



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK NANO PARTİKÜL DESTEKLİ
PİPERAZİN İÇERİKLİ İMİN LİGANTLARI VE
Pd(II), oxo-V(IV) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

FERUDUN KOÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK VE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANO PARTİKÜL DESTEKLİ
PİPERAZİN İÇERİKLİ İMİN LİGANTLARI VE
Pd(II), oxo-V(IV) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

FERUDUN KOÇER

YÜKSEKLİSANS

Biyomühendislik ve Bilimleri Ana Bilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ferudun KOÇER tarafından hazırlanan “*Manyetik Nano Partikül Destekli Piperazin İçerikli İmin Ligantları ve Pd(II), Oxo-V(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi*” adlı bu tez, jürimiz tarafından 16/12/2019 tarihinde oy birliği ile Biyomühendislik ve Bilimleri Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Serhan URUŞ (DANIŞMAN)

Biyomühendislik ve Bilimleri Ana Bilim Dalı,
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ESKALEN (ÜYE)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı,
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Adem İMALI (ÜYE)

Biyoloji Anabilim Dalı,
Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ferudun KOÇER

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2018/2-18 YLS

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.

MANYETİK NANOPARTİKÜL DESTEKLİ PİPERAZİN İÇERİKLİ İMİN LİGANTLARI VE Pd(II), OXO-V(IV) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ (YÜKSEK LİSANS TEZİ)

FERUDUN KOÇER

ÖZET

Manyetik nano partikül destekli komplekslerin sentezi ve uygulanabilirliği popüler olan bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmada literatürde rastlanmayan nano yapılı Fe_3O_4 destekli Piperazin yapısı ve bunların Pd(II) ve oxo V(IV) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin FTIR, SEM, EDX, TEM, TG/DTG/DTA, XRD ve NMR teknikleri kullanılarak karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen Fe_3O_4 katkılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ tipindeki kompleksler, vitamin K₃ (2-metil-1,4-naftokinon, menadion)'ün sentezinde katalizör aktivitesi test edilmiştir.

Nano partikül Fe_3O_4 destekli yapının Pd(II) kompleksi, elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ kompleksi ile literatüre oranla iyi seçicilik gösteren katalizör olduğu belirlenmiştir. Çalışmada sentezlenen yeni yapı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ kompleksin seçicilikleri; ortalama % 91.356 ± 0.374 dönüşümleri ile % 71.93 ± 0.465 seçiciliğe ulaşmıştır. Çalışmada sentezlenen ikinci kompleks olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ 'ün seçicilikleri; ortalama % 88.49 ± 0.0478 dönüşümleri ile % 61.72 ± 0.235 seçiciliğe ulaştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fe_3O_4 nano partikül, imin ligandları, katalizör, vitamin K₃

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, Aralık / 2019

Danışman: Doç. Dr. Serhan URUŞ

Sayfa sayısı: 71

**INVESTIGATION OF MAGNETIC NANOPARTICULATED
PIPERAZINE CONTAINER IMIN LISBRANTS AND SYNTHESIS OF
Pd(II), OXO-V(IV) COMPLEXES AND INVESTIGATION OF
CATALYTIC ACTIVITIES
(M.Sc. THESIS)**

FERUDUN KOÇER

ABSTRACT

The use of magnetic nanoparticle backed materials has become a popular research topic, which is becoming more and more popular with new syntheses. In this study, the nano-structured Fe₃O₄ supported Piperazine structure and their Pd(II) and oxo V(IV) complexes were synthesized and characterized by using FTIR, SEM, EDX, TEM, TG/DTG/DTA, XRD and NMR techniques. Catalyst activity was tested in the synthesis of synthesized Fe₃O₄ structured Pd(II) and oxo V(IV) type complexes, vitamin K₃ (2-methyl-1,4-naphthoquinone, menadione).

Fe₃O₄ supported structures-Pd(II) complexes, oxo V(IV) complexes and compared to the literature has been found to be a catalyst with good selectivity. The selectivity of susceptible Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd(II) complexes synthesized in the study; with a mean conversion rate of $91.356 \pm 0.374\%$, the selectivity reached $71.93 \pm 0.465\%$. The selectivity of Fe₃O₄@SiO₂-LOV(IV) complexes as the second complex synthesized in the study; average $88.49 \pm 0.0478\%$ 61.72 ± 0.235 with the conversion was determined to reach selectivity.

Keywords: Fe₃O₄ nanoparticle, imine ligands, catalyst, vitamin K₃

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Bioengineering and Science, December / 2019

Supervisor: Doç. Dr. Serhan URUŞ

Page Number: 71

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim ve tez çalışmalarım süresince ilgisini ve desteğini daima hissettiğim, mesleki bilgi ve tecrübeleriyle eğitimimde ve çalışmalarımda beni yönlendiren tez danışmanım değerli hocam; Doç. Dr. Serhan URUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmamda görüş ve önerilerinden faydalandığım Dr. Öğr. Üyesi Adem İMALI ve Dr. Öğr. Üyesi. Muhittin KULAK, Mahmut ÇAYLAR'a ve ÜSKİM birimi çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bilimsel araştırma projesi kapsamında yapmış oldukları finansal desteklerden dolayı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi BAP Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu günlere gelmemde her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme ve ismini yazamadığım değerli arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ferudun KOÇER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Piperazin.....	4
2.1.1. Piperazinin yapısı ve kimyası	4
2.1.2. Piperazin'in ağrı ile ilişkisi	7
2.1.3. Piperazin ve türevlerine yönelik farmakolojik aktivite çalışmaları	8
2.1.4. Piperazin ve türevlerinin ligant özelliği	9
2.2. Oxo-Vanadyum (IV) Genel Özellikleri	11
2.3. Paladyum (Pd) Genel Özellikleri	13
2.3.1. Heck reaksiyonu	13
2.3.2. Suzuki reaksiyonu	14
2.3.3. Stille reaksiyonu	15
2.3.4. Sonogashira reaksiyonu	15
2.4. Önceki Çalışmalar	17
3. MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Materyal	35
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	35
3.1.2. Kullanılan cihazlar	36
3.2. Metot.....	37
3.2.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$ sentezi.....	37
3.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-Ar-N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ sentezi	37
3.2.4. Nano boyutta $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ hidrolizi ve Pd(II), oxo-V(IV) metal komplekslerinin sentezi	38
3.2.3. Pd(II) ve oxo-V(IV) metal komplekslerinin sentezi	38
3.2.5. Katalitik tepkimeler.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirmesi	42
4.2. TG/DTA/DTG Eğrilerinin Değerlendirilmesi	46
4.3. SEM, TEM ve EDX Bulgularının Değerlendirmesi	49
4.4. XRD Bulgularının Değerlendirilmesi	53
4.5. NMR Verilerinin Değerlendirilmesi	55

4.6. Katalitik Aktivite Bulgularının Değerlendirilmesi	58
5. SONUÇ.....	62
KAYNAKLAR.....	63
ÖZ GEÇMİŞ.....	71



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
γ -Fe ₂ O ₃	: Maghemit
°C	: Santigrad Derece
APTES	: 3-aminopropiletoksisilan
BZP	: Benzilpiperazin
DTA	: Diferensiyel Termal Analiz
DTG	: Diferensiyel Tarama Kalorimetrisi
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Analysis
Fe ₃ O ₄	: Magnetit
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
g	: Gram
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
H ₂ O	: Su
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
KOMT	: Katekol-oksi-metil transferaz
mmol	: Milimol
MRI	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pd	: Paladyum
pH	: Power of Hydrogen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SIONPs	: Süperparamagnetik demir oksit nanopartiküller
SIONPs	: Süperparamagnetik demir oksit nanopartiküller
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TFMPP	: Triflurometilfenilpiperazin
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
V	: Vanadyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Piperazin'in moleküler yapısı.....	5
Şekil 2. 2. Piperazin ve türevlerinin koordinasyon şekilleri (D: Donör atom)	10
Şekil 2. 3. Vanadyuma ait Pourbaix diyagramı	12
Şekil 2. 4. Katı faz sentezinde Heck reaksiyonları	13
Şekil 2. 5. Biaril oluşturmak için mikrodalga suzuki reaksiyon şeması	14
Şekil 2. 6. Stille reaksiyonu ile alkenildiarylmetan sentezi	15
Şekil 2. 7. Sonogashira reaksiyonu ile makrosiklik sistemlerde yapısal çeşitlilik	15
Şekil 2. 8. Tıbbi açıdan önemli bulunan imatinib benzer yapıların sentezi	16
Şekil 2. 9. Optimize edilmiş Aziridinasyon reaksiyon	16
Şekil 2. 10. Rutenyum(PCCN) kompleksi ve transfer hidrojenasyonda kullanımı	17
Şekil 2. 11. Sentezlenen fosfin-paladyum kompleksleri	18
Şekil 2. 12. (Ph ₂ PCH ₂) ₂ NR ligandı ve Pd(II) kompleksinin sentezi.....	18
Şekil 2. 13. MNP-destekli Paladyum katalizörlerinin hazırlanması	19
Şekil 2. 14. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -iminofosfin-Pd katalizörünün sentezi	20
Şekil 2. 15. Silika destekli aminometildifosfin ligandları ve Pt(II), Ni(II) komplekslerinin sentezi.....	21
Şekil 2. 16. Core@shell γ-Fe ₃ O ₄ /Polimer MNP'lerin ve Pd(II) komplekslerinin sentezi ...	22
Şekil 2. 17. Sentezlenen superparamagnetik Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanopartikülleri	23
Şekil 2. 18. Aminometildifosfin ligandı ve Pd(II) kompleksinin sentezi	24
Şekil 2. 19. Reaksiyondan sonra nanokristalin manyetik olarak ayrılması	24
Şekil 2. 20. PFMN ligandı ve Pd-PFMN katalizörü sentezi	25
Şekil 2. 21. Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @Pd sentezi.....	26
Şekil 2. 22. Piperazin ile işlevselleştirilmiş manyetik silika nanopartiküllerin sentezi	26
Şekil 2. 23. Fe ₃ O ₄ @APTES@PAMAM(G1)-Ag MRCs sentezinin şematik gösterimi	27
Şekil 2. 24. Fe ₃ O ₄ @nSiO ₂ @mSiO ₂ sentez ve nanokariyer gösterim şeması.....	28
Şekil 2. 25. Sentezlerin FT-IR spektrumları	29
Şekil 2. 26. Sentezlenen katalizöre ait grafiksel gösterim	29
Şekil 2. 27. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinden polimer kapsüllenmesi	30
Şekil 2. 28. 1.1-[4-[4-[2-(dimethylamino)ethyl]-piperazine-1-yl]phenyl]-3-(4-substituted phenyl) prop-2-en-1-one (2a-2l) sentez yoluğl	31
Şekil 2. 29. L ₂ -Cu (II) kompleksinin olası metal iyon koordinasyonu ve EDX spektrumu	31
Şekil 2. 30. Komplekslerin farklı taramalarda dönüşümlü voltagramları	33
Şekil 2. 31. Komplekslere ait katalitik dönüştürme ve seçicilik oranları	33
Şekil 2. 32. Komplekslere ait katalitik dönüştürme ve seçicilik oranları	34
Şekil 2. 33. Bor katkılı V ₂ O ₅ 'in XRD grafisi	34
Şekil 3. 1. L'nin sentezi ve moleküler yapısı	38
Şekil 3. 2. Pd(II) ve oxo-V(IV) ile elde edilen yapıların tahmini yapısı	39
Şekil 3. 3. Heck reaksiyonu	40
Şekil 3. 4. Suzuki reaksiyonu	40
Şekil 3. 5. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu	40
Şekil 4. 1. L kompleksine ait FTIR spektrumu	42
Şekil 4. 2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L kompleksine ait FTIR spektrumu.....	43
Şekil 4. 3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L-Pd(II) FTIR spektrumu	43
Şekil 4. 4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -LOV(IV) FTIR spektrumu	44

Şekil 4. 5. Komplekslere ait FTIR spektrumu	44
Şekil 4. 6. L yapısına ait TG/DTA/DTG eğrisi	47
Şekil 4. 7. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L kompleksine ait TG/DTA/DTG eğrisi	47
Şekil 4. 8. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L-Pd kompleksine ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	48
Şekil 4. 9. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -LOV(IV) kompleksine ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	48
Şekil 4. 10. Fe ₃ O ₄ yapısına ait SEM görüntüsü	49
Şekil 4. 11. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ kompleksine ait SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4. 12. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L yapısına ait TEM bulguları	50
Şekil 4. 13. L'nin EDX'e ait spektrumu	51
Şekil 4. 14. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L kompleksinin EDX spektrumu.....	51
Şekil 4. 15. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -LOV(IV) kompleksinin EDX spektrumu	52
Şekil 4. 16. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L- Pd(II) kompleksinin EDX spektrumu.....	52
Şekil 4. 17. Komplekslerin XRD grafikleri	54
Şekil 4. 18. L'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4. 19. L'nin ¹ H-NMR verilerine göre tahmini yapı	56
Şekil 4. 20. L'nin ¹³ C-NMR spektrumu	57
Şekil 4. 21. L'nin ¹³ C-NMR verilerine göre tahmini yapı	57
Şekil 4. 22. Komplekslere ait katalizlerin seçicilik oranı	59
Şekil 4. 23. Komplekslere ait katalitik dönüştürme oranları	59
Şekil 4. 24. Komplekslere ait geri dönüşüm durumu	60
Şekil 4. 25. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L-Pd(II) kompleksinin geri dönüşüm bulguları.....	61
Şekil 4. 26. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -LOV(IV) kompleksinin geri dönüşüm bulguları.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2. 1. Piperazinin kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2. 2. Komplekslerin IR spektrumları	32
Çizelge 3. 1. Çalışmada kullanılan bazı kimyasal maddeler	35
Çizelge 4. 1. Komplekslere ait FTIR bulguları.....	45
Çizelge 4. 2. Komplekslere ait EDX verilerine göre element içerikleri (%)	50
Çizelge 4. 3. Pd(II) ve V(IV) komplekslerinin katalitik geri dönüşüm bulguları	60



1. GİRİŞ

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir. Nanopartikül sentezi, bu yapıların sergiledikleri olağandışı özellikler sebebi ile yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır (Costa ve ark. 2010).

Fe_3O_4 (magnetit) ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) içeren süperparamagnetik demir oksit nanopartiküller (SIONPs) çeşitli uygulamalar için çok büyük potansiyele sahiptirler. Bu materyallerin uygulama alanları arasında Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI), ilaç salınım, kataliz, biyolojik ayırma, biyosensörler, teşhis cihazları ve hipetermi sayılabilir (Gupta ve ark., 2007; Khalafi-Nezhad ve Panahi, 2013; Zhu ve ark. 2013; González de Rivera ve ark. 2013).

Silika nanopartiküller çeşitli yapıların kaplanmasında kullanılmaktadır. Silika, magnetit üzerini kaplayarak oksitlenmesini önlemektedir. Genelde, core@shell nanomatemeryaller olarak tanımlanan bu yapılar, dielektrik malzemeler, metaller, yarı-iletkenler ve pigmentlerin kullanılmasıyla elde edilebilmektedirler (Kalele ve ark., 2006; Xuan ve ark. 2011). Fosfin içeren ligandların metal komplekslerinin katalitik etkinliği artırdığı önceki çalışmalarda görülmektedir. Özellikle şelat yapıda bulunan fosfinlerin metal komplekslerinin kararlı olduğu ve katalitik tepkimelerde komplekslerin aktivitesini artırdığı bilinmektedir. Bu nedenle fosfin ligandları çeşitlendirilerek günümüzde oldukça fazla çalışılmaktadır. Manyetik nano-partiküller yüzeyine kimyasal olarak fosfin-metal kompleksi bağlı, hem yüzeyi çok geniş hem de mıknatıs ile kolaylıkla ayrılabilip tekrar tekrar kullanılabilen katalizörler literatürde yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada, mıknatıs ile kolaylıkla ayrılıp tekrar tekrar kullanılacak, zor reaksiyon şartlarında bile kararlı, verimli ve seçici manyetik nano-ligand-metal kompleks katalizörlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nano-kompoziti kimyasal destek maddesi olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, yapmış olduğumuz ön

denemelerde nano boyuttaki NH_2 -modifiye edilmiş silika kaplı Fe_3O_4 manyetik nano-partikülleri, literatürdeki metot revize ederek mikrodalga sentez cihazı ile 50-250 nm boyutlarında sentezlenmiştir (Bilecka ve ark. 2008). Nano boyutta kabul edilen manyetit (Fe_3O_4) mikrodalga yöntemi ile Demir klorid hexahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'ın etilenglikol içerisinde kontrollü indirgenmesi ile elde edilmiştir. Nano boyuttaki manyetik Fe_3O_4 partiküllerinin üzeri, tetraetil ortosilikatın (TEOS) polimerleştirilmesi ile elde edilen silika ile kaplanmıştır. 3-aminopropiltrioksosilan ile reaksiyonuyla aktif amino uçları olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ core@shell nano-partikülleri elde edilmiştir. Bu kompozitin SEM görüntüleri incelendiğinde 50-250 nm civarında taneciklere sahip olduğu görülmüştür. Literatürde de 400 nm ye kadar olan boyutlardaki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ kompozitleri nano olarak kabul edilmiştir (Keleş ve ark., 2007; Guo ve ark., 2006; Esmaeilpour ve ark., 2012; Esmaeilpour ve ark., 2014; Khalafi-Nezhad ve Panahi, 2013; González de Rivera ve ark., 2013; McCarthy ve Weissleder, 2008; Bilecka ve ark., 2008; Zhang ve ark., 2013; Zhu ve ark., 2013).

Bu işlemlerden sonra, en iyi bilindiği kadarı ile ilk defa; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ nano-kompozitinin, N-metil piperazin içeren imin bazları ve bu ligandın Pd(II), oxo-V(IV) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonları için SEM, TEM, EDX, FT-IR, TGA, XRD ve NMR gibi teknikler kullanılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nano yapısına N-metil piperazin içeren imin ligandlarını bağlama ile ilgili herhangi bir literatür bulunmamaktadır. Başka tip ligandların bağlanması ile ilgili literatürler incelendiğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nano-partiküllerine bağlanan ligandların ve metal komplekslerinin koordinasyon özelliklerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmektedir (Saber ve Heydari, 2014; Dehghani ve ark., 2013; Esmaeilpour ve ark., 2012; Esmaeilpour ve ark., 2014).

Nano yapıda ve katı desteğe bağlı olan ligandların ve metal komplekslerinin net yapısını söylebilmesi mümkün olmamaktadır. Ancak tahmini yapılar kısmi karakterizasyon teknikleri kullanılarak verilebilmektedir. Bir sonraki aşamada, elde edilen manyetik nano partikül destekli piperazin içerikli imin ligantları ve Pd(II), oxo-V(IV) komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ayrıca hedef organik bileşiklerin sentezinde önemli reaksiyonlar olan Heck, Suzuki ve transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerden istenen en önemli özellik, yüksek verimle bu reaksiyonları katalizlemeleridir. Elde edilen nanokompozit-Pd(II) kompleksleri (Heck,

Suzuki) ve nanokompozit-oxo-V(IV) kompleksleri (transfer hidrojenasyon), endüstriyel olarak önemli olan maddelerin sentezinde katalizör olarak kullanılmasıdır. Katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörlerin miktarları tayin edilmiş ve substrat oranı elde edilen değere göre alınmıştır. Bu kapsamda sentezlenen orijinal nitelikteki aminometildifosfin ligandları ile oluşturulmuş Pd(II) ve oxo-V(IV) komplekslerinin denemeleri ile bu amaçtaki çalışmalara önemli katkıda bulunacağı düşünülmektedir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Piperazin

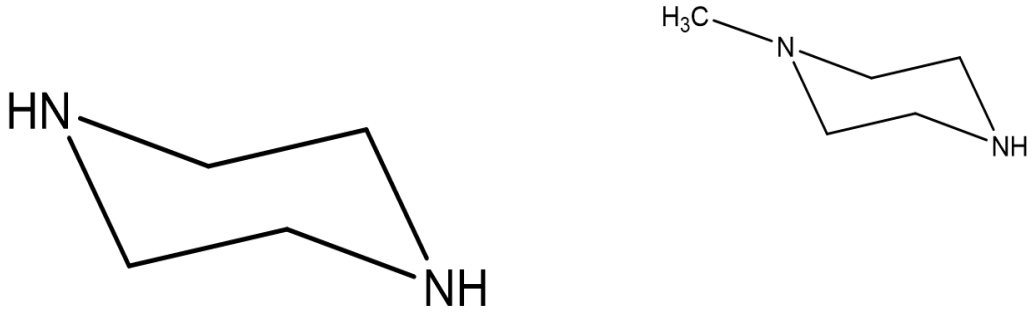
2.1.1. Piperazinin yapısı ve kimyası

Piperazin bileşikleri, bitkilerden elde edilir ya da sentetik olarak üretilir. Yemeklere tat vermek için kullanılan kara biber (*Piper nigrum* Linn.) ve sivri biber (*Piper longum* Linn.) piperazin'in elde edildiği temel bitkilerdir (Mao ve ark., 2011). Karabiber ve karabibergiller çok yıllık tırmanıcı bitkilerdir. Doğu Hint adaları, Afrika ve Batı yarıküre'nin sıcak bölgelerinde yetişir. Bitkinin karabiber diye adlandırılan meyvelerinden acı baharat elde edilir. Bu meyvenin bileşiminde %1-3 oranında aromatik uçucu yağ bulunur. Meyvenin acı lezzeti bileşimin içerisinde bulunan piperin, kavisin, piperidin ve piperittin maddelerini içeren reçineden kaynaklanır (RxMediaPharma®, 2013).

Piperazin, karşılıklı iki azot atomu içeren altılı halkadan oluşmuş organik bir maddedir. Piperazin'in kapalı formülü $C_4H_{10}N_2$ 'dir. Piperazin'in molekül ağırlığı 86.14 g/mol'dür. Kimyasal kütük numarası (chemical abstracts registry number = CAS No) 110-85-0, IUPAC ismi ise 1,4-hekzahidropirazin'dir. Diğer isimleri piperazidin, 1,4 diazasikloheksan, 1,4 dietilendiamin, hekzahidro-1,4-diazin, hekzahidropirazin, antiren ve pirazin hekzahidrid'tir. Piperazin'in erime noktası 109.6 °C ve kaynama noktası 146 °C'dir. Suda, metanol ve etanol içerisinde kolayca çözünür. Ancak dietil eter ve benzen içerisinde az çözünür. Piperazin'in %10'luk sulu çözeltisinin pH'sı 11'dir. Renksiz kristaller şeklinde yüksek derecede higroskopik bir maddedir. Oldukça keskin kokuludur. Yandığı zaman azot oksitleri içeren toksik ve tahriş edici gazlar çıkarır. Sulu çözeltisi orta kuvvette bazik karakterlidir. Güçlü oksitleyicilerle, güçlü asitlerle, asit anhidritlerle reaksiyonu yangına neden olur (Aydın ve ark., 2003; Stephanie ve ark., 2011) (Çizelge 2. 1; Şekil 2. 1).

Çizelge 2. 1. Piperazinin kimyasal özellikleri

Özellik		
Formül	:	C ₄ H ₁₀ N ₂
Moleküler ağırlık	:	86.1356
IUPAC Standardı InChI	:	InChI=1S/C ₄ H ₁₀ N ₂ /c1-2-6-4-3-5-1/h5-6H,1-4H ₂
UPAC Standardı InChIKey	:	GLUUGHFHGXGJENI-UHFFFAOYSA-N
CAS Kayıt numarası	:	110-85-0
IUPAC ismi	:	1,4-hekzahidroprazin
Erime noktası	:	109.6 °C
Kaynama noktası	:	146 °C
%10'luk sulu çözeltisinde pH	:	11
Diğer isimleri	:	Hexahydropyrazine; Antiren; Diethylenediamine; Diethyleneimine; Dispermene; Eraverm; Lumbrical; Piperazidine; Uvilon; Worm-A-Ton; Pipersol; Pyrazine hexahydride; Pyrazine, Wurmrazin; 1,4-Diazacyclohexane; 1,4-Piperazine; 1,4-Diethylenediamine; Hexahydro-1,4-diazine; Piperazine, Hexahydro-; Anhydrous; Asca-Trol No. 3; Piperazin; UN 2579; Vermex; Upixon; NSC 474



1-methylpiperazine

Şekil 2. 1. Piperazin'in moleküler yapısı

Piperazin türevlerinin antimikrobiyal, antiparazit, antibakteriyel ve antidepresan etkili ilaçlarda kullanılmıştır. Aynı zamanda kas gerginliğinde, şizofrenide, cinsel gücü artıran ilaçlarda, gebelikteki bulantı ve kusmayı önlemede, lösemide, hafıza kaybında, boğaz enfeksiyonlarında, halisülasyonlarda, ağrı kesicilerde, damar rahatsızlıklarında kan akımının hızlanmasında kullanılan ilaçların yapısında da piperazin ve türevleri yer alır.

Piperazin türevlerinin insandaki farmakokinetik özellikleri hakkında bilgi azdır. Piperazinler, gastrointestinal sistemden hızla emilmektedir. Oral kullanımları yaygın olup, damar içi uygulamalarının ender olduğu bilinmektedir. Emilen bileşiğin bir kısmı metabolize olmakta ve kalan kısmı idrarla atılmaktadır. Benzilpiperazin (BZP), biyotransformasyonu zayıf olduğu için büyük oranda değişmeden idrarla atılmaktadır (Austin ve Monasterio, 2004). Piperazin, tek doz uygulamasından üç gün sonra idrarda tespit edilebilmektedir. Piperazin sitrat, fosfat ve adipat ile yapılan karşılaştırmalı çalışmalarda boşaltım kalıplarında bireyler arası farklar bulunurken piperazin tuzları arasında fark yoktur. Atılım hızı bireyler arasında geniş değişkenlik göstermekte ve bu da toksisitesinin değişkenliğini artırmaktadır (Austin ve Monasterio, 2004). Piperazin'in sabit dozlamda bir süre kullanılması herhangi bir semptom oluşturmada tolere edilebilmektedir. Piperazinler için hepatik sitokrom p450 izoenzimleri ile polimorfizm gösteren CYP2D6 enziminin, ana metabolik yolda rol aldığı saptanmıştır (Maurer ve ark., 2004; Staack ve Maurer, 2005). BZP'in yıkılmasından sorumlu bir diğer enzim katekol-oksi-metil transferaz (KOMT) enzimidir.

Bazı çalışmalarda, piperazinin farmakodinamik ve farmakokinetik özellikleri incelenmektedir. Piperazin ve piperazin türevleri, küçük boyutlu ve lipofilik doğaları nedeniyle kan beyin bariyerinden geçebilme özelliğine sahiptirler. Bazılarının 5-HT reseptörlerine bağlandığı bilinmektedir. Bu reseptörlere seçici bağlanmalar da uygun sübstitüentlerle daha seçici hale getirilebilmektedirler (de Brito ve ark., 2012). 1-Aril-piperazin bileşikleri, sübstitüentlerine bağlı olarak 5-HT reseptörlerine seçici olup amfetamin benzeri etki göstermektedir. Kısaca enerji vermekte, öfori oluşturmada ve sosyalleşmeyi uyarmaktadırlar. Söz konusu uyarıcı etki güçleri, amfetaminden az olduğundan yinelenen dozlarda alınmaktadırlar. Bu moleküller, kolay elde edilmeleri ve yasal olmaları nedeni ile kötüye kullanılan ilaç olarak geliştirilmeye uygundurlar (de Boer D ve ark., 2001).

BZP, dopamin ve 5-HT salınımını arttırırlar. Triflurometilfenilpiperazin (TFMPP), seçici olmayarak 5-HT reseptörlerine bağlanarak tepki oluşturan bir moleküldür ve 3,4-metilendioksimetamfetamin (MDMA veya "Ecstasy") gibi 5-HT taşıyıcıları aracılı presinaptik 5-HT salınımına yol açtığı, in vitro ve in vivo çalışmalarda gösterilmiştir (Baumann ve ark., 2005; Hill ve Thomas, 2009). BZP/TFMPP ve MDMA, bu şekilde beyinde monoamin salınımını uyardıklarından yüksek dozlarda piperazin türevlerinin ya da

piperazin türevleri ve MDMA'nın birlikte kullanımının ciddi toksisiteye neden olabileceği bildirilmiştir (Baumann ve ark., 2005).

Piperazin kullanımı ile birlikte geçici mide bulantısı, kusma, baş ağrısı, ishal, uyuşukluk, titreme, ürtiker, kas güçsüzlüğü ve koordinasyon bozuklukları meydana gelmektedir. Piperazin, bir dereceye kadar düşük akut toksisiteye sahip olmakla birlikte, piperazin tuzları arasında benzerlik göstermektedir. Genellikle böbrek yetmezliği durumunda nörotoksik bir bileşik olan piperazin kullanılmamalıdır. Piperazin kullanımına bağlı olarak renal yetmezlik bulunan bireylerde ataksi durumu bildirilmiştir. Böbrek ve karaciğer yetmezliği olan kişilerde piperazin kullanımı ile ilişkili olarak koma, stupor, hipotoni, baş dönmesi, hafıza problemleri, halüsinasyon ve duyarsızlaşma tespit edilmiştir (Conners, 1995). Piperazin, cilt için aşındırıcıdır ve nekroz oluşturur. Ürtiker ve astım ataklarına neden olabilir. Yapılan hayvan çalışmalarında piperazin, NaNO₂ ile eş zamanlı bir şekilde uygulandığında karsinogeniktir. Piperazin in vitro ve in vivo testlerde mutajenik değildir. Bazı ölümcül zehirlenmelerinin nedeni olarak yeni tasarım ilaçlarından olan piperazin türevleri sorumlu tutulmaktadır (de Boer ve ark., 2001; Austin ve Monasterio, 2004; Gee ve ark., 2005; Wood ve ark., 2007).

BZP serotoninimetrik etki göstermektedir. 5-HT salınımının inhibisyonu ve 5HT1 reseptörlerine agonist etki göstermektedir. Amfetamin veya MDMA'ya benzer uyarıcı etkileri vardır. BZP, 5-HT ve dopamin hormonlarına etkisi MDMA'ya benzer etkiler gösterirler. Piperazin türevleri, 'Legal E', 'Legal X', XTC, 'A2', 'herbal party pills', 'party pills' gibi sokak isimleri ile anılmaktadırlar. Tablet, kapsül, toz ve hatta sıvı formda bulunmaktadır. BZP dışında 1-(3-trifluorometilfenil)-piperazin (TFMPP), 1-(4-metoksifenil)-piperazin (MeOPP) ve m-klorofenilpiperazin (mCPP) psiko-aktif etki gösterdiği bildirilen diğer piperazin türevleridir. (Poon ve ark., 2010; Cohen ve Butler, 2011; Arbo ve ark., 2012; Sheridan ve ark., 2013; Wilkins ve Sweetser, 2013).

2.1.2. Piperazin'in ağrı ile ilişkisi

Literatürlerde aril piperazinil yapısı bulunduran antinosiseptif ajanlar yer almaktadır. 4-(2-florofenil)piperazin ve 4-(3-triflorometilfenil)piperazin yapısı taşıyan bileşiklerin amit türevlerinin analjezik etkiye sahip olduğu ve aspirine yakın değerlerde etki gösterdikleri bildirilmiştir. Buna ek olarak amit kısmında N-oktil sübstitüenti taşıyan bileşiklerin aspirinden daha güçlü analjezik etki gösterdikleri rapor edilmiştir (Şüküroğlu ve ark., 2005).

1-(3-klorfenil) piperazin (mCPP) ve 1-(3-triflurometilfenil) piperazin (TFMPP) geçmişte migren tedavisinde kullanılmıştır (Dawson ve Moffat, 2012). Voltaj bağımlı sodyum kanalları, sinir ve kas gibi dokularda aksiyon potansiyellerinin transdüksiyonunda kritik modülatörlerdir. Sodyum kanal blokörü olan furan piperazin'in nöropatik ağrı tedavisinde güçlü etkinliğe sahip olduğunu bildiren bir çalışmada, erkek Sprague-Dawley sıçanlar kullanılarak nöropatik ağrı spinal sinir ligasyon modeli oluşturulmuş ve lokomotor aktivitenin gözlemlenebilmesi için açık alan testi uygulanmıştır (Drizin ve ark., 2008).

Yeni bir diamid bileşiği olan 2-(2-(4-((4-klorofenil)(fenil)metil)piperazin-1-il)-2-oksoetilamino)-N-(3,4,5-trimetoksibenzil)asetamid (HYP-1)'in sıçanlarda yapılan deneyler (formalin testi, rota-rod testi, davranış testleri vb.) sonucunda, voltaj bağımlı sodyum kanalları üzerinde yüksek afiniteye sahip olduğu, güçlü inhibitör aktivite sergileyerek antiinflamatuvar etkinlik gösterdiği ve nöropatik ağrıyı hafiflettiği tespit edilmiştir (Kam ve ark., 2012).

2.1.3. Piperazin ve türevlerine yönelik farmakolojik aktivite çalışmaları

1944 yılında sentezlenmiş olan piperazin (1,4-hekzahidroprazin) antihelmintik yani antiparaziter bir ilacın öncül maddesidir. İlk olarak bazı piperazin türevleri insanlarda ve hayvanlarda *Ascaris lumbricoides* ve *Enterobius vermicularis* istilalarının tedavisi için potansiyel antihelmintik ajan olarak kullanılmıştır. Piperazin, duyarlı bağırsak nematodlarında, antikolinerjik etkiyle gevşek paraliziye neden olur. Bunu nöromüsküler kavşakta iyon kanallarını bozarak kas membranında hiperpolarizasyona neden olur ve impuls aşırımını bloka eder. Antihelmintik olarak kullanılan piperazin zaman içerisinde geliştirilmemiştir (Stanaszek ve Zuba, 2006; Nicolova ve Danchev, 2008; Tamer ve Tamer, 2009).

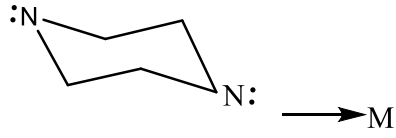
Piperazin, antiparaziter bir ilaç olarak tanınmakla birlikte, piperazin grubunu içeren çeşitli moleküllerin psikoaktif etkileri de bilinmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda gelişmekte olan psikoaktif maddeler arasında piperazin türevleride yer alır. Piperazinden türetilen bazı yeni moleküllerin antidepresan (Carter ve ark. 2010; Andersson ve ark., 2011), antikonvülzan (Aytemir ve ark., 2010), anksiyolitik bozuklukları (de Brito ve ark., 2012), antipsikotik (Johnson, ve ark., 2011; Amita ve ark., 2011; Bruno ve ark., 2012) ve antiproliferatif (Korch ve ark., 2015) etkinliklerinin bulunduğu bildirilmiştir.

Piperazin türevleri ile psikiyatrik hastalıklar dışında kalan bazı klinik tablolar için de ilaç geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunlar içerisinde alerji, aritmi, bulantı ve kusma, enfeksiyon, malerya, angina pectoris ve demans tedavisine yönelik bazı bileşikler ile sitotoksik, antioksidan olarak kullanılabilecek bazı bileşikler bazı ilaçlar sayılabilir (Çoban ve ark., 2009; Amita ve ark., 2011).

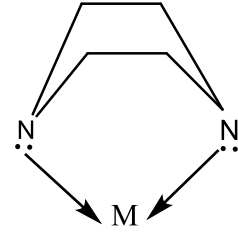
2.1.4. Piperazin ve türevlerinin ligant özelliği

Piperazin sahip olduğu iki verici azot (N) atomu ve yaygın çözücülerdeki çözünürlüğünün yüksek olması nedeni ile ligand olarak kullanılmaya elverişli bir maddedir. Piperazin sahip olduğu N atomları ile metallere tek dişli veya çift dişli olarak koordine olabildiği gibi iki metal merkezi arasında köprü olarak da bulunabilmektedir. Piperazin halkasına başka grupların bağlanmasıyla ele geçen piperazin türevlerinde bulunan grupların verici atomu varsa, bu grup da yine metale koordine olabilmektedir. Piperazin ve piperazin türevlerin de gözlenen koordinasyon şekilleri Şekil 2. 2’de gösterilmiştir (Ratilainen ve ark., 1999).

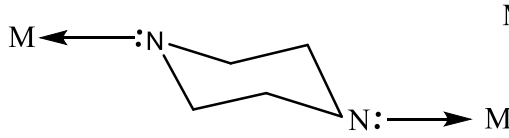
[CoCl₃(HPPz)₂]Cl (Zhaoa ve ark., 2004), [Zn₂(btec)(ppz)(H₂O)] (Hou ve ark., 2004), [CoCl₂(ppz)]_n ve [Zn(NCS)₂(ppz)]_n (Suen ve ark., 2002), [Ag₂(sac)₂(Heppz)]_n (Hamamcı ve ark., 2005), [Cu(ClO₄)(amppz)]ClO₄ (Massoud ve Mautner, 2004), [CuCl(amppz)]Cl (Kwak ve ark., 2004) komplekslerinde piperazin türevleri farklı koordine yapılarına sahip olduğu belirtilmiştir. Piperazin ve türevlerinin kristal yapıya H-bağı ile bağlandığı, protonlanmış piperazin ve türevlerinin yük denkliliğini sağlayan tamamlayıcı katyon olarak yer aldığı komplekslerinde bulunduğu bildirilmiştir (Chen ve ark., 2004; Lethbridge ve ark., 2003).



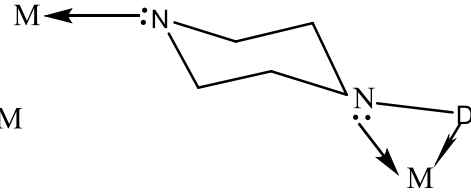
a. Tek disli koordinasyon



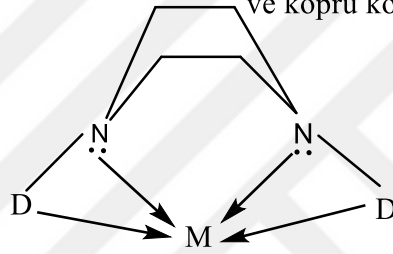
b. Çift disli koordinasyon



c. Köprü koordinasyon



d. Piperazin türevinin çift disli ve köprü koordinasyonu



e. Piperazin türevinin dört disli koordinasyonu

Şekil 2. 2. Piperazin ve türevlerinin koordinasyon şekilleri (D: Donör atom)

2.2. Oxo-Vanadyum (IV) Genel Özellikleri

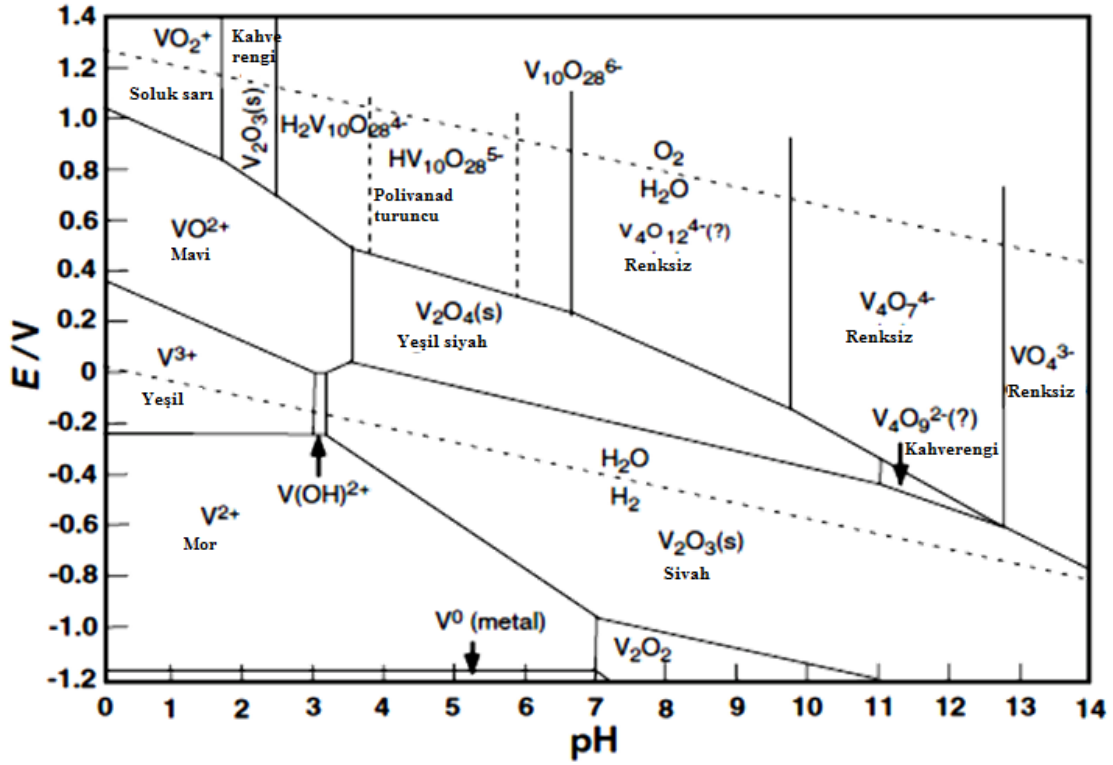
Vanadyum (V), yaklaşık 65 mineralde genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunan yaygın olarak dağınık bir elementtir. Yerkabuğunun yaklaşık % 0,014'ünü oluşturan vanadyum, beşinci geçiş metalidir. Özellikle, gaz ve yağ yakma ekipmanlarında oluşan kül içerisinde yaklaşık olarak % 10'dan fazla vanadyum içerir. Vanadyum pentaoksit (V_2O_5), endüstriyel işlemlerde yoğun olarak kullanılan ve nanomalzemelerde son uygulamaların yerini alan güçlü ve çok yönlü bir katalizördür. Vanadyum (V), çeşitli polimerik V_2O_5 formlarında nanomateryal araştırmalarda önemli bir kaynak durumundadır. Vanadyum, çok çeşitli oksidasyon durumlarına sahip bir geçiş metalidir (-1'den +5'e kadar) ve farklı koordinasyon numaraları ve koordinasyon geometrilerini benimseyebilir (Tracey ve ark. 2007; Kanamori ve Tsuge, 2012; Çevik, 2014).

Vanadyum (III) kompleksleri tipik olarak oktahedral koordinasyona sahiptir, ancak diğer koordinasyonlar özellikle trigonal bipiramidal koordinasyonun benimsendiği ağır ligandlar ile uyumludur. Bu ligandların kompleksleri genellikle monomeriktir, ancak uygun yapıdaki bazı ligandlar ile dimerik yapılar oluşturmaktadır. VO^{2+} kısmı, vanadyum (IV) kimyası için kritik öneme sahiptir. Çeşitli tiplerde mono-, di-, tri- ve tetradentat ligandlar, VO^{2+} ile kompleksler oluştururlar. Vanadyum (V) 'nin (genellikle "vanadate" olarak adlandırılan) oksoanyonu, protonasyon dengesi ve aynı zamanda oligomerizasyondan dolayı sulu çözeltide kompleks bir davranış sergiler (Tracey ve ark. 2007; Kanamori ve Tsuge, 2012).

Vanadyum bazlı redoks pilleri geliştirilmiştir ve hem büyük hem de küçük ölçekli uygulamalarda kullanılabilirliği yönünden araştırmalar yapılmaktadır. Örnek olarak implante edilebilir cihazlar için lityum / gümüş vanadyum oksit piller önemli tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır (Tracey ve ark. 2007).

Vanadyum-ligand kompleksleri, birçok proteinin yapısını ve aktivitesini spektroskopik tekniklerden yararlanarak incelemek için kullanılmıştır. Glutatyon, sistein, askorbik asit, nükleotitler ve karbonhidratlar dahil olmak üzere birçok doğal metabolit, karakterize edilen vanadyum ile kompleksler oluşturur. Vanadyum bileşikleri aktif olarak diyabet ve kanser araştırmalarında farmakolojik ajanlar olarak kullanılmaktadır (Tracey ve ark. 2007).

Dianyonik okso ligandı, güçlü elektron verici özelliği ile daha yüksek oksidasyon durumlarında vanadyum iyonlarını stabilize eder. Ek olarak, okso ve aqua ligandı arasındaki asit-baz dengesi, vanadyum merkezinin redoks davranışında önemli bir rol oynar (Şekil 2.3) (Rehder, 2008; Kanamori ve Tsuge, 2012).



Şekil 2. 3. Vanadyuma ait Pourbaix diyagramı

V(IV) ve V(V) gibi yüklü vanadyum iyonları, küçük sert iyonlar olup, sadece bağlanma yoluyla değil, aynı zamanda V = O çift bağıni temin eden okso ligandını tercih ederler. Okso ligandı ile bağlanma o kadar dikkat çekicidir ki, indirgeme potansiyelleri, birkaç durumda aynı ligandlı dioxo-vanadyum (V), okso-vanadyum (IV) ve vanadyum (III) kompleksleri arasında hemen hemen benzerdir. Okso-vanadyum komplekslerinin redoks davranışları H⁺'nin varlığında karmaşık olma eğilimindedir, çünkü bir okso ligandının bir su ligandı haline dönüştürülmesi, genellikle ligand ikamesiyle koordinasyon küresinde daha fazla değişikliğe neden olur. Bir okso ligandı olan Vanadyum (IV) kompleksleri, güçlü trans etkisi nedeni ile apikal pozisyonda okso ligand ile kare piramidal koordinasyon geometrisine dönüşme eğilimindedirler. (Kanamori ve Tsuge, 2012).

2.3. Paladyum (Pd) Genel Özellikleri

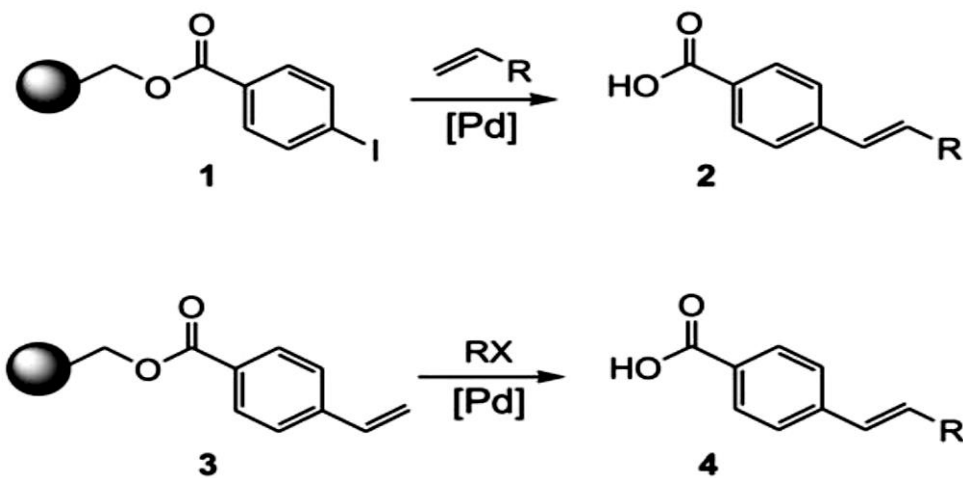
Paladyum (Pd), elementinin kimyada organik parçaların arasında karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarını seçici olarak oluşturma yeteneği nedeni ile önemli bir konumu vardır (Gil, 2012).

Paladyum elementi katalizli reaksiyonlarda, ince kimyasalların sentezinde, farmasötik ara ürünlerin oluşmasında, aktif farmasötik bileşenlerin eldesinde ve aynı zamanda biyoaktif ilaçların hazırlanması için organik sentezdeki güçlü ve çok yönlü kullanımı ile ön plana çıkmaktadır. Birçok araştırma grubu, daha karmaşık moleküllere erişim sağlamak için kimyasal dönüşümlerin kapsamını genişleterek yeni metal kompleksleri ve ligandlar geliştirmişlerdir (Gil, 2012).

Paladyum katalizli birleştirme reaksiyonları, katı desteklere bağlı moleküller üzerine yeni karbon-karbon bağlarının oluşturulmasında çok etkili olduğu bildirilmiştir. Reaksiyon koşullarının kolaylığı, geniş bir işlevsellik yelpazesi ile uyumluluk ve yüksek reaksiyon verimleri, kimyasal dönüşümleri ile küçük organik moleküllerin kombinasyonel sentezi için çok yaygın kullanımının sebepleri arasındadır (Gil, 2012).

2.3.1. Heck reaksiyonu

Koşullarının basit olması ve birçok fonksiyonel grubun toleransı nedeni ile, Heck reaksiyonu geniş bir kapsamda katı faz organik sentez yollarında başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Heck reaksiyonu, çözünebilir alkenler ile sabitlenmiş aril veya alkenil halojenürleri ve bunun tersini de içermektedir (Şekil 2. 4) (Gil, 2012).

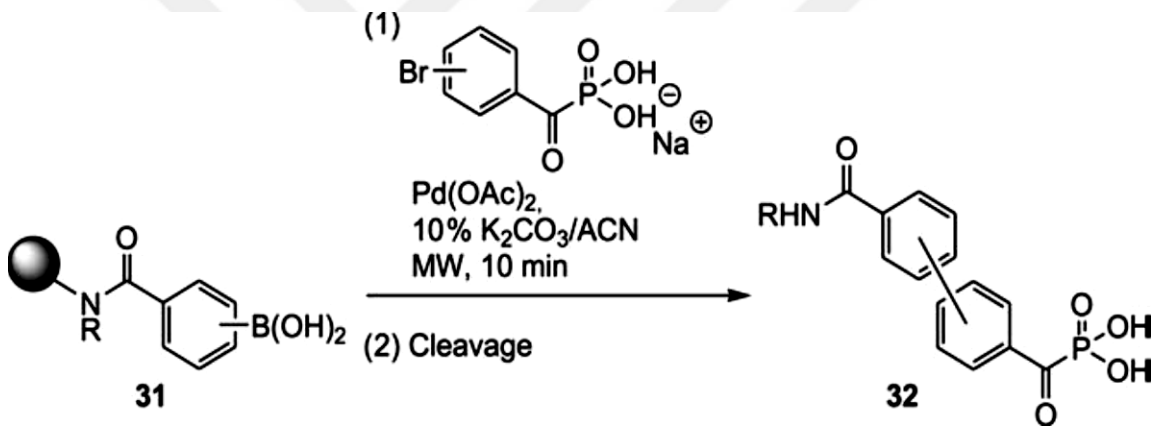


Şekil 2. 4. Katı faz sentezinde Heck reaksiyonları

Bu çapraz uygulamanın katı fazdaki en iyi uygulamalarından birisi olarak sağlık alanında, ilgili heterosiklerin hazırlanmasında uygulanmaktadır (Gil, 2012; Styring, 2012).

2.3.2. Suzuki reaksiyonu

Boronik asitlerin Suzuki reaksiyonu olarak bilinen aril ve alkenil halojenürler ile paladyum katalizli bağlanması, polimerik destek üzerindeki reaksiyonlarda kullanılan en verimli karbon-karbon çapraz bağlanma işlemlerinden biridir. Reaksiyon koşullarının kullanım kolaylığı nedeni ile bu reaksiyonu organik sentezde güçlü ve yaygın olarak kullanılan bir araç haline getirmiştir. Bu bağlanma reaksiyonları sadece 60-80 ° C'ye hafif bir ısıtma gerektirir ve kullanılan boronik asitler hava ve suya karşı toksik olmayıp doğa dostudur. Suzuki reaksiyonu katı bir desteğe aktarıldığında, boronik asit hareketsizleştirilebilir veya sıvı tepkime malzemesi olarak kullanılabilir (Şekil 2. 5) (Gil, 2012).

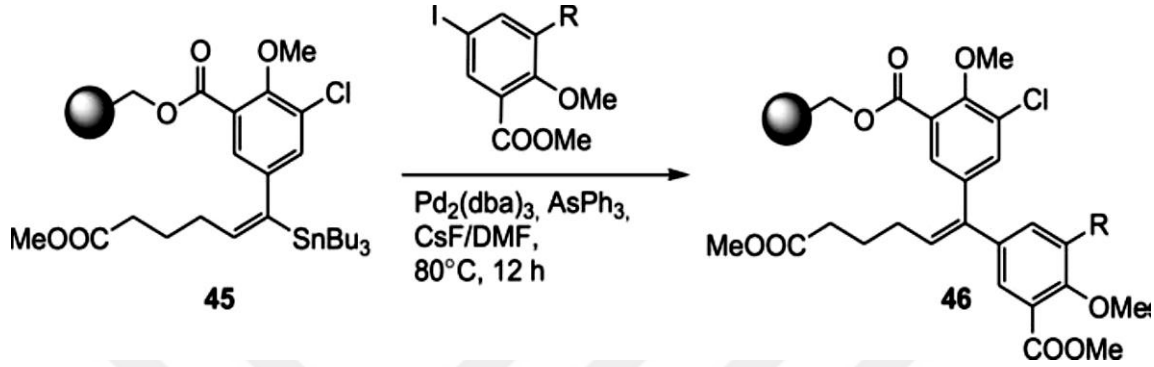


Şekil 2. 5. Biaril oluşturmak için mikrodalga suzuki reaksiyon şeması

Katı-faz Suzuki reaksiyonu ilk kez biaril sentezinde kullanılmıştır. O zamandan beri, biyolojik olarak aktif biaril bileşiklerin sentezi için farklı kombinasyonlarda çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, bu metodoloji, alkil, alilik, 1-alkenil ve 1-alkinil halojenürlerin 1-alkenil ve hatta alkil boron reaktifleri ile birleştirilmesi olanağı bulunmuştur. Katı fazda Suzuki bağlama reaksiyonları, heterodöngülerde veya doğal ürünleri türevlendirmek için başarıyla kullanılmıştır. Suzuki reaksiyonu ayrıca fenilalanin peptidleri veya 5-arilhistidin türevlerinin büyük kütüphanelerinin hazırlanmasında katı fazlı peptit modifikasyonu için etkinlik göstermiştir (Gil, 2012; Styring, 2012; Dell'Anna ve ark. 2012).

2.3.3. Stille reaksiyonu

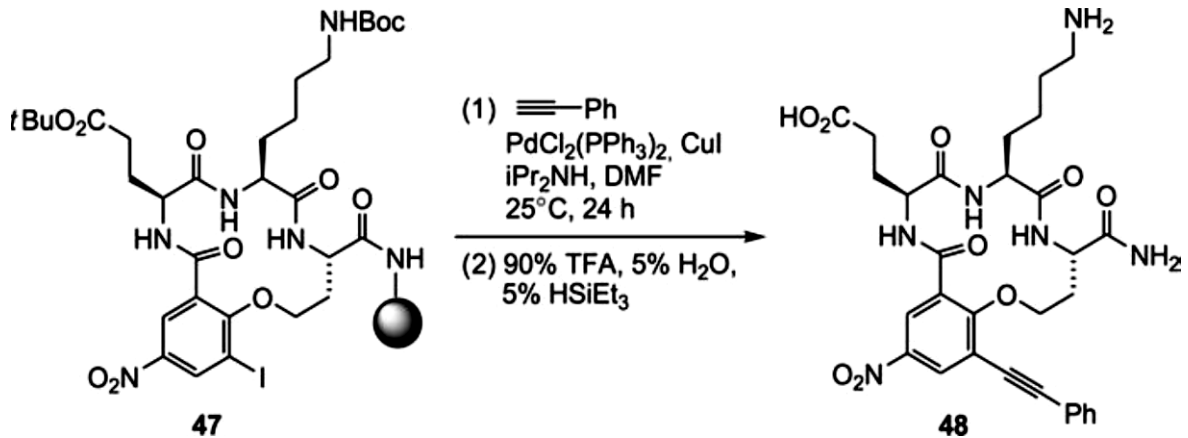
Katı destek üzerinde gerçekleştirilen ilk çapraz-bağlanma reaksiyonlarından biri Stille reaksiyonudur. Bu reaksiyon, bir aromatik iyodür bromür veya triflat ile bir trialkilaril veya trialkilalkinil SnH_4 birlikte bir paladyum katalizli reaksiyonundan oluşur (Gil, 2012). (Şekil 2. 6).



Şekil 2. 6. Stille reaksiyonu ile alkenildiarilmetan sentezi

2.3.4. Sonogashira reaksiyonu

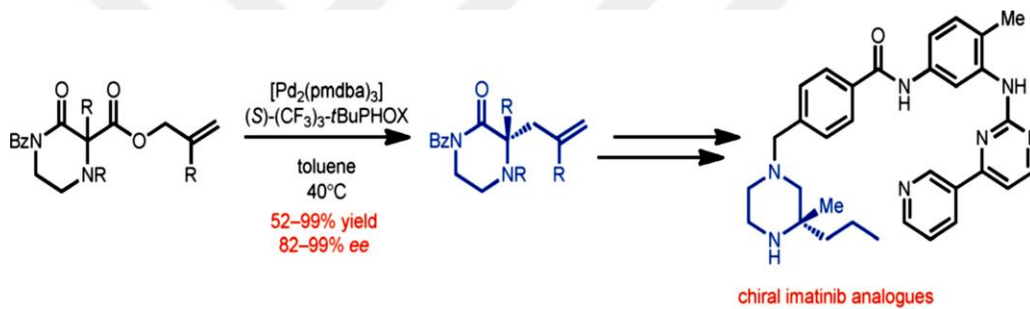
Palladyum katalizli arilleme ve terminal alkinlerin aril veya alkenil halojenürler ile alkenillenmesi genellikle kokatalizör olarak bakır (I) tuzlarının varlığında Sonogashira reaksiyonu olarak adlandırılır. Bu alkinilleme reaksiyonu günümüzde, birçok farklı kimya alanında, doğal ürün sentezi olarak ve moleküler organik materyallerin hazırlanmasında ve birçok uygulamalarla birlikte, çapraz bağlanma reaksiyonu görevi görmektedir. Bu reaksiyon ve bazı varyantlar indoller veya sininler olarak ilgili heterodöngülerin sentezi için gerekli olan öncüllerin hazırlanmasında başarıyla kullanılmıştır (Şekil 2. 7)(Gil, 2012).



Şekil 2. 7. Sonogashira reaksiyonu ile makrosiklik sistemlerde yapısal çeşitlilik

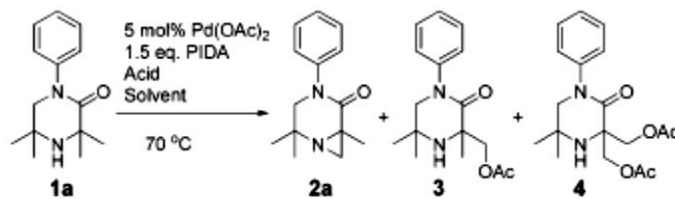
Paladyumun katalizlendiği Stille, Heck, Suzuki ve Sonogashira reaksiyonlarının katı faz varyantları günümüzde iyi bilinen reaksiyonlardır. Paladyum özellikleri nedeni ile organik kimyanın temel taşlarındandır. Bu gerçek, polimerik destekler, bağlayıcılar, katalitik bağlanma koşulları veya katalizörlerdeki ilerlemeler ile birleştiğinde, katı faz karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşturma reaksiyonları ve stratejilerinde daha da heyecan verici gelişmeler ortaya koymaktadır (Gil, 2012; Tulla-Puche ve ark., 2012).

Diferansiyel N-korumalı Piperazin-2-ones asimetrik paladyum katalizli dekarboksilatik alilik alkilasyonu, çeşitli yüksek enantio-zenginleştirilmiş üçüncül piperazin-2-ones sentezine izin verir. Çalışmada tıbbi açıdan önemli benzerlerinin sentezi için kullanılabilen üçüncül piperazinler elde edilmiştir. Bu kiral üçüncül piperazinlerin reaksiyona girmesi, benzeri olan imatinib grupları ile karşılaştırılabilir antiproliferatif aktivite sergilediği belirtilmiştir (Şekil 2. 8)(Korch ve ark., 2015).



Şekil 2. 8. Tıbbi açıdan önemli bulunan imatinib benzer yapıların sentezi

Çalışmada paladyum katalizörü ile 3,3,5,5-sübstitüe-piperazin-2-ones'ın C-H aziridinyasyon reaksiyonu, feniliodonyum diasetat (PIDA) ve süksinik asit kullanılarak yüksek verimlerde sentetik, yararlı bisiklik aziridin türevi geliştirilmiştir. Reaksiyon kinetiğinin analizi, süksinik asidin, reaksiyonun hız belirleyici aşamasında monomerik ve dimerik paladyum türleri arasında bu dengeli sağlamadaki rolünü ortaya koymuştur (Şekil 2. 9)(Alanine ve ark., 2018).

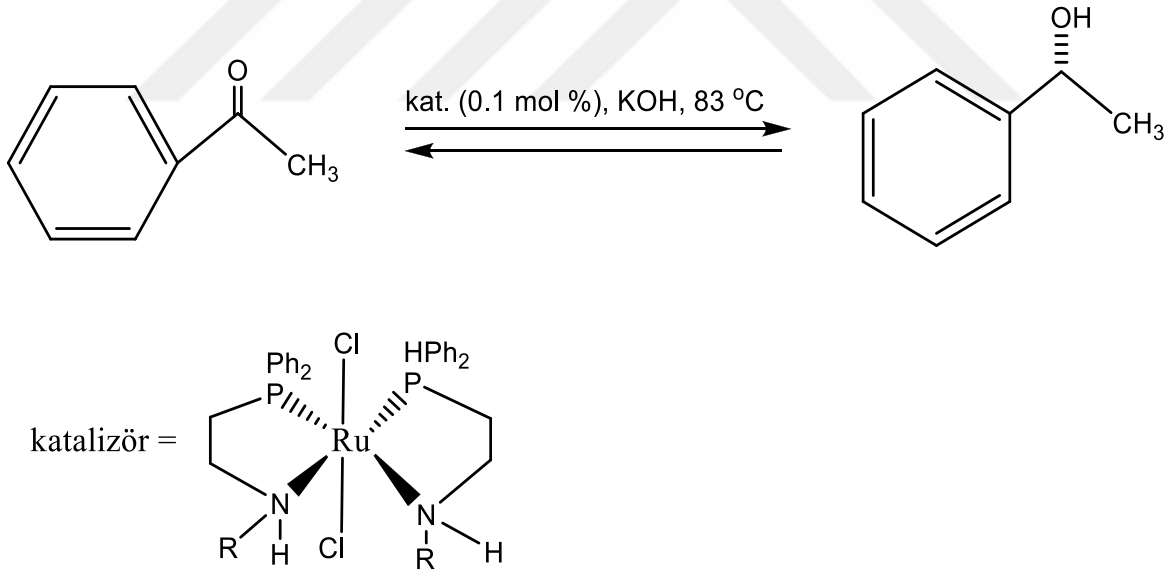


Şekil 2. 9. Optimize edilmiş Aziridinyasyon reaksiyon

2.4. Önceki Çalışmalar

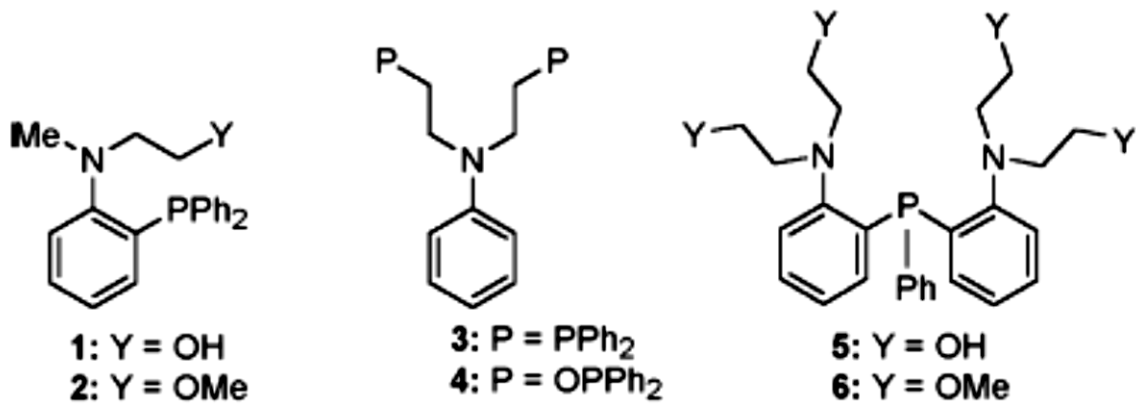
Yurtdışında ve yurt içinde birçok farklı araştırmacı tarafından nanokompozitlerin sentezi ve farklı kullanım alanlarında birçok araştırmalar yapılmıştır. Çalışma kapsamında ilgili literatürler incelendiğinde son yıllarda yapılan bazı çalışmalar şöyledir;

Rahman ve ark. (2002) Şekil 2. 10'de gösterildiği gibi PNP içeren üç dişli ve PNH içeren iki dişli ligandlar ile rutenyum kompleksini sentezlemiş ve rutenyum komplekslerinin keton türevi organik yapıların hidrojenasyonunda oldukça iyi etkin katalizör özellikleri bilindiğinden asetofenonun 2-propanol ile transfer hidrojenasyonunu çalışmışlardır. Sentezlenen Ru(PNP) kompleksinin katalitik etkinliğini $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi ile kıyaslamışlardır. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi % 41 verim elde etmişlerdir. R grubu olarak n-propil, i-propil, n-butil ve benzil içeren komplekslerde reaksiyon verimini sırası ile % 67, 59, 88 ve 39 bulmuşlardır. Bu sonuca göre fosfin ve aminofosfin içeren komplekslerin katalitik etkinliğinin yüksek çıktığı ve R grubunun değiştirilerek daha etkin hale getirilebileceği tespit edilmiştir.



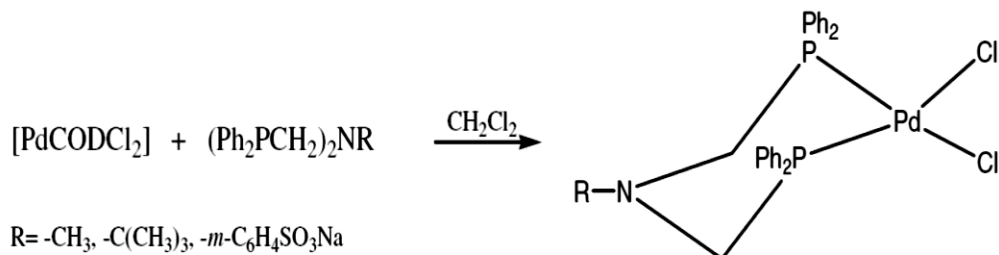
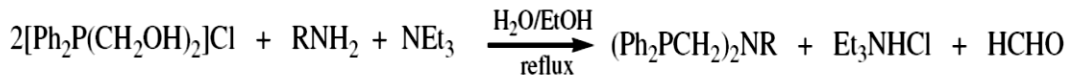
Şekil 2. 10. Rutenyum(PCCN) kompleksi ve transfer hidrojenasyonda kullanımı

Kostas ve ark. (2003) Heck reaksiyonlarında verimi arttırmak amacıyla kullanılmak üzere farklı katalitik sistemler için fosfin-paladyum kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları amino ve sülfür içerikli fosfinit ligandlarının paladyum komplekslerinin kristal yapılarını belirlemişler ve aril bromürün stirenle 130 °C'de verdiği Heck reaksiyonunu katalizlediklerini göstermişlerdir (Şekil 2. 11).



Şekil 2. 11. Sentezlenen fosfin-paladyum kompleksleri

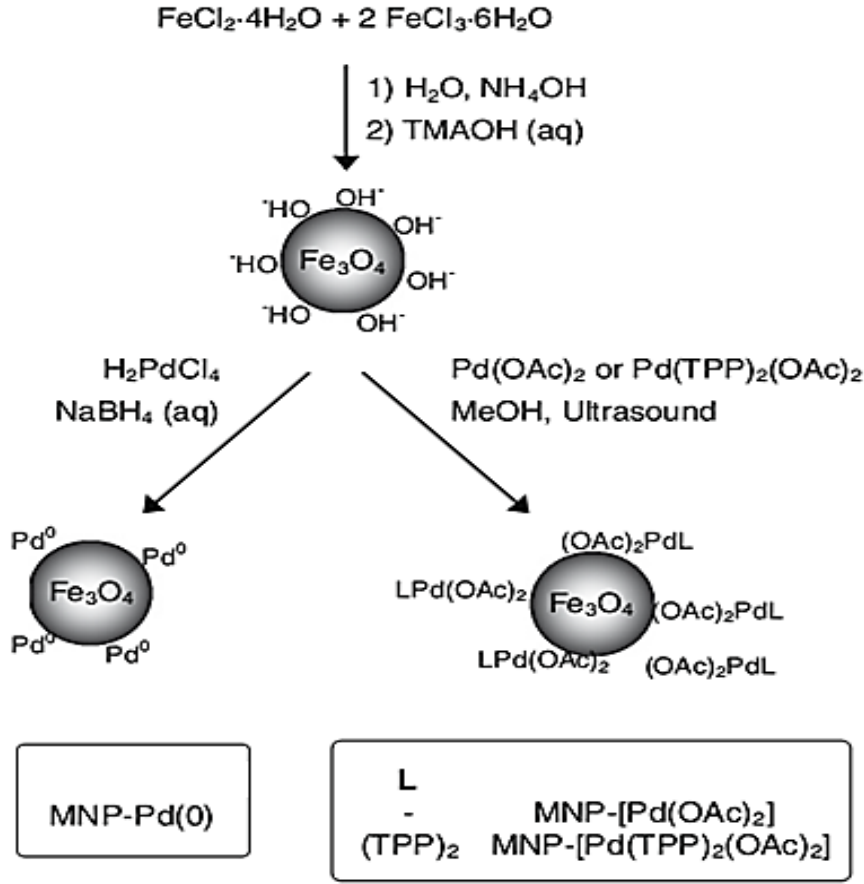
Keleş ve ark. (2007) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$) (1), $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, (2) $-m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (3) tipindeki ligandları ve bunların Pd(II) komplekslerini azot atmosferi altında Schlenk tekniği ile sentezlediler, elemental analiz ve spektroskopik tekniklerle (AAS, NMR (^1H , ^{31}P)) karakterize ettiler. Kompleksler kare düzlem yapıda olduğu söylenmiştir (Şekil 4.). Pd(II) komplekslerinin katalitik özellikleri Heck reaksiyonu üzerine aril halojenürler (Br, Cl) ve metil akrilat kullanılarak denendi. $[\text{PdCl}_2((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_3)]$ (4) ve $[\text{PdCl}_2((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3)]$ (5) komplekslerinin en yüksek çevrim sayısı (TON)'ı verdiği bulunmuştur (Şekil 2. 12).



Şekil 2. 12. $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ ligandı ve Pd(II) kompleksinin sentezi

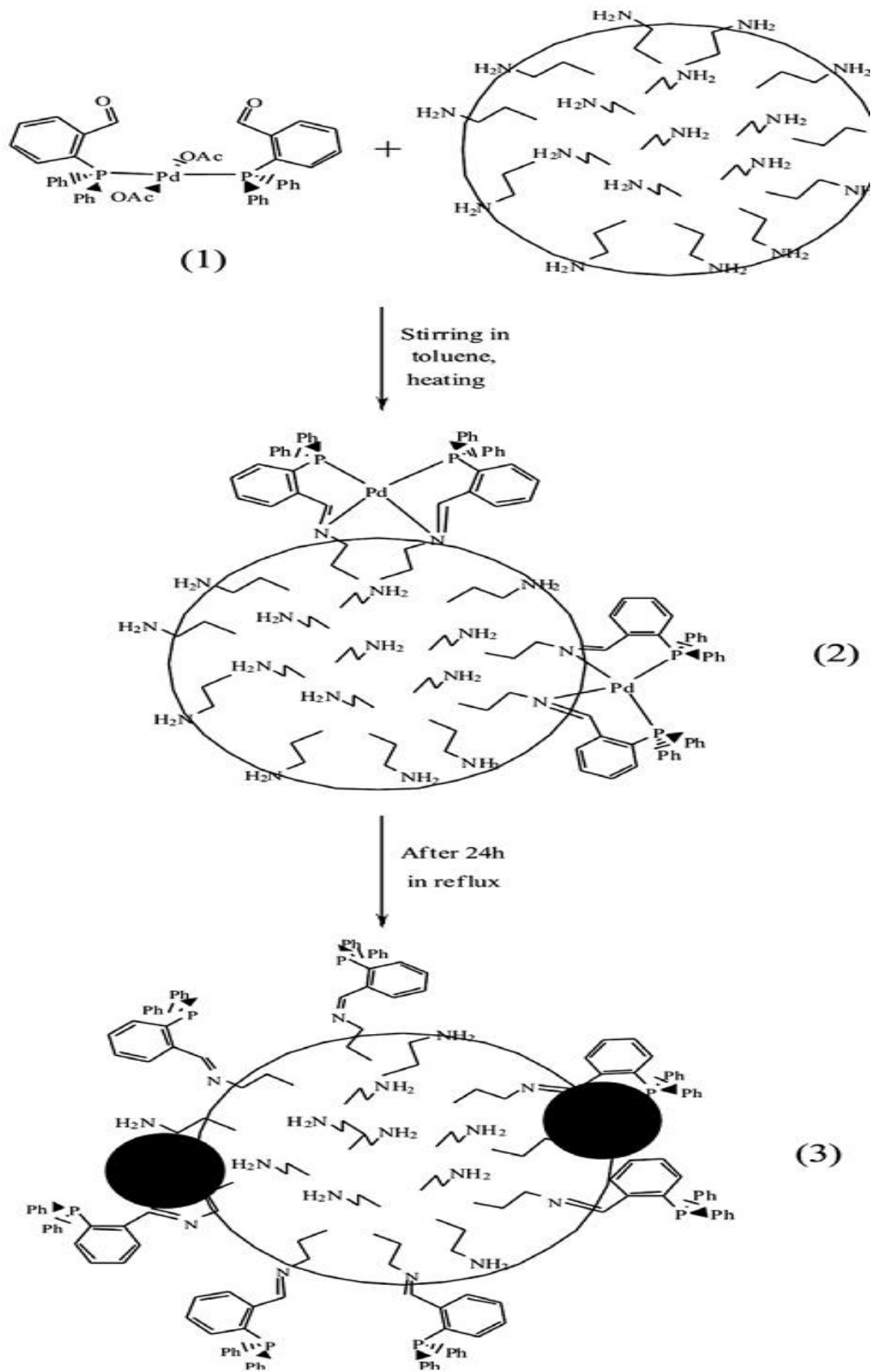
Laska ve ark., (2009) çapları 7-17 nm arasında değişen manyetik nanopartikülle desteklenen yeni MNP-Pd(0), MNP-[Pd(OAc)₂] ve MNP-[Pd(TPP)₂(OAc)₂] (TPP: trifenilfosfin) tipinde palladyum katalizörleri hazırlanmış ve C-C eşleşme, hidrojenasyon ve aminasyon reaksiyonlarında katalitik özellikleri incelenmiştir. Katalizörün bir tipi Heck ve Suzuki reaksiyonlarına uygulamak için asetat ve/veya fosfin ligandları içeren paladyum komplekslerinde kullanılmıştır. Tüm paladyum kompleksleri özellikle MNP-Pd(0)

sistemleri oldukça iyi katalitik aktivite göstermişlerdir. Katalitik reaksiyonlar verimli bir şekilde tekrar tekrar kullanılabilir (Şekil 2. 13).

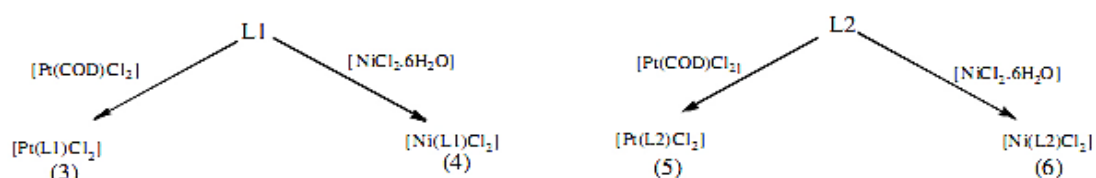
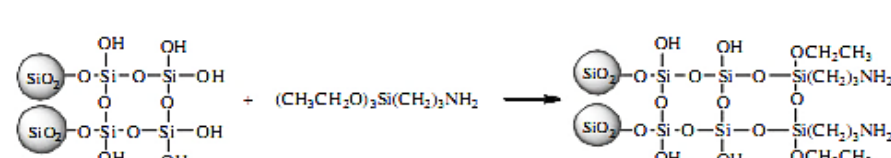


Şekil 2. 13. MNP-destekli Paladyum katalizörlerinin hazırlanması

Costa ve ark. (2010) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ tipinde nanopartikülleri sentezlemişler ve bu nanopartikülleri, 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde ve paladyum(II)asetat ile reaksiyona sokup $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-iminophosphine-Pd(II)}$ tipinde fosfin-fonksiyonelize nano partikül kompleksler sentezlenmiştir (Şekil 2.14). Bu komplekse ek olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{Pd(II)}$ kompleksi de sentezlenmiştir. Daha sonra bu nano komplekslerin katalitik aktiviteleri, Suzuki eşleşme tepkimeleri üzerine denenmiştir. İminofosfin içeren $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-iminophosphine-Pd(II)}$ katalizörü, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{Pd(II)}$ katalizöründen daha seçici ve aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bu sentetik metodun ayrıca 10 defaya kadar tekrar kullanılabilir, manyetik olarak geri kazanılabilir olduğu bulunmuştur (Şekil 2. 14).

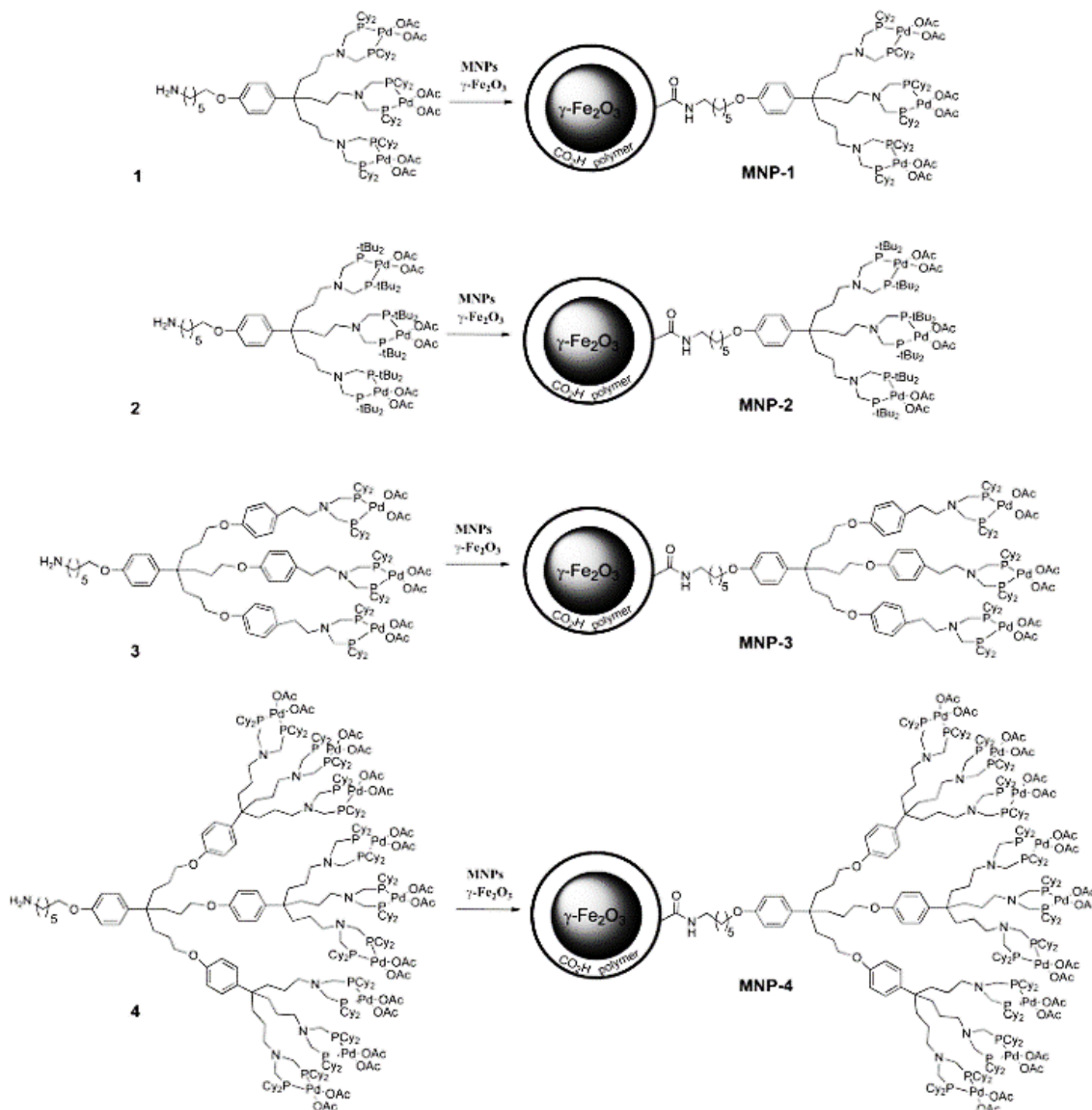


Şekil 2. 14. Fe₃O₄@SiO₂-iminofosfin-Pd katalizörünün sentezi



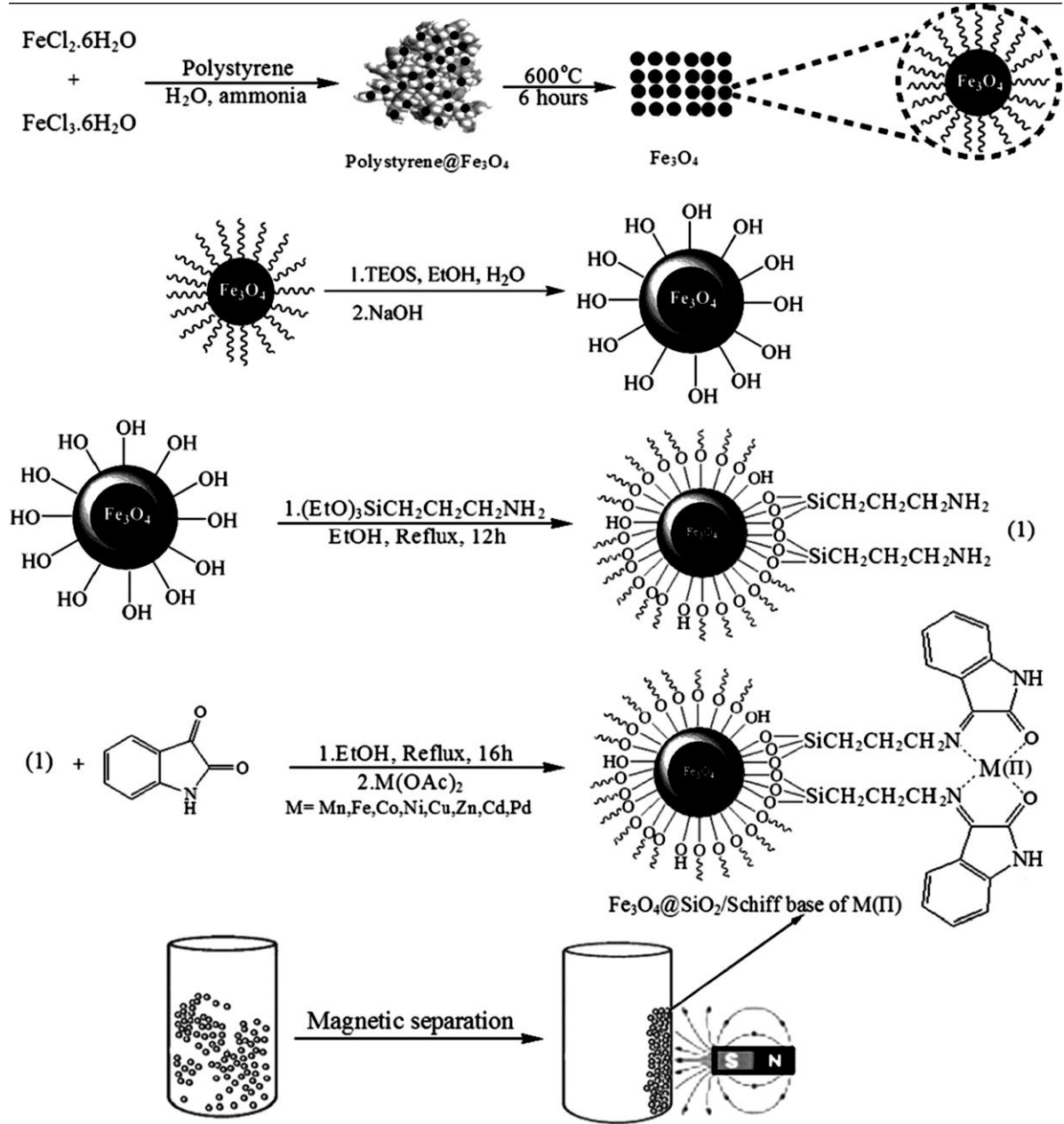
21

Rosario-Amorin ve ark., (2012) 300 nm çapında core-shell $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /Polimer süpermanyetik nanopartiküller (MNPs) yüzeyine aminofosfin içeren dendritik yapıları bağlamış ve bu nano dendritik ligandların Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu nanokatalizörlerin katalitik performansı, Suzuki C-C çapraz-eşleşme reaksiyonlarında verimli olduğu bulunmuştur. Bromo ve kloro arenlerin fenilboronik asit ile Suzuki eşleşme tepkimelerinde %100 civarlarında dönüşümler elde edilmiştir. İyodobenzen ile fenilboronik asitin eşleşme tepkimesi Pd(II) nano katalizörleri kullanarak 25 çevrime kadar denenmiş ve neredeyse aktivitesini hiç kaybetmediği bildirilmiştir (Şekil 2. 16).



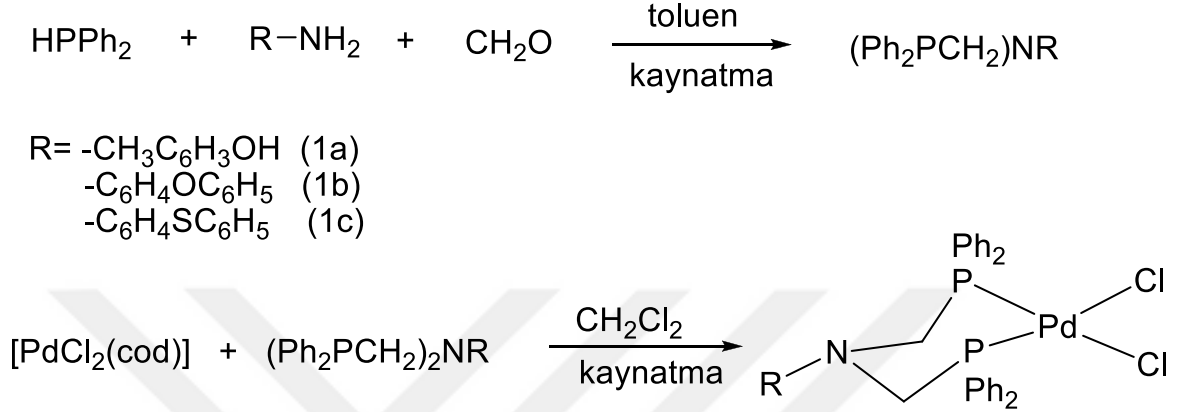
Şekil 2. 16. Core@shell $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /Polimer MNP'lerin ve Pd(II) komplekslerinin sentezi

Esmailpour ve ark., (2012) bir seri Zn(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Pd(II) içeren superparamagnetik $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerini sentezlemişler ve XRD, FTIR, TEM, FE-SEM, DLS, VSM, UV-Vis, TGA, AFM ve N_2 adsorption-desorption teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Bazı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ /Schiff bazı komplekslerinin Cu ve fosfin olmadan, aril halojenürler ile fenilasetilenin Sonogashira-Hagihara eşleşme reaksiyonlarında etkili birer katalizör oldukları belirlenmiştir (Şekil 2. 17).



Şekil 2. 17. Sentezlenen superparamagnetik $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri

Keles ve Yılmaz, (2012) aminometildifosfin (PCN) ligandlarını, $((C_6H_5)_2PCH_2)_2NR$ ($R = C_6H_3(CH_3)(OH)$ (1a), $C_6H_4OC_6H_5$ (1b), $C_6H_4SC_6H_5$ (1c)) ve bunların Pd(II) komplekslerini sentezleyip karakterize etmişlerdir. Elde edilen kompleksler Heck reaksiyonlarında katalizör olarak denenmiş ve etkili katalizör oldukları bildirilmiştir (Şekil 2. 18).



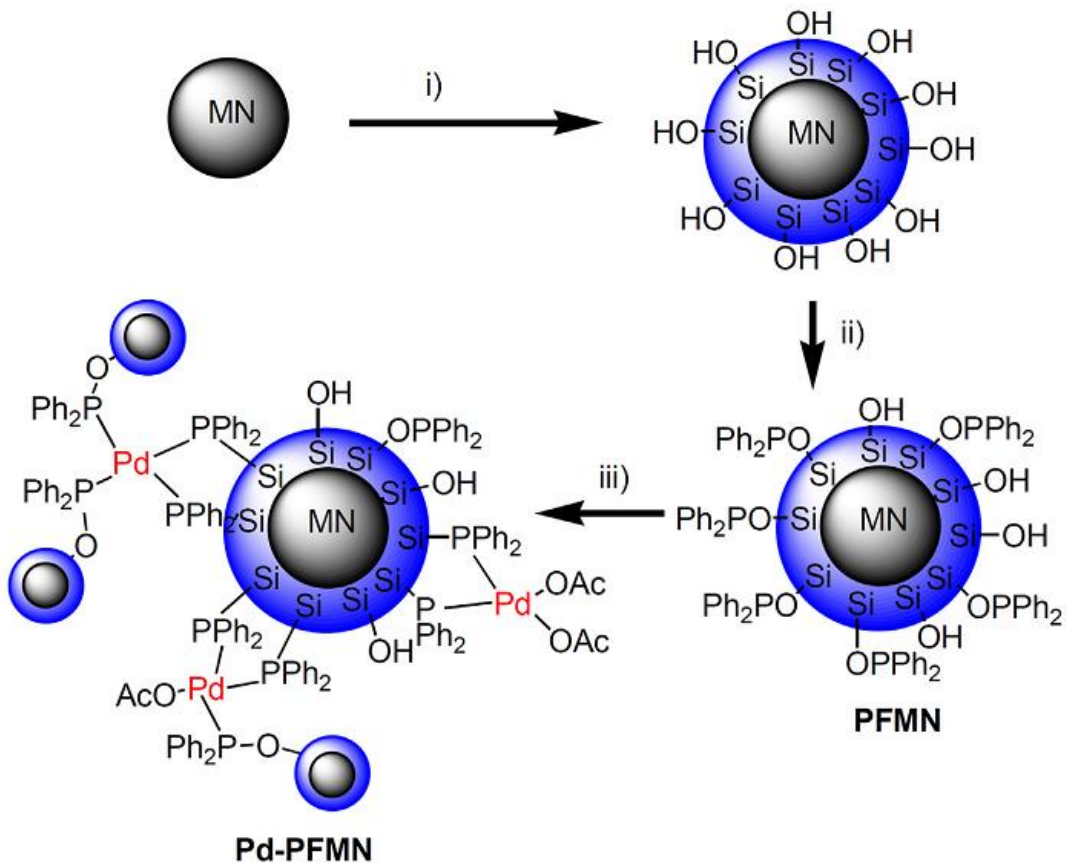
Şekil 2. 18. Aminometildifosfin ligandı ve Pd(II) kompleksinin sentezi

Chung ve ark., (2013) tarafından yapılan çalışmada Pd- Fe_3O_4 tipinde heterodimerik manyetik nanokristal sistemini Heck ve Sonogashira reaksiyonları üzerine denemişlerdir. Reaksiyon ürünün XRD ve TEM ile karakterizasyonu yapılarak nanokristal özellikleri test edilmiştir. Önerilen bu katalizör hem çevre dostu hem atom etkili hem de kararlı katalitik sistemler sunmaktadır. Dahası bu nanokristal katalizör bir mıknatıs ile reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilir ve katalitik aktivitesini kaybetmeden altı defa geri kullanılabilir olduğu bulunmuştur (Şekil 2. 19).



Şekil 2. 19. Reaksiyondan sonra nanokristalin manyetik olarak ayrılması

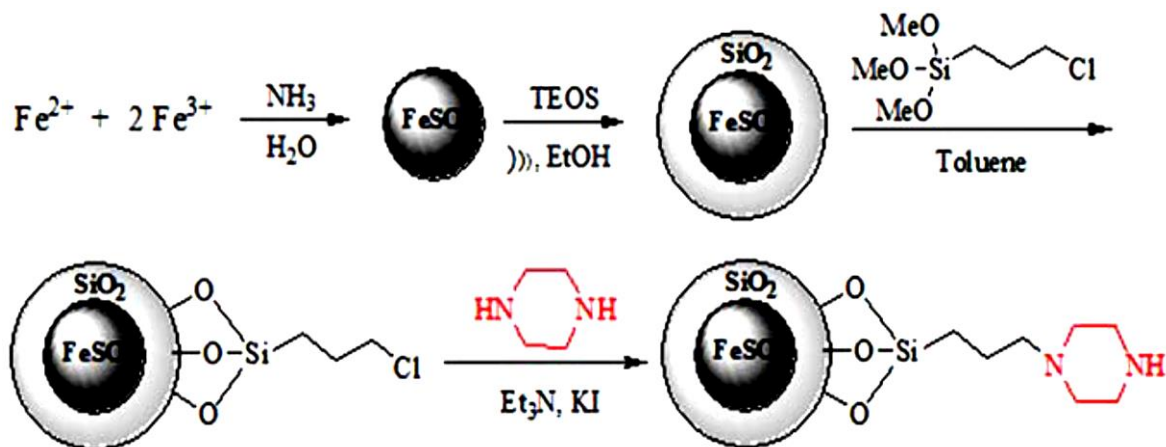
Khalafi-Nezhad ve ark. (2013), manyetik nanopartiküller ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, MNPs) ile klorodifenilfosfin (ClPPh_2) kullanılarak fonksiyonlaştırılmış, fosfin-fonksiyonelize manyetik nanopartiküller ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPh}_2$, PFMN) tipinde geri dönüşümlü olarak kullanılabilen fosfin ligandları elde etmişlerdir. Ayrıca PFMN ligandının Palladyum(II) kompleksi hazırlanmış ve katalitik aktivitesi kloroarenlerin Heck reaksiyonu üzerine değerlendirilmiştir. Bu yeni sentezlenen katalizörün kloroarenlerin Heck reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite göstermiş olmasını, MNPs'nin çözeltide dispers olabilmesi ve geniş bir yüzey alana sahip olması ve fosfin içeren Pd(II) kompleksine sahip olması olarak açıklamışlardır (Şekil 2. 20).



Şekil 2. 20. PFMN ligandı ve Pd-PFMN katalizörü sentezi

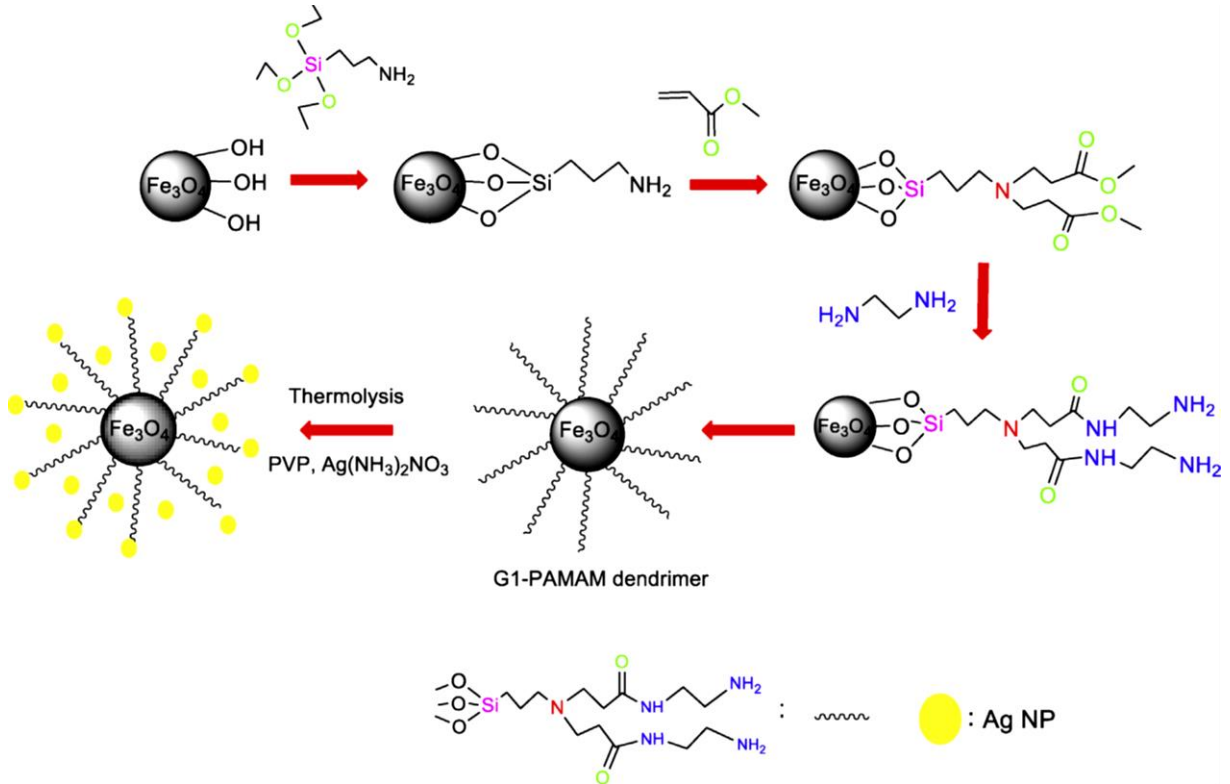
González de Rivera ve ark., (2013) Fe_3O_4 -nanopartiküllerin yüzeyine bağlanmış fonksiyonlaştırılmış-fosfinlerin soy metallerle komplekslerinin sentezini araştırmışlardır. Palladyum(II), hem nanopartikül yüzeyindeki hidroksil grupları ile hem de fosfin ligandlarına bağlanarak kompleksler oluşturmuştur. Benzer strateji ile Au(I) ve Rh(III) metal iyonları kullanarak $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2@\text{Pd}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2@\text{Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2@\text{Rh}$,

Mobinikhaledi ve ark., (2014) tarafından yapılan çalışmada, solventsiz koşullarda yeni piperazin fonksiyonlu $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ manyetik nanoparçacıkların varlığında 2-Amino-4H-kromen türevlerinin etkin sentezini yapmışlardır. Çalışmada sentezin morfolojik ve yapısal bilgileri için FT-IR, TEM, XRD, TGA, elemental analiz ile karakterize edilmiştir (Şekil 2. 22).



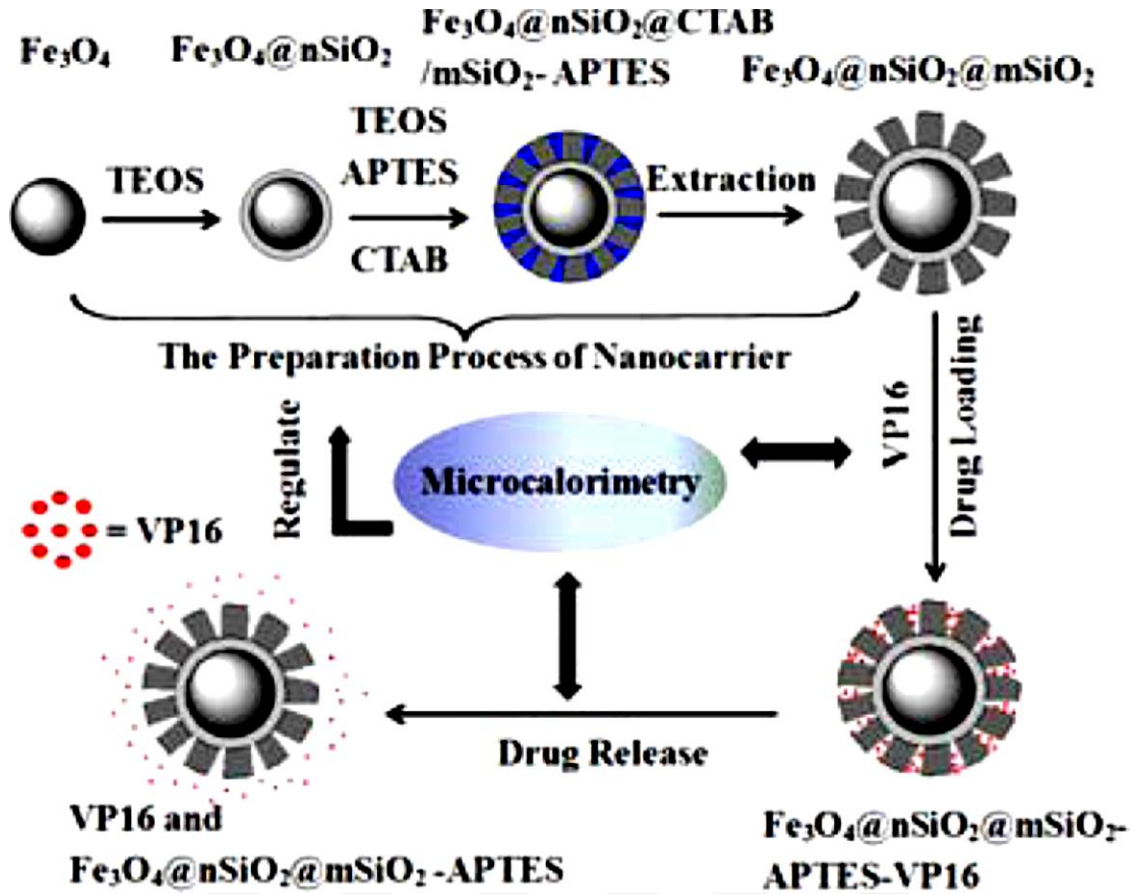
26

Kurtaran ve Baykal, (2014) tarafından yapılan çalışmada $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{PAMAM-Ag}$ üretimi ve karakterizasyonunu yaparak yüksek derecede geri dönüşebilir ve aktif manyetik nanokataliz üretiminin 4-nitrofenolün indirgenmesini incelemişlerdir. Çalışmada elde edilen sentezin XRD, TEM, FTIR, TGA gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezin kristal boyutu XRD(9 ± 2 nm) ve partikül boyutu TEM(11.6 ± 0.2 nm) ile belirlenmiştir. Nanokompozitin katalitik aktivitesi 4-nitrofenole karşı test edilmiştir. Manyetik olarak geri dönüştürülebilen bir katalizör olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{PAMAM (G1) -Ag}$ MRC'leri, katalitik indirgeme reaksiyonları yolu ile sentezlendikten sonra harici bir mıknatısla kolayca geri dönüştürülebilen hem katalitik hem de manyetik özellikler sergilediği belirtilmiştir (Şekil 2. 23).



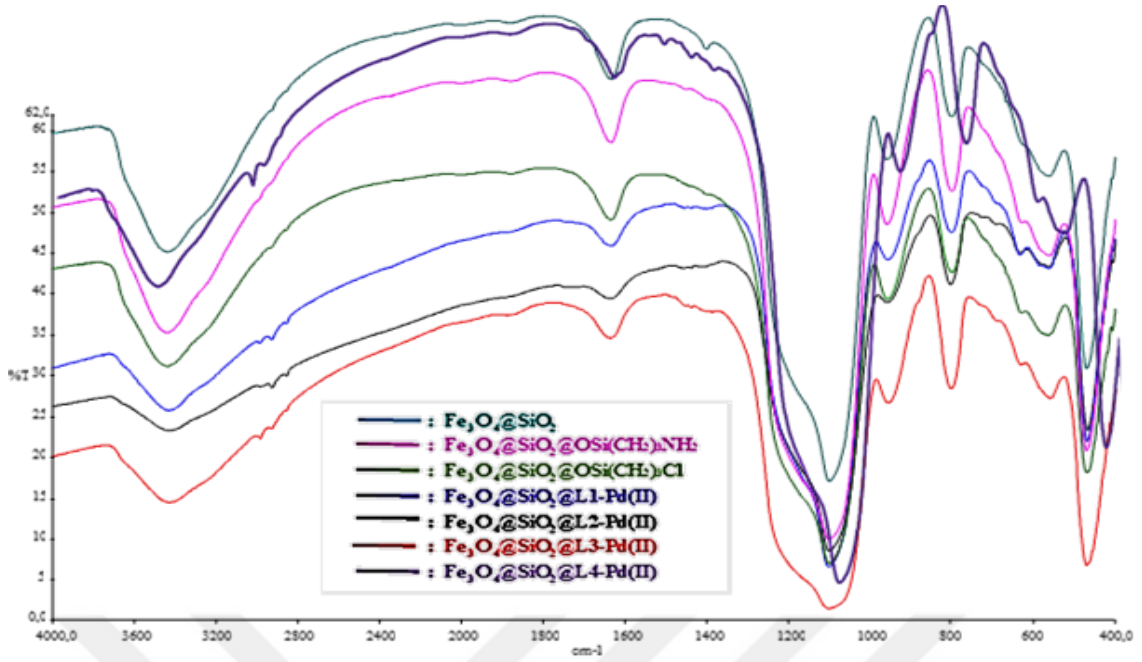
Şekil 2. 23. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{PAMAM(G1)-Ag}$ MRCs sentezinin şematik gösterimi

Zhao ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada etoposide ve APTES ile fonksiyonelleştirilmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ ilaç yükleme ve bırakma süreçleri için nanokariyer arasındaki etkileşim kuvvetini araştırmak için yeni yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmada TEM, XRD, FTIR ile karakterizasyonu yapılarak termodinamik ve kinetik özellikleri incenmiştir. Çalışma bulgularına göre kanser terapilerinde kullanılabilirliği teorik olarak test edilmiştir (Şekil 2. 24).



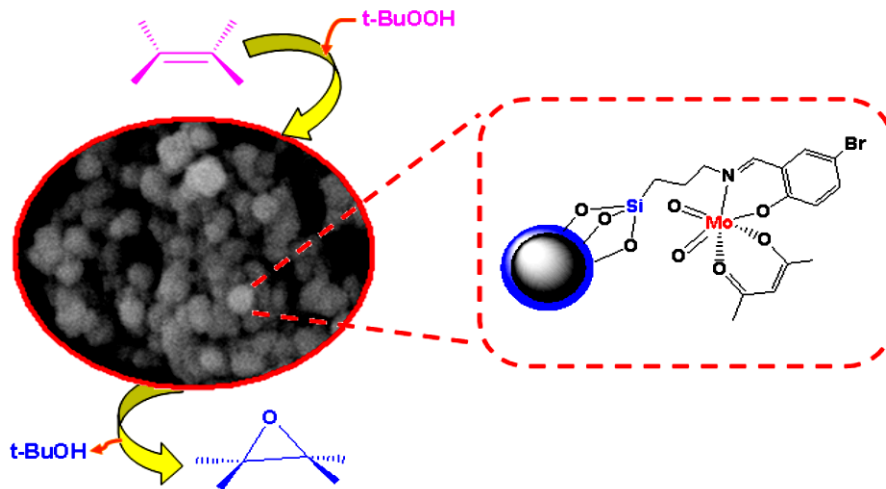
Şekil 2. 24. $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ sentez ve nanokariyer gösterim şeması

Uruş (2016) tarafından yapılan çalışmada, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SiO}_2\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{NHRN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PdCl}_2$ tipi nanokompozit komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada reaksiyon ortamlarından kolay ayırabilme özelliği nedeni ile manyetik demir oksit üzerine silika ve amin grupları bağlanarak sentezlenmiştir. Daha sonra bu sentezden yola çıkılarak $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NHArN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ tipi bis (difenilfosfınometil) amino ligandları ve bunların Pd(II) kompleksleri elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen sentezlerin FT-IR, SEM, EDX, TEM, UV-Visible, XRD ve TG/DTA teknikleri ile karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 2. 25).



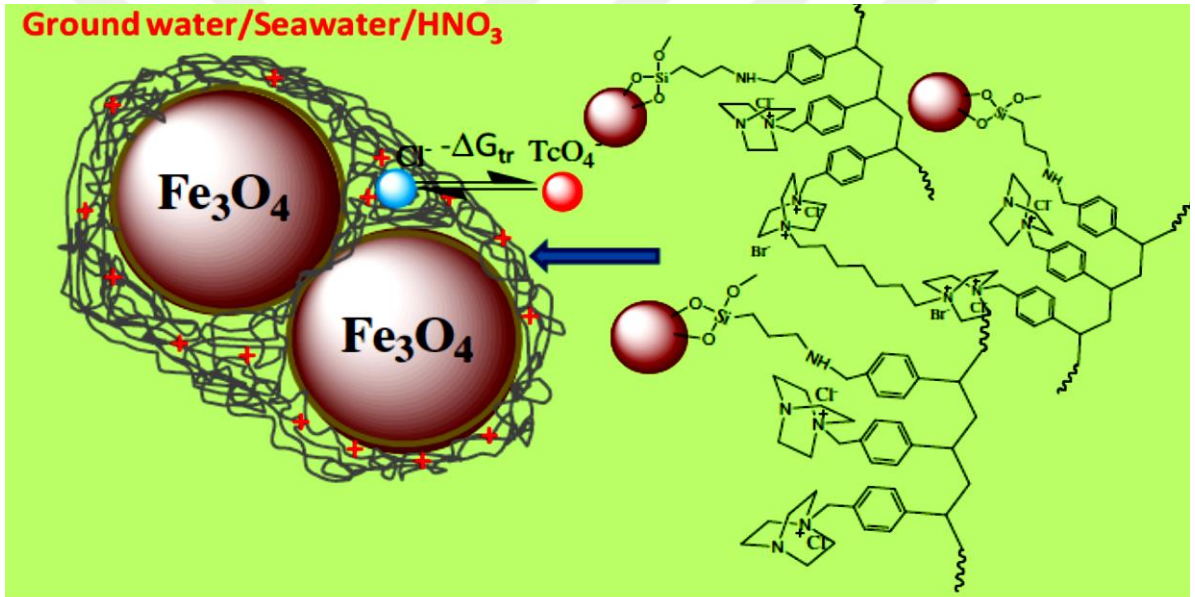
Şekil 2. 25. Sentezlerin FT-IR spektrumları

Moradi-Shoeili ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ üzerinde kabuk şeklinde dioksomolibdenum (VI) Schiff baz kompleksi ile nanokatalizör sentezlenmiştir. Çalışmada yüzeye sabitlenmiş kompleksin özellikleri SEM, EDX, XRD, TGA, FT-IR ve VSM gibi bir dizi karakterizasyon tekniği ile belirlenmiştir. Sentezlenen hibrid malzeme, olefinlerin yüksek verim ve seçicilikte t-BuOOH ile karşılık gelen epoksitlere selektif oksidasyonu için etkili bir nanokataliz olduğu belirtilmiştir. Katalizör, harici bir manyetik alan uygulayarak elverişli bir şekilde geri kazanılabilir ve önemli bir verim kaybı olmaksızın birkaç kez tekrar kullanılabilirliği bildirilmiştir (Şekil 2. 26).



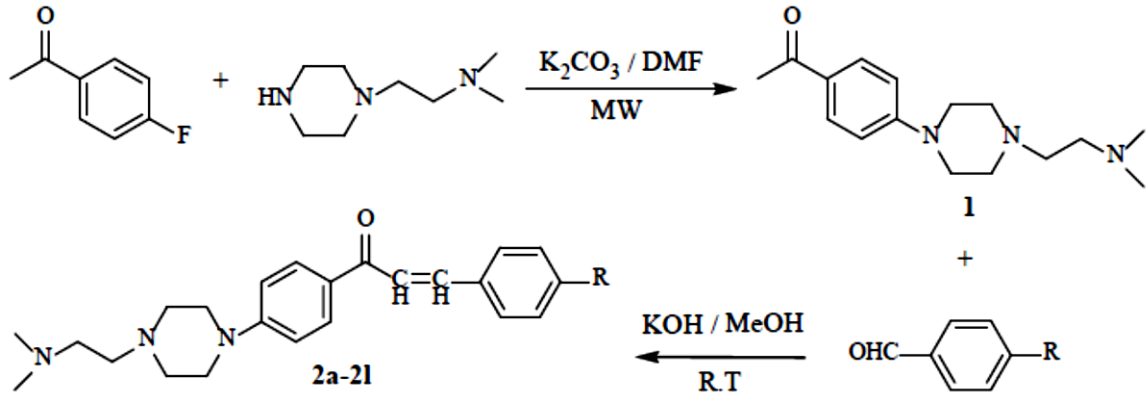
Şekil 2. 26. Sentezlenen katalizöre ait grafiksel gösterim

Rathod ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan Fe_3O_4 nanopartiküllerinde kuaterner amonyum taşıyan hiper çapraz bağlanmış polimer kapsüllemesi çalışmışlardır. Temel matriks olarak Fe_3O_4 nanopartiküllerinin (NP) kullanıldığı çalışmada daha yüksek dağılımı, geniş yüzey alanına sahip büyük miktarda sulu akımın iyileştirilmesi ve sürdürülebilir teknolojinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Anyon değiştirici polimer kapsülleme için öncelikle Fe_3O_4 NP'lerin (3-aminopropil) trietoksisilan ile kaplanması ve daha sonra bu öncü parçacıklara sırası ile poli (vinilbenzil klorit) (PVBCl), 1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan (DABCO) ve 1,8-dibromooktan (DBO) ile sentezi yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin kimyasal davranışlarının izlenmesinde elementel analiz ile C, H ve N analiz edilmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin (NP) kapsüllasyonu FTIR, EDS, FE-SEM ve TEM ile karakterizasyonu aydınlatılmıştır (Şekil 2. 27).



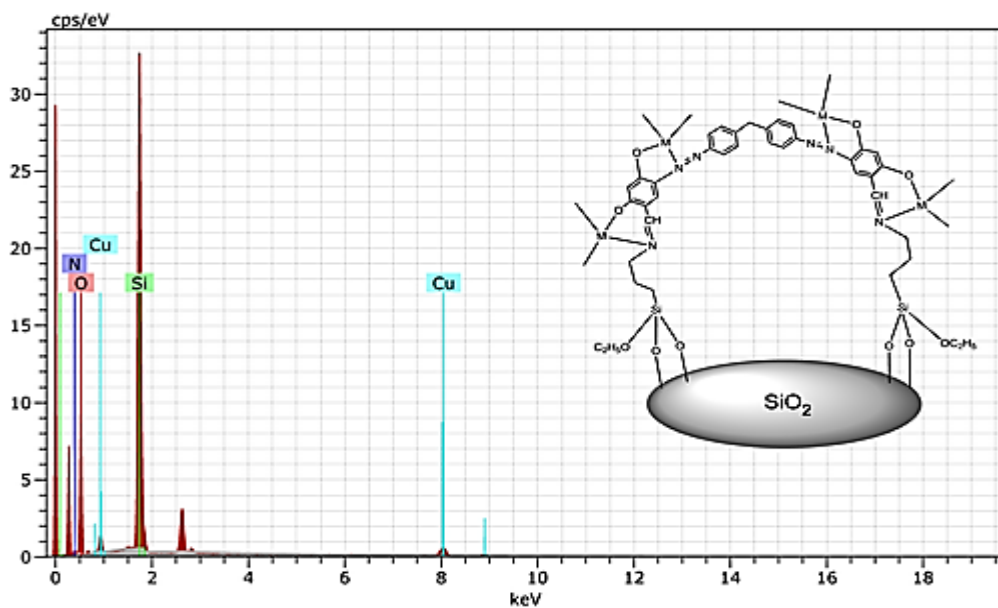
Şekil 2. 27. Fe_3O_4 nanopartiküllerinden polimer kapsüllemesi

Özkay (2017) tarafından yapılan çalışmada, yeni piperazin bileşiklerinin sentezi ve antikolinesteraz etkileri araştırılmıştır. Çalışmada 10 yeni piperazin türevi sentezlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre ise Klor değişken grubu içeren 2b kodlu bileşiğin 1mM, 0.1 mM ve 0.01 mM konsantrasyonlarda sırasıyla % 82.95, % 66.93 ve %42.63 inhibisyon oranları ile en etkili türev olduğu belirtilmiştir (Şekil 2. 28).



Şekil 2. 28. 1.1-[4-[4-[2-(dimethylamino)ethyl]-piperazine-1-yl]phenyl]-3-(4-substituted phenyl) prop-2-en-1-one (2a-2l) sentez yolu

Uruş ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, mezoporas silis üzerine desteklenen yeni bis (diaz-azometin) ligandlarının sentezi, karakterizasyonu ve katı faz ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, 5,5'-((1,3-fenilenbis (metilen))) bis (diaz-2,1-diil) bis (2,4-dihidroksibenzaldehid) (A1) ve 5,5'-((metilenbis (4,1-fenilen))) bis (diaz-2,1-diyl) bis(2,4-dihidroksibenzaldehit) (A2) amino asitle değiştirilmiş silika jel üzerinde kimyasal olarak (L1 ve L2 gibi) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler için sıvı-faz NMR (^1H ve ^{13}C) ve katı-faz NMR (CP-MAS ^{29}Si ve ^{13}C), FT-IR, TG / DTA, taramalı elektron mikroskobu ve enerji-dağıtıcı X-ışınları, elemental analiz, sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi, spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır (Şekil 2. 29).



Şekil 2. 29. L₂-Cu (II) kompleksinin olası metal iyon koordinasyonu ve EDX spektrumu

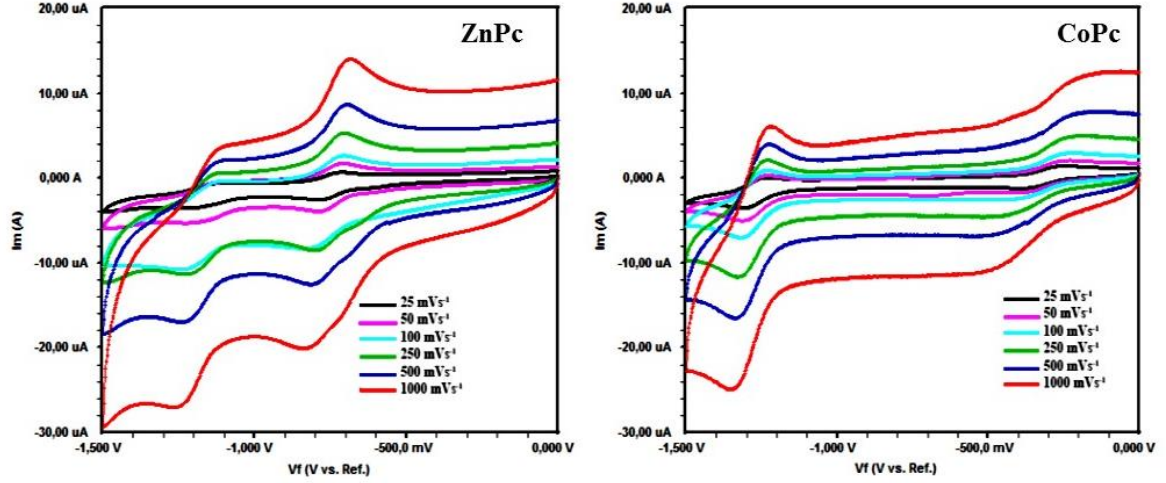
Güney (2017) tarafından yapılan çalışmada, piperazin içeren polimerik Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) sakkarin komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve termik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (M= Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II), sac=sakkarinat anyonu)'nun piperazin(ppz) ile birlikte yeni sentezler elde edilmiştir. Elde edilen bu sentezlerin elementel analiz, manyetik ölçümler, FT-IR spektroskopisi ve TGA/DTA çalışmaları kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Tüm komplekslerde IR spektrumu ppz ve sac ligantlarının tipik absorpsiyon bantlarını göstermektedir. Komplekslerin termik analiz çalışmalarında, ilk olarak yapıdan akua ligandının uzaklaşması ve sırası ile ppz ligandı ve sac uzaklaşarak karşılık gelen metal oksitler ele geçtiği bildirilmiştir (Çizelge 2. 2).

Çizelge 2. 2. Komplekslerin IR spektrumları

Kompleksler	$\nu(OH)$	$\nu(NH)$	$\nu(CH)$	$\nu(C=O)$	$\nu_{asym}(SO_2)$	$\nu_{sym}(SO_2)$	$\nu_{sym}(CNS)$	$\nu_{asym}(CNS)$
$[Co(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	3521ş,k	3245ş,k	2968z- 2817z	1622ş,k	1279ş,k	1153ş,k	1344o	957ş,k
$[Ni(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	3531ş,k	3246ş,k	2978z- 2870z	1630ş,k	1279ş,k	1157ş,k	1344o	960ş,k
$[Zn(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	3379ş,k	3197ş,k	2937z- 2824z	1651ş,k, 1624ş,k	1273ş,k	1151ş,k	1334ş,k	962ş,k
$[Cd(sac)_2(ppz)(H_2O)_2]_n$	3355ş,k	3211ş,k	2962z- 2835z	1647ş,k, 1620ş,k	1269ş,k	1153ş,k	1334ş,k	968ş,k

ş: şiddetli, k: keskin, o: orta, z: zayıf

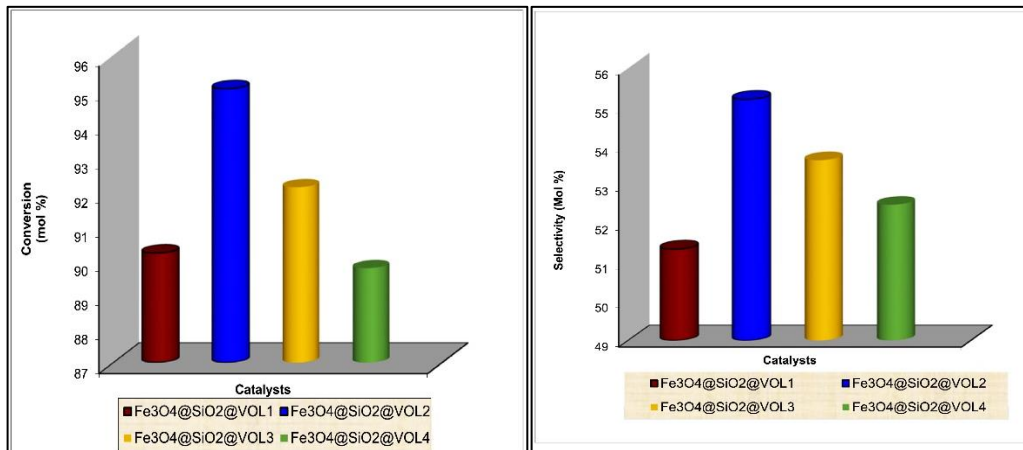
Bayraktaroğlu ve Deveci, (2017) tarafından yapılan çalışmada piperazin türevi içeren yeni Çinko (II) ve Kobalt (II) ftalosiyanınların sentezi yapılarak spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen komplekslerin farklı çözücü ve konsantrasyonlarda agregasyon özellikleri de incelenmiştir. DMF, DMSO ve THF çözücülerinde 1.10^{-5} M konsantrasyona kadar her iki kompleksinde agregasyona uğramadığı, fakat $CHCl_3$ çözücüsünde agregasyona uğradıkları bildirilmiştir. Ayrıca komplekslerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri teknikleriyle incelenmiştir (Şekil 2. 30).



Şekil 2. 30. Komplekslerin farklı taramalarda dönüşümlü voltagramları

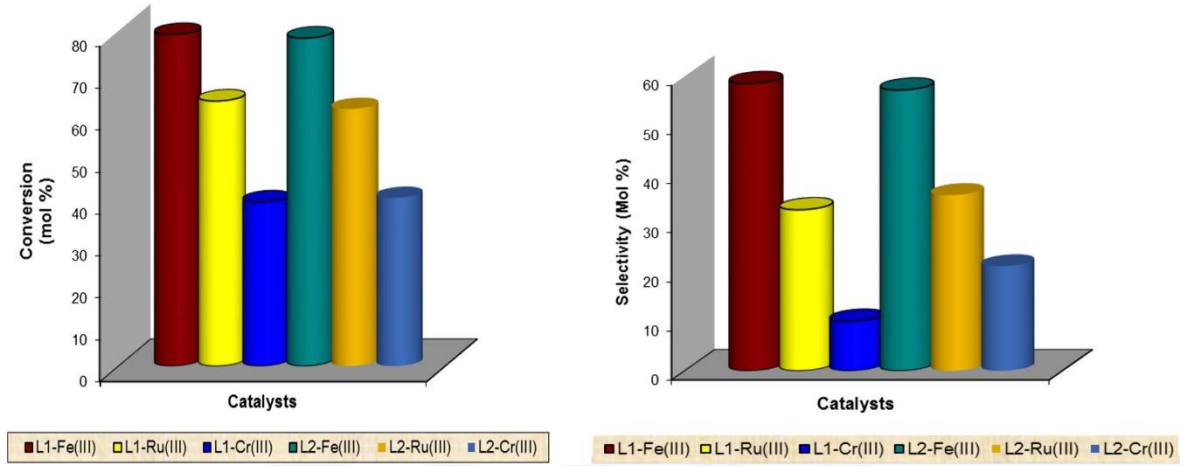
Charehsaz ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada piperazin halkasını taşıyan benzotiazol türevlerinin toksikolojik değerlendirilmesini araştırmışlardır. Çalışmada, antikanser, mutajenite testi, genotoksisite ve kromozomal sapma testi uygulanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre kullanılan ames testinin güvenilir olduğu belirtilmiştir. Kullanılan molekülün antikanser bir ilaç olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Uruş ve ark., (2017) tarafından yapılan çalışmada nanopartikül destekli Aminometilfosfin-Oxovanadium (IV) komplekslerinin sentezi ve vitamin K₃ katalitik aktivitesi test edilmiştir. Çalışmada sentez ve karakterizasyon aşamasında SEM, EDX, TEM, UV-Visible, XRD, FT-IR ve TG/DTA tekniklerinden yararlanılmıştır. Aminometilfosfin-Oxovanadium (IV) komplekslerinin % 89.78-95.01 oranında dönüşüm ile % 1.36-55.20 arasında seçicilik oranı bulunduğu belirtilmiştir (Şekil 2. 31).



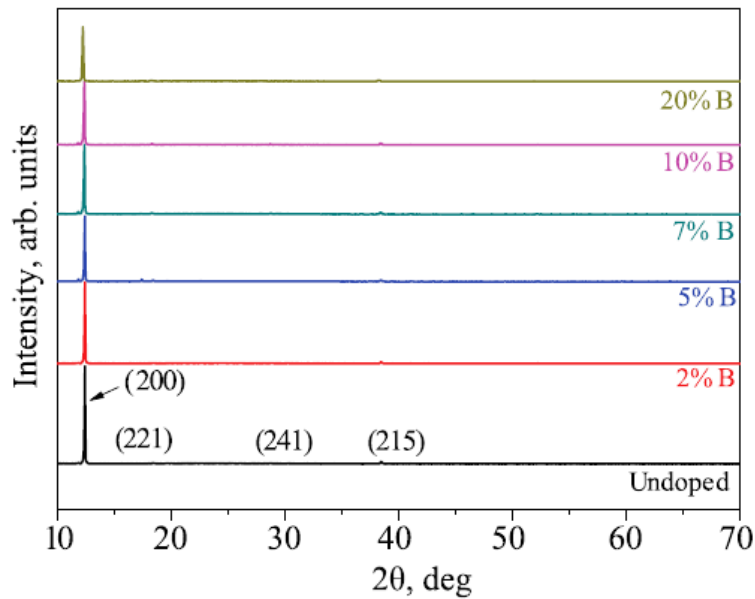
Şekil 2. 31. Komplekslere ait katalitik dönüştürme ve seçicilik oranları

Çapan ve ark., (2018) tarafından yapılan schiff baz ligandlarının Ru(III), Cr(III), Fe(III) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve vitamin K₃ için katalizör olarak uygulanmasını çalışmışlardır. Çalışmada karakterizasyon için elemental analiz (C, H, N), UV/Vis, FTIR, ¹H ve ¹³C NMR, LC-MS/MS teknikleri kullanılmıştır. Vitamin K₃ için katalitik aktivitesi en yüksek dönüşüm ve seçicilik L1-Fe(III) kompleksinde olduğu belirtilmiştir (Şekil 2. 32).



Şekil 2. 32. Komplekslere ait katalitik dönüştürme ve seçicilik oranları

Kerli ve ark., (2019) tarafından yapılan Bor katkılı Vanadyum oksit kullanılarak hazırlanan ince filmlerin yapısal, morfolojik özellikleri ve fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Çalışmada XRD grafisinde Bor katkılı V₂O₅'in spesifik bir dominant pik gösterdiği belirtilmiştir (Şekil 2. 33).



Şekil 2. 33. Bor katkılı V₂O₅'in XRD grafisi

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1.Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların genel bir listesi Çizelge 3. 1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Çalışmada kullanılan bazı kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Formaldehit	CH ₂ O	Sigma-Aldrich
Etilen glikol	C ₂ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich
3-kloropropiltrietoksisilan 3-aminopropiletoksisilan	APTES	Sigma-Aldrich
Demir(III)klorür hekzahidrat	FeCl ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Tetraetil ortosilikat	TEOS	Sigma-Aldrich
Dikloro(1,5-sikloktadien)paladyum(II)	C ₈ H ₁₂ C ₁₂ Pd	Sigma-Aldrich
Oxo-V(IV)	VOCl ₃	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Merck
Salisilaldehit	C ₇ H ₆ O ₂	Merck

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, Merkez Laboratuvarı, KSÜ, ÜSKİM, K.Maraş.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Zeiss Evo Ls10, Merkez Laboratuvarı, KSÜ, ÜSKİM, K.Maraş.

Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX): Zeiss Evo Ls10, Merkez Laboratuvarı, KSÜ, ÜSKİM, K.Maraş.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): FEI Tecnai G2 Spirit Biotwin, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, Ankara.

TG/DTA Termogravimetrik analiz: Perkin Elmer, STA 6300, KSÜ, ÜSKİM, K.Maraş.

pH Metre: WTW, İmolab, pH 7110 Jeol Neoscope, Merkez Laboratuvarı, KSÜ, ÜSKİM, K.Maraş.

Mikrodalga cihazı: Microwave-Assisted Synthesis Systems and Labstation, KSÜ, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

¹H Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi: ODTÜ, MERLAB, Bruker Advance 300 MHz marka cihaz, Ankara.

¹³C Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi: ODTÜ, MERLAB, Bruker Advance 300 MHz marka cihaz, Ankara.

Manyetik karıştırıcı: MTOPS MS300 HS, KSÜ, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

GC-MS: Perkin Elmer Clarus 500 KSÜ, ÜSKİM, K. Maraş

3.2. Metot

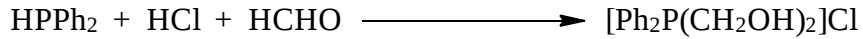
Nano-kompozit destekli ligand ve komplekslerin sentezi yapılarak katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen ligandların karakterizasyonu yapılmıştır.

3.2.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$ sentezi

Bu çalışmada nano-core olarak Fe_3O_4 (magnetit) kullanılmıştır. Bu amaç ile etilen glikol içerisinde çözülmüş, $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, NaOAc ve Na_3Cit ve kapağı kapatılmış max. 40 bar basınca dayanıklı quartz reaktör içerisinde, maksimum 600 watt mikrodalga gücü ile 200 °C’de 1 saat reaksiyon gerçekleştirilmiş ve tanecik çapı 50-250 nm aralığında olan Fe_3O_4 nanopartikülleri elde etmiştir. Literatürde de 400 nm ye kadar nano olarak kabul edilen magnetit yüzeyi; tetraetil ortosilikatın (TEOS) polimerleştirilmesi ile silika ile kaplanmıştır. Modifiye $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanokompozit yüzeyindeki silika ise 3-kloropropiltrietoksisilan ve 3-aminopropiletoksisilan (APTES veya L) ile tepkimeye sokularak aktif $-\text{NH}_2$ ve $-\text{Cl}$ uçlara sahip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$ core-shell nano-kompozit materyaller elde edilmiştir.

3.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-Ar-N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ sentezi

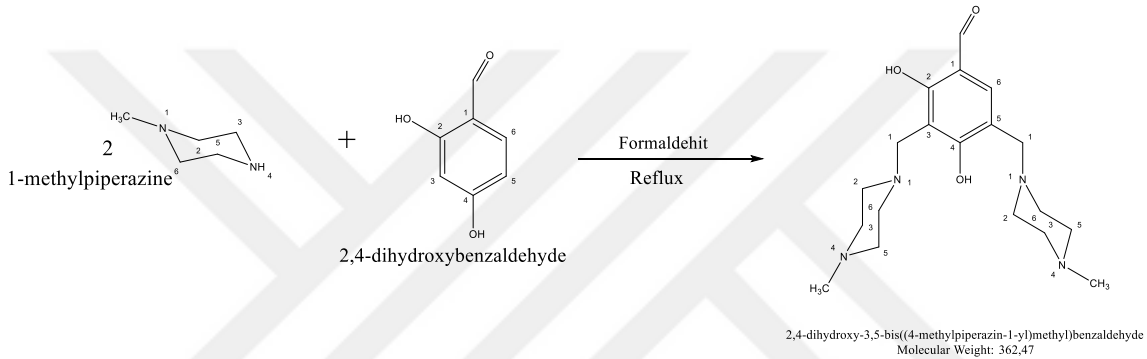
Bu aşamada önceki çalışmalarda olduğu gibi (Keleş ve ark. 2007; Bilecka ve ark., 2008; Keleş ve Yılmaz, 2012) difenilfosfin azot atmosferinde, formaldehit ve hidroklorik asit ile tepkimeye sokularak, (Mannich reaksiyonu) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ elde edilmiştir.



Elde edilen fosfonyum tuzu, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ core@shell nano-desteğine kimyasal olarak bağlanmasıyla $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ tipinde aminometildifosfin nano-kompozit ligandlar elde edilmiştir. Yine ikinci olarak elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$ core@shell nano-kompozitine bazı diaminler (1,4-diaminobenzen, 4,4’-metilendianilin, 1,3-bis(aminometil)benzen, 1,5-diaminonaftalin ve trans-1,4-diaminosikloheksan) bağlanmış ve boşta kalan amin grupları daha önce elde edilen fosfonyum tuzu ile reaksiyona sokulup $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-Ar-N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ tipinde arilaminometildifosfin kaplı nano-ligandlar elde edilmiştir.

3.2.4. Nano boyutta Fe₃O₄@SiO₂ hidrolizi ve Pd(II), oxo-V(IV) metal komplekslerinin sentezi

2-Formil-6-((4-metilpiperazin-il)-metil-fenol (L) hazırlanması için; n-metilpiperazin (2.01 g, 20.1 mmol) ilave edildi (CH₂O)_n, (0.60 g, 20.0 mmol). Karışım, 1 saat boyunca 80 °C'de karışması sağlandıktan sonra üzerine metanol (10 mL) içerisinde çözündürülmüş salisilaldehit 1 (2.45 g, 20.1 mmol) ilave edildi. Karışım, 30 saat boyunca reflux edildi. Metanol evaporatörde uzaklaştırılarak örneğin laboratuvar koşullarında kuruması sağlandı (Lubben ve ark., 1995) (Şekil 3. 1).

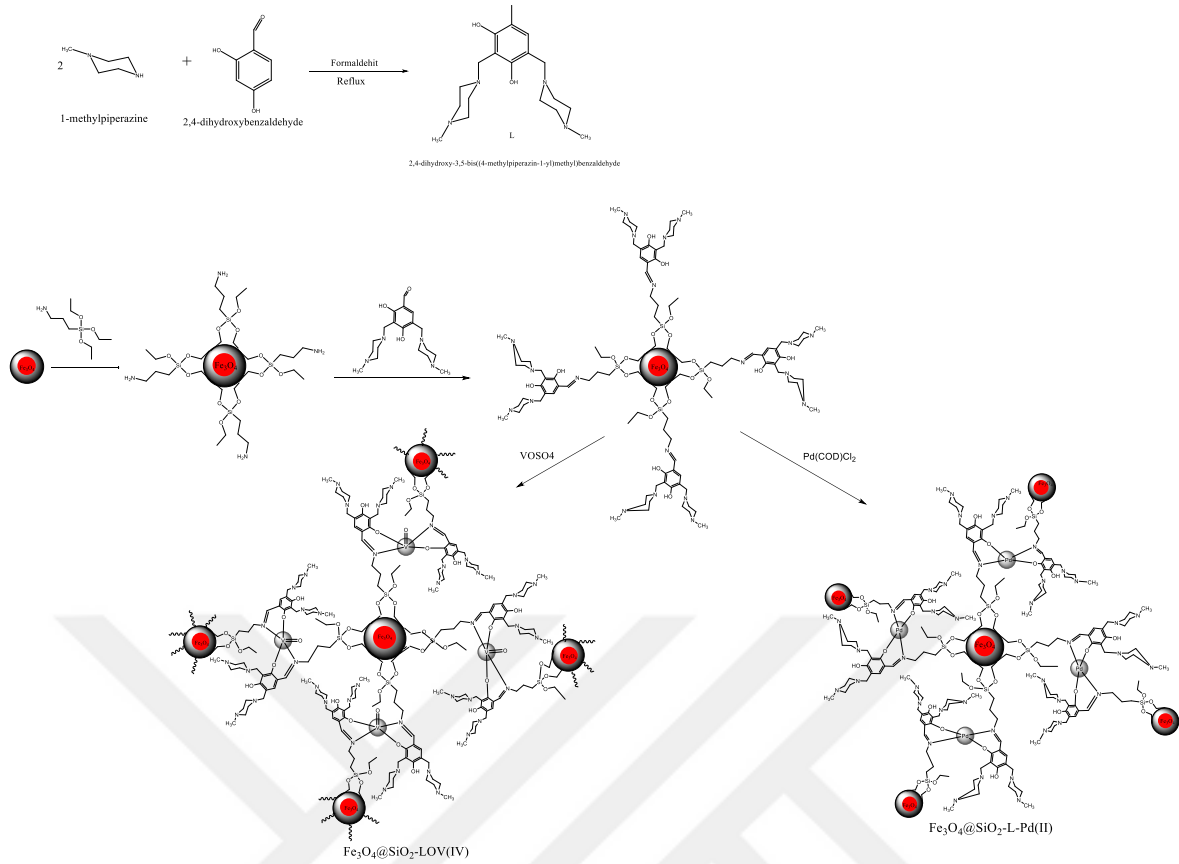


Şekil 3. 1. L'nin sentezi ve moleküler yapısı

3.2.3. Pd(II) ve oxo-V(IV) metal komplekslerinin sentezi

Daha sonra nano-Fe₃O₄@SiO₂-L ligandlarının metal kompleksleri [Pd(II) ve oxo-V(IV)] sentezlenmiştir (Şekil 3. 2Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.). Fe₃O₄@SiO₂ nano yapısına aminometilfosfin ligandlarını bağlama ile ilgili herhangi bir literatür bulunmamaktadır. Başka tip ligandların bağlanması ile ilgili literatürler incelendiğinde, Fe₃O₄@SiO₂ nano-partiküllerine bağlanan ligandların ve metal komplekslerinin koordinasyon özelliklerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmektedir (Esmailpour ve ark., 2012; Dehghani ve ark. 2013; Saberi ve Heydari, 2014; Esmailpour ve ark., 2014).

Nano yapıda ve katı desteğe bağlı olan ligandların ve metal komplekslerinin net yapısını söylebilmesi bugünkü teknik imkanlar ile mümkün olamamaktadır. Ancak tahmini yapılar kısmi karakterizasyon teknikleri kullanılarak verilebilmektedir. Verilen yapılarda Fe₃O₄@SiO₂ nano partikülünün yüzeyinde serbest kalan hidroksi grupları ile Pd(II) kompleksleri oluşabileceği literatürde verilmektedir (González de Rivera ve ark., 2013).



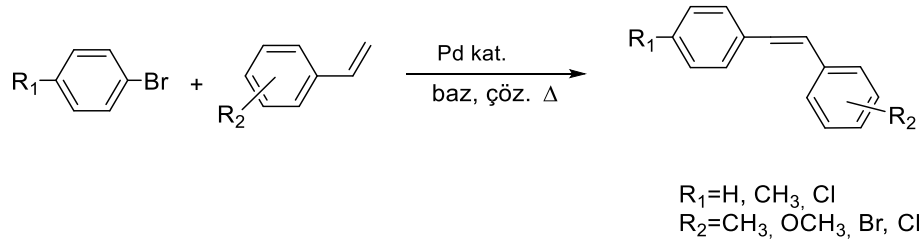
Şekil 3. 2. Pd(II) ve oxo-V(IV) ile elde edilen yapıların tahmini yapısı

Fe₃O₄@SiO₂ nanopartikül yüzeyine kimyasal olarak tüm bağlama işlemlerinde ve metal komplekslerinin sentezi işlemlerinde 1g nanopartikül ile 2 mmol ligand veya metal iyonu tepkimeye sokulmuş, tepkimeye girmeden kalan ligant veya metal iyonları uygun çözücülerle yıkanıp nanopartikülden uzaklaştırılmıştır. Bağlanan oxo-V(IV) ve Pd(II) metal içeriği EDX ile belirlenmiştir.

3.2.5. Katalitik tepkimeler

3.2.5.1. Heck reaksiyonu

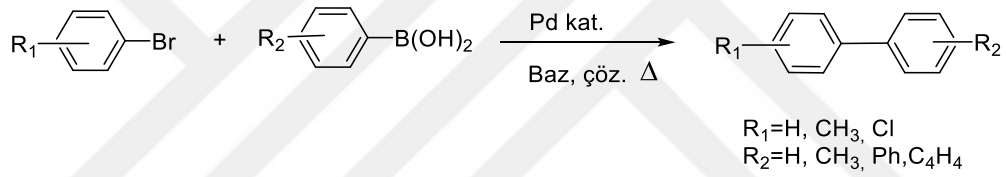
Başlangıçta model reaksiyon brombenzen ve stiren arasındaki tepkime ile farklı organik çözücülerde (toluen, N-metilpirolidon, dioksan, dimetilformamit), farklı bazların varlığında (NEt₃, Na₂CO₃, NaOAc, K₂CO₃, CsCO₃) farklı sıcaklıklarda (80, 100, 120 ve 140 °C) çalışılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Yine aynı koşullarda elektron sağlayan ve elektron çeken grupların etkisini belirlemek için stiren türevlerinin (metil, metoksi, bromo ve kloro stiren) reaksiyonunda katalizörün aktivitesi incelenmiştir (Şekil 3. 3).



Şekil 3. 3. Heck reaksiyonu

3.2.5.2. Suzuki reaksiyonu

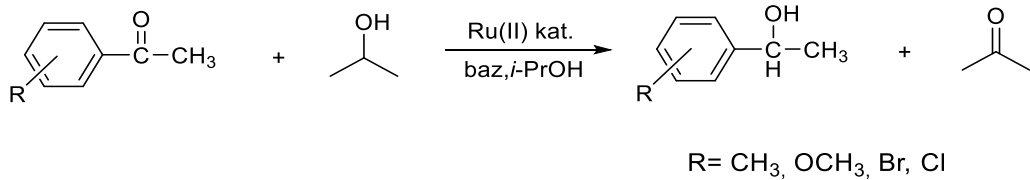
Suzuki reaksiyonunda Şekil 3. 4’de gösterildiği gibi brombenzen ve fenil boronik asitin reaksiyonu farklı organik çözücülerde (toluen, N-metilpirolidon, dioksan, dimetilformamit), farklı bazik ortamlarda (NEt_3 , Na_2CO_3 , $NaOAc$, K_2CO_3) ve farklı sıcaklıklarda (80, 100, 120 ve 140 °C) test edilerek ve optimum koşullar belirlenerek bu koşullarda fenil boronik asit türevlerinin (benzen, metilbenzen, bifenil ve naftalen boronik asit) C-C eşleşme tepkimesinde katalizörün etkisi incelenmiştir.



Şekil 3. 4. Suzuki reaksiyonu

3.2.5.3. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Bu reaksiyonda ise asetofenon ve 2-propanol arasındaki reaksiyonun verimliliği bazik ortamda ($(CH_3)_2CHOK$) farklı sıcaklıklarda (40, 60 ve 80 °C) denenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Daha sonra bu koşullarda çalışmalara asetofenon türevleri ile (asetofenon, metilasetofenon, metoksiasetofenon, bromo ve kloro asetofenon) devam edilerek komplekslerin farklı substratlar varlığındaki etkinlikleri belirlenmiştir (Şekil 3. 5).



Şekil 3. 5. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu

3.2.5.4. Metil-1,4-Naftokinonun (Vitamin K₃) katalitik sentezi

2-metilnaftalin'in 2-metil-1,4-naftoinona (vitamin K₃) katalitik oksidasyon tepkimesinde optimal koşulların belirlenmesi için farklı katalizör: substrat: oksidan hızı, reaksiyon zamanı ve sıcaklık değerleri denendi. Çalışma bulgularına göre en iyi katalizör: substrat oranı 1: 1000 olarak kabul edildi. Bir önceki çalışmadan elde edilen çalışma koşullarına (Uruş ve ark. 2010a; Uruş ve ark. 2010b; Uruş ve ark. 2010c) göre ayarlanarak kompleksler hazır hale getirildi. Aynı şartlar altında katalizör içermeyen örneklerde kontrol olarak çalışıldı. Analiz öncesinde GC-FID tarafından hazırlanan harici kalibrasyon eğrileri kullanılarak 2-metil naftalen (2MN) ve 2-metil-1,4-naftokinon (2MNQ) miktarları hesaplandı. Katalitik reaksiyon bileşikleri, GC-MS ile karakterize edildi ve doğrulandı. Tüm GC-MS analizleri üç tekrarlı olarak gerçekleştirildi.

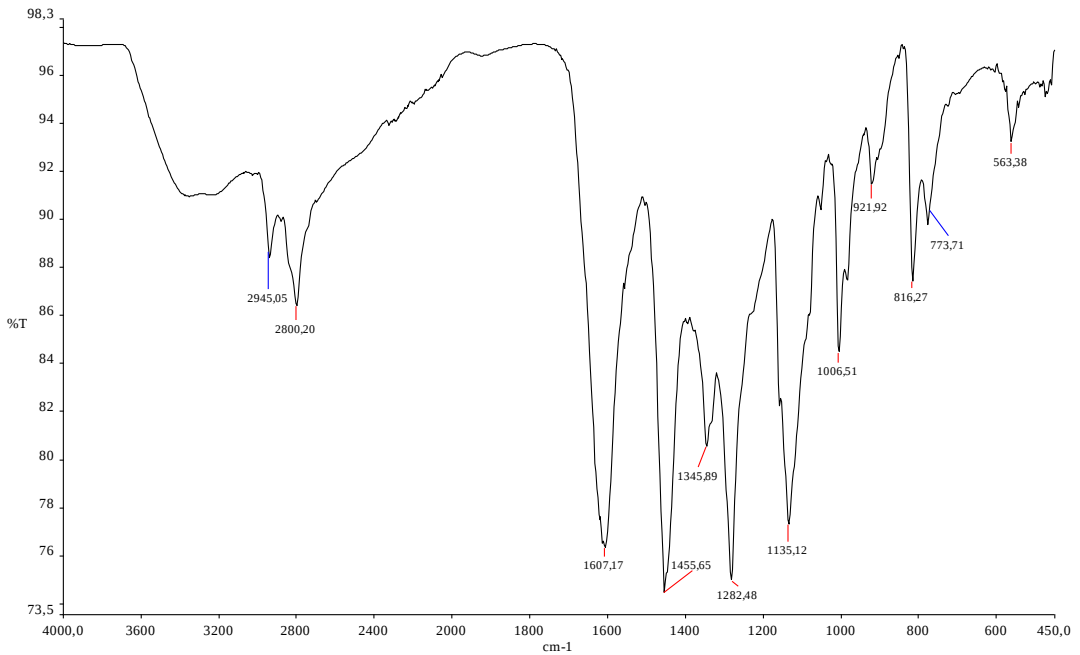
Katalitik tepkimelerde optimum şartlar belirlendikten sonra uygulanacak test reaksiyonlarında katalizörün tekrar kullanım özelliği olmasından dolayı her reaksiyon sonucunda saflaştırılıp belirlenerek aynı reaksiyon için tekrarlanmıştır. Bu döngü katalizörün etkinliğini kaybettiği dönüşüme kadar sürdürülmüştür. Elde edilen sonuçlar ile substratlara bağlı elektron çeken ve elektron sağlayan grupların etkisi katalitik tepkimeler sonucunda belirlenmiştir. Ayrıca bütün katalitik tepkimeler hidroliz sonucu elde edilen Pd(II) ve oxo-V(IV) kompleksleri ile de test edilerek fosfin içeren komplekslerle kıyaslaması yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

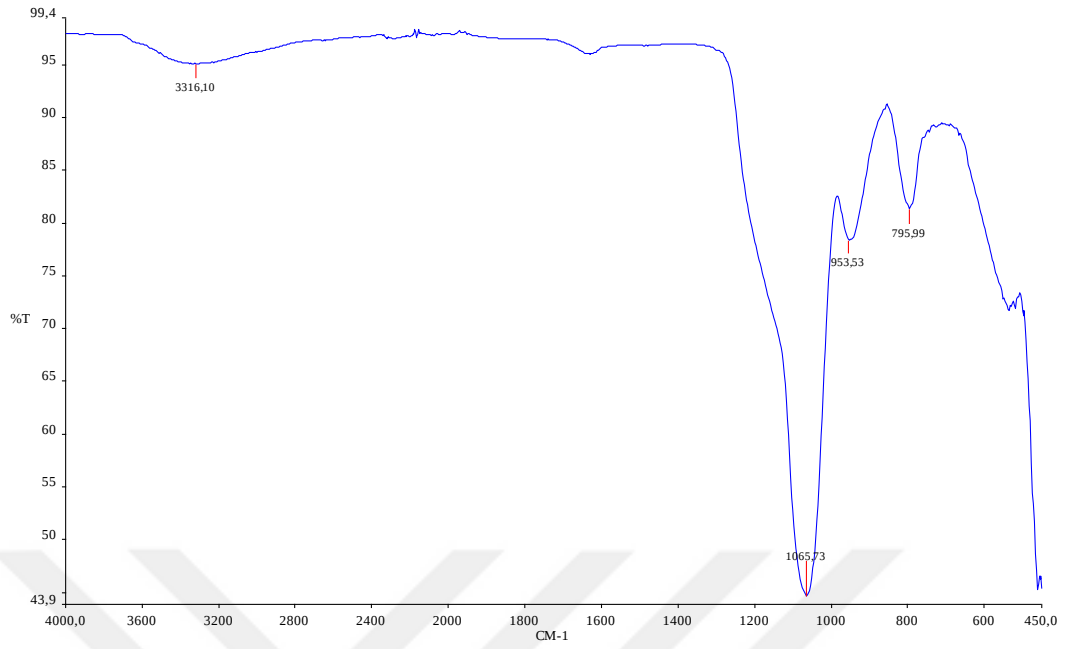
Çalışmada elde edilen komplekslere ait FTIR, TG/DTA/DTG, SEM ve EDX, TEM, NMR bulguları incelemeye alınmıştır. Çalışmada L, Fe₃O₄@SiO₂-L, Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd(II), Fe₃O₄@SiO₂-LOV(IV) komplekslerine ait katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmaya ait veriler Şekil 4. 1-27’de verilmiş olup bulgulara ait değerlendirmeler yapılmıştır.

4.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirmesi

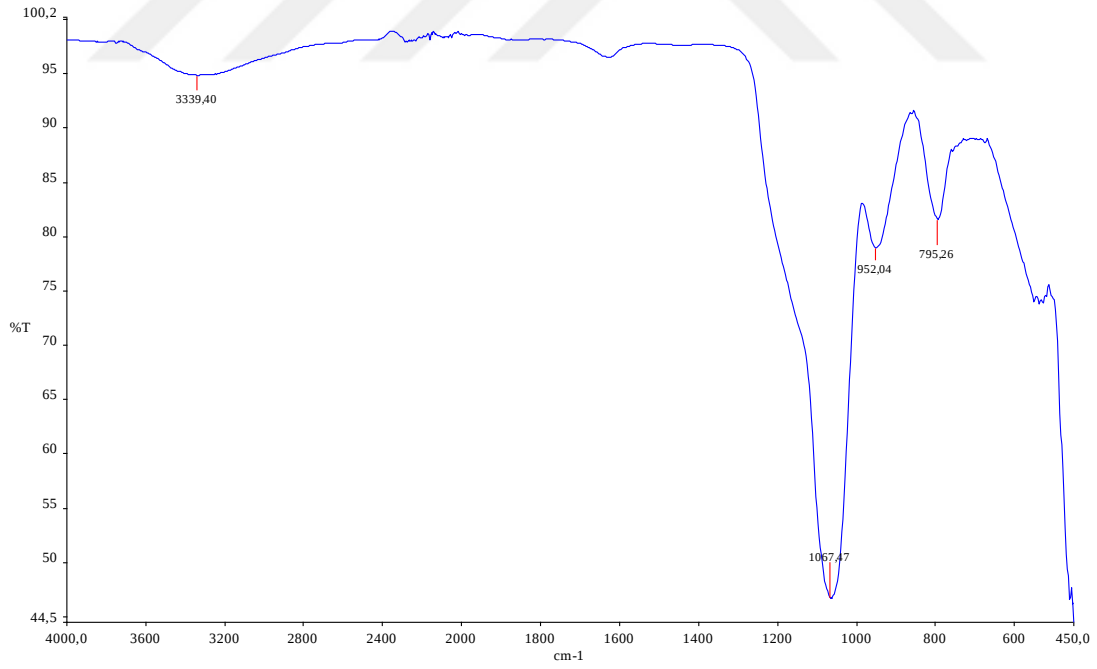
Çalışmada elde edilen komplekslerin FTIR spektrumlarına göre önemli ve beklenen farklılıkların bulunduğu görülmüştür (Şekil 4. 1-5). Yaklaşık 2945 cm⁻¹ ve 2800 cm⁻¹’de aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri L’ ye özgü olarak gözlenmiştir. Komplekslerde -OH gerilmeleri yaklaşık olarak 3430 cm⁻¹’de gözlemlenmiştir. Yaklaşık 1600 cm⁻¹’de C=N ve C=O (1455 cm⁻¹) ait yapılar belirlenmiştir. 1000-800 cm⁻¹’de tüm komplekslerde C-H gerilmeleri görülmüştür. Bu gerilmelere ilaveten, kompleksler için yaklaşık 550 cm⁻¹ ve 430 cm⁻¹ M-N ve M-O gerilmeleri toplanmıştır. Yeni bantlara göre ve FT-IR spektrumundaki farklılıklar FT-IR spektrumlarında kompleksleri oluşumunu kanıtlanmıştır (Çizelge 4. 1). FTIR verilerinin değerlendirildiği $\nu(\text{M-N})$ $\nu(\text{M-O})$ gerilmelerinin 550 cm⁻¹ ve 430 cm⁻¹ ‘de, $\nu(\text{C=N})$ 1600 cm⁻¹’de, $\nu(\text{Si-O})$ 1050 cm⁻¹’de pikler verdiği Uruş ve ark., (2016) tarafından bildirilmiş olup çalışma ile paralel veriler elde edilmiştir.



Şekil 4. 1. L kompleksine ait FTIR spektrumu



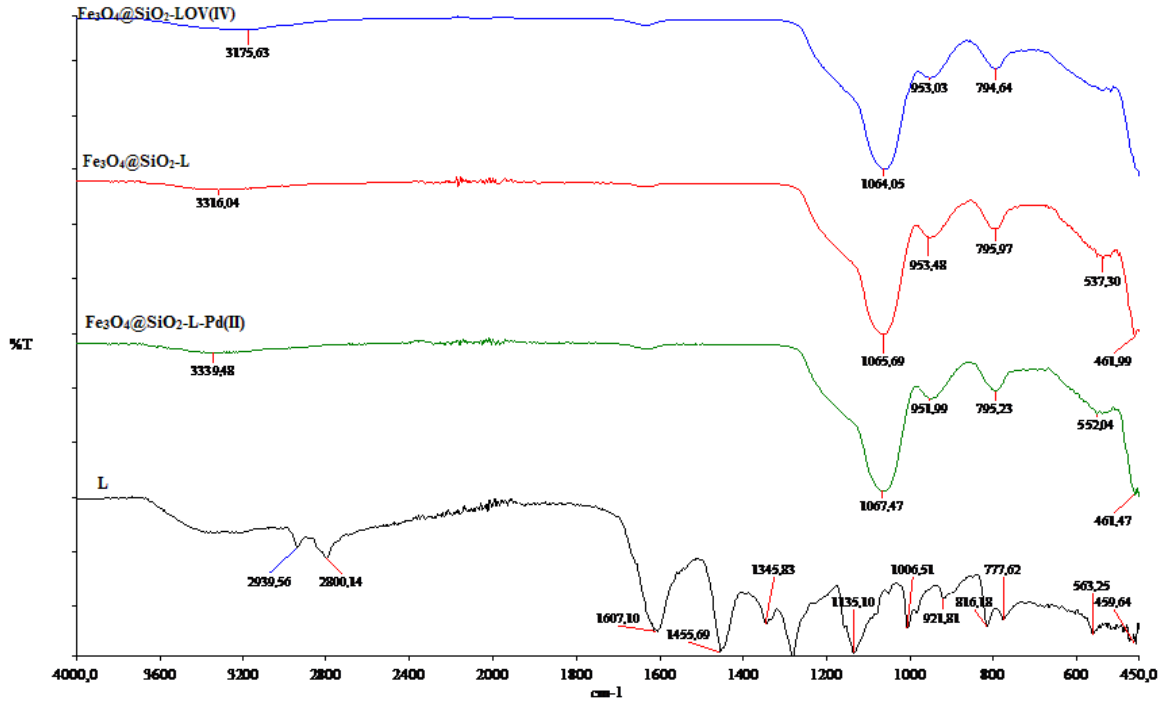
Şekil 4. 2. Fe₃O₄@SiO₂-L kompleksine ait FTIR spektrumu



Şekil 4. 3. Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd(II) FTIR spektrumu



Şekil 4. 4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ FTIR spektrumu



Şekil 4. 5. Komplekslere ait FTIR spektrumu

Çizelge 4. 1. Komplekslere ait FTIR bulguları

Kompleksler	L	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L -Pd(II)	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -LOV(IV)
v(O-H)	3450	3316.10	3339.40	3175.63
v(C-H)	2945.05	-	-	-
v(C-H)	2800.20	-	-	-
v(C=N)	1607.17	1610	1610	1610
v(C=O)	1455.55	-	-	-
v(Si-O)	1135.10	1065.73	1057.47	1064.05
v(C-O)	1006.51	-	-	-
v(C-H)	-	953,53	952.04	953.03
v(C-H)	921.92	-	-	-
v(C-H)	816.27	-	-	-
v(Metal-N)	563.38	537.30	552.04	537.30
v(Metal-O)	-	461.99	461.47	-

4.2. TG/DTA/DTG Eğrilerinin Değerlendirilmesi

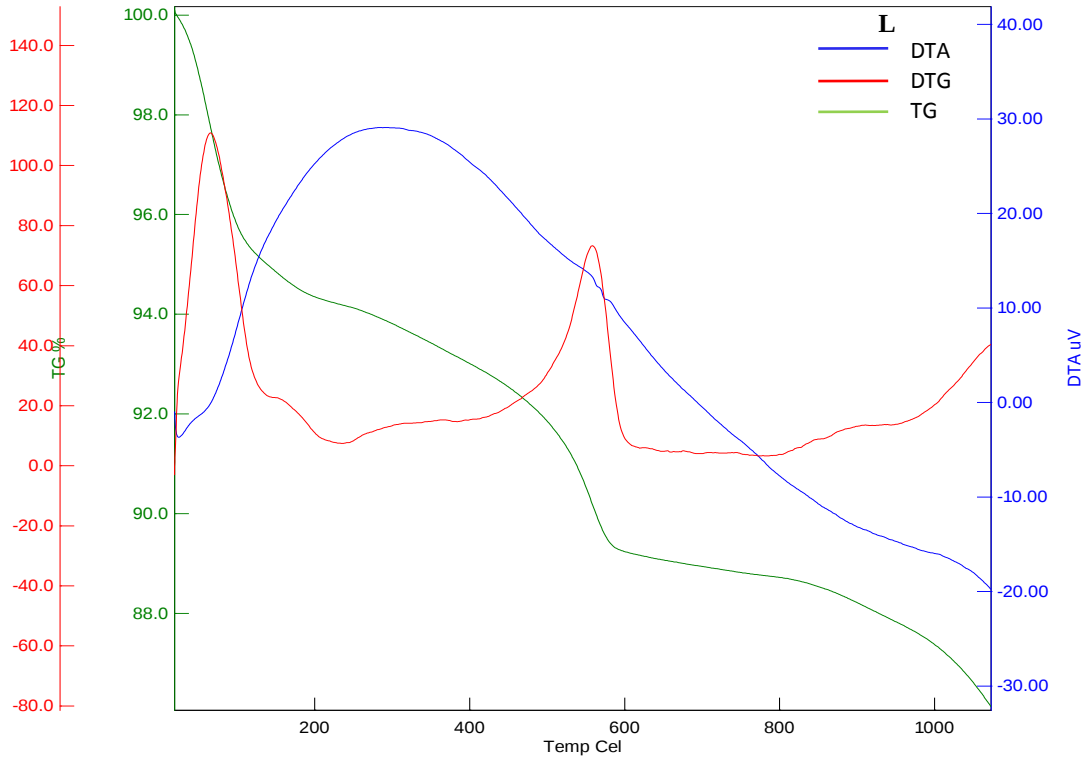
Komplekslere ait termal analizleri azot atmosferi altında alınmıştır. Toz haldeki kompleksler platinyum örnek kabına konularak 1000 °C'ye kadar 10 °C/dk'lık ısıtma oranında analizleri yapılmıştır. Numunelerin kütlelerinde meydana gelen değişiklikler sıcaklık eksenine karşı grafikleri oluşturulmuştur. TGA eğrilerinde yaklaşık olarak üç-dört endotermik bant gözlemlenmiştir (Şekil 4. 6-9).

L'nin nano boyutlu kompleksi incelendiğinde, oda şartlarından 100 °C'ye kadar olan küçük bir omuz ile adsorbe su molekülleri desorbe olmuştur. 200 °C ile 600 °C arasında yer alan karbon bağlarının ayrılması ile ortaya çıkan kütle kaybı olarak, 600 °C den 1000 °C ye kadar da metal oksitlerin oluşumları gözlemlenmektedir. Toplamda kompleks yaklaşık olarak %14 kütle kaybına uğramıştır (Şekil 4. 6).

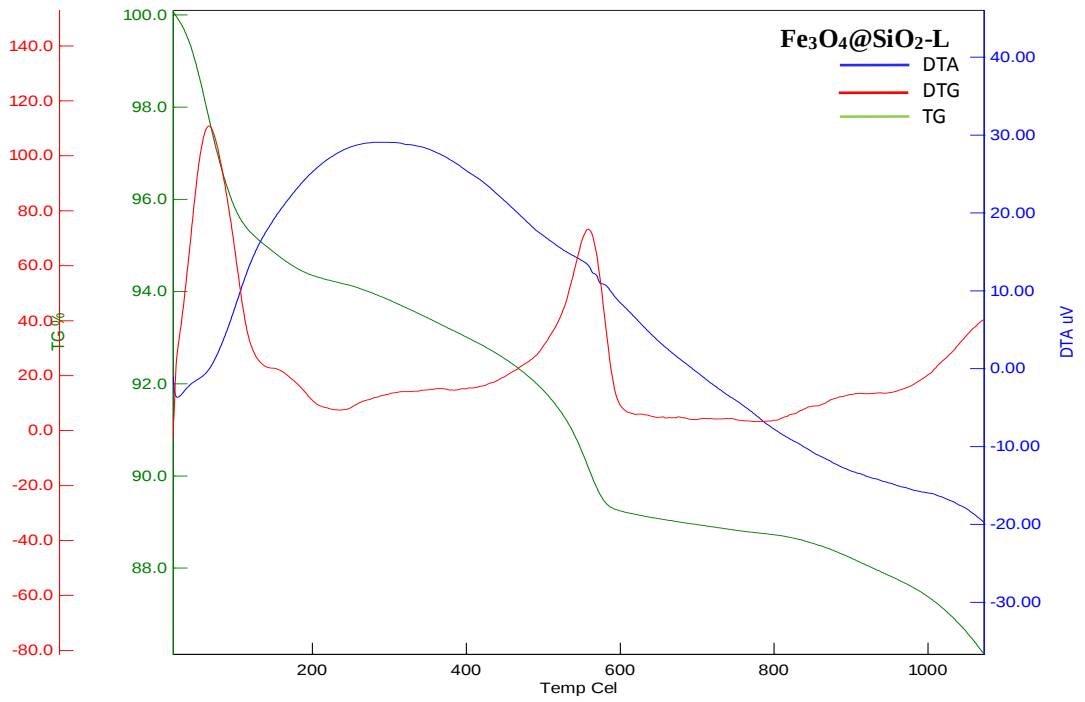
Fe₃O₄@SiO₂-L'li kompleksi incelendiğinde, oda şartlarından 100 °C'ye kadar olan küçük bir omuz ile adsorbe su molekülleri desorbe olmuştur. 200 °C ile 600 °C arasında L'li yapıdan kaynaklı karbon bağlarının kopması ile ortaya çıktığı, 600 °C den 1000 °C ye kadar da metal oksitlerin oluşumları gözlemlenmektedir. Toplamda kompleks yaklaşık olarak %14 kütle kaybına uğramıştır (Şekil 4. 7).

Fe₃O₄@SiO₂-LOV(IV) kompleksi incelendiğinde, oda şartlarından 100 °C'ye kadar olan küçük bir omuz ile adsorbe su molekülleri desorbe olmuştur. 100 °C ile 270 °C arasında ise hidroksil grupları ve kloro ligandlarının degradasyonu gözlemlenmektedir. 600 °C den 1000 °C ye kadar da metal oksitlerin oluşumları gözlemlenmektedir. Toplamda kompleks yaklaşık olarak %22 kütle kaybına uğramıştır (Şekil 4. 9).

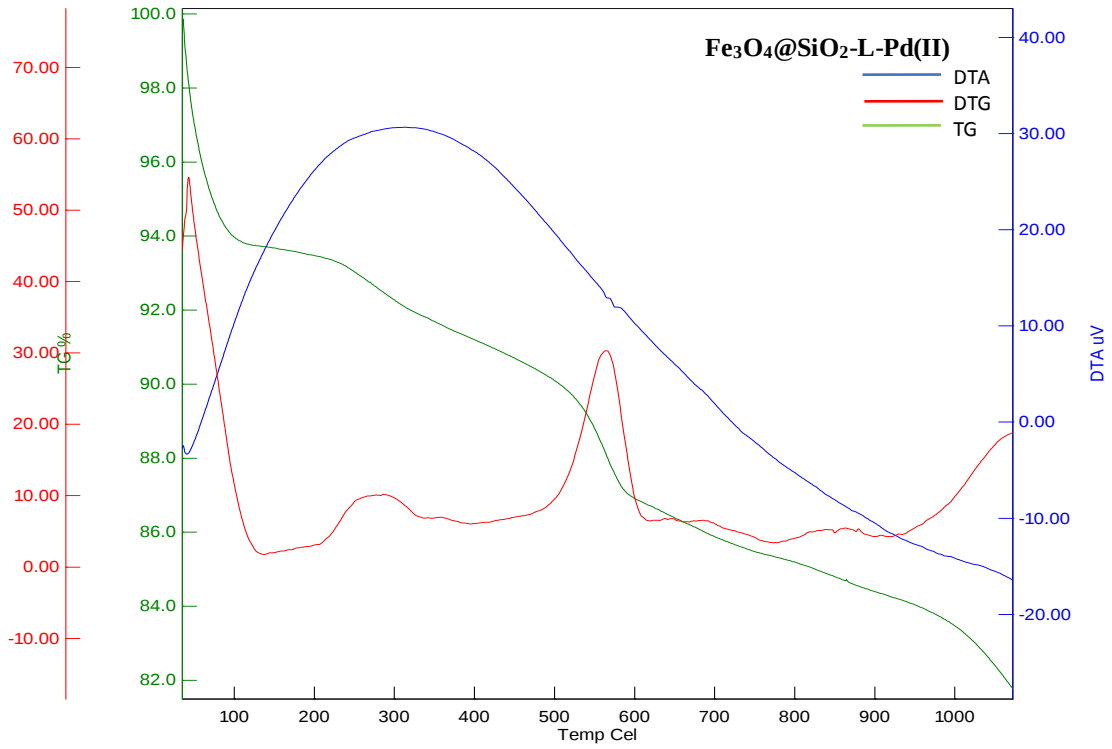
Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd(II) kompleksi incelendiğinde, şartlarından 100 °C'ye kadar olan küçük bir omuz ile adsorbe su molekülleri desorbe olmuştur. 100 °C ile 270 °C arasında ise hidroksil grupları ve kloro ligandlarının degradasyonu gözlemlenmektedir. 600 °C den 1000 °C'ye kadar da metal oksitlerin oluşumları gözlemlenmektedir. Toplamda kompleks yaklaşık olarak %18 kütle kaybına uğramıştır (Şekil 4. 8).



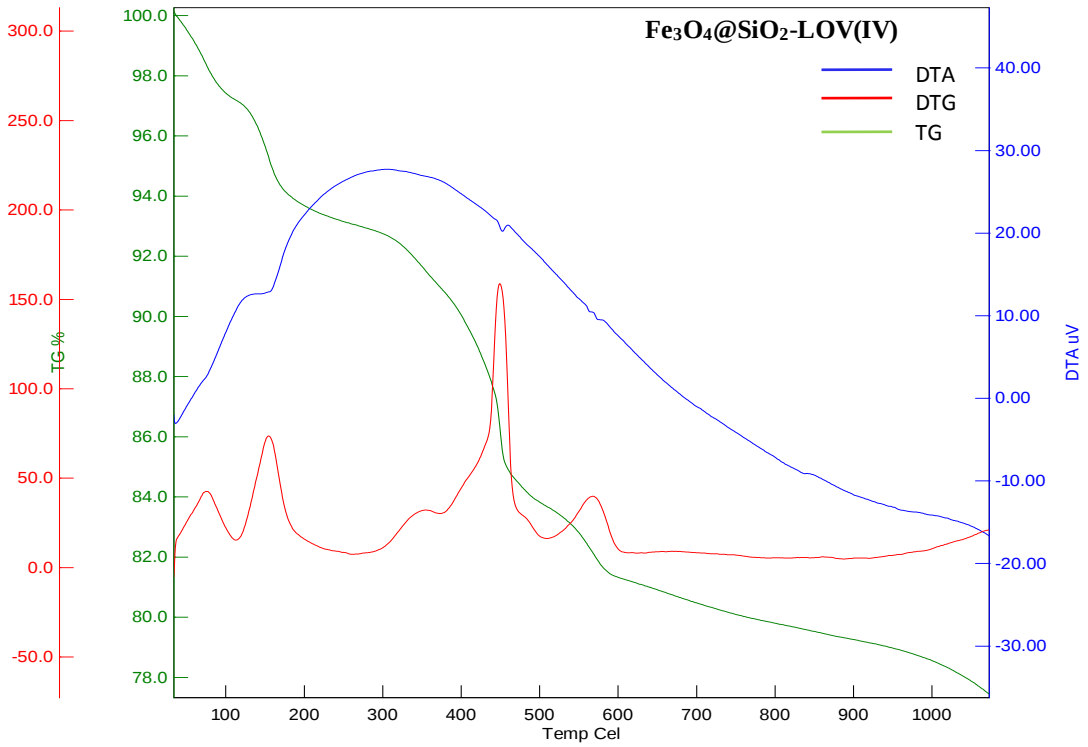
Şekil 4. 6. L yapısına ait TG/DTA/DTG eğrisi



Şekil 4. 7. Fe₃O₄@SiO₂-L kompleksine ait TG/DTA/DTG eğrisi



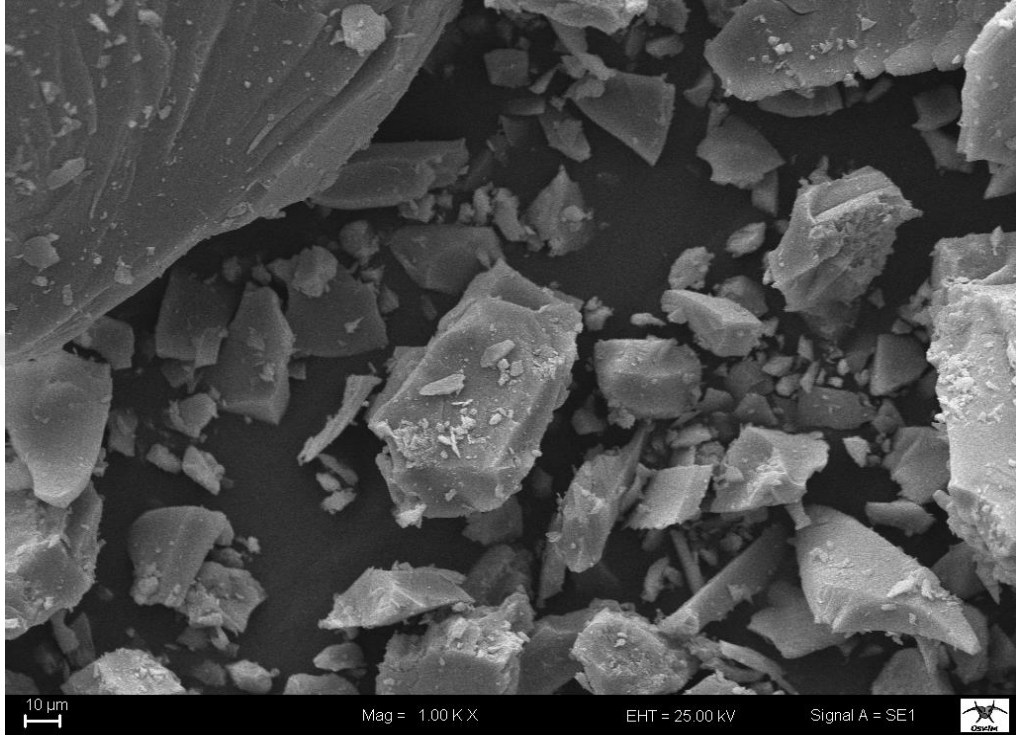
Şekil 4. 8. Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd kompleksine ait TG/DTA/DTG eğrisi



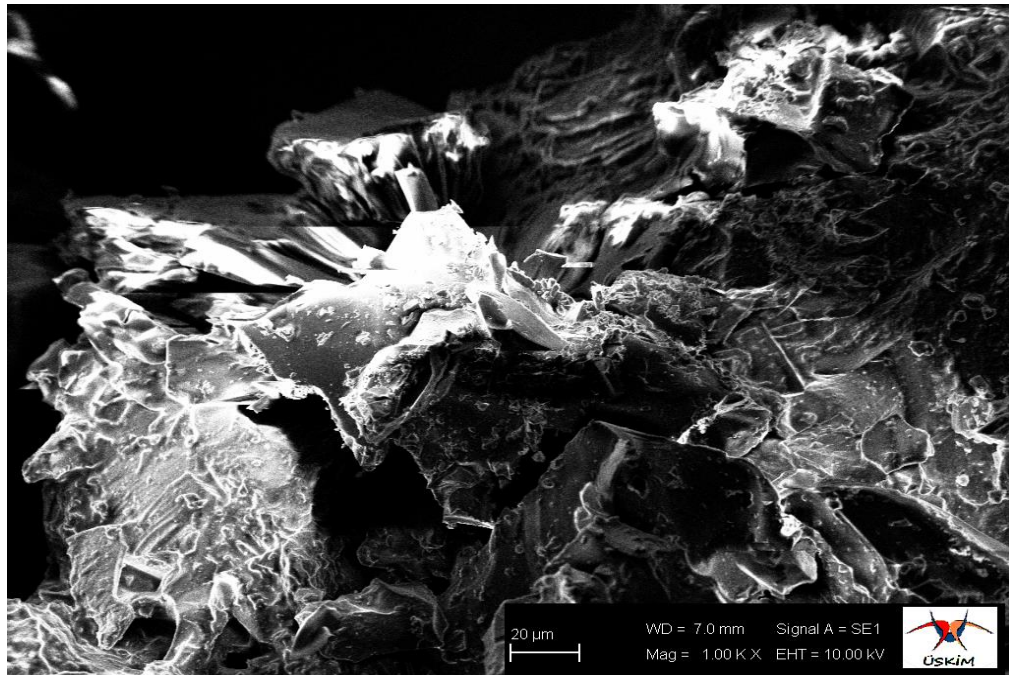
Şekil 4. 9. Fe₃O₄@SiO₂-LOV(IV) kompleksine ait TG/DTA/DTG eğrisi

4.3. SEM, TEM ve EDX Bulgularının Değerlendirmesi

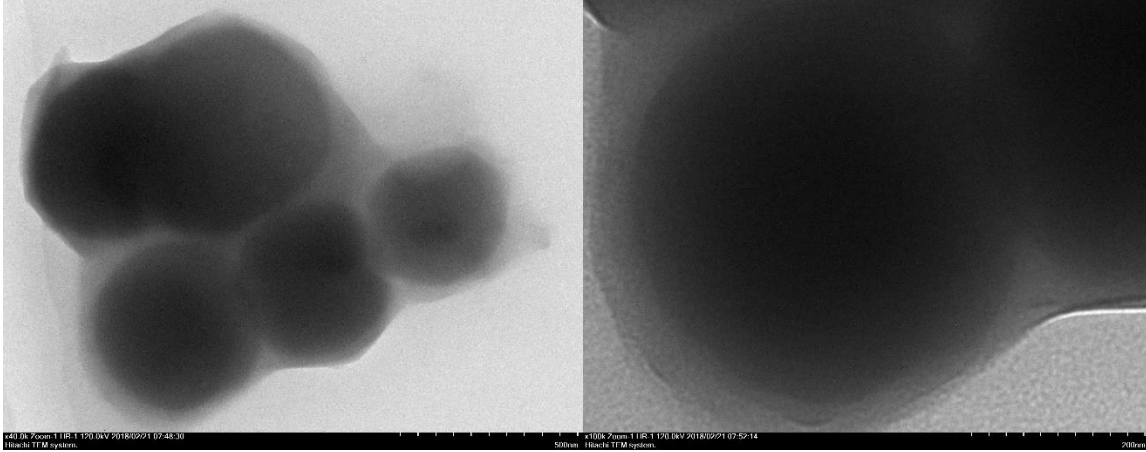
Pd(II) ve oxo-V(IV) ile elde edilen komplekslere ait SEM görüntüsü Şekil 4.11-12’de ve TEM görüntüleri ise Şekil 4.13’de verilmiştir. SEM ve TEM görüntülerine göre ve ayrıca EDX spektrum bulgularına göre yapıların oluşumu ispatlanmıştır.



Şekil 4. 10. Fe₃O₄ yapısına ait SEM görüntüsü



Şekil 4. 11. Fe₃O₄@SiO₂ kompleksine ait SEM görüntüsü



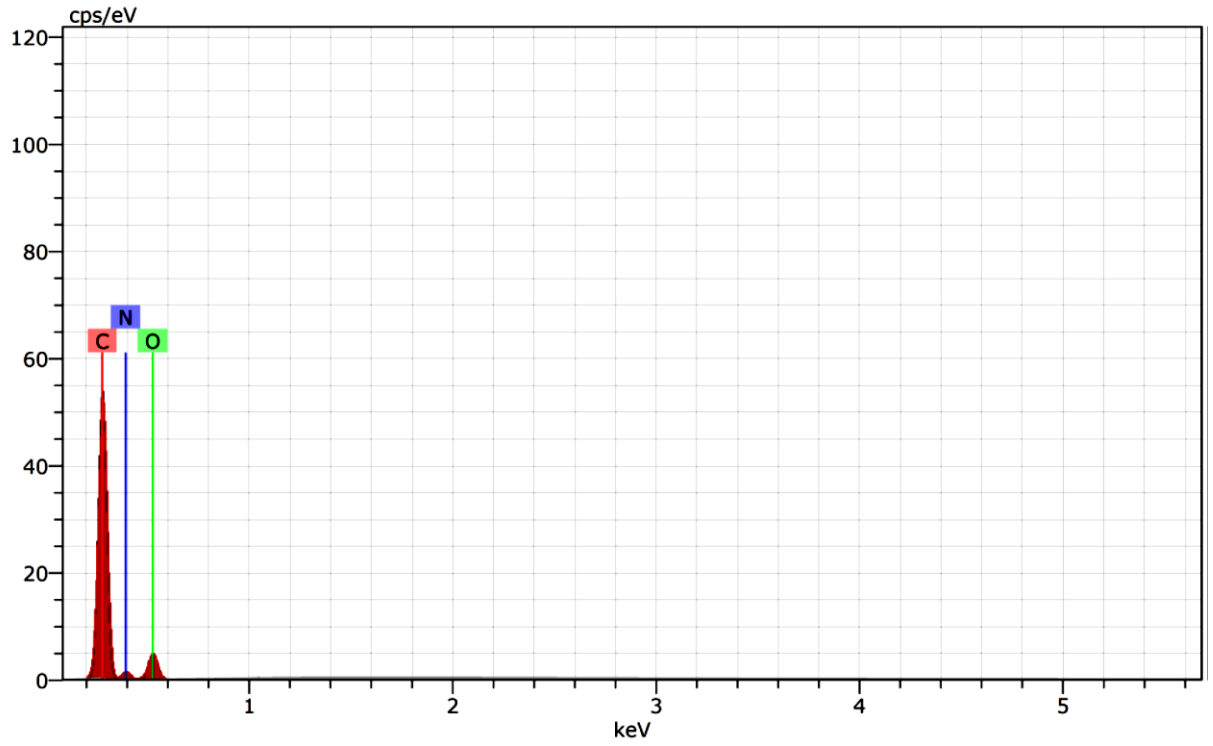
Şekil 4. 12. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$ yapısına ait TEM bulguları

Çok gözenekli metal-fosfat nano yapıları malzemelerde elde edilen SEM ve TEM görüntülerinde çok gözenekli yapıların oluşturulabileceği belirtilmiştir (Bhanja ve ark. 2019). Çalışmamızda elde edilen nano yapılarında bu alanda kullanılabilirliği mümkündür.

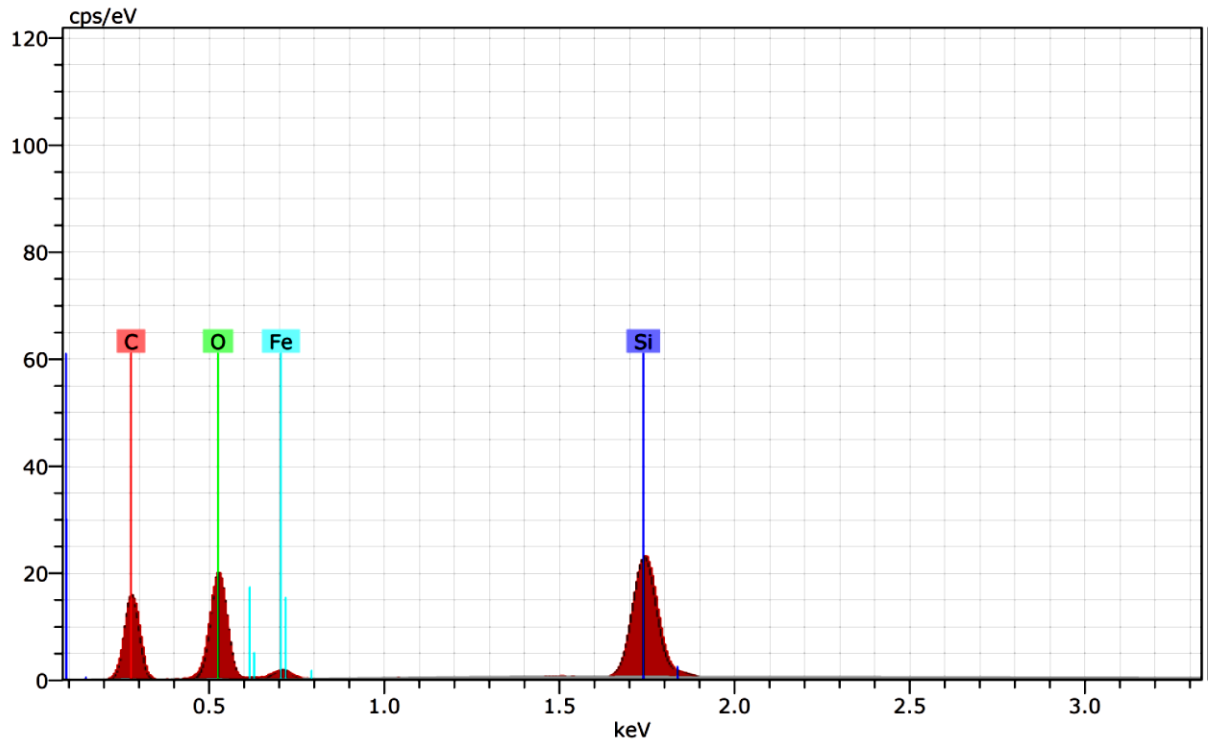
L'nin EDX bulgularına göre C, N ve O pikleri görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$ 'li yapıda C, O, Fe ve Si piklerinin bulunduğu, Fe ve Si $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$ 'den kaynaklı olarak oluşan kompleksin göstergesi olduğu belirlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ kompleksinin EDX verilerine göre kompleksin Pd metalini içerdiği, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ kompleksinin ise Vol-V(IV) elementine ait piklerin bulunduğu görülmektedir. Çalışmada her iki kompleksin içerisinde Pd(II) ve oxo-V(IV) elementlerinden geldiği, komplekslerin oluşumunun ispatı niteliğindedir (Çizelge 4. 2 ve Şekil 4. 13-17).

Çizelge 4. 2. Komplekslere ait EDX verilerine göre element içerikleri (%)

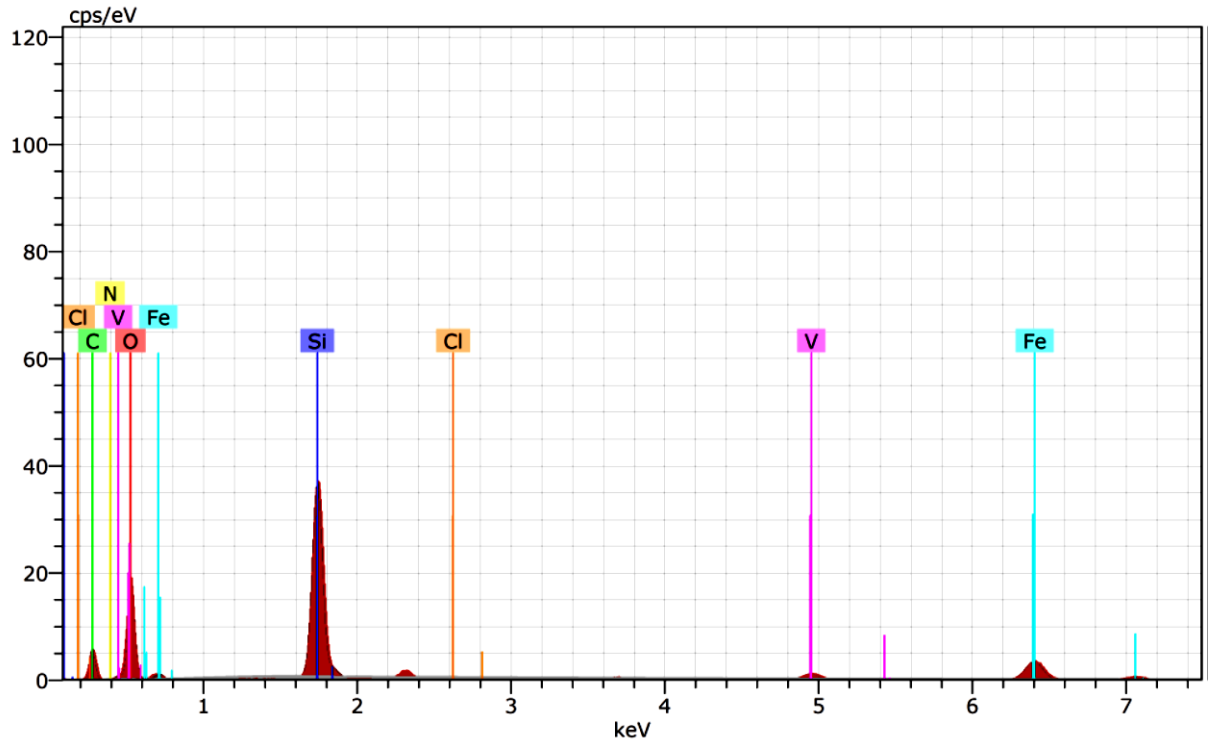
Kompleksler	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$
%C	7,933 $\pm$ 0,825	15,110 $\pm$ 3,951	7,990 $\pm$ 0,262
%O	59,217 $\pm$ 5,506	56,570 $\pm$ 5,024	60,630 $\pm$ 2,342
%N	2,247 $\pm$ 0,605	2,307 $\pm$ 0,68	0,887 $\pm$ 0,553
%Si	24,217 $\pm$ 3,166	21,717 $\pm$ 4,698	22,220 $\pm$ 2,945
%Fe	6,387 $\pm$ 3,679	2,143 $\pm$ 1,1238	3,033 $\pm$ 1,093
%Pd	-	0,307 $\pm$ 0,081	-
%V	-	-	1,523 $\pm$ 0,058



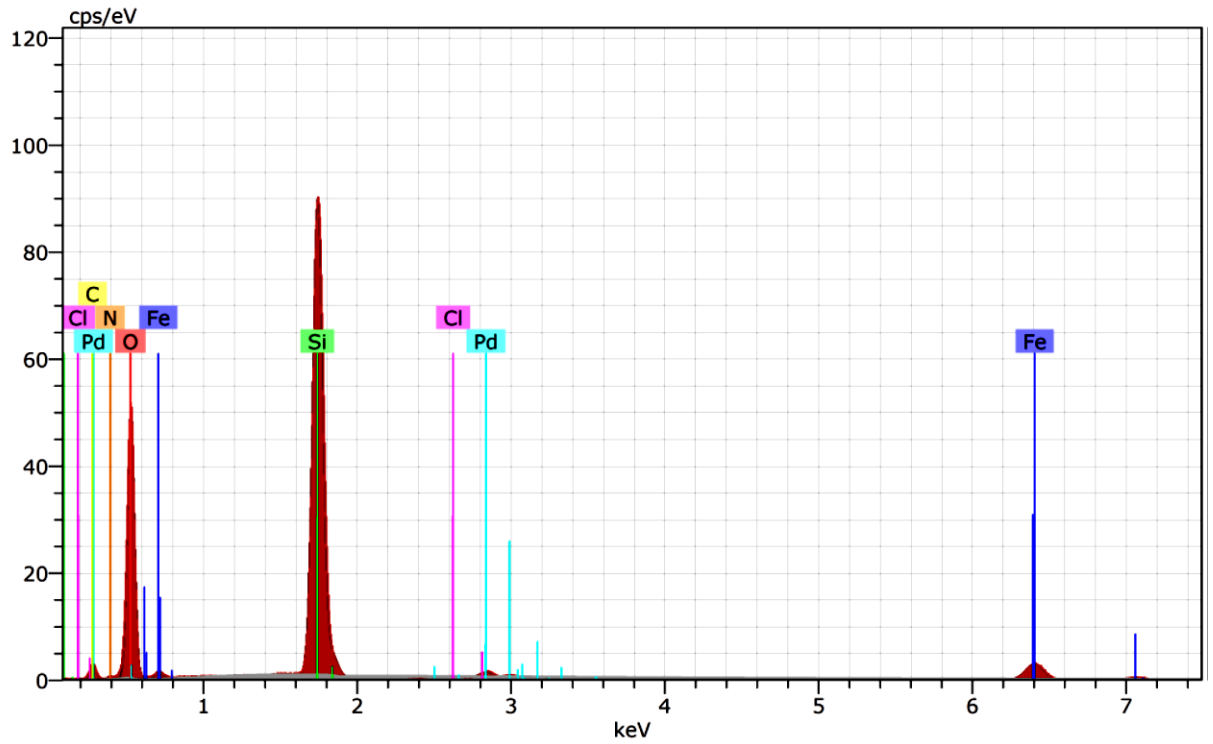
Şekil 4. 13. L'nin EDX'e ait spektrumu



Şekil 4. 14. Fe₃O₄@SiO₂-L kompleksinin EDX spektrumu



Şekil 4. 15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ kompleksinin EDX spektrumu



Şekil 4. 16. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L- Pd(II)}$ kompleksinin EDX spektrumu

4.4. XRD Bulgularının Değerlendirilmesi

Çalışmada L, Fe₃O₄@SiO₂-L, Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd(II), Fe₃O₄@SiO₂-LOV(IV) komplekslerine ait nano yapıların karakterizasyonu için XRD grafikleri alınmıştır.

XRD analizi, malzemelerdeki mevcut fazların belirlenmesinde kullanılan deneysel bir yöntemdir. Bu çalışmada L ve diğer tüm yapıların yapısal analizleri XRD ile yapılmıştır. Yapılan incelemeler oda sıcaklığında ve 10° den 90° ye kadar 0.04 °C/sn hızında monokromatik Cu Kα radyasyonu (X-ışını dalga boyu $\lambda = 1,54 \text{ Å}$) ile 40kV ve 30 mA gerilimi altında yapılmıştır. Bu çalışmada Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı kullanılmıştır.

Hiçbir işleme maruz kalmamış L ve kimyasal yöntemle üretilen tüm yapıların tane boyutunda meydana gelen değişiklik Debye-Scherrer (Cullity ve ark., 1977; Kurşun ve ark., 2019) denklemi kullanılarak hesaplanır. Bu denklem;

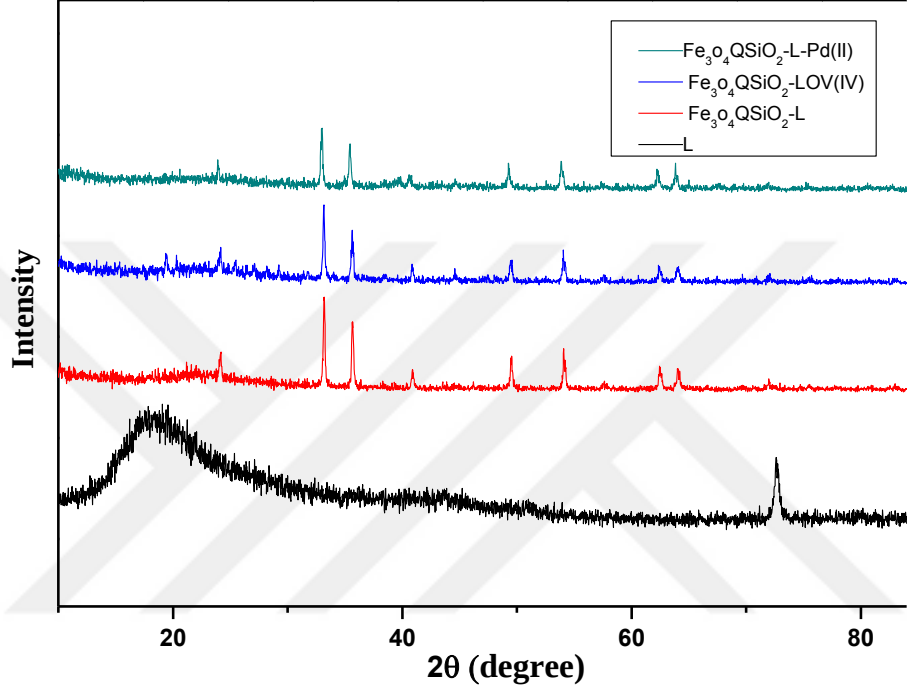
$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

şeklinde dir. Burada D oluşan tane boyutunu, B (FWHM: Full width at half-maximum) pikin yarı şiddetindeki açı genişliğini, λ X-ışının dalga boyunu ve θ_B açısı da pikin yansıma açısını temsil etmektedir. Bu denklemdeki 0,9 katsayısını Debye-Scherrer, tane boyutunu küresel olarak kabullenmenin bir sonucu olarak ifade etmektedir (Cullity ve ark., 1977).

Şekil 4. 17'de görüldüğü gibi üretilen L ve diğer tüm yapıların XRD sonucu görülmektedir. Bu yapıların XRD analizinde gözlenen elementsel fazların piklerinin yansıma açıları (2θ), piklerin yarı şiddetlerindeki pik genişlikleri (B), düzlemler arası mesafeler (d), miller indisleri (hkl), örgü gerinimi ve tane boyutu (D) gibi değerler şekilde görülen malzemelerin XRD sonucunda yaklaşık $2\theta \cong 26^\circ$ yansıma açılarında miller indisleri yapıların en belirgin pikleri görünmektedir. Ayrıca Şekil 4. 17' de görülen XRD sonucunda miller indisleri (100) olan yaklaşık $2\theta \cong 43^\circ$ yansıma açılarında belirli bir amorf yapıya ait pikler gözlenmiştir.

Şekil 4. 17'de sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapıları ile ilgili grafikleri gösterilmektedir. Şekil 4. 17'de L yapısının karakteristik XRD pikleri mevcuttur. Yaklaşık olarak 35° ve 40° civarında verilen pik değerleri literatür ile uyum içerisinde dir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$ nanoyapılı malzemenin göz önünde bulundurulduğunda L'ye ait karakteristik piklerin kaybolduğu ve sadece 45° civarında Fe_3O_4 ait olduğu düşünülen küçük bir pik değerine rastlanmıştır. Şekil 4. 17'de görülen L pikleri SiO_2 katkılandırma ile yerini geniş bir kırınım pikine çevirmiştir. Bu kırınım pikini ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$ ikilisi için sistemde SiO_2 katkılandırılması ile L'nin yapısının değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4. 17. Komplekslerin XRD grafikleri

4.5. NMR Verilerinin Değerlendirilmesi

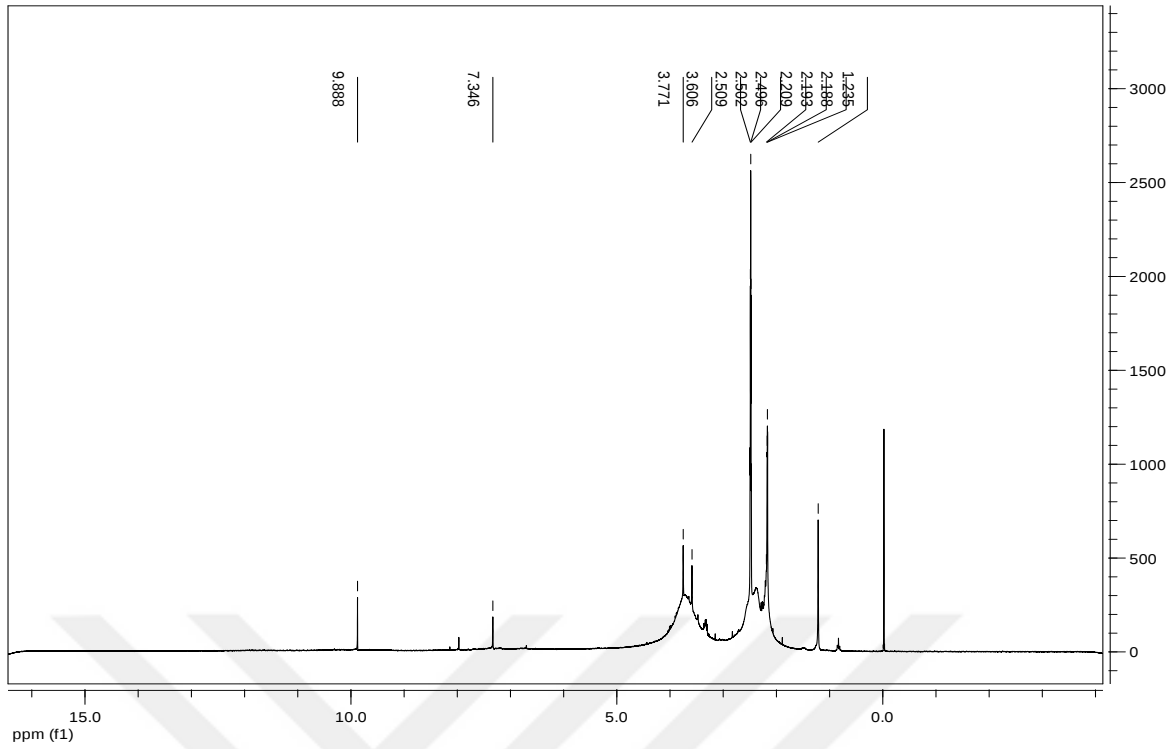
Çalışmada sentezlene L'ye ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri değerlendirilmiştir. ^1H -NMR spektrumundaki piklerin integrasyonları hesaplanarak tahmin edilen yapıdaki hidrojen sayısının sentezlenen yapılarınciyle uyum içinde olduğu görülmüştür (Şekil 4. 18-21).

NMR (DMSO- d_6 ppm): ^1H : 9.888 (s, 1H Ph-OH), 7.346 (s, 1H Ph-OH), 3.66-3.71 (q, 2H, CH_2), 2.46 (q, 16H, CH_2), 2.14 (t, 6H etil CH_3).

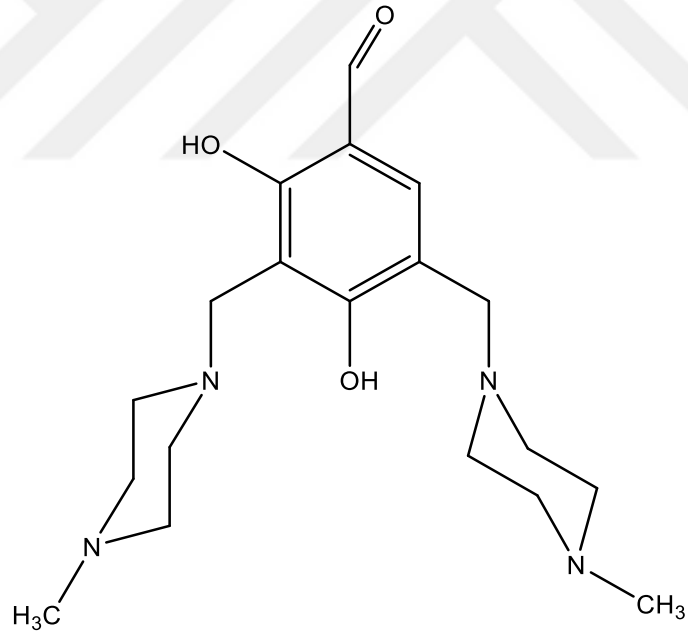
^{13}C : 191.0, 164.327-160.73, 107.355, 80.905, 77.288, 77.076, 76.864, 55.163-52.511, 46.105-45.071, 31.584, 22.650, 14.142.

^1H NMR verilerine göre Aldehit $\text{CH}=\text{O}$ grubuna ait proton rezonansı singlet olarak 9.888 ppm'de gözlenmiştir. 7.346 ppm'de görülen zayıf singlet pik ise OH protonuna aittir. OH protonu ayrıca 2-4.5 ppm arasında iki omuz oluşmasına sebep olmuştur. 3.771 ve 3.606 ppm'deki pikler piperazin halkasına köprü oluşturan metilen grubuna ait rezonans pikleridir. 2.502 ve 2.193 ppm civarlarındaki piklerin piperazin halkasındaki protonların rezonansına aittir. 1.235 ppm'deki singlet pik ise N-metil grubu protonlarına aittir (Şekil 4.18).

^{13}C NMR verilerine göre 191.447 ppm'deki aldehit karbon yapısına aittir. 164.327 ile 107.355 ppm arasında aromatik halkaya ait ^{13}C rezonansı gözlemlenmiştir. 77 ppm civarlarında ise metilen köprüsüne ait ^{13}C rezonansları bulunmaktadır. 52.551 ppm civarındaki piklerin ise piperazin halkasına ait ^{13}C rezonanslarına aittir. Son olarak yaklaşık 14 ppm civarında N-metil grubu ^{13}C rezonansları gözlemlenmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4. 18. L'nin ¹H-NMR spektrumu

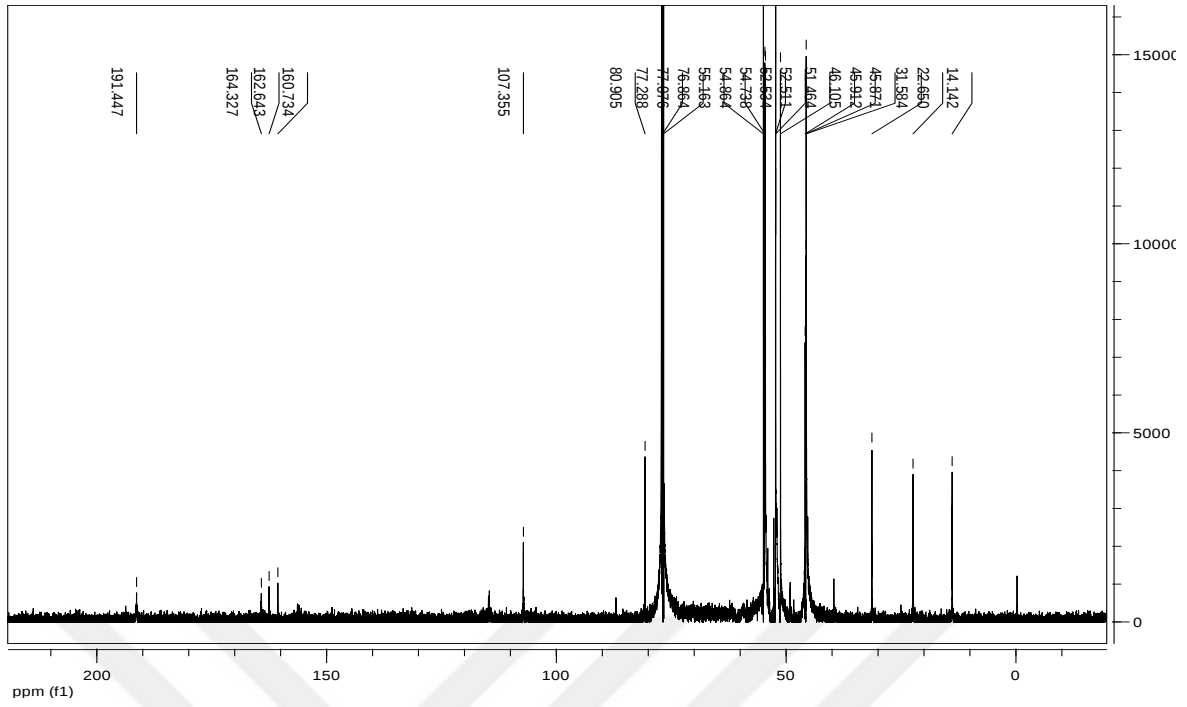


2,4-dihydroxy-3,5-bis((4-methylpiperazin-1-yl)methyl)benzaldehyde

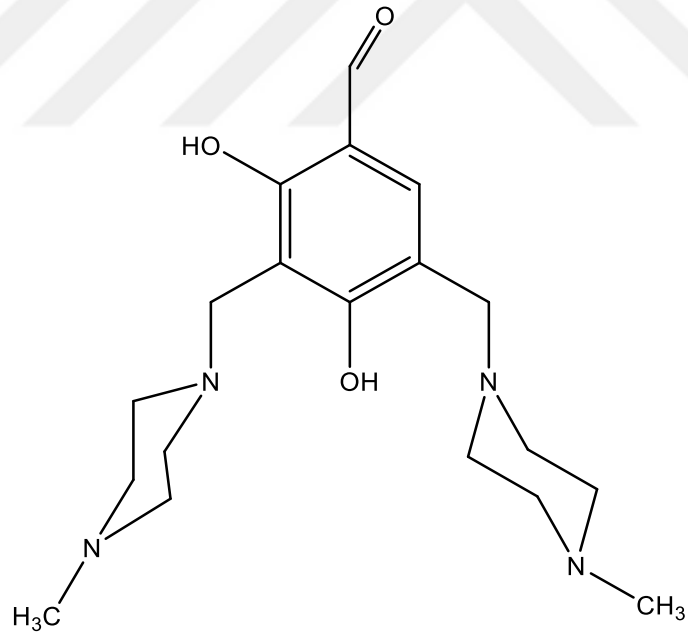
Chemical Formula: C₁₉H₃₀N₄O₃

Molecular Weight: 362,47

Şekil 4. 19. L'nin ¹H-NMR verilerine göre tahmini yapı



Şekil 4. 20. L'nin ^{13}C -NMR spektrumu



2,4-dihydroxy-3,5-bis((4-methylpiperazin-1-yl)methyl)benzaldehyde

Chemical Formula: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$

Molecular Weight: 362,47

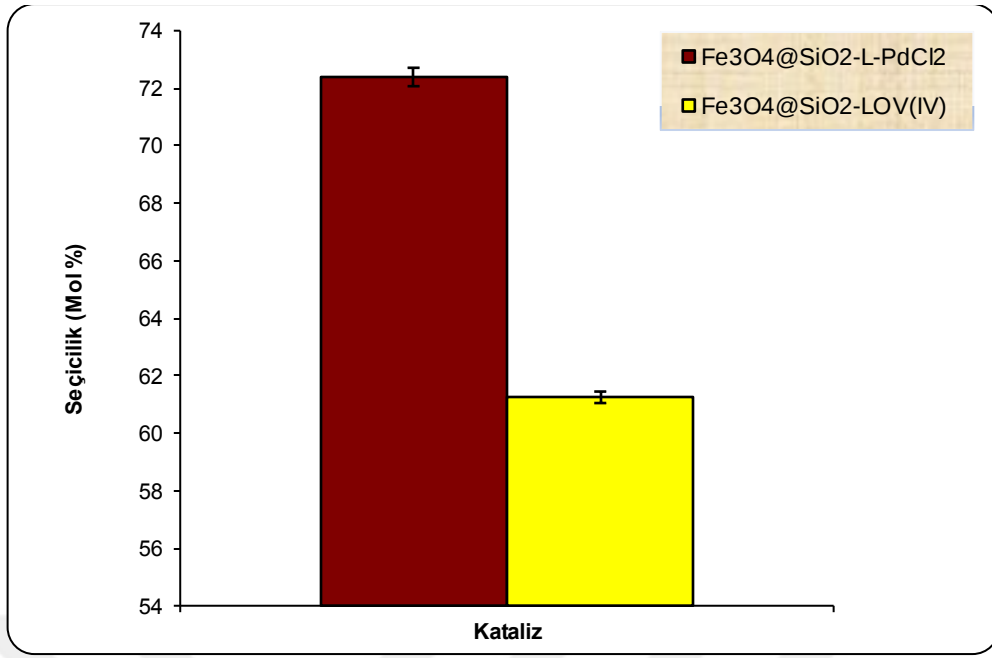
Şekil 4. 21. L'nin ^{13}C -NMR verilerine göre tahmini yapı

4.6. Katalitik Aktivite Bulgularının Değerlendirilmesi

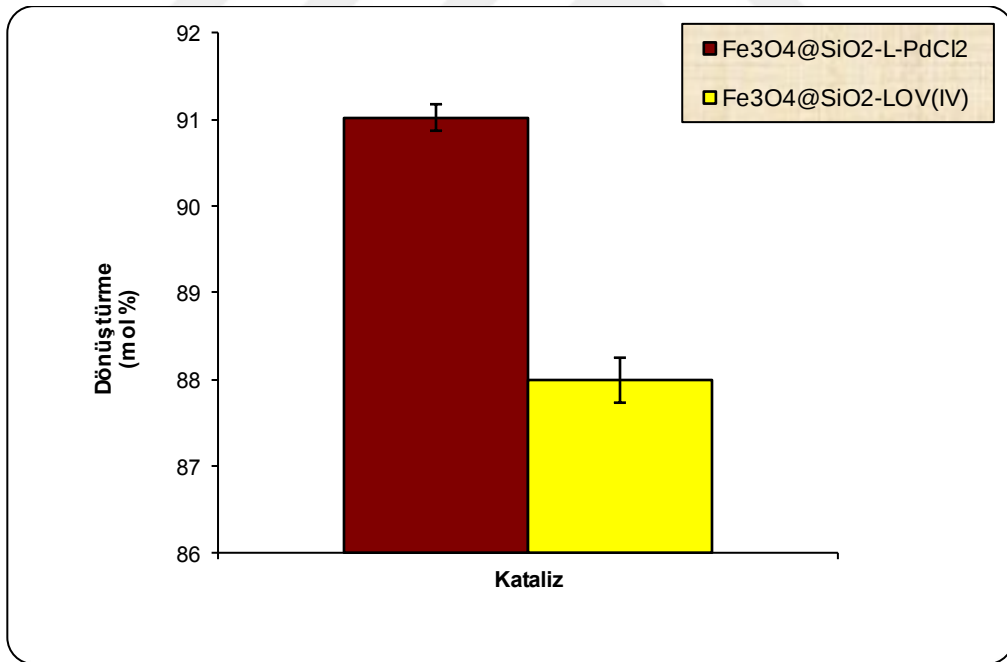
2MN' nin muhtemel katalitik oksidasyon mekanizmasına göre; Önce, 2MN, yavaş bir adım olan 2-metil-1-naftole ve daha sonra hızlı bir basamakla 2-metil-1, 4-naftalin-diol' e oksitlenir. İlk ve yavaş adım olan ilk basamak reaksiyon hızını belirler, bu nedenle ilk basamak seçiciliği artırmak için uygun katalizör ve oksidan miktarı kullanılarak kontrol edilebilir. Oksidasyon mekanizması içerisinde, asetik asitin çok önemli bir rolü vardır. Hidrojen peroksit varlığında asetik asit, kataliz ortamı içerisinde peroksi asetik asite dönüşür ve katalizöre mekanizma içerisinde koordine olup, aromatik halkaya oksijen taşınımını kolaylaştırır. Sülfürik asit varlığı da peroksi asit oluşumunu tetiklediği için çok önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir (Uruş ve ark. 2010c). Optimum katalizör, oksidan ve substrat miktarı ve reaksiyon süresi 1: 100: 1000 (katalizör (metal miktarı): oksidan: substrat mmol), 8 saatlik reaksiyon süresi olarak belirlendi.

Aminofosfin-metal komplekslerinin (özellikle Pd(II)), peroksitler kullanarak temiz oksidasyonunda etkili olduğu bilinmektedir (Uruş ve ark. 2010c). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ kompleksinin katalitik aktiviteleri, literatürdeki aminometilfosfin-Pd(II), Pt (II), Ru (II), Co (II), Ni (II) ve Cu (I) komplekslerine kıyasla iyi derecede katalitik aktivite ve seçiciliği yüksek olduğu belirlenmiştir (Uruş ve ark. 2010a,b,c; Kowalski ve ark. 2003; Shimanskaya ve ark. 2014; Chadar ve ark. 2015; Kholdeeva ve ark. 2007). Bu çalışmada sentezlenen yeni yapı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ komplekslerinin seçicilikleri; ortalama % 91.356 ± 0.374 dönüşümleri ile % 71.93 ± 0.465 seçiciliğe ulaşmıştır. Çalışmada sentezlenen ikinci kompleks olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ komplekslerinin seçicilikleri; ortalama % 88.49 ± 0.0478 dönüşümleri ile % 61.72 ± 0.235 seçiciliğe ulaşmıştır. Literatürde seçiciliği en fazla % 50-55 seçicilik elde edilmiştir (Uruş ve ark. 2010c; Shimanskaya ve ark. 2014; Chadar ve ark. 2015). Sonuçlar incelendiğinde, Pd(II) komplekslerinin, Vol-V(IV) komplekslerine göre çok daha iyi katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Şekil 4. 22-26 ve Çizelge 4. 3).

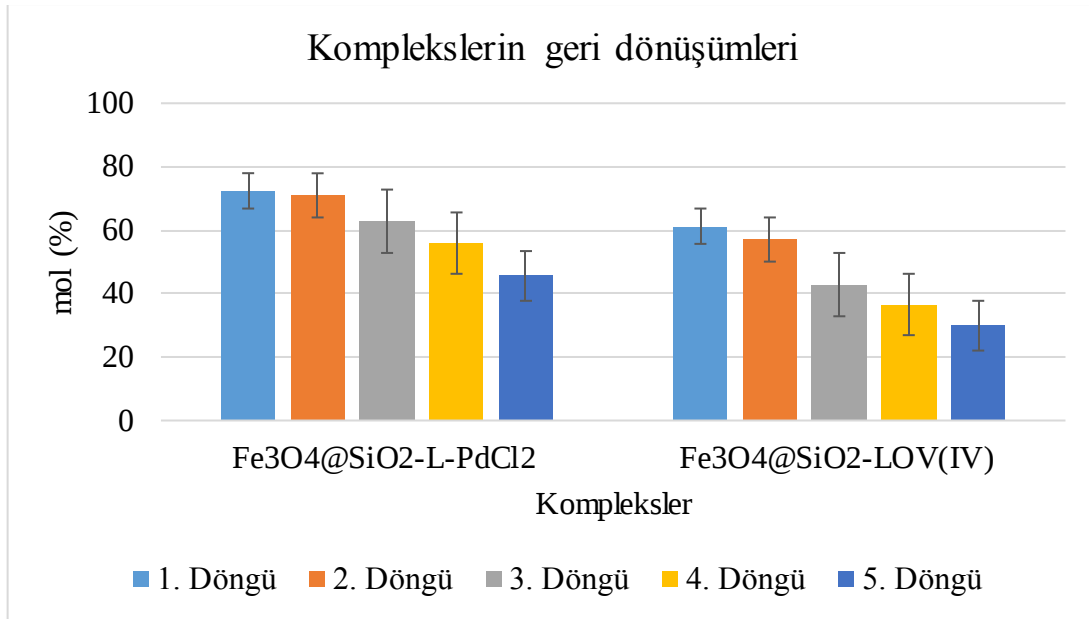
Her bir kompleks için, beş geri dönüşüm testi uygulanmıştır. Bundan sonra ki katalitik çevrimlerde, katalitik aktiviteler azalmıştır. Son çevrimlerdeki düşüşe rağmen, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ tipindeki komplekslerin, K₃ vitamininin katalitik sentezinin çok aktif olduğunu ve literatürle karşılaştırmada seçici olduğu bulunmuştur (Uruş ve ark. 2010a,b,c; Shimanskaya ve ark. 2014; Chadar ve ark. 2015). Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ kompleksinin K₃ vitamininin endüstriyel olarak üretilebilmesi mümkündür (Çizelge 4. 3 ve Şekil 4. 22-26).



Şekil 4. 22. Komplekslere ait katalizlerin seçicilik oranı



Şekil 4. 23. Komplekslere ait katalitik dönüştürme oranları

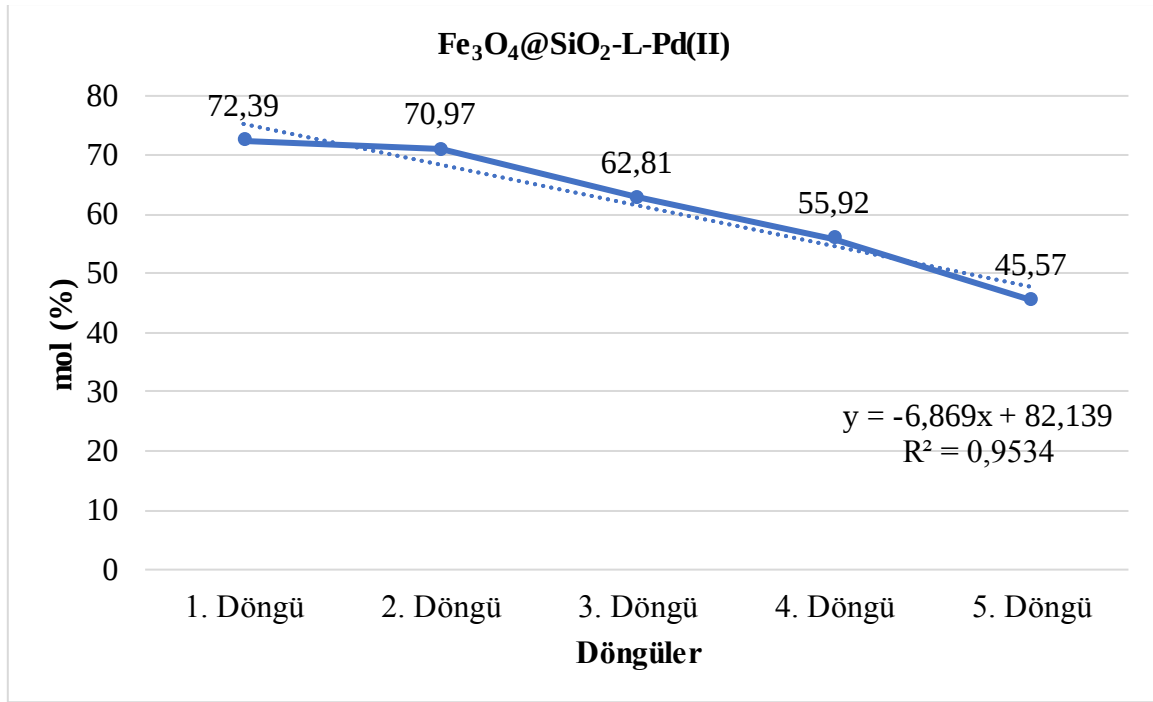


Şekil 4. 24. Komplekslere ait geri dönüşüm durumu

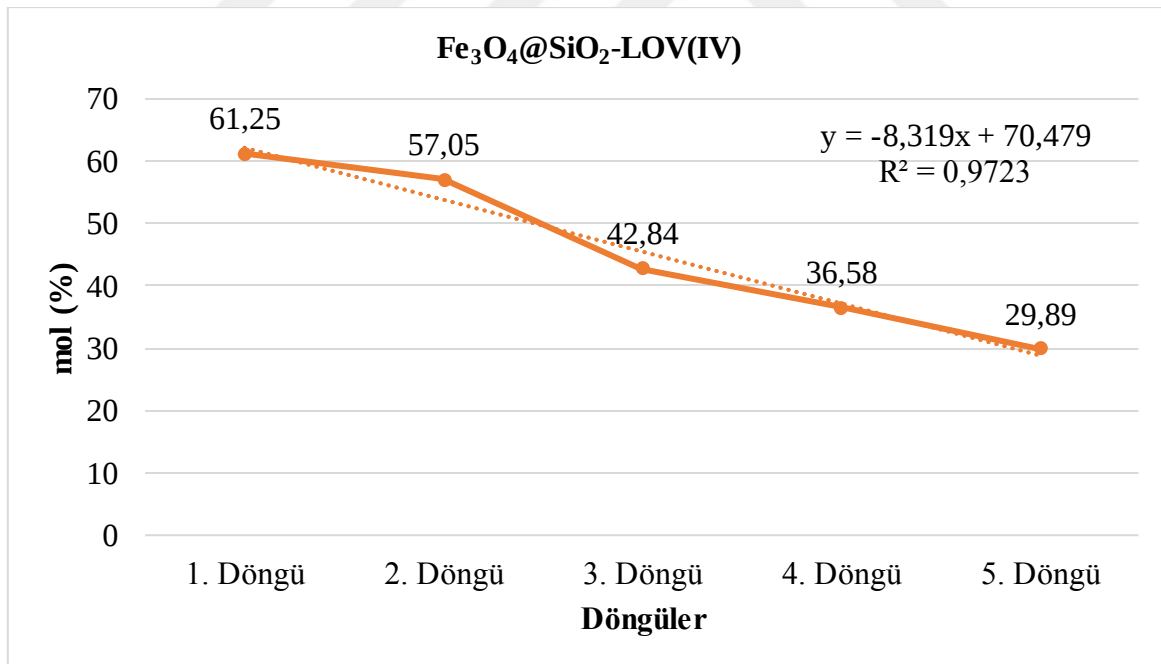
Çizelge 4. 3. Pd(II) ve V(IV) komplekslerinin katalitik geri dönüşüm bulguları

Katalizör	Katalitik döngü	Dönüşüm (mol%)*	Seçicilik (mol%)*
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L-Pd(II)	1	91,29±0,374	72,39±0,465
	2	91,76±0,374	70,97±0,465
	3	91,02±0,374	62,81±0,465
	4	91,37±0,374	55,92±0,465
	5	91,33±0,374	45,57±0,465
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -LOV(IV)	1	88,56±0,478	61,25±0,235
	2	88,94±0,478	57,05±0,235
	3	87,99±0,478	42,84±0,235
	4	88,49±0,478	36,58±0,235
	5	88,50±0,478	29,89±0,235

(* : ortalama ±SD, n = 3)



Şekil 4. 25. Fe₃O₄@SiO₂-L-Pd(II) kompleksinin geri dönüşüm bulguları



Şekil 4. 26. Fe₃O₄@SiO₂-LOV(IV) kompleksinin geri dönüşüm bulguları

5. SONUÇ

Sentezlenen Pd(II) ve oxo-V(IV) komplekslerinin yapıları, çeşitli IR, TGA/DTA, SEM, TEM, EDX, XRD, ^1H ve ^{13}C NMR, kullanılarak karakterize edilmiştir. Komplekslerin katalitik aktiviteleri değerlendirilerek yorumlanmıştır.

Çalışma sonuçlarına göre Pd(II) ve oxo-V(IV) bağlı komplekslerin içerisinde değerlendirildiğinde Pd(II) komplekslerinin daha verimli sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Katalitik aktivite sonuçlarına bakıldığında, Pd(II) katalizörleri kullanılarak temiz bir şekilde çevreye de zararı olmadan, literatür ve klasik yöntemle kıyaslandığında yüksek verimle vitamin K₃ elde edilmesi, bu komplekslerin prototip reaktörlerde ve temiz bir oksidan olan hidrojen peroksit ile endüstriyel olarak kullanımını değerlendirmek üzere ileri çalışmalarda denenmesi düşünülmektedir.

Sentezlenen yeni yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ komplekslerinin seçicilikleri; ortalama mol % 91.356 ± 0.374 dönüşümleri ile mol % 71.93 ± 0.465 seçiciliğe ulaşmıştır. Çalışmada sentezlenen ikinci kompleks olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ komplekslerinin seçicilikleri; ortalama mol % 88.49 ± 0.0478 dönüşümleri ile mol % 61.72 ± 0.235 seçiciliğe ulaştığı belirlenmiştir.

^1H -NMR spektrumundaki piklerin integrasyonları hesaplanarak tahmin edilen yapıdaki hidrojen sayısının sentezlenen yapılarıncı ile uyum içinde olduğu görülmüştür

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L-Pd(II)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-LOV(IV)}$ komplekslerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve olumlu katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alanine, T.A., Stokes, S., Roberts, C.A., Scott, J.S. (2018). Pd-Catalyzed C–H aziridination of 3, 3, 5, 5-tetrasubstituted piperazin-2-ones. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 16(1), 53-56.
- Amita, T., Miridula, M., Manju, V. (2011). Piperazine: The molecule of diverse pharmacological importance. *IJRAP*; 2(5), 1547-1548.
- Andersson, J.D., Pierson, M.E., Finnema, S.J., Gulyas, B., Heys, R., Elmore, C.S., Farde, L., Halldin, C. (2011). Development of a PET radioligand for the central 5-HT_{1B} receptor: radiosynthesis and characterization in cynomolgus monkeys of eight radiolabeled compounds. *Nuclear Medicine and Biology*, 38(2), 261-272.
- Arbo, M.D., Bastos, M.L., Carmo, H.F. (2012). Piperazine compounds as drugs of abuse. *Drug and Alcohol Dependence*, 122(3), 174-185.
- Austin, H., Monasterio, E., (2004). Acute psychosis following ingestion of 'Rapture'. *Australas Psychiatry*; 12(4):406-8.
- Aydın, S., Beis, R., Can, Ö.D., (2003). Analgesic and antispasmodic activities of 2-(2-nitrophenyl)- 1H-benzimidazole 5-carboxylic acid: evidence for the importance of the 2-(osubstitutedphenyl) group. *Pharmazie*, 58, 405–408.
- Aytemir Dilsiz, M., Septioğlu, E., Çalış, Ü., (2010). Synthesis and anticonvulsant activity of new kojic acid derivatives. *Arzneimittelforschung*; 60(1), 22-29.
- Baumann, M.H., Clark, R.D., Budzynski, A.G., Partilla, J.S., Blough, B.E., Rothman, R.B. (2005). N-substituted piperazines abused by humans mimic the molecular mechanism of 3,4- methylenedioxymethamphetamine (MDMA, or 'Ecstasy'). *Neuropsychopharmacology*; 30(3):550-60.
- Bayraktaroğlu, E., Deveci, P. (2017). Piperazin türevi içeren yeni çinko (II) ve kobalt (II) ftalosiyanimlerin sentezi, spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 43(1), 41-57.
- Bilecka, I., Djerdj, I., Niederberger, M. (2008). One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. *Chemical Communications*, (7), 886-888.
- Bruno, R., Matthews, A.J., Dunn, M., Alati, R., McIlwraith, F., Hickey, S., Burns, L., Sindicich, N. (2012). Emerging psychoactive substance use among regular ecstasy users in Australia. *Drug and Alcohol Dependence*, 124, 19–25.
- Bhanja, P., Na, J., Jing, T., Lin, J., Wakiyama, T., Bhaumik, A., Yamauchi, Y. (2019). Nanoarchitected metal phosphates and phosphonates: A new material horizon toward emerging applications. *Chemistry of Materials*, 31(15), 5343-5362.
- Carter, D.S., Cai, H., Lee, E.K., Iyer, P.S., Lucas, M.C., Roetz, R., Schoenfeld, R.C., Weikert, R.J. (2010). 2-Substituted N-aryl piperazines as novel triple reuptake inhibitors for the treatment of depression. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; 20, 3941–3945.

- Chadar, D., Camilles, M., Patil, R., Khan, A., Weyhermüller, T., Salunke-Gawali, S. (2015). Synthesis and characterization of n-alkylamino derivatives of vitamin K₃: molecular structure of 2-propylamino-3-methyl-1, 4-naphthoquinone and antibacterial activities. *Journal of Molecular Structure*, 1086, 179-189.
- Charehsaz, M., Gürdal, E.E., Helvacıoğlu, S., Yarım, M. (2017). Piperazin halkası taşıyan benzotiyazol türevlerinin toksikolojik değerlendirilmesi. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(2), 243-250.
- Chen, X., Wang, Y., Yu, J., Zou, Y., Xu, R. (2004). (C₆H₁₇N₃)[Zn₄(PO₄)₂(HPO₃)₂]: a new layered zinc phosphate-phosphite templated by 1-(2-Aminoethyl) piperazines. *J. of Solid State Chem.*, 177, 2518-2522.
- Chung, J., Kim, J., Jang, Y., Byun, S., Hyeon, T., Kim, B.M. (2013). Heck and Sonogashira cross-coupling reactions using recyclable Pd-Fe₃O₄ heterodimeric nanocrystal catalysts. *Tetrahedron Letters*, 54(38), 5192-5196.
- Cohen, B.M.Z., Butler, R. (2011). BZP-party pills: A review of research on benzyloxy piperazine as a recreational drug. *International Journal of Drug Policy*; 22, 95-101.
- Connors, G.P. (1995). Piperazine neurotoxicity: Worm wobble revisited, *The journal of emergency medicine*, 13(3), 341-343.
- Costa, N.J., Kiyohara, P.K., Monteiro, A.L., Coppel, Y., Philippot, K., Rossi, L.M. (2010). A single-step procedure for the preparation of palladium nanoparticles and a phosphine-functionalized support as catalyst for Suzuki cross-coupling reactions. *Journal of Catalysis*, 276(2), 382-389.
- Cullity, B.D., Stock, S.R. (1977). *Elements of X-Ray Diffraction*, 3-rd ed., Prentice Hall Upper Saddle River.
- Çapan, A., Uruş, S., Sönmez, M. (2018). Ru(III), Cr(III), Fe(III) complexes of Schiff base ligands bearing phenoxy Groups: Application as catalysts in the synthesis of vitamin K₃. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(6), 757-766.
- Çevik, S. (2014). Vanadyum. *Afyon Kocatepe University Journal of Science & Engineering*, 14(2), 9-18.
- Çoban, A.Y., Bayram, Z., Milletli Sezgin, F., Durupınar, B. (2009). Dışa atım pompa inhibitörü 1-(1-naphthylmethyl)-Piperazin'in siprofloksasine dirençli gram-negatif bakterilerin siprofloksasin mik değerlerine etkisi. *Mikrobiyol Bul*; 43, 457-461.
- Dawson, P., Moffat, J.D. (2012). Cardiovascular toxicity of novel psychoactive drugs: Lessons from the past. *Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry*; 39 244-252.
- de Boer, D., Bosman, I.J., Hidvégi, E., Manzoni, C., Benkö, A.A., dos Reys, L.J., Maes, R. A. (2001). Piperazine-like compounds: a new group of designer drugs-of-abuse on the European market. *Forensic Science International*, 121(1-2), 47-56.
- de Brito, A.F., Martins, J.L.R., Fajemiroye, J.O., Galdino, P.M., Lima, T.C.M.D., Menegatti, R., Costa, E.A. (2012). Central pharmacological activity of a new piperazine

derivated: 4-(1-Phenyl-1h-pyrazol-4-ylmethyl)-piperazine-1-carboxylic acid ethyl ester. *Life science*; 90, 910-916.

- Dehghani, F., Sardarian, A.R., Esmaeilpour, M. (2013). Salen complex of Cu (II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles: An efficient and recyclable catalyst for synthesis of 1-and 5-substituted 1H-tetrazoles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 743, 87-96.
- Dell'Anna, M.M., Mastroianni, P., Nobile, C.F. (2012). *Solid-Phase Catalytic Activity of a Polymer-Supported Palladium Complex*. Edt. Scott P. Solid-Phase Organic Syntheses, Vol. 2; First Edition. John Wiley & Sons, Inc., 79-86.
- Drizin, I., Greeg, R.J., Scanio, M.J.C., Shi, L., Gross, M.F., Atkinson, R.N., Thomas, J.B., Johnson, M.S., Carrol, W.A., Marron, B.E., Chapman, M.L., Liu, D., Krambis, M.J., Shieh, C., Zhang, X., Hernandez, G., Gauvin, D.M., Mikusa, J.P., Zhu, C.Z., Joshi, S., Honore, P., Marsh, K.C., Roeloffs, R., Werness, S., Kfarte, D.S., Jarvis, M.F., Faltnek, C.R., Kort, M.E. (2008). Discovery of potent furan piperazine sodium channel blockers for treatment of neuropathic pain. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*; 16, 6379- 6386.
- Esmaeilpour, M., Javidi, J., Dodeji, F.N., Abarghoui, M.M. (2014). Facile synthesis of 1-and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper (II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, 18-29.
- Esmaeilpour, M., Sardarian, A.R., Javidi, J. (2012). Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1, 1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General*, 445, 359-367.
- Gee, P., Richardson, S., Woltersdorf, W., Moore, G. (2005). Toxic effects of BZP-based herbal party pills in humans: a prospective study in Christchurch, New Zealand. *N Z Med J*; 118(1227):U1784.
- Gil, C. (2012). *An Introduction to Solid-Phase Palladium Chemistry*. Edt. Scott P. Solid-Phase Organic Syntheses. Vol. 2; First Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1-21. DOI:10.1002/9781118336953.
- González de Rivera, F., Angurell, I., Rossell, M.D., Erni, R., Llorca, J., Divins, N.J., Muller G., Seco M., Rossell, O. (2013). A General Approach To Fabricate Fe₃O₄ Nanoparticles Decorated with Pd, Au, and Rh: Magnetically Recoverable and Reusable Catalysts for Suzuki C-C Cross-Coupling Reactions, Hydrogenation, and Sequential Reactions. *Chemistry—A European Journal*, 19(36), 11963-11974.
- Gupta, A.K., Naregalkar, R.R., Vaidya, V.D., Gupta, M. (2007). Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomedicine*, 2(1), 23-29.
- Güney, S. (2017). Piperazin İçeren Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Sakkarin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 106-113.

- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A. (2005). Synthesis, IR Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of A One-Dimensional Coordination Polymer Containing Both Three- and Four-Coordinate Silver(I) Centers Bridged by Both Saccharinate and N-(2-Hydroxyethyl)piperazine Ligands. *J. of Molecular Struct.*, 734, 191-195 p.
- Hill, L., Thomas, H.L. (2009). What's new in... Toxicity of drugs of abuse. *Medicine*; 37:11, Elsevier.
- Hou, Y., Wang, S., Shen, E., Wang, E., Xiao, D., Li, Y., Xu, L., Hu, C. (2004). A novel three-dimensional metal-organic network, $\text{Zn}_2(\text{btec})(\text{pipz})(\text{H}_2\text{O})(\text{btec}=1,2,4,5 \text{ benzenetetracarboxylate, Pipz=piperazine})$, with blue fluorescent emission. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3155-3161 p.
- Johnson, D.S., Choi, C., Fay, L.K., Favor, D.A., Repine, J.T., White, A.D., Akunne, H.C., Fitzgerald, L., Nicholls, K., Snyder, B.J., Whetzel, S.Z., Zhang, L., Serpa, K.A. (2011). Discovery of PF-00217830: Aryl piperazine naphthyridinones as D2 partial agonist for schizophrenia and bipolar disorder. *Bioorganic & Medicinal Chemistry letters* 21, 2612- 2625.
- Kalele, S., Gosavi, S.W., Urban, J., Kulkarni, S.K. (2006). Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. *Current science*, 1038-1052.
- Kam, Y.L., Back, S.K., Kang, B., Kim, Y., Kim, H., Rhim, H., Nah, S., Chung, J., Kim, D.H., Choi, J., Na, H.S., Choo, H.P. (2012). HYP-1, a novel diamide compound, relieves inflammatory and neuropathic pain in rats. *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*;103, 33–42.
- Kanamori, K., Tsuge, K. (2012). *Inorganic chemistry of vanadium*, Michibata H. (ed.), Vanadium: Biochemical and Molecular Biological Approaches, Springer, Dordrecht. pp. 3-31.
- Keles, M., Aydin, Z., Serindag, O. (2007). Synthesis of Palladium Complexes With bis (diphenylphosphinomethyl) Amino Ligands: A Catalyst For The Heck Reaction of Aryl Halide With Methyl Acrylate. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(10), 1951-1955.
- Keleş, M., Yılmaz, M.K. (2012). Palladium (II) complexes with aminomethylphosphine ligands as catalysts for the heck reaction. *Heteroatom Chemistry*, 23(5), 466-471.
- Kerli, S., Alver, Ü., Eskalen, H., Uruş, S., Soğuksu, A.K. (2019). Structural and Morphological Properties of Boron Doped V_2O_5 Thin Films: Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Blue. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92(2), 304-309.
- Khalafi-Nezhad, A., Panahi, F. (2013). Phosphine-functionalized magnetic nanoparticles (PFMN) as a magnetic recyclable phosphorus ligand: Preparation of its palladium (II) complex for Heck reaction of chloroarenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 741, 7-14.
- Kholdeeva, O.A., Zalomaeva, O.V., Sorokin, A.B., Ivanchikova, I.D., Pina, C.D., Rossi, M. (2007). New Routes to Vitamin K₃. *Catal.Today*, 121, 58-64.

- Korch, K.M., Eidamshaus, C., Behenna, D.C., Nam, S., Horne, D., Stoltz, B.M. (2015). Enantioselective Synthesis of α -Secondary and α -Tertiary Piperazin-2-ones and Piperazines by Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(1), 179-183.
- Kostas, I.D., Steele, B.R., Terzis, A., Amosova, S.V. (2003). A palladium complex with a new hemilabile amino-and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group. *Tetrahedron*, 59(19), 3467-3473.
- Kowalski, J., Plosynska, J., Sobkowiak, A. (2003). Iron(III)-Induced activation of hydrogen peroxide for oxidation 2-methylnaphthalene in glacial acetic acid. *Catalysis Communications*, 4, 603-608.
- Kursun, C., Gogebakan, M., Eskalen, H., Urus, S., Perepezko, J. H. (2019). Microstructural Evaluation and Highly Efficient Photocatalytic Degradation Characteristic of Nanostructured Mg 65 Ni 20 Y 15– x La x (X= 1, 2, 3) Alloys. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-10.
- Kurtan, U., Baykal, A. (2014). Fabrication and characterization of Fe₃O₄@ APTES@ PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Research Bulletin*, 60, 79-87.
- Kwak, C.H., Jee, J.E., Pyo, M., Kim, J., Eldik, R.V. (2004). Structure and characterization of non-cyclic tetraaza complexes of copper(II) and their reactions with nitric oxide. *Inorg. Chimica Acta*, 357, 2643-2649.
- Laska, U., Frost, C.G., Price, G.J., Plucinski, P.K. (2009). Easy-separable magnetic nanoparticle-supported Pd catalysts: Kinetics, stability and catalyst re-use. *Journal of Catalysis*, 268(2), 318-328.
- Lethbridge, Z.A.D., Congreve, A.F., Esslemont, E., Slawin, A.M.Z., Lightfoot, P. (2003). Synthesis and structure of three manganese oxalates: MnC₂O₄·2H₂O, [C₄H₈(NH₂)₂][Mn₂(C₂O₄)₃] and Mn₂(C₂O₄)(OH)₂. *J. of Solid State Chem.*, 172, 212-218 p.
- Lubben, M., Hage, R., Meetsma, A., Feringa, B.L. (1995). Modeling dinuclear copper sites of biological relevance: Synthesis, molecular structure, magnetic properties, and ¹H NMR spectroscopy of a nonsymmetric dinuclear copper (II) complex. Microcalorimetric determination of stepwise complexation of copper (II) by a nonsymmetric dinucleating ligand. *Inorganic Chemistry*, 34(8), 2217-2224.
- Mao, Q., Huang, Z., Ip, S., Xian, Y., Che, C. (2011). Role of 5-HT_{1A} and 5-HT_{1B} receptors in the antidepressant-like effect of piperine in the forced swim test, *Neuroscience Letters* 504, 181-184.
- Massoud, S.S. Mautner, F.A. (2004). Synthesis, characterization, and crystal structure of 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazineperchloratocopper(II) perchlorate. *Inorg. Chem. Communications*, 7, 559–562 p.
- Maurer, H.H, Kraemer, T, Springer, D, Staack, RF. (2004). Chemistry, pharmacology, toxicology, and hepatic metabolism of designer drugs of the amphetamine (ecstasy),

- piperazine, and pyrrolidinophenone types: a synopsis. *Ther Drug Monit*; 26(2):127-31.
- McCarthy, J.R., Weissleder, R. (2008). Multifunctional magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy. *Advanced drug delivery reviews*, 60(11), 1241-1251.
- Mobinikhaledi, A., Moghanian, H., Souri, Z. (2014). Efficient Synthesis of 2-amino-4H-chromene Derivatives in the Presence of Piperazine-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Magnetic Nanoparticles as a New Heterogeneous Reusable Catalyst Under Solvent-free Conditions. *Letters in Organic Chemistry*, 11(6), 432-439.
- Moradi-Shoeili, Z., Zare, M., Bagherzadeh, M., Özkar, S., Akbayrak, S. (2016). Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Supported Molybdenum Schiff Base Complex as a Magnetically Recoverable Nanocatalyst in Epoxidation Reaction. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(4), 668-677.
- Nikolova, I. Danchev, N. (2008). Piperazine based substances of abuse: a new party pills on Bulgarian drug market. *Biotechnol. & Biotechnol. eq.* 22, 2, 652-655.
- Ozkay, Y. (2017). Synthesis of new piperazine compounds and investigation of their anticholinesterase effects. *Cukurova Medical Journal*, 42(3), 526-532.
- Poon, W.T., Lai, C.F., Lui, M.C., Chan, A.Y.W., Mak, T.W.L. (2010). Piperazines: a new class of drug of abuse has landed in Hong Kong. *Hong Kong Med J*, 16(1), February.
- Rahman, M.S., Prince, P.D., Steed, J.W., Hii, K.K. (2002). Coordination Chemistry and Catalytic Activity of Ruthenium Complexes of Terdentate Phosphorus– Nitrogen– Phosphorus (PNP) and Bidentate Phosphorus– Nitrogen (PNH) Ligands. *Organometallics*, 21(23), 4927-4933.
- Rathod, P.B., Pandey, A.K., Meena, S.S., Athawale, A.A. (2016). Quaternary Ammonium Bearing Hyper-Crosslinked Polymer Encapsulation on Fe_3O_4 Nanoparticles. *RSC Advances*, 6(26), 21317-21325.
- Ratilainen, J., Airola, K., Frohlich, R., Nieger, M., Rissanen, K. (1999). Synthesis of a tetradentate piperazine ligand and a structural study of its coordination compounds. *Polyhedron*, 18, 2265–2273.
- Rehder, D. (2008). *Bioinorganic Vanadium Chemistry (Vol. 30)*. Chapter 2: Inorganic and Coordination Compounds of Vanadium, John Wiley & Sons. s.213.
- Rosario-Amorin, D., Gaboyard, M., Clérac, R., Vellutini, L., Nlate, S., Heuzé, K. (2012). Metallodendritic Grafted Core–Shell $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Used as Recoverable Catalysts in Suzuki C–C Coupling Reactions. *Chemistry–A European Journal*, 18(11), 3305-3315.
- RX Media Pharma İnteraktif İlaç Bilgi Kaynağı, 2013.
- Saberi, D., Heydari, A. (2014). Oxidative amidation of aromatic aldehydes with amine hydrochloride salts catalyzed by silica-coated magnetic carbon nanotubes (MagCNTs@SiO_2)-immobilized imine–Cu (I). *Applied Organometallic Chemistry*, 28(2), 101-108.

- Sheridan, J., Dong, C.Y., Butler, R., Barnes, J. (2013). The impact of New Zealand's 2008 prohibition of piperazine-based party pills on young people's substance use: Results of a longitudinal, web-based study. *International Journal of Drug Policy*, 24(5), 412-422.
- Shimanskaya, E., Doluda, V., Sulman, M., Matveeva, V., Sulman, E. (2014). Catalytic syntheses of 2-methyl-1, 4-naphthoquinone in conventional solvents and supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 238, 206-209.
- Staack, R.F., Maurer, H.H. (2005). Metabolism of designer drugs of abuse. *Curr Drug Metab*; 6(3), 259-274.
- Stanaszek, R., Zuba, D. (2006). 1-(3-chlorophenyl)piperazine (mCPP) – A new designer drug that is still a legal substance, *Problems of Forensic Sciences*, LXVI, 220–228
- Stephanie, A., Rochelle, F., Rochelle, G. (2011). Termal degradation of piperazine and its structural analogs, *Energy Procedia*; 4, 43-50.
- Styring, P. (2012). *Polymer-Supported Palladium Catalysts for Suzuki and Heck Reactions*. Edt. Scott P. Solid-Phase Organic Syntheses. Vol. 2; First Edition. John Wiley & Sons, Inc., 67-78.
- Suen, M.C., Keng, T.C., Wang, J.C. (2002). One-dimensional structures of zinc(II) and cobalt(II) coordination complexes $[Zn(NCS)_2(PPz)]_n$ and $[CoCl_2(PPz)]_n$ (PPz=piperazine). *Polyhedron*, 21, 2705-2710 p.
- Şüküroğlu, M., Ergün Çalışkan, B., Ünlü, S., Şahin, M.F., Küpeli, E. (2005). Synthesis, Analgesic, and anti-inflammatory activities of [6-3,5-Dimethyl-4-Chloropyrazole-1-yl)- 3(2H)-Pyridazinon-2-yl]Acetamides. *Arch. Pharm. Res.* Vol. 28, No:5, 509-517.
- Tamer, G.S., Tamer, Y. (2009). Olgu sunumu: Ascariasis'e bağlı intestinal obstrüksiyon. *Türkiye Parazitoloji Dergisi*, 33 (2): 185-187.
- Tracey, A.S., Willsky, G.R., Takeuchi, E.S. (2007). *Vanadium: chemistry, biochemistry, pharmacology and practical applications*. CRC press. s.266.
- Tulla-Puche, J., Majerle, R.S., Albericio, F., Barany, G. (2012). *Resin-to-Resin Transfer Reactions (RRTR) via Sonogashira Coupling*. Edt. Scott P. Solid-Phase Organic Syntheses, Vol. 2; First Edition. John Wiley & Sons, Inc., 59-66.
- Uruş S, Karabörk, M, Köksal, H., (2017). Synthesis, characterization and solidphase extraction properties of novel bis(diazoazomethine) ligands supported on mesoporous silica. *Appl Organometal Chem*. 2018;32:e4022.
- Uruş S., Keles, M., Serindag, O. (2010c). Catalytic Synthesis of 2-Methyl-1,4-Naphthoquinone (Vitamin K₃) Over Silica-Supported Aminomethyl Phosphine-Ru(II), Pd(II) and Co(II) Complexes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 185(7), 1416–1424.
- Uruş, S. (2016). Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂@ OSi (CH₂)₃NHRN (CH₂PPh₂)₂PdCl₂ type nanocomposite complexes: Highly efficient and magnetically-recoverable catalysts in vitamin K₃ synthesis. *Food chemistry*, 213, 336-343.

- Uruş, S., Adıgüzel, H., Incesu, M. (2016). Synthesis of novel N_4O_4 type bis (diazoimine)–metal complexes supported on mesoporous silica: Microwave assisted catalytic oxidation of cyclohexane, cyclooctane, cyclohexene and styrene. *Chemical Engineering Journal*, 296, 90-101.
- Uruş, S., Çaylar, M., Koçer, F. (2018). Synthesis of crab type Aminomethyldiphosphine-Oxovanadium (IV) complexes supported on magnetic Nano particles: Selective and recoverable catalysts in vitamin K3 synthesis. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4219.
- Uruş, S., Keles, M., Serindag O. (2010a). Synthesis of Silica-Supported Platinum(II) and Nickel(II) Complexes of Bis(Diphenylphosphinomethyl) Amino Ligand: Applications as Catalysts For The Synthesis of 2-Methyl-1,4-Naphthoquinone (Vitamin K₃). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 20 152–160.
- Uruş, S., Keleş, M., Serindağ, O. (2010b). Synthesis and catalytic activities of copper (I) complexes of bis (diphenylphosphinomethyl) amino ligand and its silica-supported form. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 40(9), 613-620.
- Wilkins, C., Sweetser, P. (2013). The impact of the prohibition of benzylpiperazine (BZP) ‘legal highs’ on the prevalence of BZP, new legal highs and other drug use in New Zealand. *Drug and Alcohol Dependence*; 127, 72–80.
- Wood, D.M., Dargan, P.I., Button, J., Holt, D.W., Ovaska, H., Ramsey, J., Jones, A.L. (2007). Collapse, reported seizure and an unexpected pill. *Lancet*; 369(9571):1490.
- Xuan, S., Wang, F., Lai, J.M., Sham, K.W., Wang, Y.X.J., Lee, S.F., ... & Leung, K.C.F. (2011). Synthesis of biocompatible, mesoporous Fe_3O_4 nano/microspheres with large surface area for magnetic resonance imaging and therapeutic applications. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2), 237-244.
- Zhang, J., Zhai, S., Li, S., Xiao, Z., Song, Y., An, Q., Tian, G. (2013). Pb (II) removal of $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process. *Chemical Engineering Journal*, 215, 461-471.
- Zhao, W., Cui, B., Peng, H., Qiu, H., Wang, Y. (2015). Novel method to investigate the interaction force between etoposide and APTES-functionalized $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$ nanocarrier for drug loading and release processes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(8), 4379-4386.
- Zhao, X.J., Du, M., Wang, Y., Bu, X.H. (2004). Formation of cobalt(II)–piperazine supramolecular systems under different organic acid mediums: synthesis, characterization and crystal structures. *J. Molecular Struct.*, 692, 155-161.
- Zhu, B., Zhao, J., Yu, H., Yan, L., Wei, Q., Du, B. (2013). Naphthalimide-functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ core/shell nanoparticles for selective and sensitive adsorption and detection of Hg^{2+} . *Chemical Engineering Journal*, 219, 411-418.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Ferudun KOÇER
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1983-Kahramanmaraş
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0542 713 7102
Faks :
e-posta : kocerferudun@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	KSÜ- Biyomühendislik ve Bilimleri	Devam
Lisans	Gazi Üniv. Biyoloji Bölümü	2008
Önlisans	KTÜ, Laboratuvar Programı	2003
Lise	Afşin Lisesi	1999

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Uruş, S., Çaylar M., **Koçer F.** (2018) Synthesis of Crab Type Aminomethyldiphosphine-Oxovanadium(IV) Complexes Supported on Magnetic Nano Particles: Selective and Recoverable Catalysts in Vitamin K₃ Synthesis, *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4219.

Hobiler

Kitap okumak, Araştırma yapmak, Doğa yürüyüşü.