) Complexes With Novel Tetradentate Salicylaldimines, *J. Coord. Chem.* 57 (8): 677-684 .
- TAS, E., KILIC, A., KONAK, N., and YILMAZ, I., 2008. The Novel Sterically Hindered Salicylaldimine Ligands with Their Copper(II) Metal Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemical and Thin-layer Spectroelectrochemical Features, *Polyhedron* 27(3): 1024-1032.
- TAS, E., ASLANOGLU, M., KILIC, A., KAPLAN, O. and TEMEL, H., 2006. Preparation, Characterization and Redox Properties of Four New Tetradentate Salicylaldimines with Their Cu(II) Complexes. *J. Chem. Res (S)* 4: 242.
- TAS, E., KILIC, A., DURGUN, M., YILMAZ, I., ÖZDEMİR, I. and GURBUZ, N., 2008. Mono- and Dinuclear Pd (II) complexes of different salicylaldimine ligands as catalysts of transfer hydrogenation of nitrobenzene with cyclohexene and Suzuki-Miyaura coupling reactions *J. Organomet. Chem.* 694: 446-454.
- YAMADA, S., 1966. Recent Aspects of the Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 1 (4): 415-437.
- YAMADA, S. and TAKEUCHI, A., 1982. The Conformation and Intereconversion of Schiff Base Complexes of Nickel (II) and Copper (II), *Coord. Chem. Rev.*, 43: 187-204.
- YAMADA, S., R., H., EVERETT, G. W. and CHAKRAVORTY, A., J., 1966. Metal Complexes of Schiff Bases and  $\beta$ -ketoamines. *Progr. Inorg. Chem.* New York-London-Sidney. John Wiley&Sons, 7: 83-214.
- YAMADA, S., 1999. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 27: 537-555.

YILMAZ, I., ILHAN, S., TEMEL, H., and KILIC, A., 2009. Synthesis, Characterization and Electro-Spectroelectrochemical Studies of Four Macrocyclic Schiff-Base Co (II) Complexes having N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Set of Donor Atoms. *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 63: 163-169.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1983 yılında Uşak'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 2003 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2007 yılında, Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm birincisi ve Fen Edebiyat Fakültesi üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen belirtilen bölümde öğrenimine devam etmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.



## ÖZET

Bu çalışmada beş yeni ligand ve bu ligandların Pd(II) metal kompleksleri sentezlendi. Daha sonra L<sup>1</sup>H, L<sup>2</sup>H, L<sup>3</sup>H, L<sup>4</sup>H, ve L<sup>5</sup>H ligandları; farklı aldehitlerin etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) çözücüsü içindeki çözeltileri ile farklı primer aminlerin etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) çözücüsü içindeki çözeltilerinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli Pd(II) metal kompleksleri, L<sup>1</sup>H, L<sup>2</sup>H, L<sup>3</sup>H, L<sup>4</sup>H ve L<sup>5</sup>H ligandları ile Pd(Ac)<sub>2</sub> metal tuzunun etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2 veya 1:1) kompleksler elde edildi.

Bütün ligandların Pd(II) metal komplekslerinin geometrileri kare düzlem olarak değerlendirilmiştir. Tüm ligandların ve bu ligandların Pd(II) metal komplekslerinin yapıları Elementel analiz, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-VIS, Manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, Pd(II) metal komplekslerin Erime noktası, molar iletkenlikleri ve katalitik özellikleri belirlendi.

Üç Pd(II) metal kompleksin katalitik aktivitesi Suzuki C-C oluşturma reaksiyonlarında test edildi. Ayrıca bu üç Pd(II) metal kompleksin katalitik aktivitesi nitrobenzen ve siklohezenin indirgenmesinde DMF çözücüsü içinde test edildi.

## SUMMARY

In this work, five new ligands and their Pd(II) metal complexes have been synthesized. Later, Ligands ( $L^1H$ ,  $L^2H$ ,  $L^3H$ ,  $L^4H$ , and  $L^5H$ ) were synthesized from the reaction of a solution of different primary amines in ethanol ( $C_2H_5OH$ ) with a solution of different salicylaldehydes in ethanol ( $C_2H_5OH$ ). Mononuclear complexes of Pd(II) metal complexes were obtained by refluxing the ligands ( $L^1H$ ,  $L^2H$ ,  $L^3H$ ,  $L^4H$ , and  $L^5H$ ) and  $Pd(Ac)_2$  (metal to ligand ratio 1:2 or 1:1) together in ethanol.

The Pd(II) metal complexes of all ligands are proposed to be square planar geometry. The structure of the ligands and their Pd(II) metal complexes have been identified with a combination of elemental analysis,  $^1H$  and  $^{13}C$ -NMR spectra, FT-IR, UV-VIS, magnetic susceptibility measurements. Also, melting point, conductivity measurements and catalytic activity of metal complexes have been determined.

The catalytic activities of three Pd (II) metal complexes were tested in the Suzuki coupling reaction. Also, the catalytic activities of three Pd (II) metal complexes were tested in the hydrogenation of nitrobenzene and cyclohexene in DMF solution.