



T.C.
MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOFEN HALKASI İÇEREN SCHİFF BAZI
LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tayfun SARIDAĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şubat-2022
MUŞ
Her Hakkı Saklıdır



T.C.
MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOFEN HALKASI İÇEREN SCHIFF BAZI
LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tayfun SARIDAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kenan BULDURUN

Şubat-2022
MUŞ
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL ve ONAYI

Tayfun SARIDAĞ tarafından hazırlanan “**Tiyofen halkası içeren Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi**” adlı tez çalışması 04/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
İnönü Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

.....

Danışman

Doç. Dr. Kenan BULDURUN
Muş Alparslan Üniversitesi,
Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu,
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü

.....

Üye

Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK
Muş Alparslan Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

.....

Üye

Doç. Dr. Kenan BULDURUN
Muş Alparslan Üniversitesi,
Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu,
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü

.....

Yukarıdaki sonuç;
Enstitü Yönetim Kurulu/...../..... Tarih ve/..... nolu kararı
ile onaylanmıştır.

.....

FBE Müdürü

Bu tez çalışması Muş Alparslan Üniversitesi, BAPbirimi tarafından BAP-20-TBMY-4902-03 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Tayfun SARIDAĞ
04/02/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİYOFEN HALKASI İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tayfun SARIDAĞ
Muş Alparslan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Kenan BULDURUN

Sentezlenen Schiff bazları (L^1, L^2) ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, TGA, manyetik süsseptibilite, kütle analizi ve UV-Vis spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Schiff bazı, koordinasyon kimyasında en kapsamlı olarak incelenen ligandlardan biridir. Çok sayıda geçiş metalleri ile koordineli olabilmelerinin yanı sıra katalizle ilgili çok sayıda ilginç özelliğe sahiptirler. Schiff baz ligandları ve bunların geçiş metali kompleksleri, katalizör olarak, kanser hedeflemesi için tarım kimyası, radyo-farmasötik endüstrilerindeki uygulamalarıyla ve biyolojik makromoleküller için model sistemiyle ilgili olarak oldukça dikkat çekmiştir. Schiff bazları kullanılan diğer öncüllere göre daha yüksek aktivite, seçicilik, hava ve neme karşı direnci ve daha hafif reaksiyon koşullarında çalışması gibi avantajları keşfedilmiştir.

Bu çalışmada Schiff bazı ligandları ve bu iki ligandın Co(II), Fe(II), Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Ru(II) komplekslerinin ketonların hidrojen transfer reaksiyonu, Pd(II) komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar şu üç başlıkta özetlenebilir;

- 1) Farklı elektronik özelliklere sahip Schiff bazı ligandları (L^1, L^2) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
- 2) Schiff bazı ligandlarının (L^1, L^2), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ve $[RuCl_2(p\text{-simen})_2]$ metal tuzları ile tepkimesinde, M(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
- 3) Sentezlenen Schiff bazlarının (L^1, L^2) Pd(II) kompleksleri Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C bağ oluşum reaksiyonlarında ve Ru(II) kompleksleri de ketonların hidrojen transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılıp katalitik aktiviteleri araştırıldı.

2022, 93 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, Pd(II) kompleksleri, Ru(II) kompleksleri, hidrojen transferi, C-C eşleşme reaksiyonları, spektroskopik teknikler

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC EFFECTS OF SCHIFF BASE LIGANDS AND METAL COMPLEXES CONTAINING THIOPHENE RING

Tayfun SARIDAĞ

Muş Alparslan University
Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Advisor: Assoc. Prof. Kenan BULDURUN

The structures of synthesized Schiff bases (L^1 , L^2) and metal complexes were elucidated using elemental analysis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TGA, magnetic susceptibility, mass analysis and UV-Vis spectroscopic techniques. Schiff base is one of the most extensively studied ligands in coordination chemistry. Besides being able to coordinate with many transition metals, they have many interesting catalytic properties. Schiff base ligands and their transition metal complexes have received considerable attention as catalysts, for their applications in the agrochemical, radiopharmaceutical industries for cancer targeting, and as a model system for biological macromolecules. Compared to other precursors used, Schiff bases have advantages such as higher activity, selectivity, resistance to air and moisture, and operation under milder reaction conditions.

In this study, Schiff base ligands and Co(II), Fe(II), Pd(II) and Ru(II) complexes of these two ligands were synthesized and their structures were elucidated. The catalytic activities of Ru(II) complexes in the hydrogen transfer reaction of ketones and Pd(II) complexes in Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck C-C coupling reactions were investigated. The results can be summarized under the following three headings;

- 1) Schiff base ligands (L^1 , L^2) with different electronic properties were synthesized, and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.
- 2) M(II) complexes were synthesized in the reaction of Schiff base ligands (L^1 , L^2) with $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ and $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2]$ metal salts. The structures of the synthesized compounds were elucidated by appropriate spectroscopic methods.
- 3) Pd(II) complexes of synthesized Schiff bases (L^1 , L^2) were used as catalysts in Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck C-C bond formation reactions and Ru(II) complexes were used as catalysts in hydrogen transfer reactions of ketones, and their catalytic activities were investigated.

2022, 93 Pages

Keywords: Schiff Base, Pd(II) complex, Ru(II) complex, hydrogen transfer, C-C coupling reactions, spectroscopic techniques

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada araştırma konusunun seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Doç. Dr. Kenan BULDURUN'na,

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyiminden istifade ettiğim değerli hocam Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK'e, bana her zaman desteklerini sunan, Prof. Dr. Naki Çolak'a, yüksek lisans derslerinde kendilerinden çok şey öğrendiğim tüm hocalarıma ve bu günlere gelmemde emeği olan kıymetli aileme, ayrıca her türlü sıkıntıda destek olan enstitü personellerine müteşekkirim.

Son olarak bu araştırmanın yürütülmesinde BAP-20-TBMY-4902-03 kodlu “Tiyofen Halkası İçeren Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi” başlıklı proje ile finansman destek sağlayan Muş Alparslan Üniversitesi BAP birimineteşekkürü bir borç bilirim.

Tayfun SARIDAĞ
MUŞ-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazı.....	2
1.2 Schiff Bazlarının Bağlanma Biçimleri	8
1.2.1 Tek dişli (Monodentat) Schiff bazları	8
1.2.2 İki dişli Schiff bazları	9
1.2.3 Üç dişli Schiff bazları	10
1.2.4 Dört dişli Schiff bazları	10
1.2.5 Beş dişli Schiff bazları.....	11
1.2.6 Altı dişli Schiff bazları	11
1.3 Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Özellikleri	12
1.4 Schiff Bazı Metal Komplekslerini Katalitik Uygulamaları.....	14
1.4.1 Paladyum katalizörlü C-C eşleşme tepkimeleri	14
1.4.2 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu	15
1.4.3 Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonu.....	17
1.4.4 Rutenyum katalizörlü katalitik tepkimeleri	18
1.4.4.1 Ketonların hidrojen transfer reaksiyonu.....	19
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar	33
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
3.3 Sentez ve Karakterizasyonlar	34
3.3.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3- karboksilatın Sentezi.....	34
3.3.2 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7- tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L ¹) Schiff bazı ligandının sentez ve karakterizasyonu	34
3.3.3 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7- tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L ¹)-Fe(II) kompleksinin sentezi	35
3.3.4 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7- tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L ¹)-Co(II) kompleksinin sentezi	36
3.3.5 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7 tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L ¹)-Ru(II) kompleksinin sentezi	37

3.3.6 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino) 4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c] piridin-3-karboksilat (L^1)-Pd(II) kompleksinin sentezi	38
3.3.7 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi) benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2) Schiff bazı ligandının sentezi	40
3.3.8 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi) benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2)-Fe(II) kompleksinin sentezi	41
3.3.9 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2)-Co(II) kompleksinin sentezi	42
3.3.10 Metil6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2)-Ru(II) kompleksinin sentezi	43
3.3.11 Metil6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2)-Pd(II) kompleksinin sentezi	44
3.4 Ketonların Hidrojen transferi Reaksiyonu	46
3.5 Suzuki Miyaura Eşleşme Tepkimesi	47
3.6 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi	47
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA.....	48
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	71

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

mL	: Millilitre
d	: Dublet
cm-1	: Dalga sayısı
s	: Singlet
g	: Gram
m	: Multiplet
mmol	: mmol
nm	: nm
o	: orto
m	: meta
p	: para
ppm	: Milyonda bir
ν	: Gerilme frekansı
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
δ	: Kimyasal kayma
δ	: Kimyasal kayma

Kısaltmalar

^{13}C -NMR	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
^1H -NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
LC-MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
KOH	: Potasyumhidroksit
NaOH	: Sodyumhidroksit
K_2CO_3	: Potasyumkarbonat
<i>i</i> -PrOH	: İzopropilalkol
Et-OH	: Etilalkol
Met-OH	: Metanol
KOBu ^t	: Potasyum ter-bütoksit
Cs_2CO_3	: Sezyumkarbonat
Et_2O	: Dietil Eter
KBr	: Potasyum Bromür
İTK	: İnce tabaka kromatografisinin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Schiff bazı oluşum reaksiyonu	3
Şekil 1.2 Schiff bazlarının aldimin veya ketimin olarak eldesi	4
Şekil 1.3 Schiff bazı sentezinde kullanılan aldehit veya ketonlarda konjugasyon	4
Şekil 1.4 Schiff bazı oluşum mekanizması	5
Şekil 1.5 Schiff bazının birincil amin ve aldehit veya keton ile eldesi	6
Şekil 1.6 Schiff bazının Mikrodalga yöntemiyle eldesi	7
Şekil 1.7 Schiff bazının birincil amin ve aldehit/keton ile çözücüsüz eldesi	7
Şekil 1.8 Schiff bazının türevleri sentezi için farklı sentetik yollar	7
Şekil 1.9 Monodentant Schiff bazı yapısı	9
Şekil 1.10 Bidentant Schiff bazları gösterimi	9
Şekil 1.11 Tridentant Schiff bazları yapısı	10
Şekil 1.12 Tetradentant Schiff bazları yapısı	10
Şekil 1.13 Pentadentant Schiff bazları yapısı	11
Şekil 1.14 Hekzadentant Schiff bazları yapısı	11
Şekil 1.15 Ru(II) yarım sandviç kompleksleri	13
Şekil 1.16 Suzuki –Miyaura C-C eşleşme tepkimesi	15
Şekil 1.17 Alkenlerin katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarında komplekslerin etkisi ...	17
Şekil 1.18 Mizoroki-Heck reaksiyonun genel gösterimi	18
Şekil 1.19 Hidrojen transfer reaksiyonu genel gösterimi	19
Şekil 2.1 Pd(II) katalizörlerinin yapısı	22
Şekil 2.2 ONS donör atom içeren ligand M(II) komplekslerinin yapısı	23
Şekil 2.3 Ru(II)- <i>p</i> -simen komplekslerinin yapısı	23
Şekil 2.4 Schiff bazı-Ru(II)- <i>p</i> -simen komplekslerinin yapısı	24
Şekil 2.5 Schiff bazları-Pd(II) komplekslerinin sentezi	25
Şekil 2.7 Tiyofen içeren Schiff bazları Ru(II) komplekslerinin yapısı	26
Şekil 2.9 Schiff bazı ve Pd(II) komplekslerinin yapısı	28
Şekil 2.11 Schiff bazı ligandları ve Ru(II) komplekslerinin yapısı	29
Şekil 2.12 Schiff bazları ve Pd(II) komplekslerinin yapısı	30
Şekil 2.13 Ru(II)-Schiff bazı komplekslerinin yapısı ve HT tepkimelerindeki optimizasyon şartları	31
Şekil 2.14 Pd(II)-Schiff bazı komplekslerinin yapısı ve katalitik reaksiyon optimizasyon şartları	31
Şekil 2.15 Pd(II)-Schiff bazı komplekslerinin yapısı	32
Şekil 2.16 Katalizör olarak denen Pd kompleksi Suzuki-Miyaura C-C reaksiyonu ...	32
Şekil 3.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3- <i>c</i>] piridin-3-karboksilatın sentezi	34
Şekil 3.2 Schiff bazı ligandının eldesi (L^1)	35
Şekil 3.3 L^1 -Fe(II) kompleksinin yapısı	36
Şekil 3.4. L^1 -Co(II) kompleksinin yapısı	37
Şekil 3.5 L^1 -Ru(II) kompleksinin yapısı	38
Şekil 3.6 L^1 -Pd(II) kompleksinin yapısı	39
Şekil 3.7 Schiff bazı ligandının sentezi (L^2)	41
Şekil 3.8 L^2 -Fe(II) kompleksinin yapısı	42
Şekil 3.9 L^2 -Co(II) kompleksinin yapısı	43
Şekil 3.10 L^2 -Ru(II) kompleksinin yapısı	44
Şekil 3.11 L^2 -Pd(II) kompleksinin yapısı	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Schiff bazı-Ru(II) komplekslerin katalizörlüğünde Hidrojen transfer tepkimesi.....	27
Çizelge 2. 2 Schiff bazı-Pd(II) komplekslerin katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura tepkimesi.....	27
Çizelge 3.3.1. L ¹ -Metal komplekslerinin Termal analiz sonuçları	40
Çizelge 3.3.2. L ² -Metal komplekslerinin Termal analiz sonuçları	46
Çizelge 4.1 Hidrojen transfer reaksiyonu için optimizasyon şartları.....	55
Çizelge 4.2 Hidrojen transfer tepkimesinde Ru komplekslerinin katalitik etkinlikleri ..	56
Çizelge 4.3 Suzuki-Miyaura reaksiyonları için optimizasyon reaksiyon şartları	58
Çizelge 4.4 Suzuki-Miyaura reaksiyonları için optimizasyon reaksiyon şartları	58
Çizelge 4.5 Pd katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları.....	59
Çizelge 4.6 Pd kompleksleri katalizörlüğünde Mizoroki-Hecke eşleşme reaksiyonları ...	60

1. GİRİŞ

Schiff bazı, koordinasyon kimyasında önemli bir ligand sınıfıdır. Schiff bazları, aromatik/alifatik aldehitlerin ve aminlerin kondenzasyon reaksiyonundan türetilir ve farklı geçiş metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururlar. Schiff bazları, koordinasyon kimyasında keşfedildikten bir asır sonra bile ligand olarak önemli bir rol oynamıştır. Bu alanda çok fazla araştırma olmasına rağmen, inorganik kimyada büyük ilgi görmeye devam etmektedir. Schiff bazları ve metal kompleksleri, nispeten basit sentezleri ve yapısal çeşitlilikleri nedeniyle hem sentetik hem de doğal yapısal araştırmalar için umut verici ve aynı zamanda yol gösterici öncüller olarak önemli bir yere sahiptirler. Mükemmel ve ayarlanabilen kimyasal özellikleri, çeşitli alanlardaki uygulamaları nedeniyle geniş çapta çalışılmaktadırlar. Metal komplekslerinin şelatlama yeteneği ve biyolojik uygulamaları dikkat çekmiştir, özellikle biyolojik önemli türler için model olma potansiyeli taşımaktadırlar. Azometin/imin işlevselliğini içeren bir dizi Schiff bazının, antibakteriyel, antifungal, antidiyabetik, antitümör, antiproliferatif, antikanser, antikorozyf ve antienflamatuar aktiviteler olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahip olduğu bulunmuştur. Biyolojik aktivitenin, hücre bileşenlerinin aktif merkezleri ile Schiff bazlarının imino grubu aracılığıyla hidrojen bağlanmasıyla ilgili olduğuna inanılmaktadır. Metal-imin kompleksleri, katalitik, farmakoloji, optik, tarımsal ve zirai kullanım nedeniyle geniş çapta araştırılmış ve çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde devam etmektedir (Ereshanaik ve ark., 2022; Buldurun, 2020; Ghanghas ve ark., 2021).

Schiff bazları, esnek yapıları ve farklı metallerle üretken koordinasyon modları nedeniyle koordinasyon kimyası alanında çok önemli moleküller olduklarını kanıtlamışlardır. Schiff bazı geçiş metali komplekslerinin öncü rolü, manyetizma, kataliz, optik aktivite ve antibakteriyel, antifungal, antikanser, sitotoksikite ve DNA bağlama çalışmaları olmak üzere çok sayıda terapötik alan gibi çeşitli multidisipliner alanlarda takdir edilmektedirler. Metal komplekslerinin bu faydalı aktiviteleri, yaşam kalitesinin iyileştirilmesi ve mükemmelleştirilmesi için biyoinorganik kimya alanındaki gelişme ve araştırmalara öncülük etmektedir (Mehrdadi ve ark., 2021).

Alkenlerin ve alkinlerin hidrojenasyon reaksiyonları, günümüzde doymamış organik bileşiklerin çok çeşitli ilgili ürünlere indirgenmesi için kullanılan önemli endüstriyel yöntemlerden biridir. Nikel, paladyum, rutenyum, rodyum, iridyum ve

platinden türetilen birçok metal bazlı katalizörler, hem homojen hem de heterojen koşullar altında alkenlerin ve alkinlerin katalitik hidrojenasyonunda kullanılmıştır. Şu anda, geçiş metal katalizli homojen moleküler hidrojenasyon reaksiyonlarında temel odak noktası ligand tasarımı olmuştur. Hatta şimdiye kadar yapılan araştırmalardan elde edilen bulgular ve kazanılan öngörüler, bu katalizörlerin katalitik davranışını kontrol etme yeteneğinin metal atomunun etrafındaki koordinasyon ortamından kaynaklandığını ortaya çıkarmışlardır (Tshabalalave Ojwach, 2018).

Bugüne kadar, Pd(II) katalizörleri, üstün katalitik aktiviteleri ve seçicilikleri nedeniyle şu anda alkenlerin ve alkinlerin hidrojenasyonunda büyük ilgi görmektedir. Pd(II) katalizörleri kullanılarak alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenasyonu hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Fosfin donör ligandları, alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenasyon reaksiyonlarında fosfin-donör paladyum katalizörleri başarılı bir şekilde kullanılmış olsa da, bu sistemler nem ve havaya karşı hassas olmaları, verimleri ve seçiciliklerinin istenen düzeyde olmaması ve karalı olmamaları gibi dezavantajlara sahip olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, azot-donörPd(II) katalizörleri, fosfin-donör Pd(II) komplekslerine kıyasla daha iyi stabiliteleri ve sentez kolaylıkları nedeniyle uygun alternatifler olarak ortaya çıkmaktadır (Tshabalalave Ojwach, 2018; Buldurun ve Özdemir, 2019).

1.1 Schiff Bazı

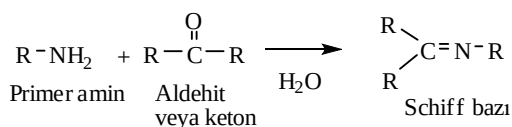
Schiff bazı, bu bileşik grubunu ilk sentezleyen İtalyan-Alman kimyacı Nobel ödüllü Hugo Schiff (1834-1915) ismine ithafen verilmiştir (Yeğiner, 2017). Hugo Schiff, iminler veya azometinler olarak da bilinen Schiff bazları terimini ortaya koyduğundan beri, hazırlanmaları, stabiliteleri, karbonil bileşikler ve birincil aminler gibi nispeten ucuz öncüleri ve şelatlama yetenekleri nedeniyle olağanüstü popülerlik kazanmıştır. Schiff bazı, bir azometin ($-HC = N-$) veya imin ($> C = N-$) grubu içeren, genellikle aktif karbonil grubunun (aldehit veya keton) uygun ortamda bir birincil aminle kondenzasyonu sonucu oluşan bir organik bileşik sınıfıdır. Yıllar içinde, Schiff bazları koordinasyon kimyası, esnek koordinasyon modları ve çoklu metal koordinasyon davranışları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Schiff bazlarının kompleks oluşturabilme yeteneği, azometin/imin bağındaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir

fonksiyonel grubun (genellikle hidroksil grubu) bulunması gerekir. Bu durum, hidrojen atomunun uzaklaştırılmasını sağlayarak koordinasyonazemin hazırlamakta ve oluşan metal komplekslerinin kararlı kalmasına neden olmaktadır. Bu ligandlar, farklı elektron veren ve/veya çeken çok sayıda değişiksubstitüe gruplar içerebilir ve bu nedenle ilginç kimyasal özelliklere sahip olabilirler(Patai, 1970; Pratihari ve ark., 2019).

SH, NH₂ ve OH gibi fonksiyonel gruplar kondenzasyon bölgesine yakın olduğunda, potansiyel metal merkezle koordineli olanlar çok iyi şelatlama ajanları olarak hareket ederler. Metal merkez ile şelatlama kapasiteleri, genellikle donör atomların molekülde uygun pozisyonlarda elektron vererek, ilginç yapılara sahip çok sayıda geçiş metal iyonuna bağlanmasını sağlayarak, koordinasyonu artırırlar. Azometin (-N=CH-) grupları içeren Schiff bazı bileşiklerinin kimyası, simetrik geçiş şelatlarının koordinasyon kimyasının geliştirilmesinde ön sıralarda yer alırlar(Ereshanaik ve ark., 2022; Gurusamy ve ark., 2021).

Schiff bazlarının bilimsel alanda ilk kullanılmaları 1932 yılında başlamıştır. Ünlü Alman kimyacı Pfeiffer, özellikle 2-hidroksi benzaldehitten hazırladığı Schiff bazları ile çeşitli renklerde onlarca kompleks hazırlayarak, Schiff bazlarını koordinasyon kimyası alanına kazandırmıştır.Schiff bazlarının ligant olarak kullanımı AlfredWerner'in çalışmalarından sonra koordinasyon kimyası açısından büyük öneme sahip olmuştur. Bu tarihten sonra koordinasyon kimyası alanında yapılan çalışmalarda elde edilen komplekslerden birçoğu analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında, bazı metal katyonlarının kalitatif ve kantitatif tayinleri Schiff bazları yardımıyla yapılmıştır. Bu sebeple, koordinasyon kimyası alanındaki çalışmalar analitik kimya ve anorganik kimya alanındaki çalışmalarla bütünleşmiş ve yeni bir alan açılmıştır(Schiff, 1864; Gündüz,1987).

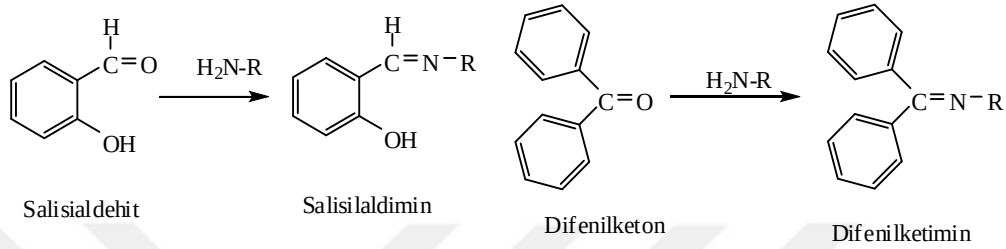
1932 yılından sonra Schiff bazları anorganik kimyanın daha doğrusu koordinasyon kimyasının vazgeçilmez bir alanı haline gelmiştir.Bir Schiff bazı, bir imin grubundan (-RC=N-) oluşur ve genellikle bir birincil amin (R-NH₂) ve bir aktif karbonil (RCOR') bileşiği (bir aldehit veya keton) arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenir (Şekil 1.1) (Singh ve ark., 2021).



Şekil 1.1Schiff bazı oluşum reaksiyonu

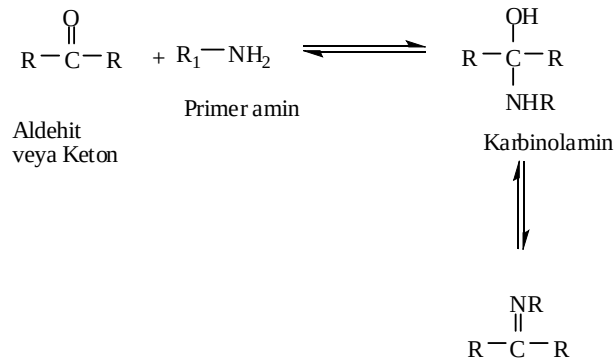
Karbonil grubunun farklı olmasına bağlı olarak oluşan C=N bağı, aldehit veya keton ile tepkimesi sonucu farklı şekilde adlandırılırlar. Schiff bazları, reaksiyona giren karbonil grubunun aldehit veya keton olması durumunda aldimin veya ketimin olarak adlandırılırlar (Şekil 1.2).

Schiff bazları, sahip olduğu fonksiyonel gruplarının değiştirilmesi ile farklı özellikler gösterebilir. Bu nedenle günümüzde Schiff bazlı metal komplekslerinin sentezine yoğun bir ilgi vardır.



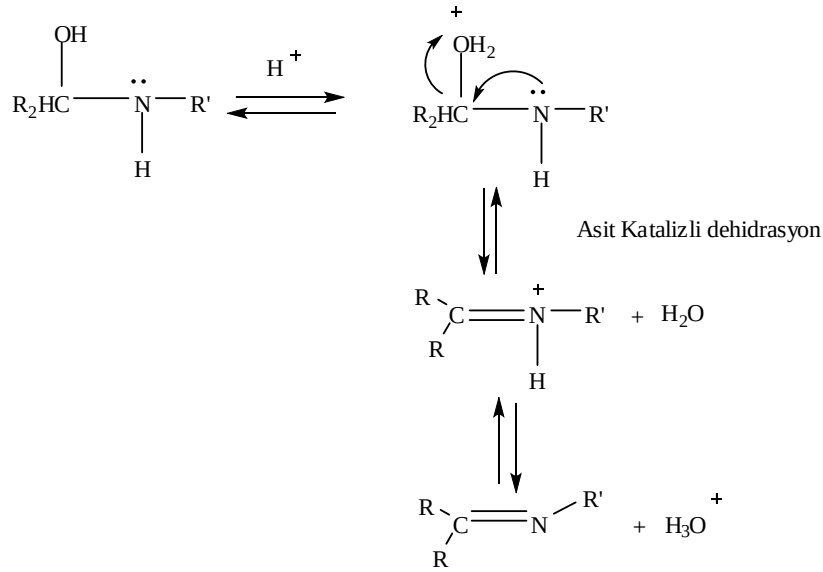
Şekil 1.2 Schiff bazlarının aldimin veya ketimin olarak eldesi

Burada R₁, bir alkil veya bir aril grubu olabilir. Aril sübstitüentleri içeren Schiff bazları esasen daha kararlıdır ve daha kolay sentezlenirken, alkil sübstitüentleri içerenler nispeten kararsızdır. Alifatik aldehitlerin Schiff bazları nispeten kararsızdır ve kolayca polimerize edilebilir. Etkili konjugasyona sahip aromatik aldehitlerinki ise daha kararlıdır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Schiff bazı sentezinde kullanılan aldehit veya ketonlarda konjugasyon

Oluşum genellikle ürünün ayrılması, suyun uzaklaştırılması veya her ikisi ile tamamlanır. Birçok Schiff bazı, sulu asit veya baz ile aldehitlerine veya ketonlarına ve aminlerine hidrolize edilebilir. Schiff bazı oluşumunun mekanizması, karbonil grubuna nükleofilik ekleme temasındaki bir başka varyasyondur. Bu durumda, nükleofil amindir. Mekanizmanın ilk bölümünde, amin aldehit veya keton ile reaksiyona girerek karbinolamin adı verilen kararsız bir araürün bileşiği verir. Karbinolamin, asit veya baz katalizli yollarla su kaybeder. Karbinolamin bir alkol olduğu için asit katalizli dehidrasyona uğrar (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Schiff bazı oluşum mekanizması

Aldehitler veya ketonlardan bir Schiff bazının oluşumu tersine çevrilebilir bir reaksiyondur ve genellikle asit veya baz katalizi altında veya ısıtma üzerine gerçekleşir (Dalia ve ark., 2018; Hossain ve ark., 2018).

Yapısal çeşitlilik, kararlı ve kolay sentezlemleri nedeniyle Schiff bazları (iminler) ilgi duyulan bileşikler arasına girmeyi sağlamıştır. İminlere olan bu ilgi birçok biyolojik sistemde, kimyasal katalizde, tıp ve eczacılık alanlarında, kimyasal analizlerde ve yeni teknolojilerde kullanılabilir olmaları ile açıklanabilir (Karaca, 2018).

Ligand olarak Schiff bazları ile metal kompleksleri, bir bütün olarak koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Ancak, ilerlemelere rağmen bu alandaki somut ve hızlı ilerlemeler 1950'lere kadar ciddi bir gelişme kaydedilmemiştir. İlk zamanlarda, esas çabalar, günümüzde çarpıcı görünmeyen, ancak o günlerde şiddetle ihtiyaç duyulan oldukça temel komplekslerin sentezine ve karakterizasyonuna yönelik olmuştur (Tümer ve ark., 2007).

Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Taşkın ve ark., 2012; Yıldırım, 2019).

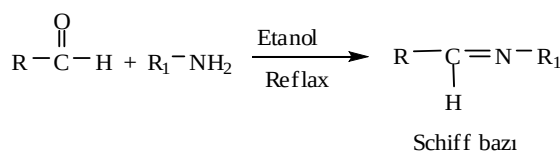
Schiff bazlarıyla yoğun bir şekilde çalışılmasının nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- 1) Schiff bazları uygun aldehit veya ketonun primeraminle kondenzasyonu sonucu kolay bir şekilde hazırlanabilirler.

- 2) Genellikle O, S, N gibi d6n6r atomları bulundurduklarında bu yapılar biyolojik sistemlerin aydınlatılması ve metal komplekslerinin oluşumu için uygun yapılarıdır.
- 3) Schiff bazları aldehit yada ketonun amin gruplarına alifatik veya aromatik zincirlere uygun grupların bağlanması sonucu işlevsel hale gelebilirler.
- 4) Daha esnek ve hidrolize daha az duyarlı poliimin türevlerinin uygun indirgenlerle indirgenmesi sonucu kompleksin bozunmasına yol açabilir. Bunlar uygun sentez yöntemleriyle indirgenirse NH grupları içeren bileşikler oluşur. Böylece daha işlevsel hale gelebilirler.
- 5) Bazı Schiffbazlarında olağandışı kompleksleşme türleri görülebilir. Örneğin sarmal yapılar, uygun donör yada uygun zincirler içeren imin türevleriyle elde edilebilirler.
- 6) Bazı durumlarda, Schiff bazı ligandın bir proton veya elektron havuzu olarak hareket ederek katalitik süreçte rol oynadığı öne sürülmüştür.
- 7) Schiff bazları silika veya herhangi uygun bir desteğe bağlanabilirler. Böylece farklı amaçlar ve uygulamam alanları için değişik katalizörler ve değişik yüzeyler elde edilmiş olurlar.

Bu tür ligantlar çift yönlü optik verileri depolamak için kullanılan organik malzemelerin sentezinin yanı sıra potansiyel uygulamalarıyla foto fiziksel özelliklere sahiptirler(Sönmez ve ark., 2004; Gakias ve ark., 2005; Buldurun, 2020).

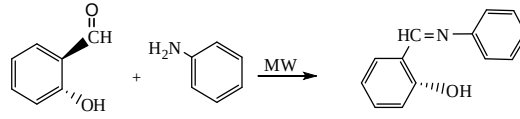
Schiff bazlarının sentezi için çeşitli metodlar uygulanmıştır. Burada, araştırmacılara ve sentez kimya ile uğraşanlara rehberlik etmesi için sadece birkaç basit sentetik yol ana hatlarıyla verilmiştir. Hugo Schiff (1864), azeotropik damıtma altında birincil aminlerin aldehit veya keton ile reaksiyonu yoluyla Schiff bazlarını sentezleyen ilk kişiydi (Şekil 1.5).



Şekil 1.5Schiff bazının birincil amin ve aldehit veya keton ile eldesi

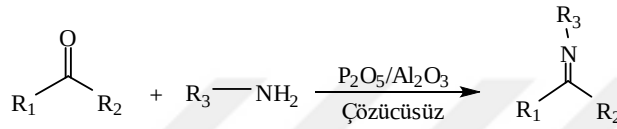
Primer aminlerve karbonil bileşiklerinden (aldehit veya keton) Schiff bazlarının sentezleri için asetik asit, *p*-toluen sülfonik asitler, montmorillonit, asit reçinesi, HCl, H₂SO₄, TiCl₄, Mg(ClO₄)₂, SnCl₄, BF₃Et₂O, ZnCl₂, MgSO₄olmak üzere farklı katalizörler rapor edilmiştir. Ayrıca, mikrodalga ışınlama ile Schiff bazlarınınçözücüsüz sentezi, yeşil kimya koşulları altında oluşturulmuştur. Bu yöntemde, karbonil

bileşiklerinin (aldehit veya keton) birincil aminlerle reaksiyonu, Schiff bazlarının üretilmesiyle mükemmel verimle sonuçlanmıştır (Şekil 1.6).



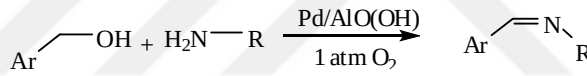
Şekil 1.6 Schiff bazının Mikrodalga yöntemiyle eldesi

Reaksiyon, uygun bir katalizör kullanılarak ortam sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Bu işlem, herhangi bir çözücünün yokluğunda bir havanda reaktanların (birincil aminler ve aldehit/keton) bir havanda öğütülmesini içerir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Schiff bazının birincil aminve aldehit/keton ile çözücüsüz eldesi

Ayrıca, Schiff bazı (Şekil 1.8), birincil aminler ve alkol reaksiyona sokularak sentezlenebilir. Bu yöntem, çok çeşitli alkoller ve aminler için etkilidir ve başka katkı maddeleri gerektirmemektedir (Khan, 2021).



Şekil 1.8 Schiff bazının türevleri sentezi için farklı sentetik yollar

Organik ve inorganik kimya, analitik, kataliz, farmasötik, biyolojik, gıda ve boya endüstrileri ve anti-inflamatuar, antitümör, antikonvülsan, antifungal, analjezik, antibakteriyel, antimalaryal, antiviral ve antioksidan olmak üzere farmakolojik aktiviteler gibi çok değişik alanlarda farklı Schiff bazının çok çeşitli uygulamaları rapor edilmiştir. Schiff bazları, stereo-elektronik yapılarının sağlamlığını kolayca muhafaza etikleri için ana grup elementleri, geçiş metalleri, lantanit ve aktinit elementleri ile zahmetsizce kararlı kompleksler oluştururlar. Bu da neden “ayrıcalklı ligandlar” olarak kabul edildiğini açıklar.

Son on yılda, DNA bağlama özellikleri, katalitik aktiviteleri, elektrolüminesans özellikleri ve biyolojik aktiviteleri ve sensörler, organik fotovoltaiik malzemeler, floresan özellikleri ve polimerik malzemelerin sentezinde enerji malzemeleri olarak kullanımları nedeniyle Schiff bazı metal komplekslerinin gelişimine büyük önem verilmiştir. Bu alan, çeşitli fizikokimyasal özelliklerin yanı sıra özel olarak ayırt edilen katalitik aktiviteleri, seçicilikleri ve kararlılıkları olmak üzere Schiff bazlarının farklı ve yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda ve önemli çalışmaya araştırma konusu

olmuştur. Bu çok yönlü ligandlara hem temel hem de temel olmayan elementlerin koordinasyonu ile elde edilen bileşikler, fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinde değişikliklere yol açarak onları çeşitli alanlarda kullanım için etkili çalışmalar haline getirmiştir(Ejidike ve Ajibade, 2015; Zoubi ve Ko, 2016; Jeevadason ve ark., 2014; Wilkinson ve Sheedy, 2016).

Geçiş metalkomplekslerinin katalizör olarak kullanılması, ligandları metal merkezi etrafında ayarlayarak performans optimizasyonu için muazzam bir etki sunmaktadır. Metal genellikle katalitik bölge olarak hareket eder ve ligandlar, katalitik döngü boyunca metali çeşitli oksidasyon durumlarında stabilize etmeye yardımcı olurlar. Bazı durumlarda, ligandın bir proton veya elektron havuzu olarak hareket ederek katalitik süreçte oldukça önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir (Lorraine,2021; Shakir ve ark., 2015).

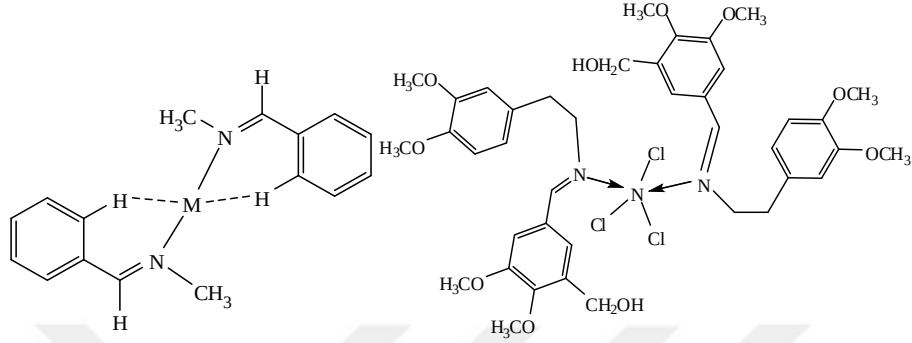
Çeşitli rutenyum komplekslerinin katalitik potansiyeli araştırılmaktadır. Ru iyonlarının birçok Schiff bazı kompleksi, yüksek katalitik aktivite göstermekte, verimlerini ve ürün seçiciliğini arttırmak için çeşitli reaksiyonlarda önemli bir rol oynamaktadırlar. Schiff bazlarının uygun sentez yolu ve termal stabilitesi, metal kompleksleri olarak katalizdeki potansiyel uygulamalarına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Çoğu çalışma, ketonların alkollere dönüşmesi üzerine odaklanmıştır (Buldurun ve Özdemir, 2020; Gichumbi ve ark., 2016; Nagalakshmi ve ark., 2020). Rutenyum ilaç adayları genellikle fosfinler, siklopentadienil türevleri, Schiff bazları, aminler ve π -bağlı arenler gibi ligandlarla güçlü bir şekilde bağlanırlar. Ru komplekslerinin biyolojik ve tıbbi alanlar için diğer önemli avantajları, tipik olarak Ru komplekslerinin sadece DNA ile etkileşime girmesine neden olan hedeflenmemiş dokulara karşı genellikle düşük (veya sıfır) toksisiteleri olmak üzere farklı etki biçimleri göstermektedirler. Ayrıca Ru, albümin ve serum transferi dahil olmak üzere plazmada Fe-çözünürlüğünden ve taşınmasından sorumlu olan biyomoleküllerle bağlanabilmektedirler (Singh ve Barman, 2021; Klausner ve ark., 1983).

1.2 Schiff Bazlarının Bağlanma Biçimleri

1.2.1 Tek dişli (Monodentat) Schiff bazları

Genel olarak, tek dişli ligandlar, tek bir elektron çift veya tek bir atom aracılığıyla doğrudan merkezi atoma koordine olan yalnızca bir atoma sahip olan ligandlardır. Örneğin halojenürler, fosfinler, amonyak, gibi üzerinde ortaklanmamış

elektron çifti içeren yapılar önerilebilir. Bununla birlikte, Schiff bazı ligandında, C=N'nin temel kuvveti grubu, bir imino nitrojen atomu ile bir metal iyonu arasında koordinasyon sağlayarak kararlı kompleksler elde etmek için yetersizdir. Sonuç olarak, nitrojen atomunun etrafına yerleştirilmiş en az bir donör atomun olması, şelat halkalarının oluşumu arasında metal-azot bağına stabilite sağlamalıdır (Şekil 1.9).

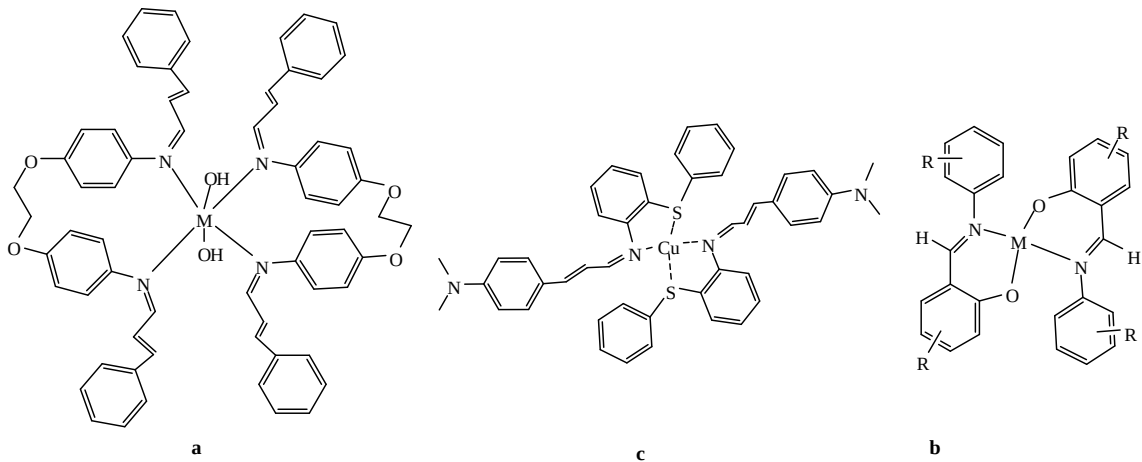


Şekil1.9 Monodentant Schiff bazı yapısı

1.2.2 İki dişli Schiff bazları

İki dişli ligand, iki farklı atom üzerindeki ortaklanmamış çiftler aracılığıyla bağlanma anlamına gelir. Schiff bazları, metal atomunu şu yollarla koordine edebilir (Şekil 1.10):

- (a) N, N donör atom
- (b) N, S donör atom
- (c) N, O donör atom

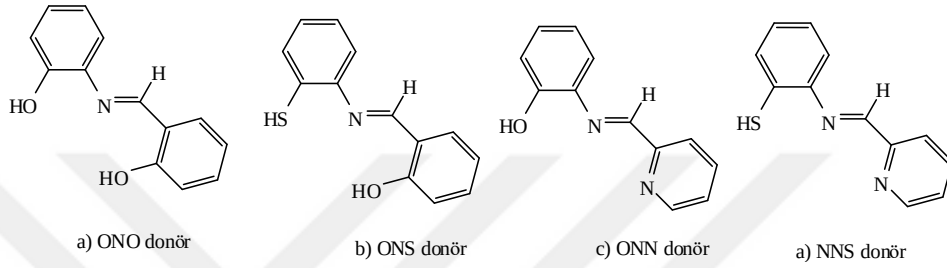


Şekil1.10 Bidentant Schiff bazları gösterimi

1.2.3 Üç dişli Schiff bazları

Üç dişli ligand, kendi ortaklanmamış elektron çiftlerini taşıyan üç atomun merkezi metal atomu ile koordineli olduğu anlamına gelir. Birkaç tridentat Schiff bazı, çeşitli donör atomlarından dolayı anyonik ligandlar olarak kullanılmıştır (Şekil 1.11).

- (a) ONO donör
- (b) ONS donör
- (c) ONN donör
- (d) NNS donör atom

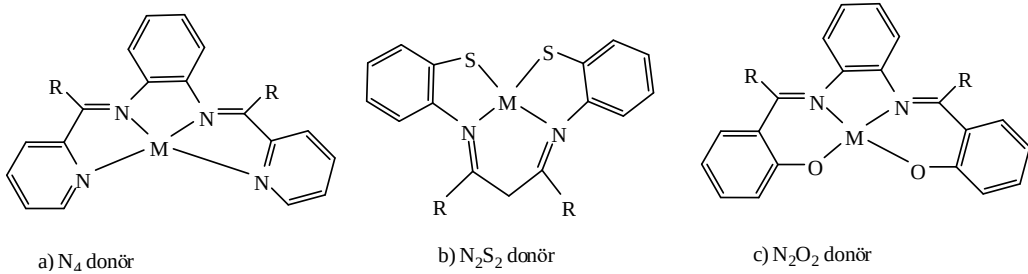


Şekil 1.11 Tridentat Schiff bazları yapısı

1.2.4 Dört dişli Schiff bazları

Bir tetradentat ligand, tümü merkezi metal iyonuna, örneğin hemoglobine bağlanabilen dört ortaklanmamış veya donör elektron çifte sahiptir. Metali N_4 , N_2S_2 , N_2O_2 donör setleri olarak koordine eden Schiff bazı, metal iyonlarını koordine etme kapasiteleri için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Şekil 1.12).

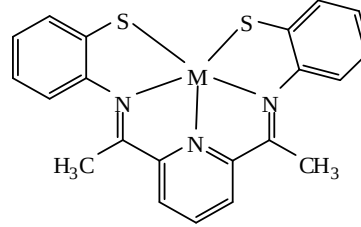
- (a) N_4 donör
- (b) N_2S_2 donör
- (c) N_2O_2 donör



Şekil 1.12 Tetradentat Schiff bazları yapısı

1.2.5 Beş dişli Schiff bazları

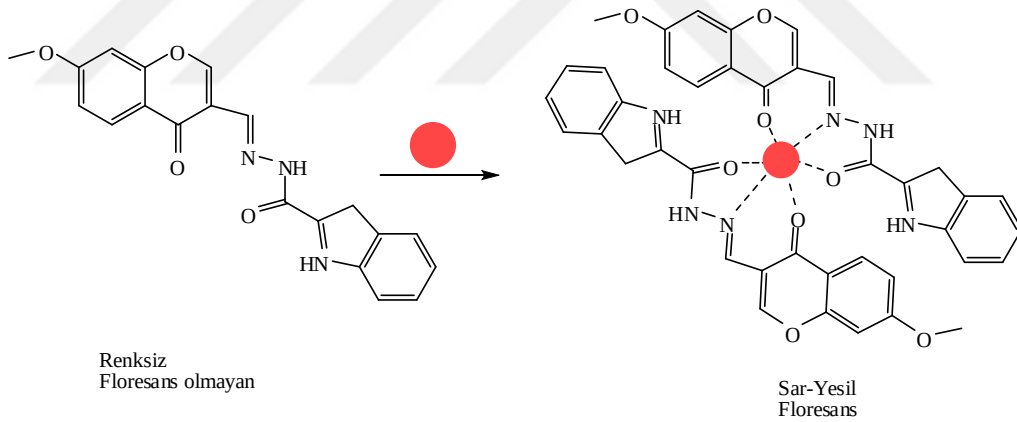
Pentadentat ligandlar, aynı metal iyonuna bağlanan beş ortaklanmış elektron çifti içerir. Potansiyel olarak pentadentat ligandların metal kompleksleri de incelenmiştir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 Pentadentat Schiff bazları yapısı

1.2.6 Altı dişli Schiff bazları

Bir hekzadentat ligandın altı ortaklanmış elektron çifti vardır ve bunların tümü aynı metal iyonuyla, örneğin EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ile koordineli bağlar oluşturabilirler. Schiff bazının dianyonunun, çeşitli metal komplekslerinde bir hekzadentat ligand olarak hareket ettiği ve böylece metal iyonu etrafında çarpık bir oktahedral yapı oluşturduğu bilinmektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14 Hekzadentat Schiff bazları yapısı

Azometinin yapısını oluşturan C=N yapısı hem σ -donör hem de π -akseptör özelliğini göstermektedir. Bu özellik Schiff bazlarını içeren metal komplekslerinin yüksek kararlılık göstermelerini sağlamaktadır. Schiff bazları beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir geometriye sahip olmaları durumunda metal iyonuyla kararlı bileşik oluşturabilirler. Ancak kompleks bileşiklerinin kararlı olmasında kompleksleşmede kullanılan metal iyonunun sterik etkisi ve elektronik etkileri (büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi gibi) önemli rol oynarlar. Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığının değişmesiyle, sübstitüentlere bağlı olarak

ligand özelliği de değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları, yapılarındaki süstitüentlerden az veya çok etkilenirler(Ali, 2014; Yousif ve ark., 2017).

1.3 Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Özellikleri

Schiff bazları birçok geçiş metali ile kolaylıkla kompleks oluşturabilmeleri, ucuz olmaları, kolay sentezlemeleri, istenmeyen/yan ürünlerinin azolması ve çevre dostu olması gibi üstün özelliklere sahip olması ve ayrıca,son zamanlarda yeşil kimyaya olan ilgininartması nedeniyle kimyada tercih edilen en önemli ligand sınıfındandırılar. Schiff bazı ligandları kompleks oluşumunda metal iyonu ile kazandıkları kararlılık sayesinde yoğun bir ilgi görmekte ve birçok araştırmacının dikkatini üzerine çekmektedir.

Schiff bazı metal kompleksleri, endüstriyel, antifungal, antibakteriyel ve antikanser uygulamalarına sahip oldukları için geniş çapta incelenmiştir. Katı komplekslerinin hazırlanırken Schiff bazlarının geçiş metali iyonlarına koordine olmaları yapıya büyük işlevsellik kazandırmaktadır. İki değerlikli metal iyonları (Co^{+2} , Pd^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2}) yaygın olarak kullanılır. Çünkü, ligandlar iki proton kaybederler ve iki değerlikli anyonlar olarak koordine olurlar, böylece nötr kompleksler oluştururlar(Ali, 2014; Yousif ve ark., 2017).

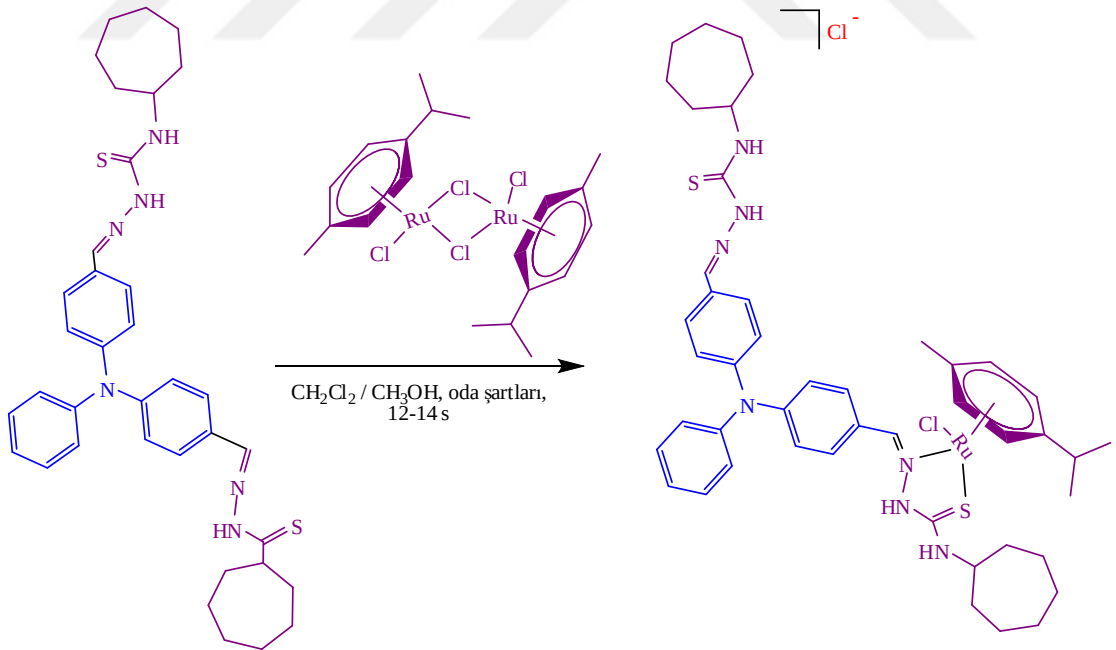
Geçiş metali iyonlarının çeşitli ligandlarla koordinasyon kimyası çalışması, biyoinorganik kimya ve tıp alanlarındaki mevcut yeniliklerle geliştirilmiştir. Yıllar boyunca, Schiff bazları, çeşitli oksidatif ve indirgeyici koşullar altında stabiliteleri ve imin ligandlarının sert ve yumuşak Lewis bazları arasında sınırda olması nedeniyle ana grup ve geçiş metal koordinasyon kimyasında özel ligandlar olarak rol oynamıştır (Kudrat-E-Zahan ve ark., 2019).Son birkaç on yılda, koordinasyon kimyasında stereokimyasal modeller, kolay hazırlama modları ve yapısal çeşitlilikleri nedeniyle Schiff bazı metal komplekslerine büyük önem verilmiştir. Schiff bazı kompleksleri, serbest ligandlara kıyasla daha yüksek potansiyele sahip aktif antikanser ilaçları olarak davranırlar. İlk metal ilaçlar, biyolojik aktivitelerini genellikle hedef biyomoleküle (örn. cis-platin) doğrudan kovalent bağlanma yoluyla uygulanmıştır. Son zamanlarda, araştırmalarenzim inhibisyonu ile hareket eden başka bir deyişle bir enzimin aktif merkezine tersine çevrilebilir bağlanma yoluyla hareket eden, böylece biyolojik işlevini etkileyen metal ilaç adayları üzerinde yoğunlaşmaktadır (Habala ve ark., 2016;Ghanghas ve ark., 2021).Tıbbi kimya alanındaki en umut verici gelişme, biyolojik

aktivitelerin düzenlenmesinde önemli bir işlev gören heterosiklik bileşiklerin piyasaya sürülmesinden kaynaklanmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri birçok alanda kullanılmaktadır. Farklı metal ligand tasarımları, kristal mühendisliğinin gelişiminde önemli bir rol oynarlar. Hedeflenen kompleksler oluşturarak birçok alanda kullanılabilen malzeme sağlarlar. Tüm metaller yüksek konsantrasyonlarda toksik olmakla birlikte, birçok metal iyonunun biyolojik sistemlerde çok önemli roller oynadığı bilinmektedir. Örneğin, kobalt B₁₂ vitaminine bağlanır ve biyokimyasal sistemlerde önemli bir rol oynar. Ayrıca, kobalt nanopartiküllerinin ve kobalt komplekslerinin antioksidan ve antibakteriyel özellikleri bilinmektedir. Metallerin ve metal komplekslerinin biyolojik sistemlerdeki rolleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Sertçelik, 2020).

Literatürden, metallerle şelasyonda meydana gelen ligandların biyolojik özelliklerinde büyük değişiklikler olduğu ortaya çıkmıştır (Kargar ve ark., 2021).

İncelenen rutenyum kompleksleri arasında, piyano tipi geometriye sahip Ru(II)-yarım sandviç kompleksleri, şelatlama ligandlarına göre çeşitli aktiviteleri nedeniyle kataliz olmak üzere birçok farklı alanda yoğun ilgi görmüştür (Şekil 1.15) (Yadhukrishnan ve ark., 2020).



Şekil 1.15 Ru(II) yarım sandviç kompleksleri

Schiff bazları, çok sayıda geçiş metali ile koordineli olabilmenin yanı sıra katalizle ilgili çok sayıda ilginç özelliğe sahip olabilirler. Schiff bazı ligandı N, O gibi donör atomlarına sahip olmaları, kolay sentezlenmeleri, göreceli esneklikleri, kolayca

ayarlanabilen yardımcı ligandlar ve metal merkez üzerinde ayarlanabilir sterik ve elektronik koordinasyon ortamları gibi birçok avantaja sahiptir. Ayrıca, hem basit hem de ucuz bir şekilde sentezlenebilirler. Bu benzersiz özelliklere dayanarak, N, O-donorların Schiff bazı ligandları ve bunların katalizör olarak geçiş metali kompleksleri, kanser hedeflemesi için tarım kimyası, radyo-farmasötik endüstrilerindeki uygulamalarıyla ve biyolojik makromoleküller için model sistemiyle ilgili olarak oldukça dikkat çekmiştir.

1.4 Schiff Bazı Metal Komplekslerini Katalitik Uygulamaları

Rutenyum kompleksleri, yüksek aktiviteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle, transfer hidrojenasyon reaksiyonları için rodyum ve iridyumdan daha çok tercih edilirler. Çeşitli rutenyum kompleksleri arasında, köklü metal kompleksleri ailesine ait olan aren rutenyum kompleksleri, organometalik kimyanın gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Paladyum destekli yöntem, geniş bir boronik asit türevleri ticari olarak temin edilebilirliği gibi diğer geçiş metali katalizli reaksiyonlara göre birçok avantaj sunarlar. Kolay kullanımı, bor kalıntılarının kolay çıkarılması ve yüksek fonksiyonel grup toleransı, sadece akademik araştırmalara değil, aynı zamanda endüstriyel bilim camiasının artan ilgisi en önemli göstergelerdir. Bu alanda her ne kadar önemli bir ilerleme kaydedilmiş olsa da, yeni olmaları, kolay hazırlanabilmeleri, ucuz, seçici olmaları gibi avantajlara sahiptirler. Dolayısıyla kararlı ligandlar ve verimli katalitik sistemler elde etmek için alternatif protokollere sürekli bir talep vardır ve bu alanda çalışmalar devam etmektedir. İki metal merkez eşleştirildiğinde bu kompleksler, katalitik reaksiyonların geçiş durumunda iki metalin işbirliğinden dolayı, karşılık gelen mononükleer komplekslerden daha verimli veya farklı kemo, bölge veya stereo seçicilikle katalize etme potansiyelini gösterir. Bu nedenlerle, eşleşen çift çekirdekli moleküler yapıları pahalı olmayan metodlar hedeflenmekte ve imin bazı ligandlar tercih edilmektedir. İmin bağının hidrolize karşı stabilitesi, bir aril halkası ile konjugasyonunu büyük ölçüde artırmaktadır (Nandhini ve ark., 2019).

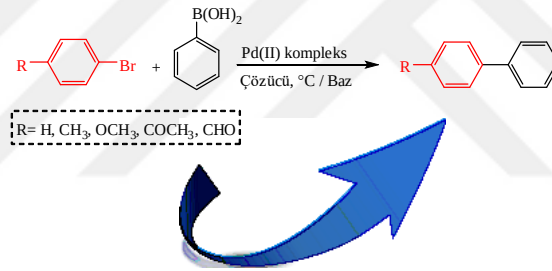
1.4.1 Paladyum katalizörlü C-C eşleşme tepkimeleri

Pd(II), zengin kimyası ile tercih edilen, yumuşak bir metal (B sınıfı) olarak kabul edilir. Paladyum kimyası, karbon-karbon bağı oluşumu yoluyla Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck, Sonogashira, Corriu-Kumada, Stille, Tsujid-Trost, Ullmann ve Hiyama gibi çeşitli eşleşme reaksiyonları yoluyla geniş uygulama alanı bulmuştur (Ratnam ve

ark., 2018). Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck reaksiyonları, sadece akademide değil, aynı zamanda endüstride de sentetik/hazırlayıcı kimya pratiği üzerinde muazzam bir etkiye sahip olan en önemli C-C bağ eşleşme metodlarındandır. Değişik ve geniş kapsamlı uygulamaları, fonksiyonel gruplara karşı esneklik ve toleranslı olması, eşleşme bileşenlerinin kullanılabilirliğinden kaynaklanmaktadır (Savanur ve ark., 2017).

1.4.2 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu

Biariller oluşturmak için aril halojenürlerin aril boronik asitlerle oksidatif katılma transmetallasyon indirgeyici eliminasyonunu içeren paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz bağlama reaksiyonu, organik sentezde olağanüstü güçlü bir araç haline gelmiştir (Şekil 1.16). Paladyum homojen ve heterojen kataliz için çok yönlü bir metaldir. Suzuki eşleşme gibi çok sayıda karbon-karbon bağı oluşturma reaksiyonu, paladyum bileşikleriyle kataliz yoluyla kolay bir şekilde gerçekleşir. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun, diğer C-C eşleşme reaksiyonlarına kıyasla bazı avantajlara sahiptirler (Ratman ve ark., 2018).



Şekil 1.16 Suzuki –Miyaura C-C eşleşme tepkimesi

İlk olarak, organoboron bileşikleri, diğer çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılan metal organik bileşiklere kıyasla daha güvenlidir. İkincisi, bu reaksiyon hafif koşullarda çalışır ve yüksek fonksiyonel grup uygunluğuna sahiptir. Suzuki-Miyaura reaksiyonu, biyoaktif biarillerin ve hetero biaril türevlerinin sentezi için de kullanılmıştır.

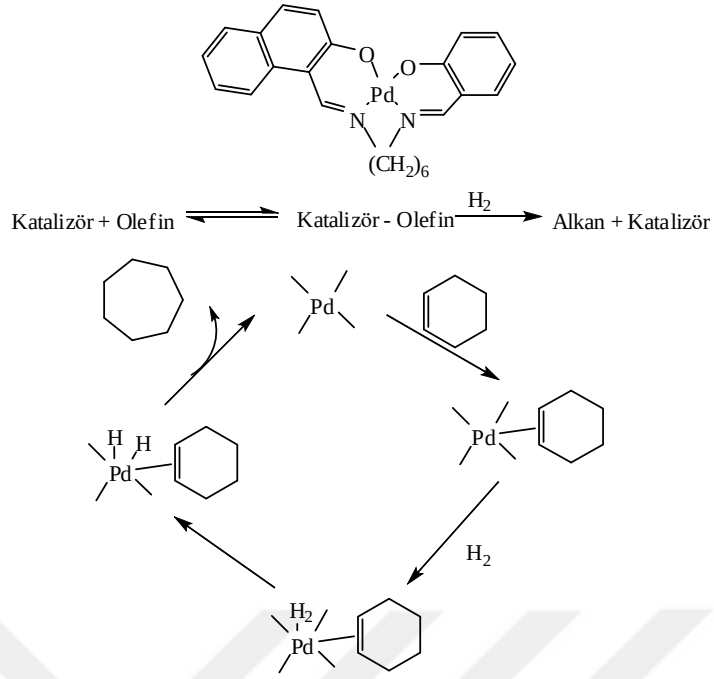
Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu için etkili katalizörler olarak farklı ligandlar içeren paladyum kompleksleri hakkında çeşitli çalışmalar mevcuttur. Literatürde çeşitli yayınların mevcudiyeti, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun son birkaç on yılda organik sentezdeki etkisini açıkça göstermektedir. Bu nedenle, bu konuda mükemmel sonuçlar içeren bol miktarda çalışma vardır (Nagalakshmi ve ark., 2020).

Pd(II) Schiff baz kompleksleri, çok çeşitli hastalıkların tedavisinde biyolojik potansiyelleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca, paladyum kompleksleri, çeşitli değerli ürünlerin sentezi için Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme

reaksiyonları, Sonogashira eşleşme reaksiyonları, Heck reaksiyonları ve asit klorürlerin kenetlenme reaksiyonları gibi homojen ve heterojen kataliz alanında da önemli bir role sahiptir (Mehrijardi ve ark., 2021).

Biyolojik malzemelerin, ilaçların, boya maddelerinin, plastiklerin, petrokimyasalların, ince kimyasalların ve endüstriyel malzemelerin sentezinde en sık kullanılan reaksiyonlar arasında, doymamış hidrokarbonların geçiş metalkompleksleri tarafından katalitik hidrojenasyonu yer alır. Bu nedenle, hidrojenasyon alkenleri için katalizör geliştirmeye yönelik yenilenen ilgi, son yıllarda ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda, inaktif bir olefinin katalitik hidrojenasyonu, düşük ekonomik ve çevresel etkilere sahip sağlam bir sentetik yöntem geliştirmek için en umut verici yöntemlerden biridir. Önceki çalışmalar, daha yüksek aktivite, kükürt direnci ve daha hafif reaksiyon koşullarında çalışmanın, metal kompleksinin metale göre avantajları olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, grup 10 metallerinin elektron bakımından zengin iki değerli metal iyonlarından türetilen geniş metal kompleksleri yelpazesinin, ılımlı koşullar altında hidrojenasyon katalizörleri olarak işlev gördüğü bilinmektedir. Bugüne kadar, Pd(II) esaslı katalizörler, stabilite, oldukça katalitik ve seçici faaliyetlerinin bir sonucu olarak alkenlerin hidrojenasyonunda büyük ilgi görmüştür (İbrahim ve ark., 2021).

Alkenlerin katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarında, geçiş metal kompleksleri ile, oksidatif ekleme ve indirgeyici eliminasyon gibi önemli bağları koparma ve oluşturma işlemleri, genellikle koordineli ligand tarafından ayarlanan merkezi metal iyonunun esnekliğine bağlıdır. Bu nedenle, metal iyonu etrafındaki ligand tasarımı ve koordinasyon ortamı, alkenlerin hidrojenasyon reaksiyonlarını katalize eden metal komplekslerinin katalitik performansının anahtarıdır (Şekil 1.17).

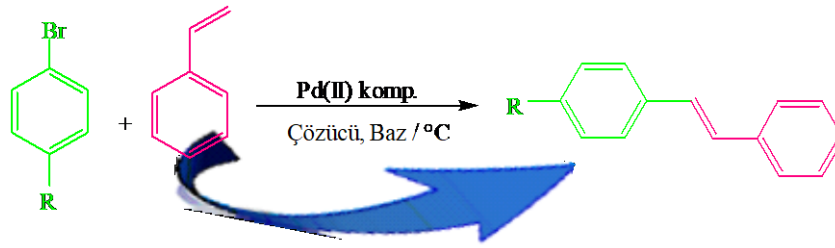


Şekil 1.17 Alkenlerin katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarındaki komplekslerin etkisi

Bugüne kadar, Pd(II) katalizörleri, üstün katalitik aktiviteleri ve seçicilikleri nedeniyle şu anda da alkenlerin ve alkinlerin hidrojenasyonunda büyük ilgi görmektedir. Pd(II) katalizörleri kullanılarak alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenasyonu hakkında çok sayıda araştırma ortaya çıkmıştır. Alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenasyon reaksiyonlarında fosfin-donör paladyum katalizörleri başarılı bir şekilde kullanılmış olsa da, bu sistemler nem ve havaya karşı kararlılık ve hassasiyet eksikliğinden dolayı istenilen randımanı sağlamamıştır. Sonuç olarak, nitrojen-donor Pd(II) katalizörleri, fosfin-donör Pd(II) komplekslerine kıyasla daha iyi kararlılıkları ve sentez kolaylıkları nedeniyle uygun alternatifler olarak ortaya çıkmaktadır (Tshabalala ve ark., 2018).

1.4.3 Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonu

Mizoroki-Heck reaksiyonu, bir baz varlığında paladyum tarafından katalize edilen aril/vinil halojenürler veya triflatların vinilasyonu için en etkili metodlardan biridir (Şekil 1.18). Organik dönüşümlerde korunmasız amino, hidroksil, aldehit, keton, karboksil, ester, siyano veya nitro grupları gibi çeşitli fonksiyonel grupları tolere etme kabiliyetine sahiptirler.



Şekil 1.18 Mizoroki-Heck reaksiyonunun genel gösterimi

Reaksiyon ayrıca olefin-hidrojenin sentetik büyük önem kazanan aril grubu ile ikame edilmesiyle de etkilenmektedir. Metal katalizli alkol aktivasyonu, amidasyon, eterifikasyon, aminasyon, hidroaminasyon ve hidroasilasyon reaksiyonlarında son yirmi yılda kaydedilen ilerlemeler, araştırmacı için geniş kapsamlı ilgi çekici bir alan olarak metal katalizli C-C bağı oluşumuna yol açmaktadır (Balinge ve ark., 2017). Paladyum katalizli karbon-karbon bağı oluşturan organik dönüşümler, sentetik organik kimyada aktif bileşikler olarak birçok alanda kullanılmaktadırlar. Özellikle, Mizoroki-Heck reaksiyonlarının incelenmesi, doğal ürün sentezi, farmasötikler, herbisitler, malzeme bilimleri, moleküler teller, sıvı kristaller ve biyoaktif bileşiklerdeki geniş uygulama yelpazesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Mutmuhari ve ark., 2015).

1.4.4 Rutenyum katalizörlü katalitik tepkimeleri

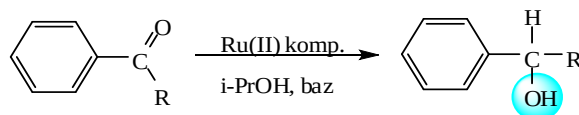
Ketonların ilgili alkollere katalitik indirgenmesi hidrojenasyon, transfer hidrojenasyonu veya hidrosilasyonun ardından hidroliz ile gerçekleştirilebilir. Özellikle, metal kompleksleri tarafından katalizlenen ketonların transfer hidrojenasyonu, ketonların alkollere indirgenmesi için hidrojenasyonun yerini almak için yararlı bir alternatif yöntemdir, çünkü basit ve güvenli operasyon ve büyük ölçekli preparasyonlarda hidrit reaktifleri ve hidrojen gazı kullanımına göre düşük maliyetlidir (Yiğit ve ark., 2012).

Doymamış organik bileşiklerin katalitik transfer hidrojenasyonu (TH), diğer geleneksel indirgeme yöntemlerine göre çeşitli hidrojene ürünlere ulaşmak için güvenilir bir indirgeme stratejisi haline gelmiştir. Sadece temiz ve çevreye zarar vermeyen bir süreç olduğu için değil, aynı zamanda kolay manipülasyonu, nispeten düşük maliyeti ve geniş substrat kapsamı nedeniyle hidrojenasyon için en kullanışlı katalitik yöntemdir (Maty ve ark., 2018). 2-propanolün ketonların TH reaksiyonu için hidrojen kaynağı olarak kullanılması, çözücü olarak 2-propanol kullanılarak alkol ürününe kaydırılabilen bir denge reaksiyonuna yol açar. Endüstriyel transfer

hidrojenasyonundaki en büyük endişelerden biri, tehlikeli olmayan çalışmayı kolaylaştıran, substrat kapsamını genişleten, yan ürün miktarını azaltan ve reaksiyon verimliliğini artıran NaBH_4 ve LiAlH_4 kullanımının yerini almaktır. Bu bağlamda, transfer hidrojenasyonu için çeşitli tipte ligandların ve bunların geçiş metali komplekslerinin araştırılması şiddetle arzu edilmektedir. Ketonların TH'si için katalizörler olarak Co(II) , Ni(II) , Fe(II) , Os(II) , Ru(I/III) ve Ir(I/III) geçiş metali komplekslerinin geliştirilmesi hızla büyüyen bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bununla birlikte, Ru(II) kompleksleri, genel olarak sağlam ve yüksek verimli olduklarından çok daha fazla ilgi görmüştür.

1.4.4.1 Ketonların hidrojen transfer reaksiyonu

Bir katalizör yardımıyla hidrojen sunucu varlığında çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu/transfer hidrojenasyon 'transfer hidrojenasyonu' olarak adlandırılmaktadır. Son yıllarda, transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında çeşitli yarım sandviç rutenyum kompleksleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bazik koşullar altında ve çözücü olarak *i*-PrOH kullanılarak, transfer hidrojenasyon reaksiyonları için aren, PP, NN, NO veya NPN ligandları taşıyan Ru(II) kompleksleri araştırılmıştır (Şekil 1.19). Yarım sandviç Ru(II) aren kompleksleri, kataliz ve tıbbi ve süper moleküler kimyadaki potansiyel uygulamaları olan yeni bileşiklerin tasarımı ve sentezi için çok yönlü bir metod olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.19 Hidrojen transfer reaksiyonu genel gösterimi

Özellikle, yarım sandviç Ru(II) -Schiff baz kompleksleri, değerli organik bileşiklerin sentezi için yüksek verimli geçiş metal homojen katalizörleri olarak önemli aktivite sergilerler. Metal kompleksleri katalize edilmiş dönüşümler alanında, iki dişli O, N verici bazlı ligandlar, farklı oksidasyon durumlarında çeşitli metallerle kompleksler oluşturma yeteneklerinden dolayı önemli bir rol oynamaktadırlar. Schiff bazları, rutenyum kompleksinin sterik ve elektronik özelliklerinin ince ayarına izin vermek için kolayca değiştirilebilen ligandlardır. Bu kompleksler, çok çeşitli organik reaksiyonlarda katalitik aktiviteleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Yarım sandviç Ru(II) komplekslerinin Schiff bazı ligandları ile reaktivitesini keşfetmek bu nedenle bir çok araştırmacı tarafından büyük ilgi ile araştırılmaktadır. Rutenyum kompleksleri, yüksek aktiviteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle, transfer hidrojenasyon

reaksiyonu için rodyum ve iridyuma göre üstün özelliklere sahiptir(Ramesh ve Venkatachalam, 2018; Premkumar ve ark., 2019).

Geçiş metal Schiff bazı komplekslerinin katalizör olarak önemi, analitik uygulamada, epoksidasyon reaksiyonlarında oksijeni tersine çevirme yetenekleri, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleksler oluşma gibi avantajlara sahiptir. Geçiş metal iyonları, uygun ligandlarla kompleksler oluşturmaya yol açan kimyasal özelliklerinden dolayı canlı sistemlerde ve farmasötik kimyada çok önemli bir rol oynar. Bu komplekslerin farmakolojik aktiviteleri, metal iyonlarına, ligandlara ve komplekslerin yapısına bağlıdır. Bu faktörler, kullanılan ilacın vücuttaki uygun hedef bölgeye ulaşmaktan sorumludur. Ayrıca metal karbonil türevleri, hidrojenasyon, hidroformilasyon, karbonilasyon ve oksijen transfer reaksiyonları gibi birçok homojen katalitik reaksiyonda önemli bir rol oynar (Mohamed ve ark., 2018; Talouki ve ark., 2017).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Schiff bazları hassas, çok yönlü ve metalik iyonlara karşı seçici heterojen katalizörler olarak kullanılabilmektedir. Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar vasıtasıyla rahatlıkla kompleks oluşturabilmektedir. Bu donör atomlarının türü ve sayısının, kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Reaksiyona giren ligand, metal tuzu ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerinde etkilidir (Yardan, 2010; Kalita ve ark., 2014).

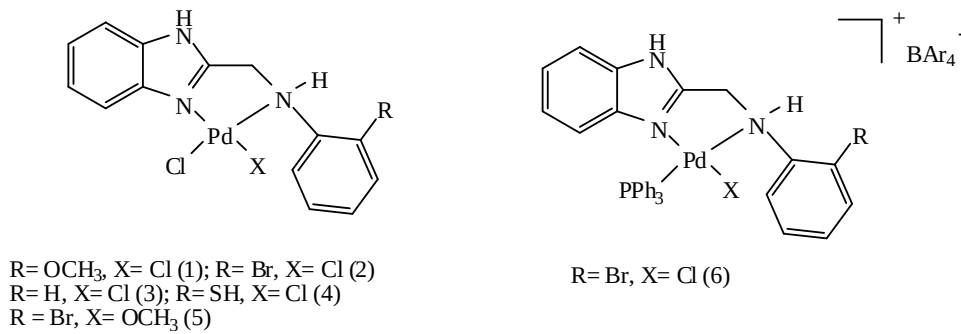
Schiff bazları, (N, O, S) donör atomıçeren yapılar, doğal sistemlerle olan yapısal benzerliklerinden dolayı biyolojik alanda büyük öneme sahiptir. Bu özellik, dönüşüm reaksiyonları gibi biyolojik sistemlerdeki bazı reaksiyonların mekanizmasının aydınlatılmasına yardımcı olabilir (Mohamed ve ark., 2018).

Schiff bazlarının rutenyum kompleksleri için en uygun ve çekici ligandlar arasında olduğu tespit edilmiştir. Schiff bazı ligandları, geçiş ve ana grup metalleri ile kompleksler oluşturmak için koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılmıştır. Yapı ve elektronik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda ligand seçimi, katalizörlerin aktivitesini ve seçiciliğini belirlemede oldukça önemli rol oynamaktadır. Bu özellik, metal merkez etrafındaki sterik ve elektronik etkiler, uygun bir Schiff baz ligand seçimi ile hassas bir şekilde ayarlanabilir. Deneysel veriler, Schiff bazının sterik kütesinin, Schiff bazı ligandlarının elektronik etkisine kıyasla katalitik performans üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Gichumbi ve ark., 2016). Bağlanmış Schiff bazındaki iki donör atomu O, N zıt elektronik etkiler uygular, böylece bu iki bağlanma bölgesi arasında esnek bir etkileşim elde edilebilir ve katalitik aktiviteyi tetikler. O,N donor atomlarına sahip geçiş metallerinin Schiff bazı kompleksleri, çeşitli organik dönüşümler için inorganik katalizörler olarak üstel bir artış göstermiştir. Geçiş metali katalizli transfer hidrojenasyonunun, ketonların alkollere indirgenmesi için potansiyel olarak etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur. Mononükleer geçiş metali kompleks katalizörleri genellikle bu amaç için kullanılmıştır(Chai ve ark.,2016).

Schiff bazları, çoğu geçiş metal iyonu ile kararlı kompleksler oluşturmak için iyi bir koordinasyon yeteneğine sahip oldukları için koordinasyon kimyasını etkilemiştir. Schiff bazının bu davranışı, substrat kiralitesini indüklemek, metal merkezli elektronik faktörleri ayarlamak, homojen veya heterojen katalizlerin stabilitesini arttırmak için avantajlar sunmaktadır. Azot-kükürt donörleri ile Schiff bazı metal kompleksleri

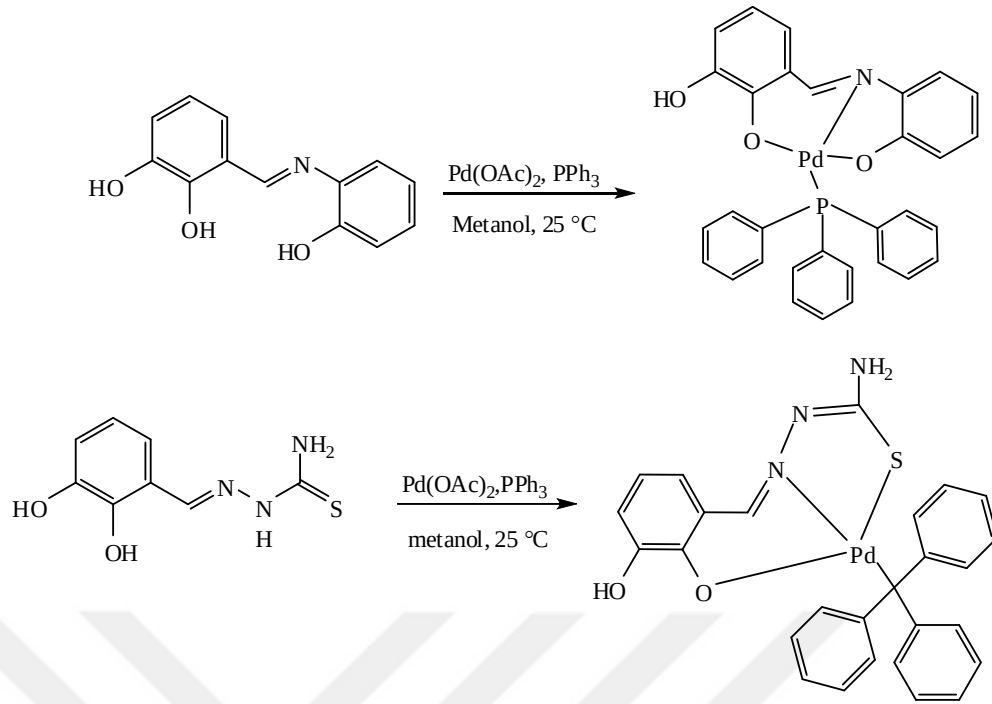
önemlidir. Çünkübiyolojik olarak önemli metalloenzimlerin yapılarına benzerlik gösterirler. Ayrıca Schiff bazları, enzim modelleri olarak önemini gösteren Ni, Cu ve Co gibi metallerin yardımıyla O ve N ile yük transfer kompleksleri oluşturur. Bu tip ligandların hızlı gelişimi, koordinasyon kimyasında araştırma popülaritesini arttırmıştır. O, N ve S donörlü metal kompleksleri, antitümör, mantar öldürücü, bakteri öldürücü, antibakteriyel, antifungal, anti-inflamatuvar ve antiviral aktiviteler gösterirler. ONS donör Schiff bazları ile Pd(II) kompleksleri ayrıca etilenin polimerizasyonu, epoksidasyon, alilik alkilasyon, Mizoroki-Heck reaksiyonu, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları gibi organik dönüşümlerde geniş katalitik aktiviteye sahiptir (Sarma ve ark.(2015).

Tshabalala ve Ojvach tarafından (2018), yapılan çalışmada, bir dizi (benzoimidazol-2-ilmetil) amin Pd(II) kompleksi, hafif koşullar altında alkenlerin ve alkinlerin homojen hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Katalitik aktivite ile ligandın yapısı arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur. Öte yandan, aktif tür olarak Pd(II)monohidrit türlerinin oluşumu ile tutarlı olarak H_2 ve katalizör konsantrasyonlarına göre kısmi ürünler elde edilmiştir. Kullanılan çözücünün doğası, koordine edici çözücülerin daha düşük katalitik aktivitelerle sonuçlandığı ve bununda hidrojenasyon reaksiyonlarını etkilediğini bildirmişlerdir (Şekil 2.1).



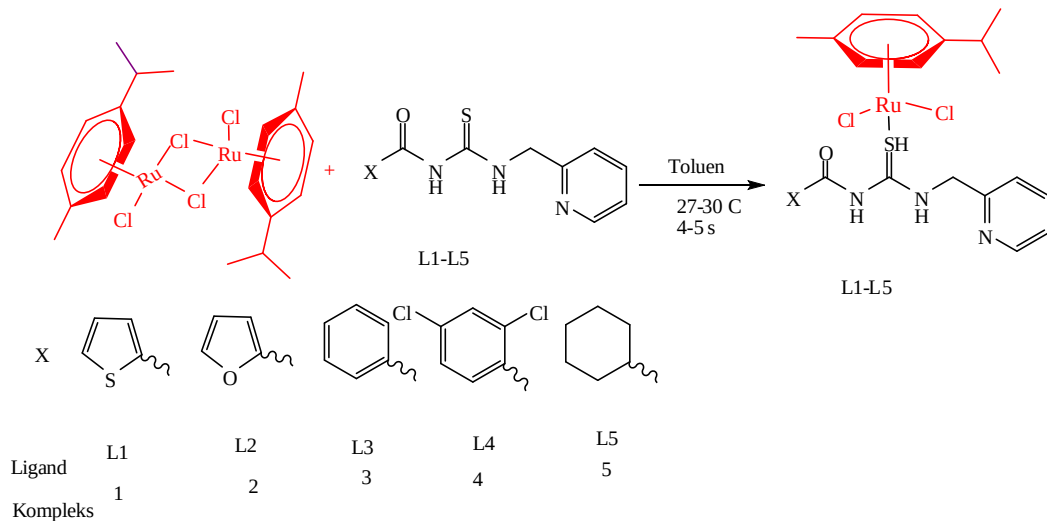
Şekil 2.1Pd (II) katalizörlerinin yapısı

Agrahari ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada iki yeni şelat tipi Pd(II)-Schiff baz kompleksi sentezleyerek ve çeşitli spektroskopik teknikler ve tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile tamamen karakterize etmişlerdir. Komplekslerin Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki ve Sonogashira eşleşme reaksiyonları için verimli katalizörler olduğu bildirmişlerdir. Reaksiyon, 80 °C’de düşük bir katalizör yüklemesinde (%0.08 mol) yüksek verimler elde etmişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 ONS donör atom içeren ligand M(II) komplekslerinin yapısı

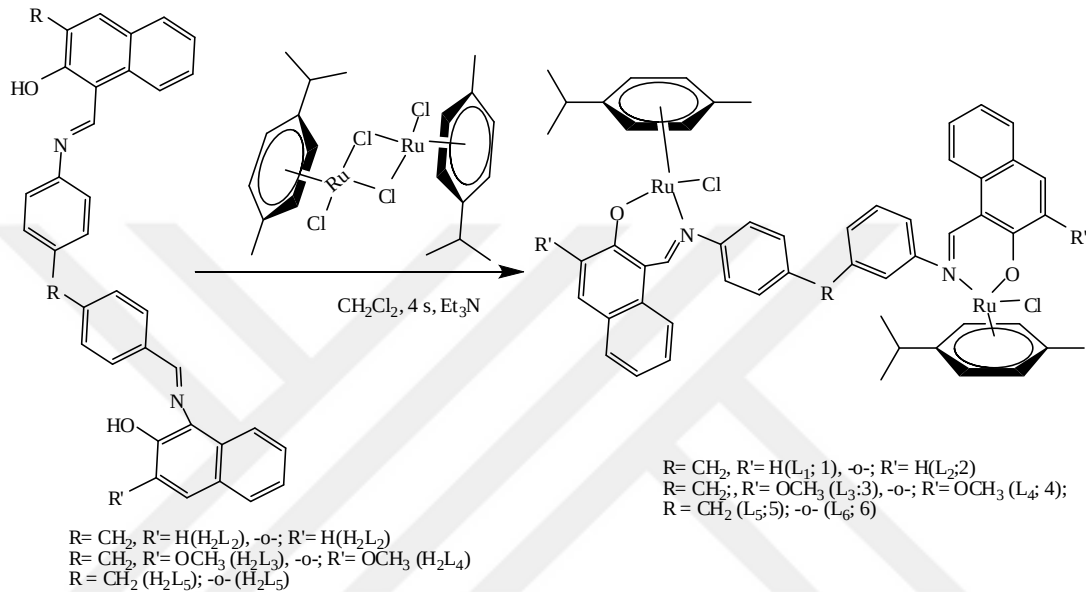
Sathishkumar ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada yeni piridin içeren ligandlar ve Ru(II)-*p*-simen kompleksleri sentezlemişlerdir. Tüm ligandlar ve kompleksler, UV-Vis., FT-IR, kütle analizi, ^1H , ^{13}C -NMR spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Bazı bileşiklerin yapılarını, X-ışını kırınım çalışması kullanılarak doğrulamışlardır. Tüm komplekslerin ketonlar, aldehytler ve nitroarenlerin hidrojen transfer tepkimeleri için aktif katalizörler olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ru(II)-*p*-simen komplekslerinin yapısı

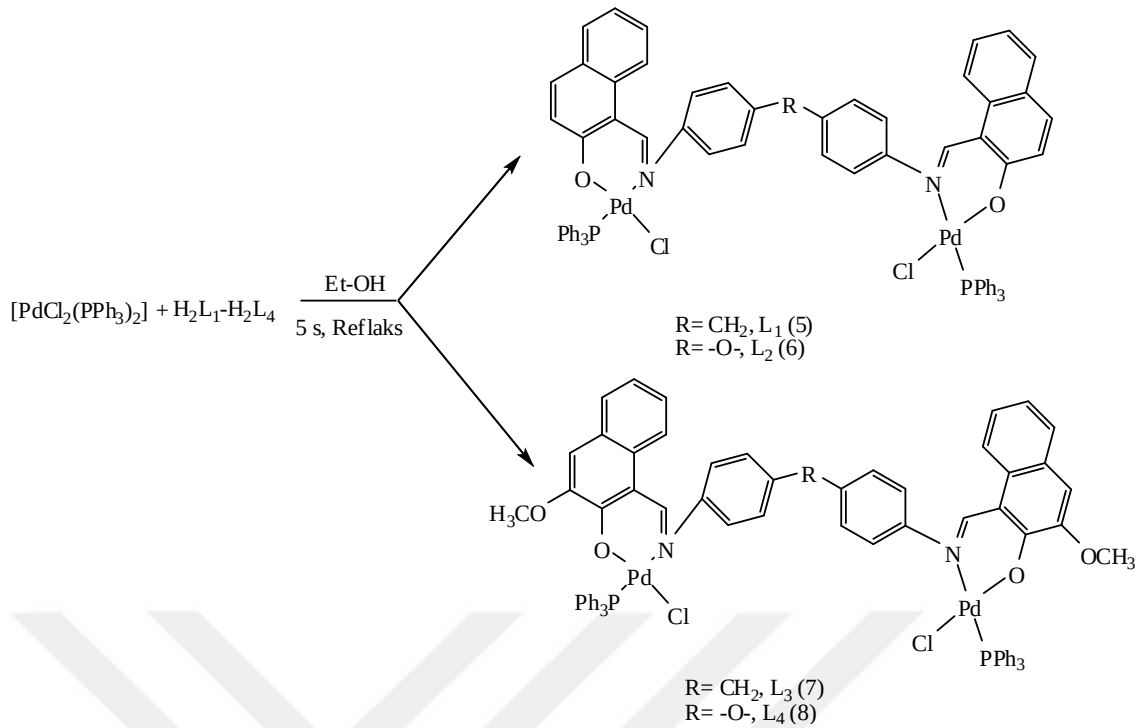
Nandhini ve ark. (2019) yaptıkları bir çalışmada, $[(\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl})_2\text{L}_{1-6}]$ Schiff bazı ligandlarını içeren binükleer Ru(II) *p*-simen kompleksleri (1-6) sentezlenmiştir.

Kompleksler, analitik ve spektral (FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR) yöntemlerle karakterize edilmiştir. Temsili kompleksin $[(\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl})_2(\text{L}_6)]$ moleküler yapısı, tek kristalli X-ışını kırınımı ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile belirlenmiştir. Ayrıca, bu yarım sandviç rutenyum kompleksleri, etanol içinde NaBH_4 mevcudiyetinde nitroarenlerin aromatik anilinlere hafif hidrojenasyonu için aktif katalizörler olduğu tespit etmişlerdir (Şekil 2.4).



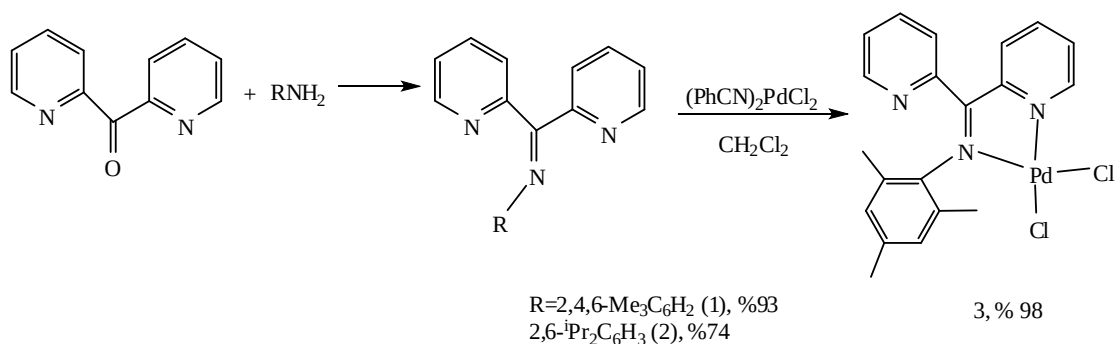
Şekil 2.4 Schiff bazı-Ru(II)-*p*-simen komplekslerinin yapısı

Nandhini ve ark. (2019), tarafından çift çekirdekli Schiff bazı ligandlarının $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ve $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ ile reaksiyonu, $[\text{Pd}_2(\text{L})_2]$ ve $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ tipinde yeni bir çift çekirdekli Pd(II) Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. Tüm paladyum kompleksleri havada stabil olduğu ve element analizi, FT-IR, UV-Vis ve ^1H NMR spektral yöntemleri ile tamamen karakterize etmişlerdir. Sentezlenen paladyum(II) Schiff bazı kompleksleri, karakteristik metalden ligand yük transferine (MLCT) geçişler sergilemişlerdir. Elektronik yapıyı araştırmak, titreşim spektrumlarını atamak ve sentezlenen komplekslerin sınır moleküler orbitallerinin doğasını ve absorpsiyon spektrumlarını belirlemek için kuantum mekanik hesaplamalar da yapmışlardır. Ayrıca, Pd(II) Schiff bazı kompleksleri, fenil boronik asit kullanılarak farklı aril halojenürlerin C-C Suzuki eşleşme reaksiyonunda iyi katalitik aktivite sergilediklerini raporetmişlerdir.



Şekil 2.5 Schiff bazları-Pd (II) komplekslerinin sentezi

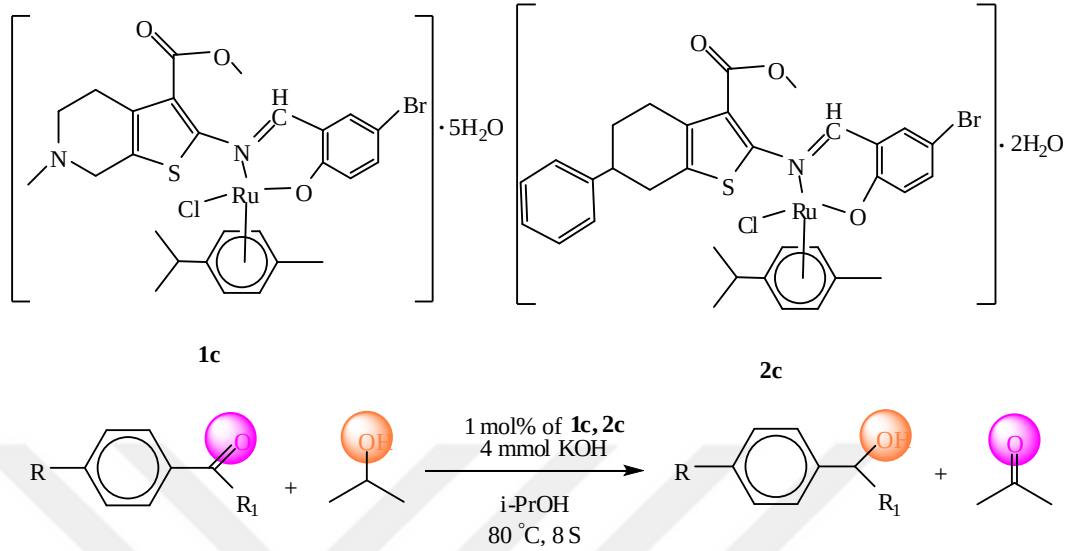
Yorke ve ark. (2010), tarafından yapılan bir çalışmada, 2,6-diizopropildelanilin ve 2,4,6-trimetilanilin 2,2'-dipridilketon ile tepkimesinde iki yeni pridilanilin içeren ligandlar sentezlemiştir. Bu ligandların $[PdCl_2(PhCN)_2]$ paladyum tuzları ile tepkimesinde Pd(II) kompleksleri sentezlemiştir (Şekil 2.6). Sentezlenen bileşikler p-bromoanisol ve fenil boronik asitin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.



Şekil 2.6 Schiff bazları Pd(II) komplekslerinin yapısı

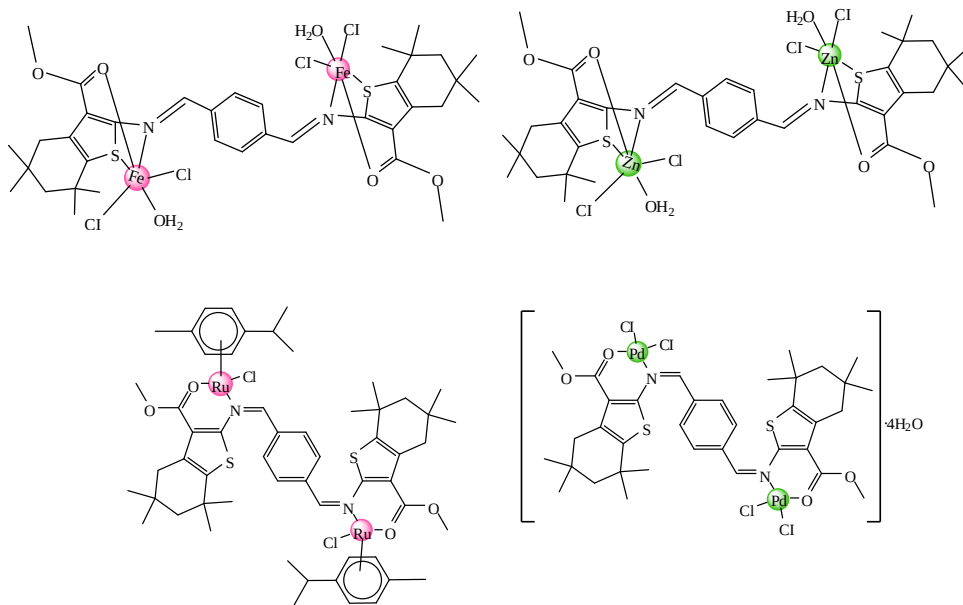
Buldurun ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada yeni Schiff bazları ve bunların Ru(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.7). Daha sonra Ru(II) komplekslerinin çeşitli aril halojenürlerle ve optimum şartlarda hidrojen transfer tepkimelerini incelemiştir. Her

iki Ru(II) komplekslerinin ketonların hidrojen transfer tepkimelerinde aktif olduklarını bildirmişlerdir.



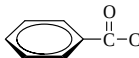
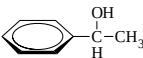
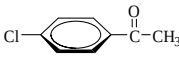
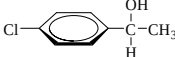
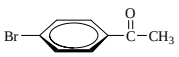
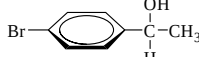
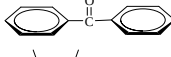
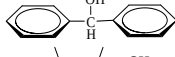
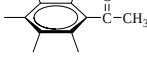
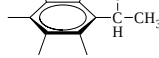
Şekil 2.7Tiyofen içeren Schiff bazları Ru(II) komplekslerinin yapısı

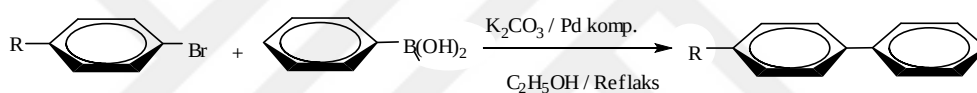
Turan ve ark. (2019), Schiff bazı ligandları ve onların Fe(II), Zn(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve tüm bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 2.8). Daha sonra sentezlenen bu bileşiklerin hidrojen transfer tepkimeleri ve Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Ru(II) kompleksinin hidrojen transfer tepkimelerinde, Pd(II) kompleksinin ise Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerinde oldukça aktif oldukları bulunmuştur.



Şekil 2.8Schiff bazı ve Fe(II), Zn(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin yapısı

Çizelge 2.1 Schiff bazı-Ru(II) komplekslerin katalizörlüğünde Hidrojen transfer tepkimesi

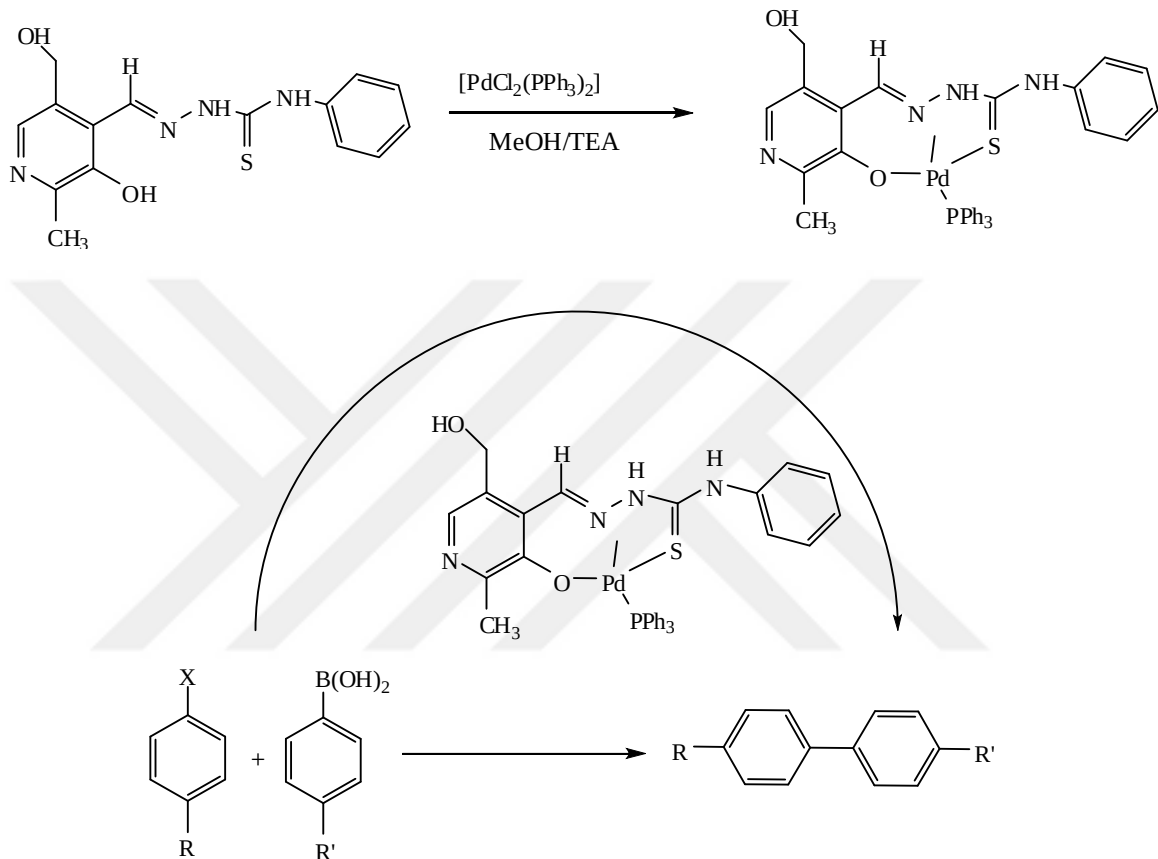
Deney no	Keton	Alkol	Katalizör	Baz	Verim (%)
1			2a	KOH	84
2			2a	KOH	95
3			2a	KOH	98
4			2a	KOH	88
5			2a	KOH	97
6			2a	KOH	100
7			2a	KOH	44



Çizelge 2. 2 Schiff bazı-Pd (II) komplekslerin katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura tepkimesi

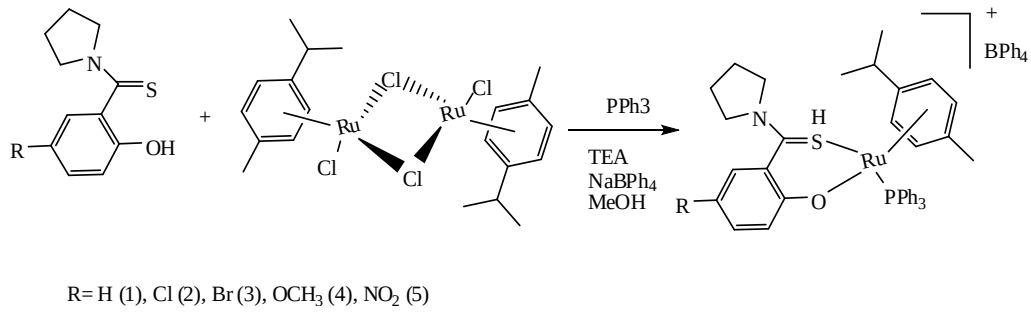
Deney no	Katalizör	Ar-X	Süre (s)	Verim(%)
1	4a		3	92
2	4a		3	79
3	4a		3	82
4	4a		3	76
5	4a		3	86

Pandiarajan ve ark. (2013), tarafından yapılan bir çalışmada, mononükleer palladyum(II) piridoksal tiyosemikarbazon kompleksi sentezlenmiş ve karakterize etmişlerdir. Tek kristal X-ışını kristal yapısı, paladyum(II) merkezi çevresinde kare-düzlemsel bir geometri ortaya koymuştur. Paladyum (II) piridoksal tiyosemikarbazon kompleksinin, bir dizi süstitüe aril halojenürün fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında oldukça aktif bir katalizör olduğu bulunmuştur(Şekil 2.9).



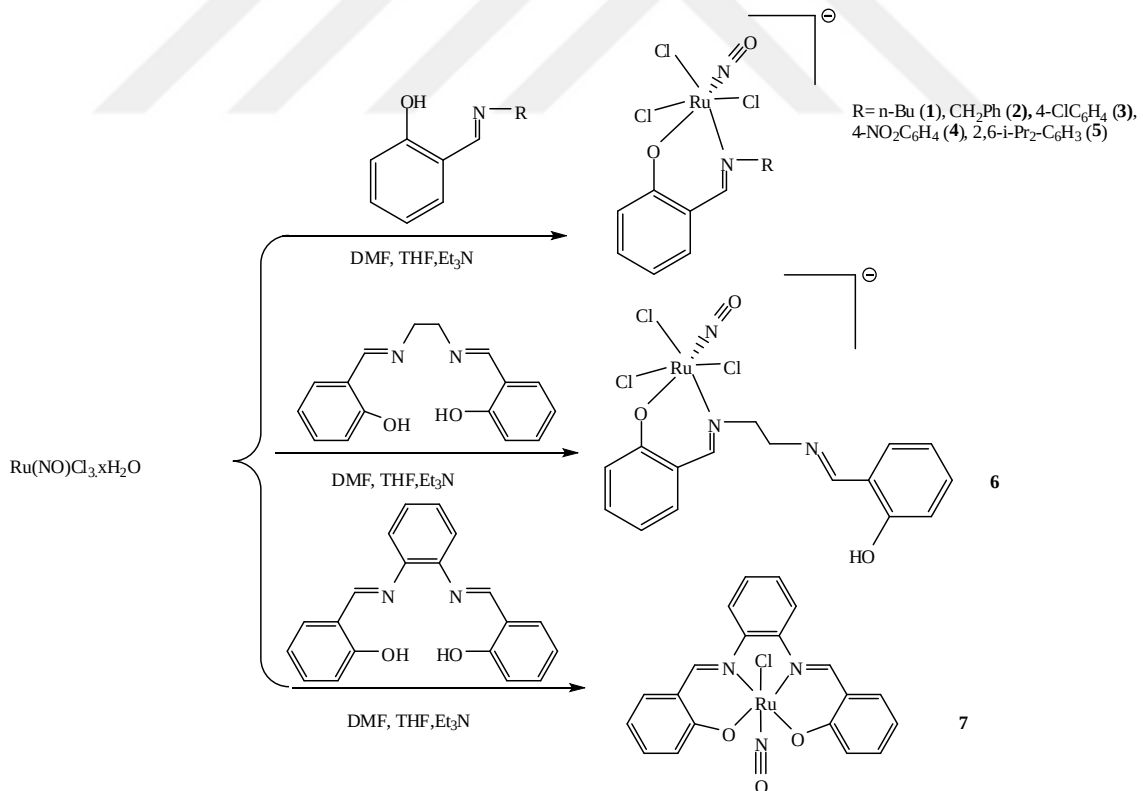
Şekil 2.9 Schiff bazı ve Pd(II) komplekslerinin yapısı

Pandiarajan ve ark. (2013), tiyoamid ve trifenilfosfin ligandları içeren rutenyum(II) aren kompleksleri sentezleyerek, analitik ve spektral (UV-Vis, NMR) yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen komplekslerde tiyoamid ligandlarının O ve S donör atomlarıyla Ru metale koordine olduğunu bildirmişlerdir. Ru metali çevresinde tipik bir üç ayaklı piyano taburesi şeklinde octahedral geometrisinin varlığını tek kristalli X-ışını kırınım yöntemiyle kanıtlamışlardır. Rutenyum komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonu için aktif katalizörler olarak gösterilmiştir. Ayrıca kompleks 4, maksimum %99 dönüşüm ile ketonların alkollere dönüştürülmesinde kullanılan kompleksler arasında en verimli katalizör olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Schiff bazı ve Pd(II) komplekslerinin yapısı

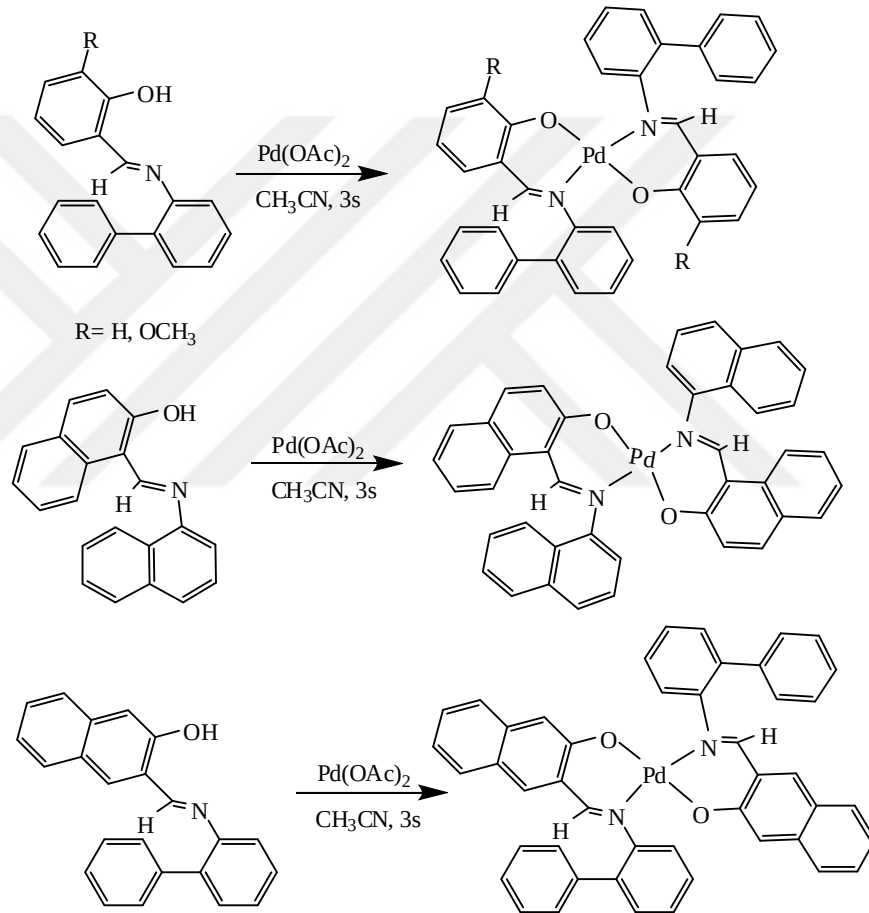
Wu ve ark. (2018), tarafından yapılan bir çalışmada di- veya tetra-dentat Schiff baz ligandlarına sahip bir dizi anyonik ve nötr Ru(II) nitrozil kompleksleri, Ru(III) başlangıç materyali Ru(NO)Cl₃·H₂O ve karşılık gelen serbest Schiff bazlarının organik baz varlığında reaksiyonları ile sentezlemiştir. Rutenyum (II) nitrozil komplekslerinin Schiff bazları ile transfer hidrojenasyonunun katalitik özellikleri, destekleyici ligandlardan etkilendiğini bildirmişlerdir. Rutenyum (II) nitrozil komplekslerinin (1-7) katalitik özelliklerinin araştırılması, bunların asetofenonun transfer hidrojenasyonu için etkili katalitik öncüler olduklarını göstermiştir(Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Schiff bazı ligandları ve Ru(II) komplekslerinin yapısı

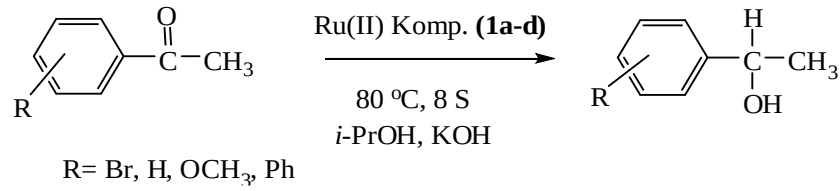
Nagalakshmia ve ark. (2020), tarafından yapılan bir çalışmada, yeni paladyum (II) genel formülün Schiff bazı kompleksleri [Pd (L1-6)₂] [L1 = N- (Naftil) -

salisilalimin (1), L2 = N- (Naftil) -metoksisalisilaldimin (2), L3 = N- (Bifenil) -salisilalidin (3), L4 = N- (Bifenil) -metoksisalisilalimin (4), L5 = N- (Naftil) -2-hidroksi-1-naftalimin (5), L6 = N- (Bifenil) -2-hidroksi-1-naftalimin (6)] 1-6, [Pd(OAc)₂]'nin bidentat Schiff bazı ligandları ile reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Pd(II) kompleksleri, analitik, spektral (FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR ve ¹³C NMR) yöntemleriyle tamamen karakterize edilmiştir. [Pd(L1)₂] (6) komplekslerinden birinin moleküler yapısı, tek kristal X ışını kırınım yöntemleri ile teyit edilmiştir. Ayrıca, yeni Pd(II) kompleksleri, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları için katalizör olarak test edilmiş ve çok iyi katalitik aktivite sergilediği görülmüştür(Şekil 2.12).



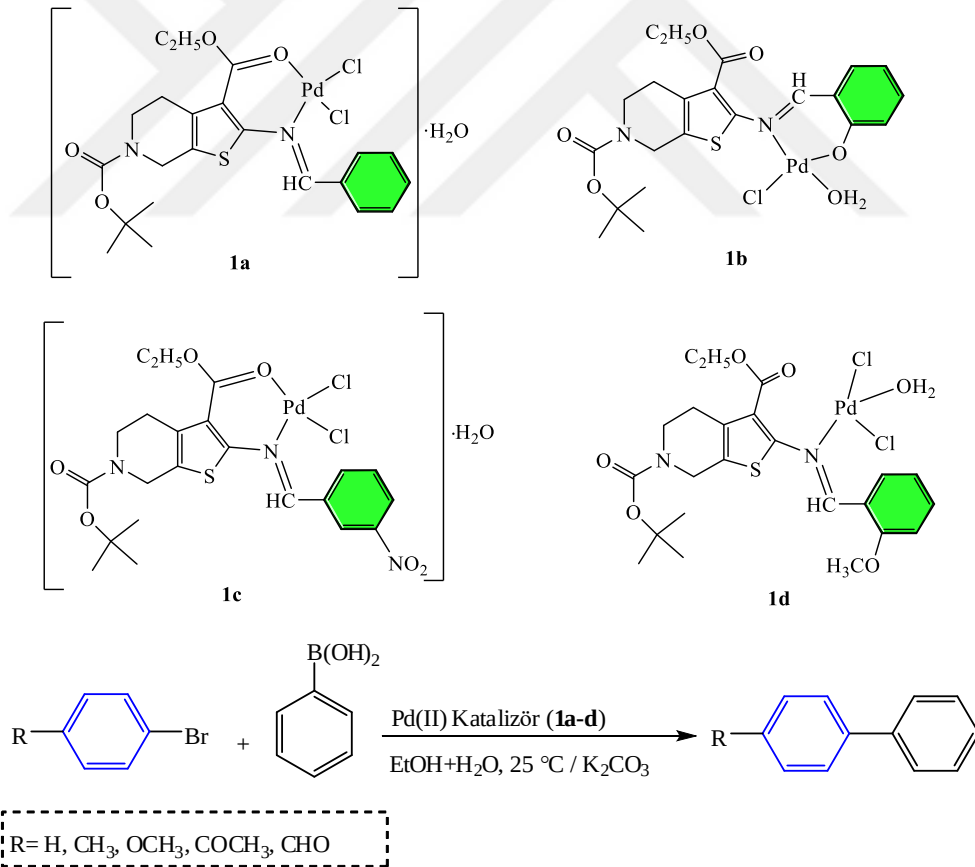
Şekil 2.12 Schiff bazları ve Pd(II) komplekslerinin yapısı

Buldurun ve Özdemir (2020), yeni Schiff bazı -Ru(II) kompleksleri sentezlenerek çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak yapıları aydınlatmışlardır. Elde edilen Ru(II) komplekslerinin, farklı keton türevleri kullanılarak KOH varlığında, 80 °C'de ve izopropilalkol ortamda ketonların hidrojen transfer tepkimeleri incelenmiştir. Ru(II) kompleksleri bu tepkimelerde iyi derecede katalitik etki gösterdiği bildirilmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Ru (II)-Schiff bazı komplekslerinin yapısı ve HT tepkimelerindeki optimizasyon şartları

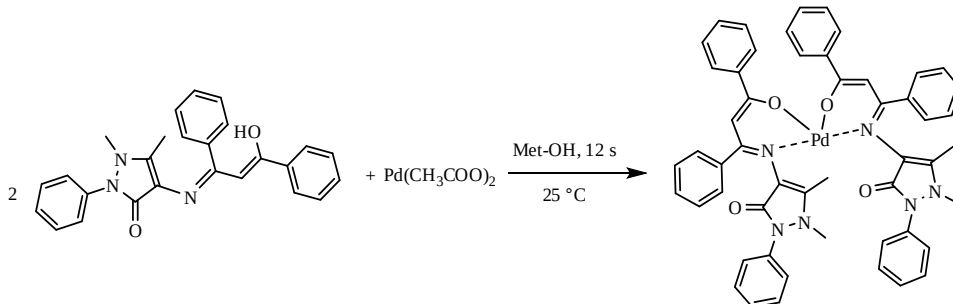
Buldurun ve Özdemir (2019), yeni Schiff bazı-palladyum (II) kompleksleri (**1a-d**) sentezlemiş, yapıları, mikroanaliz, FT-IR, UV-Vis, proton (¹H) ve karbon (¹³C) NMR, kütle spektrometresi gibi spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Pd(II) kompleksleri (**1a-d**), fenilboronik asit kullanılarak farklı aril bromürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında denemişlerdir. Reaksiyonlar, 1 saat boyunca baz olarak K₂CO₃ ile oda sıcaklığında karıştırılmış, EtOH/H₂O (1/3) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak kullanılan Pd(II) komplekslerinin (1a-d), Suzuki-Miyaura reaksiyonunda mükemmel katalitik aktivite sergilediği bildirmişlerdir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Pd(II)-Schiff bazı komplekslerinin yapısı ve katalitik reaksiyon optimizasyon şartları

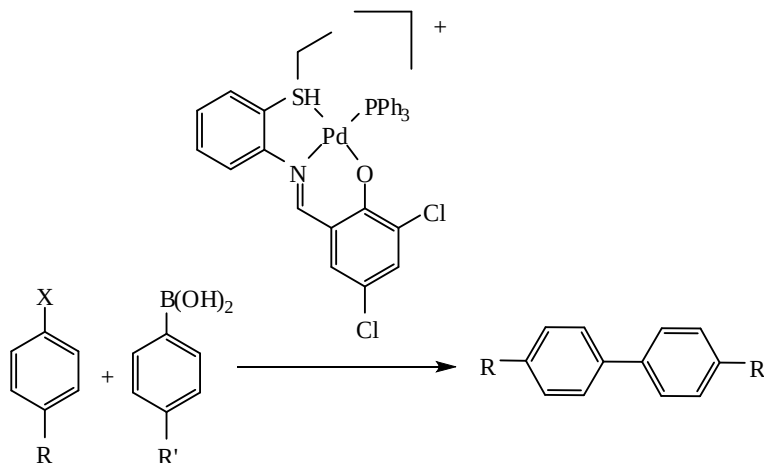
Layek ve ark., (2017), Schiff bazı ligand ve onun paladyum kompleksi sentezlemişlerdir. Ligand ve kompleksler, FT-IR, FESEM, EDX, elemental analizler ve kütle spektrometresi ile karakterize etmişlerdir. Ligandın yapısı ayrıca tek kristal X-ışını

belirlemesi ve ^1H NMR ile de doğrulamışlardır. İyi TON ve TOF veren bir dizi Heck-Mizoroki ve Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda verimli bir katalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörün, kolay eldesi, havaya karşı kararlılığı ve geri dönüştürülebilirliği önemli özelliklerinin olduğu açıklamışlardır(Şekil 2.15).



Şekil 2.15Pd(II)-Schiff bazı komplekslerinin yapısı

Manna ve ark. 2021 yılında, üçdişli ONS donör Schiff bazı ligandı ve trifenilfosfin ile sentezlenen paladyum(II) kompleksi sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$ (1)'in kare düzlem geometrisi, tek kristalli X-ışını kırınım yöntemiyle doğrulamışlardır. Ayrıca, kompleksin elektronik yapısı ve redoks özellikleri DFT hesaplaması ile yorumlanmıştır. Suzuki-Miyaura C-C çapraz bağlama reaksiyonu, sentezlenen kompleks 1 ile çeşitli aril halojenürler ve fenilboronik asit varlığında gerçekleştirilmiş, katalizör olarak denenen Pd kompleksi Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme reaksiyonlarında yüksek verimler sağlamıştır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16Katalizör olarak denenen Pd kompleksi Suzuki-Miyaura C-C reaksiyonu

3. MATERYAL veYÖNTEM

3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

- Elementel Analiz Cihazı: Leco CHNS-O model 932 elementel analizör. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer 65 Spectrum FT-IR. Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrofotometresi: Bruker GmbH DPX-300 MHz FT, İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- UV-Vis. Spektrofotometresi: Shimadzu 1800 spektrofotometre Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- Kütle Spektrofotometresi: AGILENT model 1100 MSD kütle spektroskopisi, Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana
- GC-MS Spektrofotometresi: GC-MS AGILENT model 7890 GC, 5977 MSD spektroskopisi, Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş(GC-MS analizleri Agilent 7890B GC System 5977 MSD systemde kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 025 μm ve sıcaklık aralığı -60 °C'den 325 °C olan HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı).
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Thermo-9100.Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- Etüv: Nüve EN 018 model cihaz
- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Heildolph marka cihaz
- Elektronik Terazı: Radwak AS 220/C/2
- Rotary Evaporatör: Heidolph marka cihaz
- Saf Su Cihazı: Elga marka cihaz
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlarda reaksiyon balonları, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

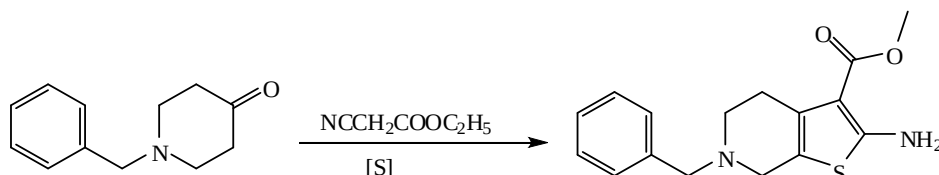
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tezde kullanılan kimyasallar: 2-hidroksi 3-metoksi benzaldehit (*o*-vanilin), 4-benzoksibenzaldehit, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glasiyel asetik asit, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ metal tuzları. Kullanılan çözücüler, bazlar ve diğer kimyasallar: etil alkol, toluen, *izo*-propanol, trietilamin, DCM, DMSO, DMF, kloroform, aseton, metanol, hekzan, su, dietil eter, KOH, fenilboronikasit, stiren, NaOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOBU^t , Cs_2CO_3 .

3.3 Sentez ve Karakterizasyonlar

3.3.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilatın Sentezi

Saf etanol (15 ml) ve Et_3N 1.01 mL (10 mmol) içerisinde 1-benzilpiperidin-4-on 2,45 g (13 mmol), metil-2-siyanoasetat 1,63 g (13 mmol) ve kükürt 0.42 g (10 mmol) eklendi. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile başlangıç maddelerinin kalmadığı tespit edilene kadar oda sıcaklığında 6 saat boyunca karıştırıldı. Tepkime tamamlandığında çöken ham ürün süzülerek ayrıldı, vakum altında kurutuldu ve etanolde kristallendirildi (Şekil 3.1).

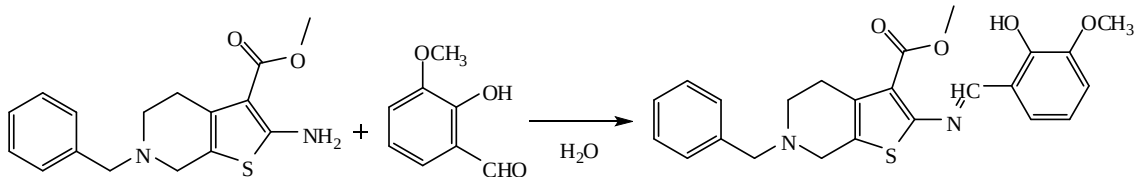


Şekil 3.1 Metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-*c*] piridin-3-karboksilatın sentezi

3.3.2 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat (L^1) Schiff bazı ligandının sentez ve karakterizasyonu

Başlangıç maddesi (metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat), 0.50 g (1.6 mmol) 25 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.24 g (1.6 mmol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ilave edildi. Reaksiyon 4 saat magnetik karıştırıcıda ısıtıldı. Tepkime sonucu İTK ile takip edilerek tepkime sonlandırıldı. Elde edilen ürün çözücünden uzaklaştırılarak 2-3 defa eterle yıkandı. Ham ürün kloroform/dietileter karışımında kristallendirildi. Kristallendirme sonucu oluşan saf ürün kurutuldu. Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino)

4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^1) Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Schiff bazı ligandının sentezi (L^1)

Renk: Koyu sarı

E.N: 142-145°C

Molekül ağırlığı: 436.52 g/mol

Elementel Analiz: ($C_{24}H_{24}N_2O_4S$) Hesaplanan: C, 66.03; H, 5.54; N, 6.42; S, 7.35. Bulunan: C, 66.05; H, 5.52; N, 6.40; S, 7.35.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3428(-OH), 3053, 3032 (-CH. Ar.), 2943, 2917 (-CH, Alif.), 1700 (C=O), 1601 (CH=N, azometin), 1568, 1494, 1467 (C=C, Ar.), 1164 (C-O) 781 (C-S-C).

1H -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.92 (s, 1H, -OH), 8.49 (s, H, CH=N), 7.39-6.92 (m, 8H, Ar. -CH), 3.89 (s, 3H, -OCH₃), 3.72 (s, 2H, -CH₂), 3.60-2.82 (m, 6H, piridin halkası), 3.92 (s, 3H, -OOCH₃).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 163.52 (C=O), 161.16 (CH=N), 159.07-117.60 (tiyonil ve benzen halkası), 61.95, 50.04, 26.62 (piridin halkası, NCH₂), 51.92 (-OOCH₃), 51.64 (OCH₃).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 215 (3647), 230 (3519), 245 (1464), 275 (2932); $n \rightarrow \pi^*$, 295 (1538), 385 (2935), 404 (254).

3.3.3 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^1)-Fe(II) kompleksinin sentezi

15 mL metanol çözücü içine 0,50 g (1.14 mmol) L^1 çözüldü, 100 mL reaksiyon balonunda 15 mL metanolde çözünen 0,23 g (1.14 mmol) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ eklendi. Karışım 5 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyonun oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, oda sıcaklığında 2 gün bekletildi. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, metanol/klorofom karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu (Şekil 3.3).

Verim: %75

Renk: Siyah

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 589.60 g/mol

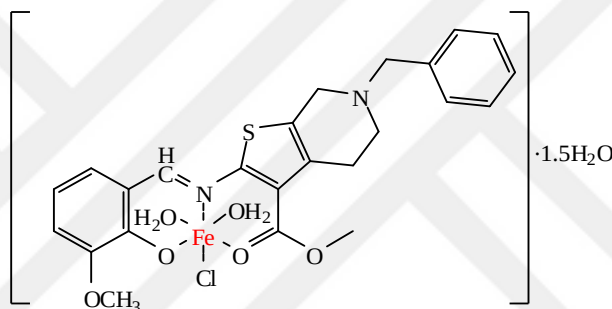
Elementel Analiz: (C₂₄H₃₀N₂O_{7.5}SClFe) Hesaplanan: C, 48.88; H, 5.08; N, 4.74; S, 5.44. Bulunan: C, 48.84; H, 5.10; N, 4.74; S, 5.41.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3387, 3240 (OH)_{yayvan}, 3055 (-CH. Ar.), 2944(-CH, Alif.), 1654 (C=O), 1607(CH=N, azometin), 1581, 1485, 1442(C=C, Ar.), 1151 (C-O), 860 (H₂O), 781 (C-S-C, tiyofen), 605, 569, 533 (M-O), 497, 465 (M-N).

UV-Vis. ($\lambda_{\max}$, nm, (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹)): 221 (3415), 230 (3516), 268 (1611), 300 (1306), 344 (1103), 415 (1751), 480 (74), 575 (27), 645 (20).

MS [ESI+]: m/z 587.60 (Hesaplanan), 587.10(Bulunan) [M-2H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): 4.92



Şekil 3.3L¹-Fe(II) kompleksinin yapısı

3.3.4 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L¹)-Co(II) kompleksinin sentezi

L¹0,50 g (1.14 mmol) 20 mL saf metanolde çözüldü üzerine 15 mL metanolde çözünmüş 0,27 g (1.14 mmol) CoCl₂.6H₂O eklendi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, çözücünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün metanol/klorofom karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu(Şekil 3.4).

Verim: %78

Renk: Siyah

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 601.96 g/mol

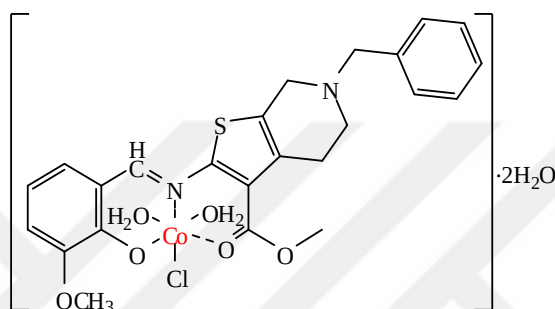
Elementel Analiz: (C₂₄H₃₁N₂O₈SClCo) Hesaplanan: C, 47.88; H, 5.15; N, 4.65; S, 5.32
Bulunan: C, 47.55; H, 5.18; N, 4.66; S, 5.35.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3411, 3297 (OH)_{yayvan}, 3051(-CH, Ar.), 2982, 2949(-CH, Alif.), 1640(C=O)_{yayvan}, 1605 (CH=N), 1580, 1482, 1441(C=C, Ar.), 1151 (C-O), 853 (H₂O), 781 (C-S-C), 594, 530(M-O), 493, 453(M-N).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 221 (2695), 230 (2095), 265 (872), 303 (508), 367 (461), 424 (379), 485 (364), 582 (43), 661 (7).

MS [ESI+]: m/z 603.96(Hesaplanan), 603.20(Bulunan) [M+2H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): 4.56



Şekil 3.4. L¹-Co (II) kompleksinin yapısı

3.3.5 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7-tetrahidrothieno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L¹)-Ru(II) kompleksinin sentezi

L¹ ligandı 0,50 g (1.14 mmol) alınarak 20 ml toluende çözüldü, 20 mL toluende [RuCl₂(*p*-simen)]₂ 0,35 g (0.57 mmol) eklendi. Karışım 4 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, çözücünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, metanol/dietil eter karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu(Şekil 3.5).

Verim: %80

Renk: Kahverengi

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 714.92 g/mol

Elementel Analiz: (C₃₄H₃₈N₂O_{4.5}SRuCl) Hesaplanan: C, 57.11; H, 5.31; N, 3.91; S, 4.48. Bulunan: C, 57.10; H, 5.34; N, 3.93; S, 4.50.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3434, 3259 (OH)_{yayvan}, 3058(-CH, Ar.), 2960(-CH, Alif.), 1664(C=O), 1613(CH=N), 1598, 1473, 1454(C=C, Ar.), 1173 (C-O), 781(C-S-C), 573, 539(M-O), 484, 460(M-N).

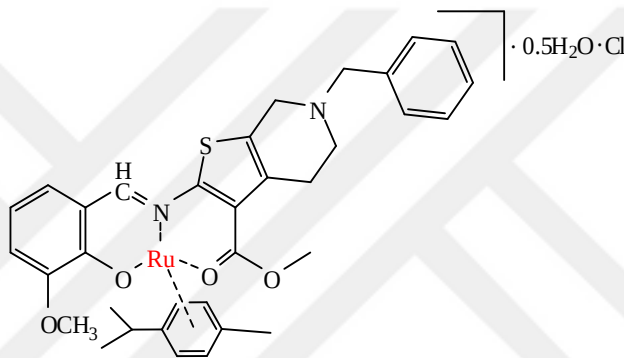
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ, ppm): 8.53 (s, H, CH=N), 7.78-6.75 (m, 10H, Ar. -CH; *p*-simen-Ar. -CH)), 5.82-5.78 (m, 2H, *p*-simen-Ar. -CH), 4.48-3.90 (m, 6H, sikloheksil halkası), 3.72 (s, 3H, -OCH₃), 3.68 (s, 2H, -CH₂), 3.35 (s, 3H, -OCH₃), 2.84, 2.86 (h, H, CH(CH₃)₂), 2.26 (s, 3H, *p*-simen CH₃ grubu), 1.26-1.17 (d, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ, ppm): 164.97 (C=O), 162.10 (CH=N), 159.30-85.95 (tiyonil, benzen halkası, ve *p*-simen halkası), 62.28, 51.20, 26.10 (piridin halkası, NCH₂), 51.20 (-OOCH₃), 52.19 (OCH₃), 30.61-18.23 (*p*-simen -CH₃ grupları).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): 220 (3326), 232 (2759), 285 (802), 339 (802), 355 (762), 415 (589), 494 (124).

MS [ESI+]: *m/z* 715.92(Hesaplanan), 715.90(Bulunan) [M+H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): Dia.



Şekil 3.5 L¹-Ru(II) kompleksinin yapısı

3.3.6 Metil 2-amino-6-benzil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzlidenamino) 4,5,6,7-tetrahidrothieno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L¹)-Pd(II) kompleksinin sentezi

L¹ ligandı 0,50 g (1.14 mmol) alınarak 35 mL toluende çözüldü, üzerine [PdCl₂(CH₃CN)₂] 0,30 g (1.14 mmol) eklendi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım çözücüsünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, diklorometan/dietil eter karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu(Şekil 3.6).

Verim: %78

Renk: Açık kahverengi

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 595.17 g/mol

Elementel Analiz: (C₂₄H₂₅N₂O₅SPdCl) Hesaplanan: C, 48.43; H, 4.20; N, 4.70; S, 5.38. Bulunan: C, 48.44; H, 4.23; N, 4.70; S, 5.35.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3419, 3271 (OH)_{yayvan}, 3058(-CH, Ar.), 2952(-CH, Alif.), 1681(C=O)_{yayvan}, 1611(CH=N), 1589, 1482, 1441(C=C, Ar.), 1168 (C-O), 781(C-S-C), 576, 527 (M-O), 497, 463(M-N).

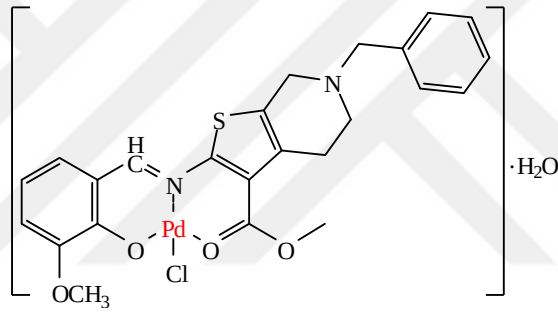
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.53 (s, H, CH=N), 7.42-6.87 (m, 8H, Ar. -CH), 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 3.72 (s, 2H, -CH₂), 3.57-2.84 (m, 6H, piridin halkası), 3.97 (s, 3H, -OOCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ , ppm): 164.16 (C=O), 161.60 (CH=N), 159.30-118.11 (tiyonil ve benzen halkası), 62.27, 51.95, 26.693 (piridin halkası, NCH₂), 51.18 (-OOCH₃), 49.89 (OCH₃).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 221 (1858), 232 (788), 266 (545), 294 (170), 345 (203), 406 (479), 453 (15), 488 (4).

MS [ESI+]: m/z 597.17(Hesaplanan), 597.50(Bulunan) $[\text{M}+2\text{H}]^+$.

μ_{eff} (B.M.): Dia.



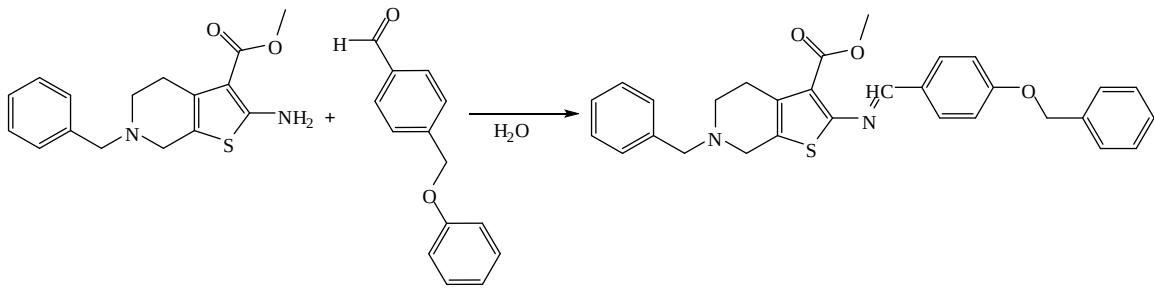
Şekil 3.6L¹-Pd(II) kompleksinin yapısı

Çizelge 3.3.1. L¹-Metal komplekslerinin Termal analiz sonuçları

Bileşik	Basamak	Sıcaklık (°C)	TG Kütle kaybı (%) Hesap /Bulunan		Ayrılan Grup
[CoL ¹ (H ₂ O) ₂ Cl] 2H ₂ O	1	50-210	14.46	14.16	4H ₂ O, CH ₃
	2	210-470	32.33	32.23	C ₁₀ H ₇ O ₂ Cl
	3	470-600	31.10	31.61	C ₁₂ H ₁₃ ON
	Kalan	600	22.10	22.00	CNOSCo
[FeL ¹ (H ₂ O) ₂ Cl]·1.5H ₂ O	1	100-370	27.74	27.48	3.5H ₂ O, C ₅ H ₅ Cl
	2	370-490	50.23	50.18	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ N
	Kalan	490-	22.04	22.35	SCNFeO
[Ru(p-simen)L ¹]·Cl·0.5H ₂ O	1	50-290	21.34	21.82	0.5H ₂ O, Cl, C ₇ H ₈ O
	2	290-390	51.96	52.54	C ₂₆ H ₂₉ ON
	Kalan	390	26.74	25.64	CNO ₂ SRu
[PdL ¹ Cl]·H ₂ O	1	50-200	3.02	3.41	H ₂ O
	2	200-240	23.79	22.85	Cl, C ₈ H ₁₀
	3	240-350	12.28	12.75	C ₃ H ₇ NO
	4	350-390	17.83	17.48	C ₇ H ₆ O
	5	390-520	8.91	8.42	C ₃ HO
	Kalan	520-	34.36	35.09	C ₃ SONPd

3.3.7 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L²) Schiff bazı ligandının sentezi

Başlangıç maddesi (metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat), 0.60 g (2.0 mmol) 35 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.42 g (2.0 mmol) 4-benzoksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime sonucu İTC ile takip edilerek 4 saatin sonunda tepkime sonlandırıldı. Elde edilen ürün çözücünden uzaklaştırılarak 2-3 defa eterle yıkandı. Ham ürün kloroform/dietileter karışımında kristallendirildi. Kristallendirme sonucu oluşan saf ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahydrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L²) Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.7’de verilmiştir. Daha sonra belli oranlarda, CoCl₂·6H₂O, FeCl₂·4H₂O, [PdCl₂(CH₃CN)₂] ve [RuCl₂(p-simen)]₂ metal tuzları kullanılarak metal kompleksleri elde edildi.



Şekil 3.7 Schiff bazı ligandının sentezi (L^2)

Renk: Sarı

E.N: 177-180 °C

Molekül ağırlığı: 496.62 g/mol

Elementel Analiz: ($C_{30}H_{28}N_2O_3S$) Hesaplanan: C, 72.55; H, 5.66; N, 5.64; S, 6.45. Bulunan: C, 72.60; H, 5.68; N, 5.65; S, 6.45.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3058, 3028(-CH. Ar.), 2922 (-CH, Alif.), 1696(C=O), 1600(CH=N), 1568, 1511, 1492, 1474(C=C, Ar.), 1169 (C-O), 747(C-S-C).

1H -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.48 (s, H, CH=N), 7.39-6.81 (m, 14H, Ar. -CH), 3.90 (s, 3H, -OCH₃), 3.93 (s, 2H, -OCH₂), 3.72 (s, 2H, -NCH₂), 3.59-2.80 (m, 6H, piridin halkası).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 163.50 (C=O), 159.34 (CH=N), 153.51-115.37 (benzen ve tiyonil halkası), 51.83 (-OCH₃), 61.90, 56.24 (-CH₂), 51.83-14.46 (piridin halkası).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 211 (3916), 220 (3220), 230 (3046), 262 (974); $n \rightarrow \pi^*$, 302 (1131), 347 (765), 400 (922).

3.3.8 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrothieno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L^2)-Fe(II) kompleksinin sentezi

20 mL metanolde 0,65 g (1.30 mmol) L^2 ligandı çözülerek, 15 mL metanol içerisinde çözünmüş $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,26 g (1.30 mmol) eklendi. Karışım geri soğutucu altında 12 saat reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyonun oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, oda sıcaklığında 2 gün bekletildi. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, metanol/klorofom karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu (Şekil 3.8).

Verim: %80

Renk: Açık kahverengi

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 686.11g/mol

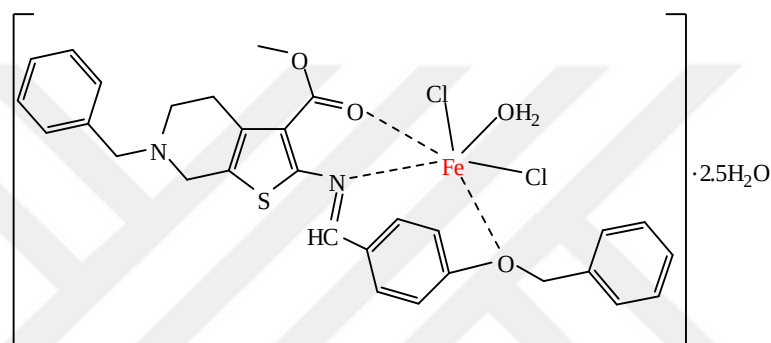
Elementel Analiz: (C₃₀H₃₅N₂O_{6.5}SFeCl₂) Hesaplanan: C, 52.51; H, 5.10; N, 4.08; S, 4.67. Bulunan: C, 52.53; H, 5.12; N, 4.09; S, 4.64.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3339 (OH)_{yayvan}, 3066(-CH. Ar.), 2952(-CH, Alif.), 1670(C=O), 1597 (CH=N), 1577, 1528, 1495(C=C, Ar.), 1161 (C-O), 864 (H₂O), 779(C-S-C, tiyofen), 573, 506 (M-O), 480 (M-N).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 221 (3566), 230 (4082), 250 (3691), 291 (349), 340 (349), 410 (242), 508 (29), 670 (135).

MS [ESI+]: m/z 687.11(Hesaplanan), 687.70 (Bulunan) [M+H]⁺.

μ_{eff} (B.M.): 4.82



Şekil 3.8L²-Fe(II) kompleksinin yapısı

3.3.9 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrothieno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L²)-Co(II) kompleksinin sentezi

Saf metanol(20 mL) içerisinde 0,60 g (1.21 mmol) L²çözüldü, üzerine başka bir kapta çözünmüş (15 mL) CoCl₂.6H₂O 0,28 g (1.21 mmol) eklendi. Karışım 8 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım, çözücünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, metanol/klorofom karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu(Şekil 3.9).

Verim: %84

Renk: Yeşil

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 662.19 g/mol

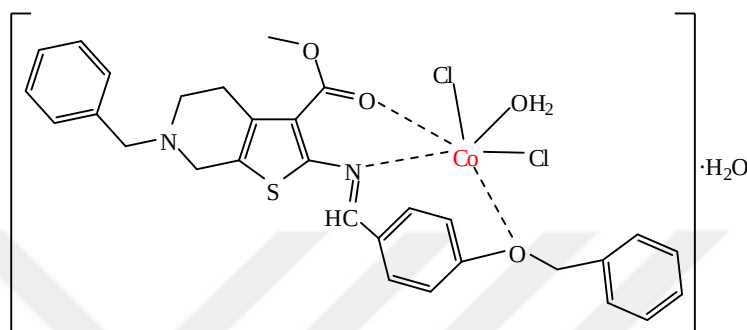
Elementel Analiz: (C₃₀H₃₂N₂O₅SCoCl₂) Hesaplanan: C, 54.41; H, 4.82; N, 4.22; S, 4.84. Bulunan: C, 54.40; H, 4.85; N, 4.26; S, 4.82.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3423, 3316 (OH)_{yayvan}, 3062, 3032(-CH, Ar.), 2944, 2823(-CH, Alif.), 1675(C=O)_{yayvan}, 1598(CH=N), 1581, 1508, 1492(C=C, Ar.), 1160 (C-O), 864 (H₂O), 781(C-S-C), 573, 508(M-O), 495, 478(M-N).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 215 (3863), 231 (3628), 266 (9365), 275 (4292), 290 (3706), 340 (273), 416 (350), 529 (78), 604 (77).

μ_{eff} (B.M.): 4.59

MS [ESI+]: m/z 661.19 (Hesaplanan), 661.40(Bulunan) $[\text{M-H}]^+$.



Şekil 3.9L²-Co(II) kompleksinin yapısı

3.3.10 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L²)-Ru(II) kompleksinin sentezi

L² ligandı 0,50 g (1.0 mmol) alınarak 30 mL toluende çözüldü, üzerine $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 0,31 g (0.50 mmol) eklendi. Karışım 8 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım çözücünden uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, metanol/dietil eter karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu(Şekil 3.10).

Verim: %81

Renk: Kahverengi

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 802.43 g/mol

Elementel Analiz: (C₄₀H₄₂N₂O₃SRuCl₂) Hesaplanan: C, 59.86; H, 5.23; N, 3.49; S, 3.99. Bulunan: C, 59.83; H, 5.24; N, 3.48; S, 3.98.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3055(-CH, Ar.), 2955(-CH, Alif.), 1674(C=O), 1596(CH=N), 1569, 1535, 1494, 1475 (C=C, Ar.), 1160 (C-O), 779 (C-S-C), 576, 523(M-O), 497, 460(M-N).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.79 (s, H, CH=N), 7.63-6.71(m, 16H, Ar. -CH,*p*-simen-Ar. -CH), 5.81-5.73 (m, 2H, *p*-simen-Ar. -CH), 4.94-3.23 (m, 6H, sikloheksil

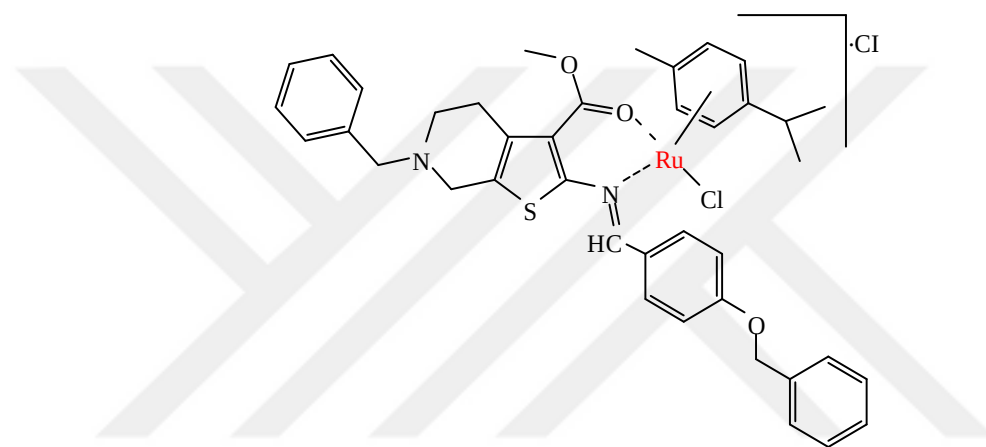
halkası), 3.78 (s, 3H, *p*-simen CH₃ grubu), 3.87 (s, 3H, -OOCH₃), 2.83-2.85 (h, H, CH(CH₃)₂), 2.50-2.09 (s, 4H, -CH₂), 1.20-1.18 (d, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ, ppm): 164.14 (C=O), 160.32 (CH=N), 159.04-84.16 (tiyonil, benzen halkası, ve *p*-simen halkası), 61.16, 51.98, 24.38 (piridin halkası, NCH₂), 50.91 (-OOCH₃), 31.30-18.24 (*p*-simen -CH₃ grupları).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): 217 (9994), 229 (3741), 270 (3444), 298 (2908), 340 (2074), 397 (2967), 415 (3860), 485 (109).

MS [ESI⁺]: *m/z* 597.53(Hesaplanan), 599.00 (Bulunan) [M-2H-Cl₂-*p*-simen]⁺.

μ_{eff} (B.M.): Dia.



Şekil 3.10 L²-Ru(II) kompleksinin yapısı

3.3.11 Metil 6-benzil-2-(4-(benzoksi)benzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat (L²)-Pd(II) kompleksinin sentezi

L² ligandı 0,50 g (1.0 mmol) alınarak 20 mL toluende çözöldü, üzerine başka bir kaptaki (20 mL) toluende çözönmüş [PdCl₂(CH₃CN)₂] 0,26 g (1.0 mmol) eklendi. Karışım 8 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon oluşumu İTC ile takip edildi. Reaksiyon oluşumuna kanaat getirilerek oluşan renkli karışım çözöcöden tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün dietil eter birkaç kez yıkandı. Nihai ürün, süzme yoluyla toplandı, diklorometan/dietileter karışımında krsitallendirildi ve sonra vakumla kurutuldu (Şekil 3.11).

Verim: %76

Renk: Kına rengi

E.N: > 220 °C

Molekül ağırlığı: 709.62 g/mol

Elementel Analiz: ($C_{30}H_{32}N_2O_5SPdCl_2$) Hesaplanan: C, 50.77; H, 4.51; N, 3.94; S, 4.52. Bulunan: C, 50.78; H, 4.53; N, 3.95; S, 4.55.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3381, 3229 (OH), 3141, 3058(-CH, Ar.), 2986, 2948(-CH, Alif.), 1685(C=O), 1586(CH=N)_{yayvan}, 1564, 1495, 1471 (C=C, Ar.), 1168 (C-O), 779(C-S-C), 603, 554(M-O), 495, 463(M-N).

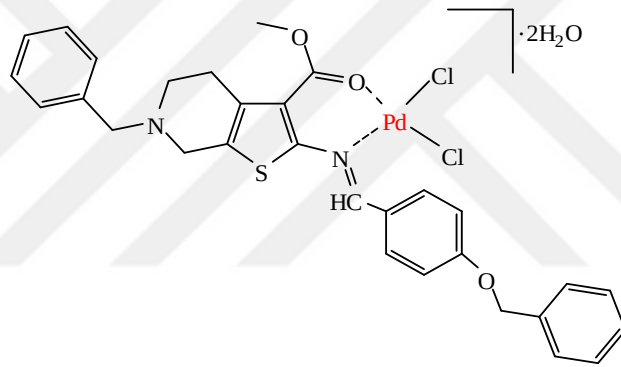
1H -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.78 (s, H, CH=N), 7.61-6.79 (m, 8H, Ar. -CH), 5.12(s, 2H, -CH₂), 3.36-2.52 (m, 6H, piridin halkası), 3.70 (s, 3H, -OOCH₃).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 164.14 (C=O), 161.68 (CH=N), 155.17-117.70 (tiyonil ve benzen halkası), 61.19, 51.95, 25.47 (piridin halkası, NCH₂), 51.07 (-OOCH₃).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): 217 (3444), 230 (3423), 270 (1625), 296 (1356), 330 (1030), 380 (680), 468 (47).

MS [ESI+]: m/z 708.62(Hesaplanan), 708.30(Bulunan) $[M-H]^+$.

μ_{eff} (B.M.): Dia.

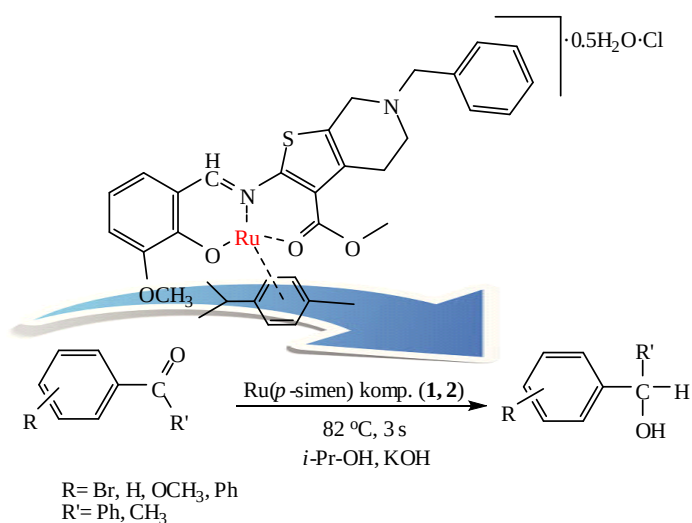


Şekil 3.11 L^2 -Pd(II) kompleksinin yapısı

Çizelge 3.3.2. L²-Metal komplekslerinin Termal analiz sonuçları

Bileşik	Basamak	Sıcaklık (°C)	TG Kütle kaybı (%) Hesap /Bulunan		Ayrılan Grup
[FeL ² (H ₂ O)Cl ₂].2.5H ₂ O	1	50-110	6.56	6.44	2.5H ₂ O
	2	110-410	28.43	28.09	H ₂ O, C ₈ H ₁₀ Cl ₂
	3	410-530	31.96	32.74	C ₁₂ H ₁₃ OSN
	4	530-590	5.25	5.25	C ₃
	Kalan	590-	27.83	27.48	C ₇ H ₅ O ₂ NFe
[CoL ² (H ₂ O)Cl ₂].H ₂ O	1	100-290	18.41	17.66	2H ₂ O, CH ₃ Cl ₂
	2	290-430	11.64	11.24	C ₆ H ₅
	3	430-600	48.69	48.74	C ₂₀ H ₂₀ ONS
	Kalan	600-	21.74	22.36	C ₃ H ₃ O ₂ NCo
[RuCl(p-simen)L ²].Cl	1	100-210	4.42	4.85	Cl
	2	210-370	21.14	21.65	C ₁₀ H ₁₄ Cl
	3	370-500	46.42	45.25	C ₂₅ H ₂₆ O ₂ N
	Kalan	500-	28.06	28.25	C ₅ H ₂ NOSRu
[PdL ² Cl ₂].2H ₂ O	1	50-220	21.13	22.80	2H ₂ O, Cl ₂ , C ₂ H ₃ O
	2	220-340	25.96	25.55	C ₁₃ H ₁₄ N
	3	340-530	23.56	23.53	C ₁₃ H ₁₁
	Kalan	530-	29.38	28.12	C ₂ NO ₂ SPd

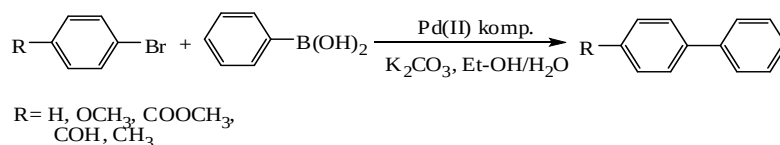
3.4 Ketonların Hidrojen transferi Reaksiyonu



Elde edilen Schiff bazı-rutenyum kompleksleri (1,2) hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviteler incelendi. [Ru(p-simen)L¹].Cl.0.5H₂O ve [RuCl(p-simen)L²].Cl kompleksleri (0.01 mmol), keton (1.0 mmol), i-PrOH (5 mL) ve KOH (4.0

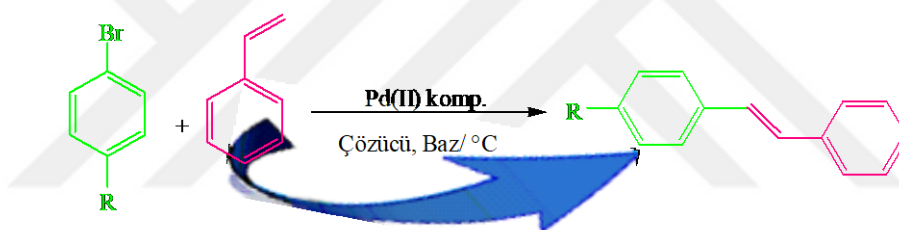
mmol) atmosfer şartlarında Schlenk tüpe eklendi. 80 °C de 3 saat ısıtıldı. Ürünlerin saflık kontrolü NMR, GC ve GC–MS ile yapıldı. Çizelge 4’te tepkimelere ait şartlar ve ketonlara göre belirlenen verimler (%) verilmiştir.

3.5 Suzuki Miyaura Eşleşme Tepkimesi



Hazırlanan Schiff bazı-paladyum kompleksleri (1,2) Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki aktiviteleri incelendi. Fenil boronik asit (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol) alınarak EtOH/H₂O (5 mL) karışımında and 80 °C de 2 saat ısıtıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7’de verilmiştir.

3.6 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi



Hazırlanan Schiff bazı-paladyum kompleksleri (1,2) Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki aktiviteleri incelendi. Stiren (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol) alınarak EtOH/H₂O (5 mL) karışımında and 80 °C de 2 saat ısıtıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8’de verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI veTARTIŞMA

Bu çalışmada metil 2-amino-6-benzil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat başlangıç maddesinin sentezi yapıldıktan sonra 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (orto vanilin) ve 4-benzoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu (L^1 , L^2) Schiff bazı ligandları elde edildi. Elde edilen Schiff bazlarının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ve $[RuCl_2(p-simen)]_2$ tuzları kullanılarak metal kompleksleri hazırlandı. L^1 , L^2 Schiff bazları ve onların metal kompleksler elementel analiz, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS, termal analiz ve manyetik süsseptibilite teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen (L^1 , L^2) Ru(II) komplekslerinin farklı keton türevleri kullanılarak hidrojen transferi tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Son olarak sentezlenen her iki liganda ait (L^1 , L^2) Pd(II) komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri araştırıldı. Ligandların çözünürlüğü incelendiğinde etanol, metanol, toluen, kloroform, DCM, DMF ve DMSO'da çözüldükleri görüldü. Metal komplekslerinin çözünürlüklerinin metanol, tetrahidrofuran, *N,N*-dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte ligandan daha fazla olduğu tespit edildi. Sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri oda sıcaklığında kararlı olduğu, nem çekme özelliklerinin olmadığı görüldü.

Sentezlenen Schiff bazları (L^1 , L^2) ve metal komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, L^1 ligandında görülen 3428 cm^{-1} , 1700 , 1601 , 1164 ve 781 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimleri sırasıyla L^1 ligandında bulunan fenolik -OH, C=O, CH=N, C-O ve C-S-C gruplarına işaret etmektedir. L^1 ligandında bulunan bu fonksiyonel gruplara ait gerilme titreşimleri literatürdeki verilerle uyum içerisindedir (Kalita ve ark., 2014; Kurup ve ark., 2011; Naskar ve ark., 2022). L^1 ligandında görülen fenolik -OH, karbonil C=O ve azometin CH=N grupları metal komplekslerinde sırasıyla, Fe(II) (1151 , 1654 ve 1607 cm^{-1}), Co(II) (1151 , 1640 ve 1605 cm^{-1}), Ru(II) (1173 , 1664 ve 1613 cm^{-1}) ve Pd(II) (1168 , 1681 ve 1611 cm^{-1}) komplekslerinde düşük ve yüksek alanlarda gözlenmiştir. Bu IR verilerinden, metal atomlarının ligandın azometin grubu azot atomu, karbonil grubuna ait oksijen atomu ve fenolik hidroksil grubunun oksijen atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir. Kompleks bileşiklerde ligandda görülen -OH grubuna ait proton sinyalinin NMR'da görülmemesi ve IR spektroskopisinde ligandan farklı olarak C-O gerilme bandındaki kaymalar koordinasyonun fenolik grubu oksijen atomu üzerinde gerçekleştiğini desteklemektedir.

Yine liganttan farklı olarak metal komplekslerinde gözlenen $605\text{-}527\text{ cm}^{-1}$ 'de M-O bağları ve $497\text{-}453\text{ cm}^{-1}$ 'de M-N bağlarının varlığı hem komplekslerin hem de yeni koordinasyonların oluştuğunu kanıtlamaktadır. Liganda 781 cm^{-1} 'de görülen C-S-C grubuna ait gerilme frekansı komplekslerde önemli bir değişikliğe uğramamıştır. Bu da tiyofen halkasına ait S atomunun koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Kompleks bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen $3428\text{-}3240\text{ cm}^{-1}$ ve $860\text{-}853\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki gerilme bantları hidrat ve koordinasyon su moleküllerinin varlığını desteklemektedir (Anu ve ark., 2022; Jayaseelan ve ark., 2016; Al-Resayes ve ark. 2016).

L^1 ligandının ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları değerlendirildiğinde 12.92 ppm de gözlenen singlet sinyali fenolik (OH) protonu, 8.49 ppm 'de ise karakteristik azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) protonunun ve $7.39\text{-}6.92\text{ ppm}$ 'deki multi pikler ise aromatik protonlarına atanmıştır. Ayrıca 3.89 ve 3.92 ppm 'deki sinyaller $-\text{OCH}_3$ protonlarına ve $3.72\text{-}2.82\text{ ppm}$ 'deki multi pikler ise piridin halkasındaki protonlarına işaret etmektedir. Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde OH protonuna ait singlet pik gözlenmezken, $\text{CH}=\text{N}$ protonu her iki komplekste değişime uğramış ($\delta\ 8.53\text{ ppm}$) ve düşük alana kaymıştır.

Ru(II) ve Pd(II) komplekslerin ^1H NMR spektrumunda, Schiff bazı ligandın $7.39\text{-}6.92\text{ ppm}$ 'deki aromatik protonlarına karşılık gelen sinyaller, her iki komplekste düşük alana kaymıştır. Diğer piklerde de değişimler gözlenmiştir. Proton NMR spektrumundaki bu değişim, komplekste fenolik-O ve azometin-N'nun rutenyum ve paladyum iyonları ile koordinasyonunu gösterir. Ayrıca rutenyum kompleksinde liganddaki spektrumdan farklı olarak $5.82\text{-}5.78\text{ ppm}$, $2.86\text{-}2.84\text{ ppm}$ ve $1.26\text{-}1.17\text{ ppm}$ de gözlenen sinyaller *p*-simen halkasında ait $-\text{C}_6\text{H}_4$, CH ve $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ gruplarının varlığını kanıtlamaktadır (Anu ve ark., 2022; Buldurun ve Özdemir, 2020; Manna ve ark., 2021; Ramesh ve Venkatachalam, 2018).

L^1 ligandı ve onun Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde liganda 163.52 ve 161.16 ppm deki C=O ve $\text{CH}=\text{N}$ grubu karbon pikleri Ru(II) (164.97 ve 162.10 ppm) ve Pd(II) (164.16 ve 161.60 ppm) komplekslerinde değişime uğramıştır. Ayrıca, ligandan farklı olarak Ru(II) kompleksinde görülen *p*-simen grubuna ait karbon pikleri kompleksin oluştuğunu göstermektedir. NMR verileri Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin oluştuğunu desteklemektedir (Anu ve ark., 2022; Ramesh ve Venkatachalam, 2018).

UV-Vis absorpsiyon spektrumları, oda sıcaklığında etanol çözütüsünde alınmıştır. L^1 ligandının UV-Vis absorpsiyon spektrumunu incelendiğinde $215\text{-}275\text{ nm}$

aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 295-404 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine işaret etmektedir. Kompleks bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde Fe(II) ve Co(II) komplekslerinde 221-268 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 300-415 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atanmaktadır. Liganattan farklı olarak her iki komplekstegözlenen 424-582 nm aralığındaki pikler yük aktarım geçişlerini 645, 661 nm'deki pikler d-d geçişlerini göstermektedir (Shebl ve ark., 2013). Benzer şekilde Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde 220-294 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 339-415 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca, 488 ve 494 nm'deki daha az yoğunluklu absorpsiyon bantları ise metalden liganda yük transfer geçişlerine (MLCT) işaret etmektedir (Tamizh ve Karvembu, 2012; Savcı ve ark., 2021; Anu ve ark., 2022; Alkabli ve ark., 2021).

Mağnetik süsseptibilite sonuçlarını incelendiğinde paramağnetik Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin mağnetik süsseptibilite değerleri 4.92 ve 4.56 B.M. olarak ölçülmüştür (Gaber ve ark., 2019; Vijayapritha ve ark., 2020; Abdel-Rahman ve ark., 2017). Ru(II) ve Pd(II) kompleksleri diamağnetik özellik gösterdikleri için mağnetik süsseptibilite ölçümleri alınmamıştır. Elde edilen spektroskopik sonuçlara göre Fe(II), Co(II) ve Ru(II) komplekslerinin oktahedral yapıda oldukları, Pd(II) kompleksinin ise karedüzlem yapıda olduğu tespit edilmiştir (Anu ve ark., 2022; Nagesh ve ark., 2015).

$[\text{FeL}^1(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz grafiği incelendiğinde iki basamakta bozunmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Birinci basamak, 100-370 °C sıcaklığında gerçekleşmekte ve %27.48 (hesap. %27.74) kütle kaybına denk gelen 3.5 mol su, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}$ grubu yapıdan ayrılmıştır. İkinci basamak, 370-490 °C aralığında gerçekleşmekte, %50.18 (hesap. %50.23) kütle kaybına atfedilen $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ organik grubuna denk gelmektedir. Son kalıntı olarakta SCNFeO kısmı %22.35 (hesap. %22.04) kütle kaybına denk geldiği görülmektedir.

$[\text{CoL}^1(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi, toplam kütle kaybı %77.49 (hesap. %78.00) ile 50-800°C aralığında üç ayrışma aşaması gösterdi. İlk basamak, 50-210°C aralığında, iki hidrat ve koordine su molekülü ve CH_3 molekülünün kaybına karşılık gelen %14.46'lık kütle kaybıyla (hesap. %14.16) iki aşamada meydana geldi. İkinci adım, 210-470°C aralığında, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ molekülünün kaybına karşılık gelen %32.23'lük kütle kaybıyla (hesap. %32.33) meydana geldi. Üçüncü basamak, 470-600 °C aralığında $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$ molekülünün kaybına karşılık gelen %31.61'lik (hesap. %31.10) kütle kaybıyla gerçekleşti. Son olarak, %22.10 (hesap. %22.00) metalik kalıntı ile birlikte CNOSCo formunda kaldı. Ru(II) ve Pd(II) kompleksinde de benzer şekilde

bozunmalar gerçekleşmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3.1’de verilmiştir. Deneysel sonuçların teorik değerle uyumlu olduğu ve literatür çalışmalarla da uyum içinde olduğu görülmüştür (Nagesh ve ark., 2015; Turan ve ark., 2020).

Kütle spektroskopisi analiz sonuçlarından sentezlenen metal komplekslerinin istenen moleküler ağırlıkları gözlemlendi. Bileşiklerin önerilen moleküler formülü ve stokiometrisi, moleküler formül ağırlıkları m/z değerleri ile karşılaştırılarak doğrulandı. Kütle spektrumları, EK’te verilen Schiff bazı ligand-metal(II) komplekslerinin oluşumunu belirleyen moleküler iyon pikleri ile uyum içerisindedir.

Schiff bazı (L^1)-Co(II), Fe(II), Ru(II) ve Pd(II) metal kompleksleri, m/z 603.20 (hesaplanan m/z 603.96), 587.10 (hesap. m/z 587.60), 715.90 (hesap. m/z 715.92) ve 597.50 (hesap. m/z 597.17) pikler göstermişlerdir. Moleküler iyonlar $[M+2H]^+$, $[M-2H]^+$, $[M+H]^+$ ve $[M+2H]^+$ nedeniyle $[CoL^1(H_2O)_2Cl]\cdot 2H_2O$, $[FeL^1(H_2O)_2Cl]\cdot 1.5H_2O$, $[Ru(p-simen)L^1]\cdot Cl\cdot 0.5H_2O$ ve $[PdL^1Cl]\cdot H_2O$ bu oldukça tutarlıdır. Böylece, moleküler ağırlıklarıyla verilen stokiometriye göre sentezleri doğruladı. Bu nedenle, 1H ve ^{13}C NMR spektrumları, FT-IR, elementel analizler ile birlikte kütle spektral sonuçları, ligand/metal oranları, $[CoL^1(H_2O)_2Cl]\cdot 2H_2O$, $[FeL^1(H_2O)_2Cl]\cdot 1.5H_2O$, $[PdL^1Cl]\cdot H_2O$ 1:1 molar oranında, $[Ru(p-simen)L^1]\cdot Cl\cdot 0.5H_2O$ tipi kompleksin 2:1 molar oranında oluşumunu doğruladı ve önerilen metal yapıları ile uyumlu oldukları gözlemlendi (Nagesh ve ark., 2015). L^1 ligandı ve metal kompleksinin kütle spektrumları, Şekil S41 ve S44, Ekler bölümünde verilmiştir.

L^2 ligandının elementel analiz sonuçları incelendiğinde bulunan ve hesaplanan değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. L^2 ligandının IR spektrumları incelendiğinde, 1696 cm^{-1} ’de $C=O$, 1600 cm^{-1} ’de $CH=N$, 1169 cm^{-1} ’de $C-O$ ve 747 cm^{-1} ’de $C-S-C$ gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir.

L^2 ligandının 1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarında 8.48 ppm ’de gözlenen sinyal azometin grubuna ait $CH=N$ protonu ve 159.34 ppm ’deki sinyal ise azometin grubuna ait karbon atomunu göstermektedir.

Azometin protonu ($CH=N$), Ru ve Pd kompleksler için sırasıyla 8.79 ve 8.78 ppm civarında singlet olarak gözlemlendi. Bu kayma, her iki metal iyonlarının azometin grubu azot atomuna koordine olduğunu kanıtlamaktadır. Komplekslerin aromatik protonlarının multipletleri, $7.63-6.71\text{ ppm}$ bölgesinde gözlemlendi. Komplekslerdeki proton değerleri ligandla karşılaştırıldığında düşük alana kaydığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Ru(II) kompleksinde ligandan farklı olarak $5.81-5.73\text{ ppm}$, $2.85-2.83\text{ ppm}$ ve $1.20-1.18\text{ ppm}$ de gözlenen sinyaller p -simen halkasına ait $-C_6H_4$, $CH(CH_3)$ ve $CH(CH_3)_2$

gruplarının varlığını desteklemektedir. Buda Ru kompleksinin oluştuğunu göstermektedir.

^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde L^2 ligandında 163.50 ve 159.34 ppm deki $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait karbon pikleri Ru(II) (164.14 ve 160.32 ppm) ve Pd(II) (164.14 ve 161.68 ppm) komplekslerinde değişime uğramıştır. Bu değişim bağlanmanın karbonil ve azometin grubu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, Ru(II) kompleksinde ligandan farklı olarak görülen *p*-simen grubuna ait karbon pikleri kompleksin oluştuğuna dair önemli bir kanıttır. NMR verileri Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin oluştuğunu desteklemektedir (Premkumar ve ark., 2019; Ramesh ve Venkatachalam, 2019; Kargar ve ark., 2019; Vijayapritha ve ark., 2020, Gichumbi ve ark., 2016).

L^2 ligandına ait Fe(II), Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde Schiff bazında 1600cm^{-1} 'de gözlenen $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimleri metal komplekslerinde sırasıyla 1597cm^{-1} , 1598cm^{-1} , 1596cm^{-1} ve 1586cm^{-1} 'de olmak üzere düşük alana kaydığı gözlenmiştir. Bu değişim metal atomlarının ligandın azometin grubu ile koordine olduğunu desteklemektedir. Yine ligandda 1696cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi Fe(II), Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde sırasıyla 1670cm^{-1} , 1675cm^{-1} , 1674cm^{-1} ve 1685cm^{-1} olmak üzere düşük alana kaymıştır. Bu değişim metal iyonlarının karbonil grubuna ait oksijenatomu ile bağlandığını göstermektedir. Ligandda görülen 1169cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimi Fe(II) ve Co(II) komplekslerinde daha düşük alanda (1161 ve 1160cm^{-1}) görülmesi bu komplekslerde bağlanmanın benzoksi halkasına bağlı oksijen atomu üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Fe(II), Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde $603-506\text{cm}^{-1}$ 'de M-O bağları ve $497-460\text{cm}^{-1}$ 'de M-N bağlarının gözlenmesi bağlanmanın azometin N atomu, karbonil grubunun O atomu ve C-O grubu O atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca komplekslerde $3423-3229\text{cm}^{-1}$ aralığındaki yayvan bantlar yapıdaki su moleküllerinin varlığını desteklemektedir (Chaurasia ve ark., 2019; Ramesh ve Venkatachalam, 2019; Alkabli ve ark., 2021).

L^2 ligandının UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, 211-262 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 302-400 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Fe(II), Co(II), Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde 221-291 nm, 215-290 nm, 217-298 nm ve 217-296 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini işaret etmektedir. Fe(II), Co(II) ve Ru(II) komplekslerinde 340-410 nm, 340-416 ve 340-415 nm aralığındaki pikler $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Liganttan farklı olarak,

508 ve 670 nm Fe(II) kompleksinde, 529 ve 604 nm Co(II) kompleksinde, 485 nm Ru(II) kompleksinde ve Pd(II) kompleksinde 430 nm, 468 nm aralığındaki pikler yük aktarım ve d-d geçişlerini göstermektedir (Abou-Melha; 2008; Ramesh ve Venkatachalam, 2019). Fe, Co ve Ru metal kompleksleri oktahedral yapıda oldukları bulunmuştur. Pd(II) kompleksleri diyamanyetik ve çoğu dört koordineli kare düzlemdir. Pd(II) komplekslerinin kare-düzlem geometrisi için önerilen elektronik spektrumda kaydedilen geçişler yapının kare düzlem geometride olduğunu desteklemektedir (Kargar ve ark., 2019; Gichumbi ve ark., 2016; Naskar ve ark., 2022).

Manyetik süsseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapılarının aydınlatılmasında önemli etkisi vardır. Sentezlenen Schiff bazı komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve Fe(II), Co(II) komplekslerinin paramanyetik, Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin ise diamagnetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Fe(II) ve Co(II) kompleksinin manyetik süsseptibilite değerleri 4,82 ve 4,59 B.Molarak ölçülmüştür (Abou-Melha, 2008; Abdel-Rahman ve ark., 2017; Turan ve ark., 2020).

$[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz grafiği incelendiğinde beş basamakta bozunmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. 50-110 °C sıcaklığında gerçekleşen birinci basamakta, 2,5 mol su %6,44 (hesap. %6,56) kütle kaybıyla yapıdan ayrılmıştır. İkinci basamakta 110-410 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte, %28,09 (hesap. %28,43) kütle kaybına denk gelen H_2O ve $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ organik kısımları yapıdan ayrılmıştır. Üçüncü basamakta 410-530 °C aralığında gerçekleşmekte, %32,74 (hesap. %31,96) kütle kaybı ile yapıdan ayrılan kısım $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OSN}$ organik grubuna denk gelmektedir. Dördüncü basamak, 530-590 °C sıcaklık aralığında %5,25 (hesap. %5,25) kütle kaybı ile C_3 organik kısmı yapıdan ayrılmıştır. Son basamakta 590 °C den sonra $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NF}$ grubu yapıdan ayrılmış buda %27,48 (hesap. %27,83) kütle kaybına denk geldiği görülmektedir (Abd El-Halim ve ark., 2018; Nagesh ve ark., 2015).

$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi, toplam kütle kaybı %77,64 (hesap. %78,74) ile 50-800°C aralığında üç basamakta bozunmuştur. İlk basamak, 100–290°C aralığında, bir hidrat ve koordine su molekülü ve CH_3Cl_2 molekülünün kaybına karşılık gelen %17,66'lık kütle kaybıyla (hesap. %18,41) iki aşamada meydana gelmiştir. İkinci adım, 290–430°C aralığında, C_6H_5 molekülünün kaybına karşılık gelen %11,24'lük kütle kaybıyla (hesap. %11,64) denk gelmekte. Üçüncü basamak, 430–600 °C aralığında $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ONS}$ molekülünün kaybına karşılık gelen %48,74'lik (hesap. %48,69) kütle kaybıyla gerçekleşmiştir. Son olarak, %21,74 (hesap. %22,36) metalik kalıntı ile birlikte

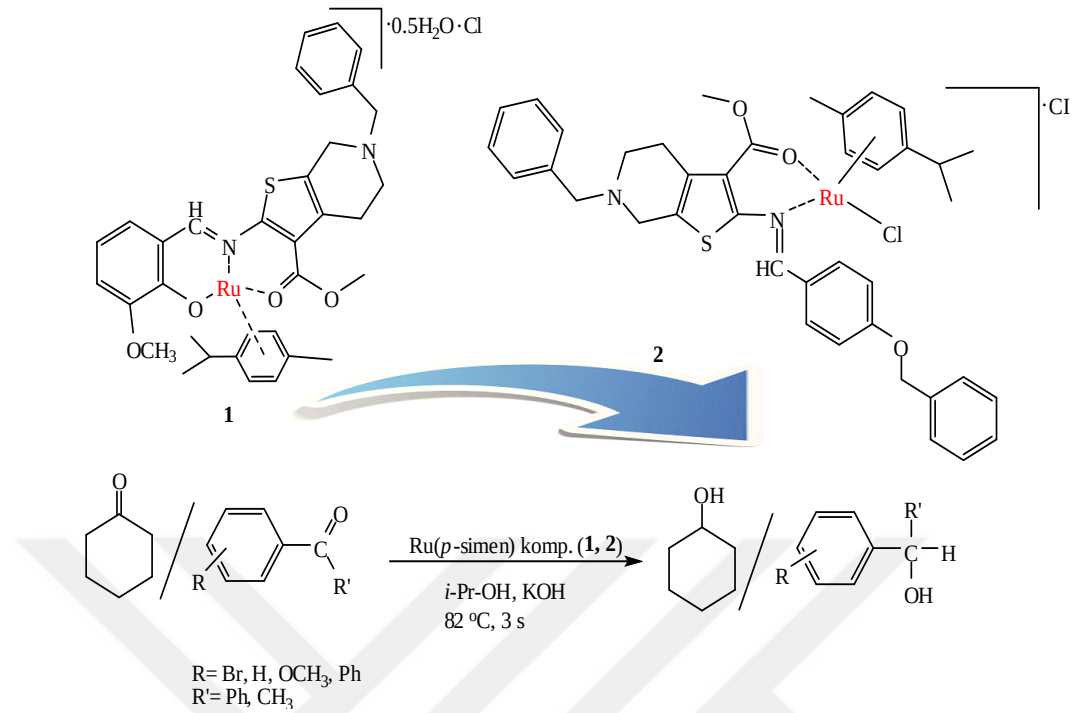
$C_3H_3O_2NCo$ formunda kalmıştır. Ru(II) ve Pd(II) kompleksinde de benzer şekilde bozunmalar gerçekleşmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3.2’de özetlenmiştir. Bu değerlerde sentezlenen komplekslerin önerilen yapılarının uygunluğunu göstermektedir. Yapılan çalışma literatürdeki çalışmalar ile uyum halindedir (Savcı ve ark., 2021, Buldurun ve ark., 2019).

Schiff bazları (L^1 , L^2) ligandlarına ait komplekslerde klor iyonlarının koordinasyon küresinin içinde veya dışında olduğu 0.1 M $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak tayini yapılmıştır. Yapılan analizde L^1 ve L^2 ligandlarına ait Ru(II) kompleksinde beyaz renkli çökelek gözlenmesi, Cl iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğunu göstermiştir (Abu-El-Wafa ve ark., 2005).

Kütle spektroskopisi analiz sonuçlarından sentezlenen metal komplekslerinin istenen moleküler ağırlıkları gözlemlendi. Bileşiklerin önerilen moleküler formülü ve stokiometri, moleküler formül ağırlıkları m/z değerleri ile karşılaştırılarak doğrulandı. Kütle spektrumları, EK-1’de verilen Schiff bazı ligand-metal(II) komplekslerinin oluşumunu belirleyen moleküler iyon pikleri sergiledi.

Schiff bazı (L^2)-Co(II), Fe(II), Ru(II) ve Pd(II) metal kompleksleri, m/z 661.40 (hesap. m/z 661.19), 687.70 (hesap. m/z 687.11), 599.00 (hesap. m/z 597.53) ve 708.30 (hesap. m/z 708.62) pikler göstermişlerdir. Moleküler iyonlar $[M-H]^+$, $[M+H]^+$, $[M-2H-Cl_2-p-simen]^+$ ve $[M-H]^+$ nedeniyle $[CoL^2(H_2O)Cl] \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)Cl_2] \cdot 2.5H_2O$, $[Ru(p-simen)L^2Cl] \cdot Cl$ ve $[PdL^2Cl_2] \cdot 2H_2O$ yapılarıyla tutarlıdır. Böylece moleküler ağırlıklarıyla, verilen stokiometriye göre sentezleri doğruladı (Yadav ve ark., 2021). Bu nedenle, 1H ve ^{13}C NMR spektrumları, FT-IR, elementel analizler ile birlikte kütle spektral sonuçları, $[CoL^2(H_2O)Cl] \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)Cl_2] \cdot 2.5H_2O$ ve $[PdL^2Cl_2] \cdot 2H_2O$ 1:1 molar oranında, $[Ru(p-simen)L^2Cl] \cdot Cl$ tipi kompleksin 2:1 molar oranında oluşumunu ve önerilen metal komplekslerin yapıları ile uyumu doğrulandı. L^2 ligandı ve metal kompleksinin kütle spektrumları, Şekil S45-S48, Ekler bölümünde verilmiştir.

Hidrojen Transfer Reaksiyonu



Çizelge 4.1 Hidrojen transfer reaksiyonu için optimizasyon şartları

Deney no	Baz	Süre (s)	Verim(%)
1	NaOH	6	61
2	Cs ₂ CO ₃	6	43
3	KOH	6	93
4	Na ₂ CO ₃	6	31
4	K ₂ CO ₃	6	53
5	KOBu ^t	6	39
6	-	6	-
7	KOH	5	92
8	KOH	4	92
9	KOH	3	92
10	KOH	2	83
11	KOH	3	92*
12	KOH	3	8**

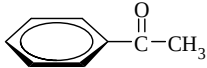
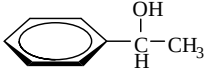
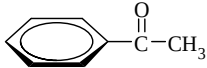
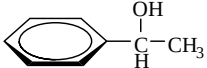
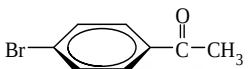
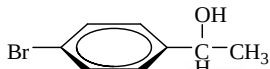
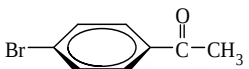
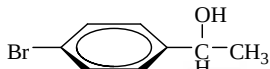
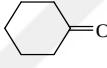
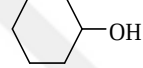
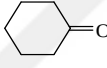
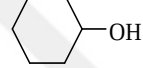
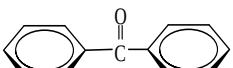
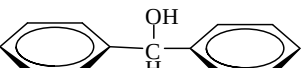
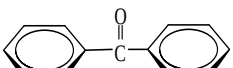
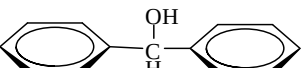
Reaksiyon şartları: 4-bromoasetofenon (1.0 mmol), Ru(II) komp.(1) (0.01 mmol), KOH (4.0 mmol), *i*-

PrOH (3 mL), 3s, ve 82 °C. *Kataliz miktarı(Ru(II) komp. (0.02 mmol)). **Katalizör kullanılmadığında

Sentezi gerçekleştirilen Ru(II) komplekslerinin ketoların transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak aktiviteleri incelendi. Optimum şartları sağlayabilmek için önce oda şartlarında farklı baz, substrat ve zaman aralıkları denendi. Daha sonra 82 °C’de en uygun şartlar belirlendi. Substart olarak 4-bromoasetofenon

kullanıldığında, en iyi bazın KOH, reaksiyon süresi 3 saat ve verim %92 sağladığı görüldü. Bazın yokluğunda herhangi bir dönüşümün gerçekleşmediği baz ve katalizör varlığında tepkimenin tamamen gerçekleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.2 Hidrojen transfer tepkimesinde Ru komplekslerinin katalitik etkinlikleri

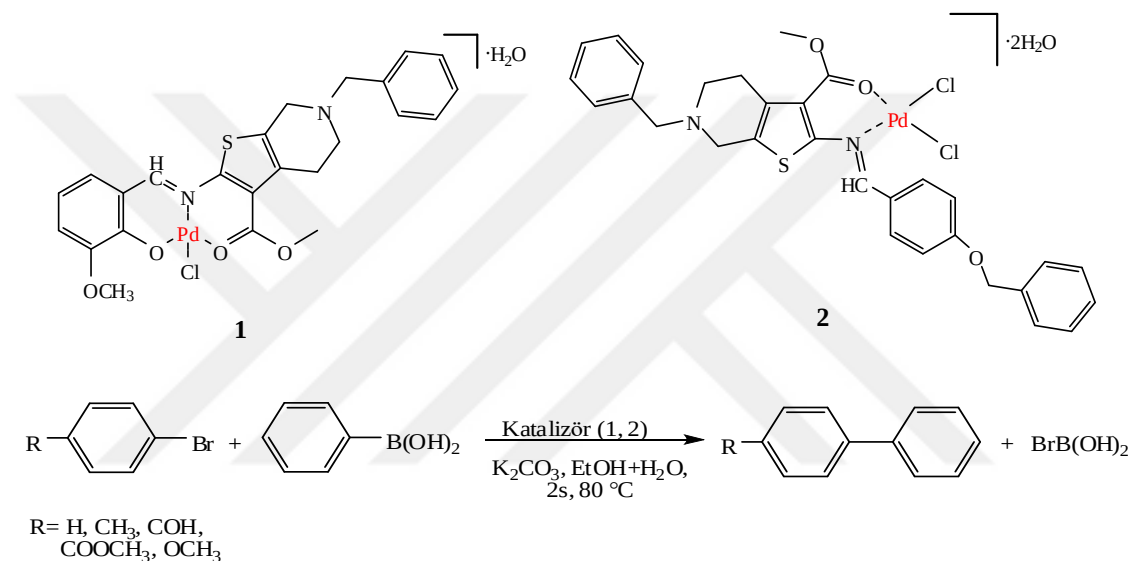
Deney no	Ru(II)	Keton	Ürün	Verim%
1	1			91
2	2			92
3	1			86
4	2			76
5	1			92
6	2			91
7	1			71
8	2			80
9	1			85
10	2			96
11	1			90
12	2			90

Reaksiyon şartları: Asetofenon (1.0 mmol), Ru(II) komp. (0.01 mmol), KOH (4.0 mmol), *i*-PrOH (3mL), 3s, and 82 °C.

Bu çalışmada hidrojenasyon yöntemi ile Schiff bazı Ru(II) kompleksleri katalizör olarak ketonların indirgenmesindeki etkinlikleri incelenmiştir. Çözücü olarak çevre dostu toksik olmayan maliyeti düşük izo-propanol kullanılmıştır. Sentezleri yapıldıktan sonra yapıları aydınlatılan Ru kompleksleri (1,2) katalizörlüğünde asetofenon ve türevlerinde 4-bromoasetofenon, 4-metoksiasetofenon, 2-bromo-4-fenilasetofenon, benzofenon ve sikloheksanon kullanılarak hidrojen transfer tepkimesi ile sekonder alkollere dönüşümleri sağlanmıştır. Substratlar incelendiğinde 4-metoksiasetofenon > asetofenon > 2-bromo-4-fenilasetofenon > 4-bromoasetofenon > benzofenon > sikloheksanon şeklinde yüksek verimden düşük verime gerçekleştiği

görülmüştür (Çizge 4.2). Elde edilen sonuçlar her iki katalizöründe asetofenon ve türevlerine karşı %76-96 oranında iyi derecede katalitik etki sağladıkları göstermektedir. Bu yüksek verimlerin katalizörlerin yapılarında bulunan donör atomlarının işlevselliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca katalitik etkinliklerinin artması ve azalmasında ligandların elektronik özellikleri ve sterik yapısının oldukça etkili olduğu, substratların yapılarındaki elektro çekici ve verici grupların katalitik etkinliklerin artmasında önemli bir rollerinin olmadığı görülmüştür.

Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi



Fenil boronik asit türevlerinin aril halojenürler ile olan çapraz eşleşme reaksiyonlarına Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu denir. Optimum şartların oluşturulmasında öncelikle baz (NaOH, K₂CO₃, KOH, KOBu^t ve Cs₂CO₃) seçimi yapıldı. Bunun için kullanılan aril halojenürlerle birlikte Schiff bazı-Pd(II) kompleksi (L¹-Pd), K₂CO₃ bazı, Et-OH+H₂O (5 mL) içinde atmosfer şartlarında Schlenk tüpüne eklenerek 80 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Karışım etilasetat / n-hekzan (2:4) ile ekstrakte edilerek organik faz ayrıldı. Organik faz MgSO₄ ile kurutularak silica jel kolonundan geçirildi. Etil asetatın fazlası vakumda uzaklaştırıldı. Deney sonuçları GC ye verilip, 4-bromoasetofenonün ilgili biarillere dönüşümü hesaplandı. Dönüşümler % olarak Çizge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3Suzuki-Miyaura reaksiyonları için optimizasyon reaksiyon şartları

Deney no	Baz	Süre (s)	Verim (%)
1	NaOH	3	51
2	Cs ₂ CO ₃	3	46
3	KOH	3	58
4	K ₂ CO ₃	3	95
5	KOBu ^t	3	40
6	-	3	-
7	K ₂ CO ₃	2	95*
8	K ₂ CO ₃	2	95

Reaksiyon şartları: Fenil boronik asit (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (5 mL), 2s ve 80 °C.*Kataliz miktarı (Pd(II) komp. (0.02 mmol)).

Çizelge 4.3'te Suzuki-Miyaura reaksiyonunda baz seçimi reaksiyonun en önemli basamağı olan trans metalasyon aşamasında önemli bir role sahiptir. Dolayısıyla optimizasyon şartlarının oluşturulmasında baz seçiminde (NaOH, Cs₂CO₃, KOH, K₂CO₃, KOBu^t) çeşitli bazlar denendi. En iyi sonucun 2 saat sonunda K₂CO₃ kullanılarak elde edildiği %95 sağlayarak bulunmuştur. Kullanılan bazların ilgili ürünlere dönüşümleri ve etkinlikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

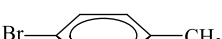
Çizelge 4.4Suzuki-Miyaura reaksiyonları için optimizasyon reaksiyon şartları

Deney no	Çözücü	Süre (s)	Verim (%)
1	Etanol	3	72
2	Metanol	3	60
3	Asetonitril	3	35
4	Toluen	3	52
5	DMF	3	41
6	THF	3	39
7	Dioksan	3	41
8	<i>i</i> -PrOH+H ₂ O	3	76
9	Etanol+H ₂ O	2	95

Reaksiyon şartları: Fenil boronik asit (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (5 mL), 2s ve 80 °C.

Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda önemli bir parametre olan çözücü seçimi için hem polar hemde apolar çözücüler denenerek en çözücü belirlendi. Çizelge 4.4 değerlendirildiğinde en iyi çözücünün çevre dostu, toksik olmayan ve ekonomik seçim olan etanol-su karışımı olduğu bulundu.

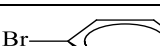
Çizelge 4.5 Pd katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları

Deney no	Pd(II) komp.	Aril halojenürler	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim(%)
1	1		2	80	97
2	2				70
3	1		2	80	90
4	2				89
5	1		2	80	73
6	2				58
7	1		2	80	67
8	2				69
9	1		2	80	73
10	2				61

Reaksiyon şartları: Fenil boronik asit (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (5 mL), 2s ve 80 °C.

Kullanılan katalizörlerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerini incelemek için farklı aril halojenürler kullanılmıştır (4-bromoasetofenon, 4-bromobenzaldehit, 4-bromoanisol, 4-bromotoluen ve 4-bromobenzen). Substrat olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında **1.** ve **2.** katalizörlerin %97 ve %70 oranlarında verim sağladıkları tespit edilmiştir. Bu tepkimede **1.** katalizörün **2.** katalizöre göre daha etkili olduğu bulunmuştur. 4-bromobenzaldehit kullanıldığında her iki katalizörün oldukça yüksek verimde ürün sağladıkları görülmüştür. Bu yüksek orandaki verim hem katalizörlerin hem de substrat olarak kullanılan benzaldehitin elektronik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer substratlar %73-%58 oranlarında katalitik dönüşüm sağlamışlardır (Çizelge 4.5, no: 1-10). Bu üç substratın yapıları incelendiğinde karbonil grubunun varlığının katalizörün etkinliğinin artırılmasında oldukça önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.6 Pd kompleksleri katalizörlüğünde Mizoroki-Heckeleşme reaksiyonları

Deney no	Pd(II) komp	Aril halojenürler	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	1	Br-  -COCH ₃	2	80	90
2	2			80	80
3	1	Br-  -CHO	2	80	70
4	2				62
5	1	Br-  -OCH ₃	2	80	86
6	2				77
7	1	Br-  -CH ₃	2	80	71
8	2				76
9	1	Br-  -H	2	80	70
10	2				69

Reaksiyon şartları: Stiren (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H₂O (5 mL), 2s ve 80 °C.

Optimizasyon çalışmalarından sonraki aşamada ise katalitik etkinlik çalışmalarının kapsamını genişletmek amaçlanmıştır ve her iki katalizörün katalitik aktivitesi substrat olarak farklı aril bromürlerin (4-bromotoluen, 4-bromobenzaldehit, 4-bromoasetofenon, 4-bromoanisol, ve 2-bromobenzen) kullanıldığı Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonlarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. Burada verilen sonuçları yorumlayabilmek için substrat olarak kullanılan 4-bromoaril halojenürlerin katalizör olarak kullanılan Pd(II) kompleksleri (1,2) % dönüşümleri dikkate alınmıştır. Karbonil grubu ve metoksi grubunu içeren aril halojenürlerin Mizoroki-Heck C-C eşleşme ürünleri karşılaştırıldığında 4-bromoasetofenon %90, %80, 4-bromobenzaldehitin %70, %62 ve 4-bromoanisolün ise %86, %77 verimle elde edildikleri tespit edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki 1 nolu kompleksin 2 nolu kompleksten daha aktif olduğu ve halkaya bağlı karbonil grubuna metil veya metoksi gruplarının bağlanmasının aktiviteyi arttırdığı görülmüştür. 4-bromotoluen substrat olarak kullanıldığında %71, %76 verim sağlanmıştır. Substrat olarak brombenzen kullanıldığında ise 1 ve 2 nolu komplekslerle %70, %69 verim elde edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde 1 ve 2 nolu katalizörlerin Heck C-C eşleşme tepkimelerinde %90-69 oranlarında iyi derecede katalitik aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Ayrıca substrat olarak kullanılan aril halojenürin elektronik yapıları ilgili eşleşme ürünlerinin verimliliği üzerinde büyük bir etkisinin olduğu açıktır (Çizelge 4.6, no: 1-10).

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Schiff bazları anorganik kimyada büyük öneme sahiptir ve çok farklı uygulamalarda ve geniş yelpazede kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda yeşil kimyaya olan ilgi ve çevre koruma şartları göz önünde bulundurulduğunda Schiff bazları yoğun çalışılan bir alan haline gelmiştir. Sentez alanlarındaki çalışmaların en önemli özelliği minimum atık, yüksek verim ve ekosistem hassasiyeti göze çarpmakta ve bu alanda yapılan çalışmalar popüler hale gelmektedir. En genel anlamda, kimyacılar, kimyasal ürün ve süreçlerin ekosisteme zararlarının minimuma indirilmesini amaçlamaktadırlar. Bunun için daha güvenli tepkimeler ve kimyasallar, yenilenebilir kaynakların kullanımı, atıkların azaltılması, enerji verimliliği, çözen değişimi ve katalizörler önemli çalışma alanlarını oluşturmaktadır. Yakın zamanda katalizörler ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Katalizörlerin kullanımı, enerji açısından daha verimli bir süreçtir. İstenmeyen ürünleri minimize ettiği gibi, daha verimli bir hammadde kullanımı sağlar ve kirliliği azaltır. Bu nedenle katalizörler çevreyi korumaya mevcut kaynakların etkin kullanımı için oldukça önemlidir. Pahalı kimyasalların aksine Schiff bazları kolay eldesi, ucuz ve kararlı olması, elektronik ve yapısal zenginlikleri gibi avantajlarından dolayı geçiş metalleri ile oluşturdukları Schiff bazı-metal kompleksleri katalizör olarak kullanımında önemli bir yere sahiptirler. Schiff bazlarının N, O, S gibi promötlere sahip olması, yüksek termal ve neme karşı kararlılığı, oksidasyona karşı dayanıklılığı, hava bileşenleri yapısal çeşitlilik gibi eşsiz özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılan NHC ve fosfin içeren katalizörlere alternatif ligandlardır.

Schiff bazları, yapısında N, S ve O donör atomları sayesinde farklı metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedirler. N, S ve O donör atomlarının türü ve sayısının kompleks geometrik ve çeşitliliği üzerine oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Bu elektro donör atomlarının varlığı farmakoloji, kataliz, optik ve boya sanayii olmak üzere bir çok değişik alanda farklı uygulamalar sergilemektedirler. Schiff bazları ve metal kompleksleri ile farklı çalışmalar yapılarak çeşitli alanlarda üstün özellikler sergileyen uygulamalara zemin hazırlanabilir.

N, S, O donör atomlar içeren aromatik grupların yanı sıra, piridin halkasına bağlı tersiyer grup içeren primer aminin farklı aldehit türevleri ile tepkimesinden literatürde olmayan iki farklı Schiff bazı ligandları (L^1 ve L^2) ve bu ligandların Fe(II), Co(II), Ru(II) ve Pd(II) metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen ligand ve metal komplekslerin yapıları çeşitli (elementel analiz, manyetik süsseptibilite 1H , ^{13}C -NMR,

TGA, FT-IR, LC-MS ve UV-Vis.,)spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon işlemleri sonucu Fe(II), Co(II) ve Ru(II) kompleksleri için oktahedral, Pd(II) kompleksleri için kare düzlem yapı önerildi. Ayrıca farklı süstitüe gruplar içeren Schiff bazı Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin ketonların hidrojen transfer tepkimesi ve (Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck) C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Böylece sentezi gerçekleştirilen kompleks bileşiklerin katalizör olarak etkisini belirlemek için literatürde yapılan çalışmalarla da kıyaslayarak daha etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli metodlar geliştirildi.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç bileşiğinin farklı elekto-donör gruplar içermesi ve yapısal özelliğinden dolayı bu öncül bileşiklerin değişik türevleri de sentezlenecektir. Uygulama alanları farklı olan değişik metal komplekslerin eldesi ile de biyolojik aktivite ve optik özellikleri araştırılacaktır. Böylelikle daha ucuz ve çok daha fonksiyonel optik sensörlerin eldesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Halim, H.F., Mohamed, G.G., Anwar, M.N. 2018. Antimicrobial and anticancer activities of Schiff base ligand and its transition metal mixed ligand complexes with heterocyclic base, *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e3899.
- Abdel-Rahman, L.H., Ismail, N.M., Ismael, M., Abu-Dief, A.M., Ahmed, E. A.H. 2017. Synthesis, characterization, DFT calculations and biological studies of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cd(II) complexes based on a tetradentate ONNO donor Schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, 1134, 851-862.
- Abu-El-Wafa, S.M., El-Wakiel, N.A., Issa, R.M. and Mansour, R.A. 2005. Formation of novel mono- and multi-nuclear complexes of Mn(II), Co(II) and Cu(II) with bis azo-dianils containing the pyrimidine moiety: Thermal, magnetic and spectral studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(8), 683-694.
- Agrahari, B., Layek, S., Anuradha, Ganguly, R., Pathak, D.D. 2018. Synthesis, crystal structures, and application of two new pincer type palladium(II)-Schiff base complexes in C-C cross-coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 471, 345-354.
- Ali, O.A.M. 2014. Synthesis, spectroscopic, fluorescence properties and biological evaluation of novel Pd(II) and Cd(II) complexes of NOON tetradentate Schiff bases, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.015>.
- Alkabli, J., Rizk, M.A., Elshaarawy, R.F.M., El-Sayed, W.N. 2021. Ionic chitosan Schiff bases supported Pd(II) and Ru(II) complexes; production, characterization, and catalytic performance in Suzuki cross-coupling reactions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 184(9), 454-462.
- Al-Resayes, S.I., Shakir, M., Shahid, N., Azam, M. & Khan, A.U. 2016. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antimicrobial studies of Schiff base ligand, H2L derived from glyoxalic acid and 1,8-diaminonaphthalene and its Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes, *Arabian Journal of Chemistry*, 9(3), 335-343.
- Anu, D., Naveen, P., Devendhiran, T., Shyamsivappan, S., Kumarasamy, K., Lin, M.C., Frampton, C.S. & Kaveri, M.V. 2022. Synthesis, spectral characterization, X-ray crystallography and biological evaluations of Pd(II) complexes containing 4(N)-substituted thiosemicarbazone, *Journal of Coordination Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.2025222>
- Azizi Talouki, S., Grivani, G., Crochet, P. & Cadierno, V. 2017. Half-sandwich ruthenium(II) complexes with water-soluble Schiff base ligands: Synthesis and catalytic activity in transfer hydrogenation of carbonyl compounds, *Inorganica Chimica Acta*, 456, 142-148.
- Balinge, K. R., & Bhagat, P.R. 2017. Palladium-N-heterocyclic carbene complexes for the Mizoroki–Heck reaction: An appraisal, *Comptes Rendus Chimie*, 20(7), 773-804.
- Balinge, K.R., Bhagat, P.R. 2017. Palladium–N-heterocyclic carbene complexes for the Mizoroki–Heck reaction: An appraisal, *Comptes Rendus Chimie*, 20(7), 773-804.

- Buldurun, K. 2020. Synthesis, characterization, thermal study and optical property evaluation of Co(II), Pd(II) complexes containing Schiff bases of thiophene-3-carboxylate ligand, *Journal of Electronic Materials*, 49, 1935-1943.
- Buldurun, K., Özdemir, İ. 2019. 5-Nitrobenzimidazole containing Pd(II) catalyzed CC cross-coupling reactions: The effect of the N-substituent of the benzimidazole structure on catalyst activity, *Journal of Molecular Structure*, 1192, 172-177.
- Buldurun, K., Özdemir, M. 2019. Schiff base-Pd(II) complexes containing pyridine and thiophene rings: Synthesis, characterization, Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 6(4), 297-302.
- Buldurun, K., Özdemir, M. 2020. Ruthenium(II) complexes with pyridine based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones, *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127266.
- Buldurun, K., Turan, N., Bursal, E., Mantarcı, A., Türkan, F., Taslimi, P., Gülçin, İ. 2020. Synthesis, spectroscopic properties, crystal structures, antioxidant activities and enzyme inhibition determination of Co(II) and Fe(II) complexes of Schiff base. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 283–297.
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A. & Çolak, N. 2018. Synthesis, structural characterization and biological activities of metal(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru(II) complexes transfer hydrogenation, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(2), 205-214.
- Chai, H., Wang, Q., Liu, T. & Yu, Z. 2016. Diruthenium(ii)-NNN pincer complex catalysts for transfer hydrogenation of ketones, *Dalton Transactions*, 45(44), 17843-17849.
- Chaurasia, M., Tomar, D., Chandra, S. 2019. Synthesis, spectral characterization, and DNA binding studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Schiff base 2-((1H-1,2,4-triazol-3-ylimino)methyl)-5-methoxyphenol, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 431-442.
- Dalia, S.A., Afsan, F., Hossain, Md. S., Khan, Md.N., Zakaria, C.M., -E-Zahan Md.K., Ali, Md.M. 2018. A short review on chemistry of Schiff base metal complexes and their catalytic application, *International Journal of Chemical Studies*, 6(3), 2859-2866.
- Ejidiye, I.P., Ajibade, P.A. 2015. Transition metal complexes of symmetrical and asymmetrical Schiff bases as antibacterial, antifungal, antioxidant, and anticancer agents: progress and prospects, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 35, 191–224.
- Elsayed, S.A., Badr, H.E., di Biase, A. & El-Hendawy, A.M. 2021. Synthesis, characterization of ruthenium(II), nickel(II), palladium(II), and platinum(II) triphenylphosphine-based complexes bearing an ONS-donor chelating agent: Interaction with biomolecules, antioxidant, in vitro cytotoxic, apoptotic activity and cell cycle analysis, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 223, 111549.
- Ereshanaik, Prabhakara, M.C., Bhojya Naik, H.S., Kirthan, B.R., Kumaraswamy, H.M., Sandeep R., Jain, K. 2022. DNA interaction studies of Cu(II), Co(II), and Ni(II) chelates derived from schiff base ligand, *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(1), 100288.
- Gakias, S., Rix, C., Fowless, A., Wills-Johnson, G., Latham, K., White, J. 2005. A comparison of the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding of N,N'-

- ethylenebis(aminobenzylidene) in the solid state with its salen analogue, *Journal of Molecular Structure*, 737(1), 69-74.
- Ghanghas, P., Choudhary, A., Kumar, D., Poonia, K. 2021. Coordination metal complexes with Schiff bases: Useful pharmacophores with comprehensive biological applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108710.
- Gichumbi, J.M., Friedrich, H.B., Omondi, B. 2016. Application of arene ruthenium(II) complexes with pyridine-2-carboxaldimine ligands in the transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416, 29-38.
- Gurusamy, S., Krishnaveni, K., Sankarganesh, M., Asha, R.N., Mathavan, A. 2022. Synthesis, characterization, DNA interaction, BSA/HSA binding activities of VO(IV), Cu(II) and Zn(II) Schiff base complexes and its molecular docking with biomolecules, *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117045.
- Gündüz, T., 1987, Enstrümental Analiz, Gazi Kitapevi, 71-181.
- Habala, L., Varényi, S., Bilková, A., Herich, P., Valentová, J., Kožíšek, J., & Devínsky, F. 2016. Antimicrobial activity and urease inhibition of Schiff bases derived from isoniazid and fluorinated benzaldehydes and of their copper(II) complexes, *Molecules*, 21(12), 1742.
- Hossain, Md.S., Roy, P.K., Zakaria, C.M., –E-Zahan Md.K. 2018. Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review, *International Journal of Chemical Studies*, 6(1), 19-31.
- Ibrahim, M.M., Fathy, A.M., Al-Harbi, S.A., Sallam, S.A., Al-Juaid, S.S. & Ramadan, A. E.M.M. 2021. Palladium(II) based imines; Synthesis, characterization, X-Ray structural analysis; DFT and catalytic hydrogenation study, *Journal of Organometallic Chemistry*, 939, 121764.
- Jayaseelan, P., Akila, E., Usha Rani, M. & Rajavel, R. 2016. Synthesis, spectral characterization, electrochemical, anti-microbial, DNA binding and cleavage studies of new binuclear Schiff base metal(II) complexes derived from o-hydroxyacetophenone, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(6), 625–634.
- Jeevadason, A.W., Murugavel, K.K., Neelakantan, M.A. 2014. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 36, 220–227.
- Kalita, M., Gogoi, P., Barman, P. & Sarma, B. 2014. Nickel(II), copper(II), and cobalt(II) complexes derived from a new unsymmetrical ONS donor Schiff base ligand: synthesis, characterization, crystal structure, and catalytic activities, *Journal of Coordination Chemistry*, 67(14), 2445-2454.
- Kalita, M., Gogoi, P., Barman, P., Sarma, B., Buragohain, A.K. & Kalita, R.D. 2014. A new series of Ni(II), Cu(II), Co(II) and Pd(II) complexes with an ONS donor Schiff base: Synthesis, crystal structure, catalytic properties and bioactivities, *Polyhedron*, 74, 93–98.
- Karaca, Ö. 2018. Yeni Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Journal of Polytechnic*, 21(1), 245-249.
- Kargar, H., Ardakani, A.A., Tahir, M. N., Ashfaq, M., Munawar, K.S. 2021. Synthesis, spectral characterization, crystal structure determination and antimicrobial activity of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with the Schiff base ligand derived from 3,5-dibromosalicylaldehyde, *Journal of Molecular Structure*, 1229, 129842.

- Khan, S., Chen, X., Almahri, A., Allehyani, E. S., Alhumaydhi, F. A., Ibrahim, M.M., Ali, S. 2021. Recent developments in fluorescent and colorimetric chemosensors based on schiff bases for metallic cations detection: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106381.
- Kirthan, B.R., Prabhakara, M.C., Bhojyanaik, H.S., Amith Nayak, P.H., Viswanath, R., Teja, H.B. 2022. Ereshanaik, optoelectronic, photocatalytic, and DNA interaction studies of synthesised Cu(II), Co(II), and Ni(II) complexes containing schiff base ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, 135, 109109.
- Klausner, R.D., Renswoude, J.V., Ashwell, G., Kempf, C., Schechter, A.N., Dean, A., Bridges, K.R. 1983. Receptor-mediated endocytosis of transferrin in K562 cells. *Journal of the American Chemical Society*, 258, 4715–4724.
- Kudrat-E-Zahan, M. & Haque, M.M. 2019. Synthesis, characterization and biological activity studies of mixed ligand complexes with schiff base and 2, 2'-Bipyridine, *International Journal of Applied*, 6(1), 2.
- Kurup, M.R.P., Varghese, B., Sithambaresan, M., Krishnan, S., Sheeja, S.R. & Suresh, E. 2011. Synthesis, spectral characterization and crystal structure of copper(II) complexes of 2-benzoylpyridine-N(4)-phenylsemicarbazone, *Polyhedron*, 30(1), 70–78.
- Layek, S., Anuradha, Agrahari, B. & Pathak, D.D. 2017. Synthesis and characterization of a new Pd(II)-Schiff base complex [Pd(APD) 2]: An efficient and recyclable catalyst for Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 846, 105–112.
- Lorraine, S.C., Lawrence, M A.W., Celestine, M., Holder, A.A. 2020. Electrochemical response of a Ru(II) benzothiazolyl-2-pyridinecarbothioamide pincer towards carbon dioxide and transfer hydrogenation of aryl ketones in air, *Journal of Molecular Structure*, 1222, 128829.
- Maity, A., Sil, A., & Patra, S. K. 2018. Ruthenium(II) complexes of 4'-(aryl)-2,2':6',2''-terpyridyl ligands as simple catalysts for transfer hydrogenation of ketones, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4063-4073.
- Manna, C.K., Naskar, R., Bera, B., Das, A., Mondal, T.K. 2021. A new palladium(II) phosphino complex with ONS donor Schiff base ligand: Synthesis, characterization and catalytic activity towards Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, *Journal of Molecular Structure*, 1237, 130322.
- Mehrdadi, M.F., Kargar, H., Ardakani, R.B., Ashfaq, M., Munawar, K.S., Tahir, M.N. 2021. Symmetrical Pd(II) and Ni(II) Schiff base complexes: Synthesis, crystal structure determination, spectral characterization, and theoretical studies, *Journal of Molecular Structure*, 132037.
- Mohamed, R.G., Elantabli, F.M., Abdel Aziz, A.A., Moustafa, H. & El-Medani, S.M. 2018. Synthesis, characterization, NLO properties, antimicrobial, CT-DNA binding and DFT modeling of Ni(II), Pd(II), Pt(II), Mo(IV) and Ru(I) complexes with NOS Schiff base, *Journal of Molecular Structure*, 1176, 501-514.
- Muthumari, S., Mohan, N., & Ramesh, R. 2015. An efficient trifunctional benzhydrazone ligated Pd(II) complex for Heck reaction of aryl bromides, *Tetrahedron Letters*, 56(28), 4170–4174.

- Nagalakshmi, V., Nandhini, R., Brindha, V., Krishnamoorthy, B.S., Balasubramani, K. 2020. Halfsandwich ruthenium(II) complexes containing biphenylamine based Schiff base ligands: synthesis, structure and catalytic activity in amidation of various aldehydes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 912, 121175.
- Nagalakshmi, V., Sathya, M., Premkumar, M., Kaleeswaran, D., Venkatachalam, G., & Balasubramani, K. 2020. Palladium(II) complexes comprising naphthylamine and biphenylamine based Schiff base ligands: Synthesis, structure and catalytic activity in Suzuki coupling reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 914, 121220.
- Nagesh, G.Y., Raj, M.K., Mruthyunjayaswamy, B.H.M. 2015. Synthesis, characterization, thermal study and biological evaluation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base ligand containing thiazole moiety, *Journal of Molecular Structure*, 1079, 423-432.
- Nandhini, R., Krishnamoorthy, B. S., & Venkatachalam, G. 2019. Binuclear half-sandwich ruthenium(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT study and catalytic activity for the reduction of nitroarenes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 903, 120984.
- Nandhini, R., Venkatachalam, G., Kumar, M.D., Jacco, M. 2019. Dinuclear Pd(II) complexes containing bis-O,N-bidentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization, DFT study and application as Suzuki-Miyaura coupling catalysts, *Polyhedron*, 158, 183–192.
- Naskar, R., Ghosh, P., Manna, C.K., Murmu, N., Mondal, T.K. 2022. Palladium(II) complexes with thioether based ONS donor ligand: Synthesis, characterization, X-ray structure, DFT study and anti-cancer activity, *Inorganica Chimica Acta*, 534, 120802.
- Pandiarajan, D., Ramesh, R. 2013. Ruthenium(II) half-sandwich complexes containing thioamides: Synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 26-35.
- Pandiarajan, D., Ramesh, R., Liu, Y., & Suresh, R. 2013. Palladium(II) thiosemicarbazone-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of aryl halides, *Inorganic Chemistry Communications*, 33, 33–37.
- Patai, S. 1970. Chemistry of the Carbon- Nitrogen Double Bond, Wiley, NewYork.
- Pratihari, L.J., Mandal, P., Lai, K.C., Chattopadhyay, T.S. 2019. Tetradentate amido azo Schiff base Cu(II), Ni(II) and Pd(II) complexes: Synthesis, characterization, spectral properties, and applications to catalysis in C–C coupling and oxidation reaction, *Polyhedron*, 161, 317-324.
- Premkumar, M., Vijayan, P., Venkatachalam, G. 2019. Half-sandwich Ruthenium(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and effective catalysts for one-pot conversion of aldehydes to amides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 902, 120964.
- Ramesh, M., & Venkatachalam, G. 2018. Half-sandwich (η^6 -p-cymene) ruthenium(II) complexes bearing 5-amino-1-methyl-3-phenylpyrazole Schiff base ligands: Synthesis, structure and catalytic transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 880, 47-55.

- Ratnam, A., Bala, M., Kumar, R., Singh, U. P., & Ghosh, K. 2018. Design and syntheses of a new family of palladium complexes derived from tridentate ligands and their application as catalysts for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 856, 41–49.
- Sarma, K., Devi, N., Kalita, M., Sarma, B., & Barman, P. 2015. Nickel(II), copper(II), cobalt(II), and palladium(II) complexes with a Schiff base: Crystal structure, DFT study and copper complex catalyzed aerobic oxidation of alcohol to aldehyde, *Journal of Coordination Chemistry*, 68(20), 3685–3700.
- Sathishkumar, P.N., Raveendran, N., Bhuvanesh, N.S.P. & Karvembu, R. 2018. Chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes, ketones and aldehydes using acylthiourea based Ru(II) (p-cymene) complexes as pre-catalysts, *Journal of Organometallic Chemistry*, 876, 57-65.
- Savanur, H.M. Kalkhambkar, R.G. Laali, K.K. 2017. Piperidine-appended imidazolium ionic liquid as task-specific basic-IL for Suzuki and Heck reactions and for tandem Wittig-Suzuki, Wittig-Heck, Horner-Emmons-Suzuki, and Horner-Emmons-Heck protocols, *Applied Catalysis A: General*, 543, 150-161.
- Savcı, A. Buldurun, K. Kırkpantur, G. 2021. A new Schiff base containing 5-FU and its metal Complexes: Synthesis, Characterization, and biological activities, *Inorganic Chemistry Communications*, 134, 109060.
- Schiff, H. 1864. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131, 118–127.
- Sertçelik, M. 2020. Synthesis, spectroscopic properties, crystal structures, DFT studies, and the antibacterial and enzyme inhibitory properties of a complex of Co(II) 3,5-difluorobenzoate with 3-pyridinol, *Journal of Chemical Research*, <https://doi.org/10.1177/1747519820924636>
- Shakir, M., Hanif, S., Sherwani, M.A., Mohammad, O. & Al-Resayes, S.I. 2015. Pharmacologically significant complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) of novel Schiff base ligand, (E)-N-(furan-2-yl methylene) quinolin-8-amine: Synthesis, spectral, XRD, SEM, antimicrobial, antioxidant and in vitro cytotoxic studies, *Journal of Molecular Structure*, 1092, 143-159.
- Shebl, M., Khalil, S. M. E., Taha, A., & Mahdi, M.A.N. 2013. Synthesis, spectroscopic studies, molecular modeling and antimicrobial activity of binuclear Co(II) and Cu(II) complexes of 4,6-diacetylresorcinol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 356-366.
- Singh, A., Barman, P. 2021. Recent advances in Schiff base ruthenium metal complexes: Synthesis and applications, *Topics in Current Chemistry*, 379, 29.
- Sönmez, M., Levent, A. & Şekerci, M. 2004. Synthesis, characterization, and thermal investigation of some metal complexes containing polydentate ONO-donor heterocyclic schiff base ligand, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30, 655-660.
- Tamizh, M.M. Karvembu, R. 2012. Synthesis of triethylphosphite complexes of nickel(II) and palladium(II) with tridentate Schiff base ligand for catalytic application in carbon–carbon coupling reactions, *Inorganic Chemistry Communications*, 25, 30-34.

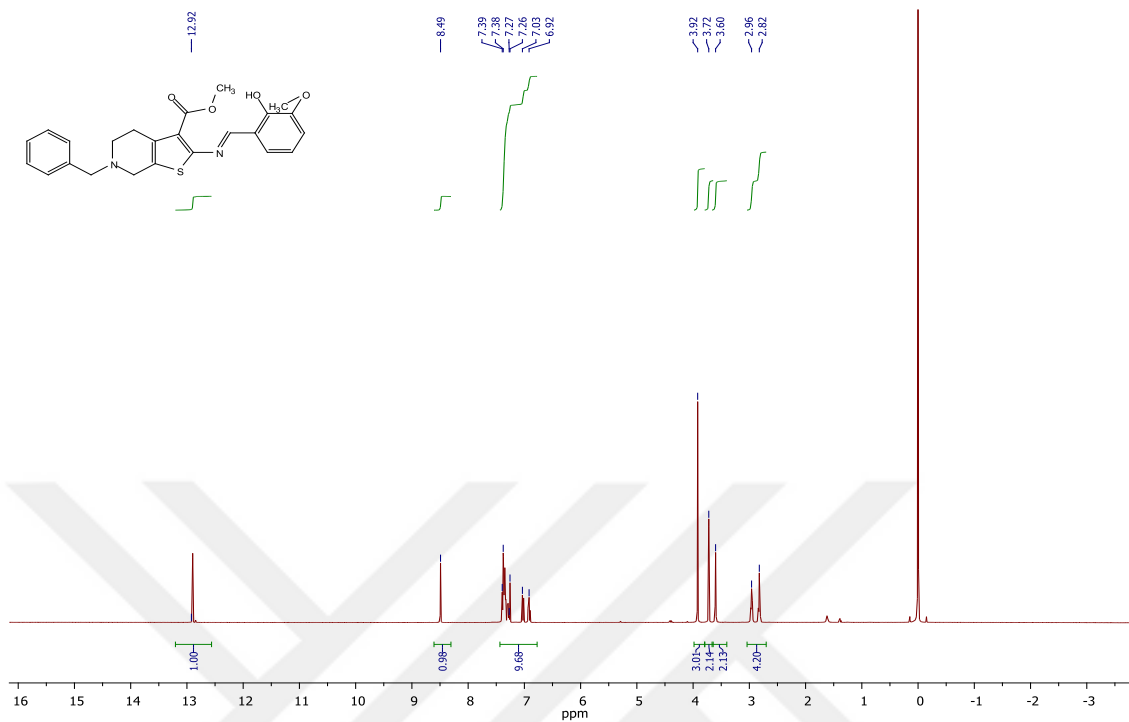
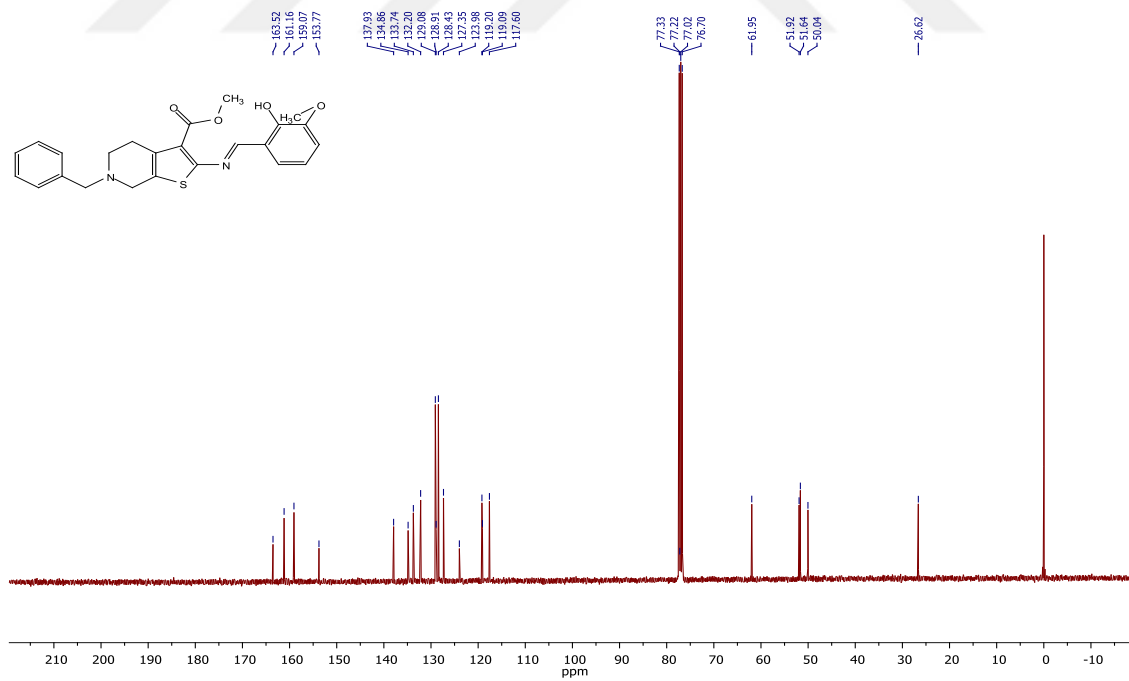
- Tamizh, M.M., Mereiter, K., Kirchner, K. & Karvembu, R. 2012. Ruthenium(II) carbonyl complexes containing “pincer like” ONS donor Schiff base and triphenylphosphine as catalyst for selective oxidation of alcohols at room temperature. *Journal of Organometallic Chemistry*, 700, 194-201.
- Taşkın, O. K. , Öztürk, Ö. F. & Canpolat, E. 2012. Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1), 34-39.
- Tshabalala, T., Ojwach, S. 2018. Kinetics and DFT studies of the hydrogenation reactions of alkenes and alkynes catalyzed by (benzoimidazol-2-ylmethyl)amine palladium(II) complexes. *Preprints*, 2018040364.
- Tuna Yıldırım, S. 2019. Salisilaldehit türevinden Schiff bazı ligandının sentezi, karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12, 1329-1340.
- Turan, N., Buldurun, K., Alan, Y. Savcı, Çolak, N. Mantarcı A. 2019. Synthesis, characterization, antioxidant, antimicrobial and DNA binding properties of ruthenium(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of Schiff base containing o-vanillin, *Research on Chemical Intermediates*, 45, 3525–3540.
- Turan, N., Buldurun, K., Çolak, N., & Özdemir, İ. 2019. Preparation and spectroscopic studies of Fe(II), Ru(II), Pd(II) and Zn(II) complexes of Schiff base containing terephthalaldehyde and their transfer hydrogenation and Suzuki-Miyaura coupling reaction, *Open Chemistry*, 17(1), 571–580.
- Tümer, M. Ekinci, D. Tümer, F. Bulut, B. 2007. Synthesis, characterization and properties of some divalent metal(II) complexes: Their electrochemical, catalytic, thermal and antimicrobial activity studies, *Spectrochimica Acta Part A*, (67), 916-929.
- Wilkinson, S.M., Sheedy, T.M. 2016. New synthesis and characterization of metal complexes with Schiff base ligands, *Journal of Chemical Education*, 93, 351-354.
- Xin, Y., Yuan, J. 2012. Schiff's base as a stimuli-responsive linker in polymer chemistry, *Polymer Chemistry*, 3, 3045-3055.
- Yadav, M., Sharma, S., & Devi, J. 2021. Designing, spectroscopic characterization, biological screening and antioxidant activity of mononuclear transition metal complexes of bidentate Schiff base hydrazones, *Journal of Chemical Sciences*, 133(1), 21.
- Yadhukrishnan, V.O., Muralisankar, M., Dheepika, R., Konakanchi, R., Bhuvanesh N.S.P. & Nagarajan, S. 2020. Structurally different domains embedded half-sandwich arene Ru(II) complex: DNA/HSA binding and cytotoxic studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 73(10), 1591-1604.
- Yardan, A., (2010), “Çok dişli Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri ($M=Ni^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+}) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Yeğiner, G., Gülcan, M., Işık, S., Ürüt, G.Ö., Özdemir, S. & Kurtoglu, M. 2017. Transition metal (II) complexes with a novel azo-azomethine Schiff base ligand: Synthesis, structural and spectroscopic characterization, thermal properties and biological applications, *Journal of Fluorescence*, 27(6), 2239-2251.

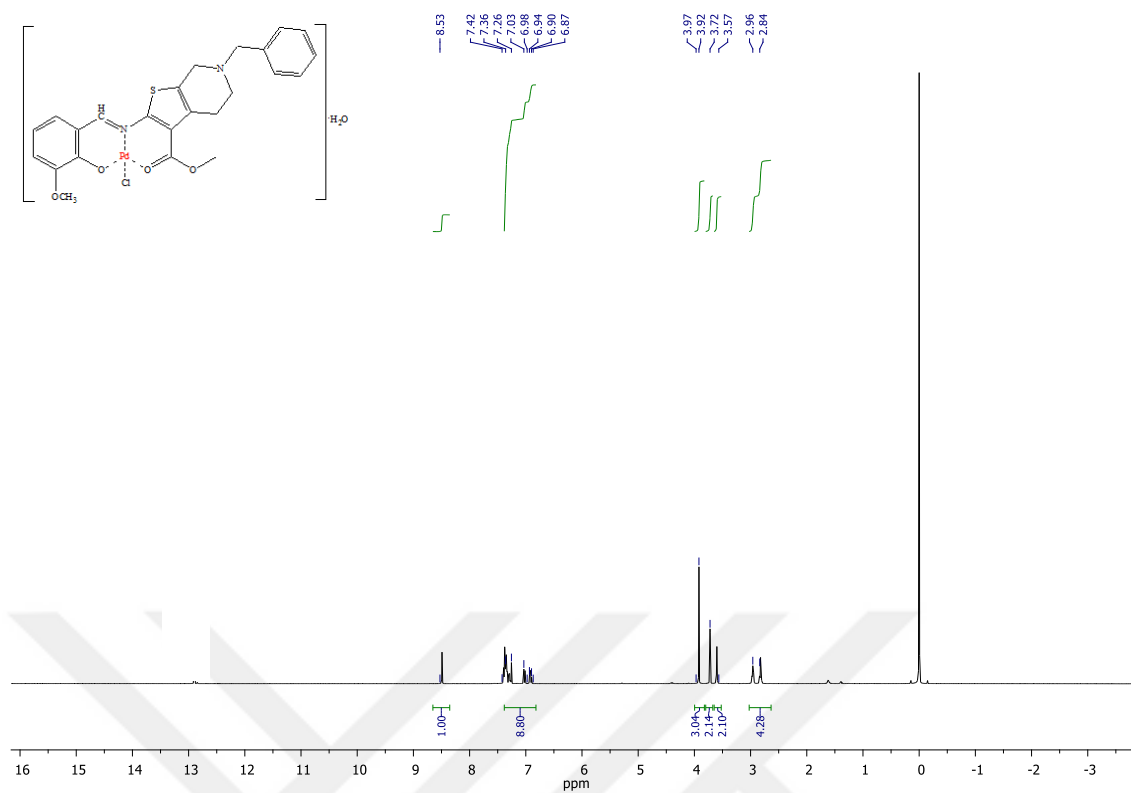
- Yiğit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., & Çetinkaya, E. 2012. Synthesis of ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones, *Transition Metal Chemistry*, 37(3), 297-302.
- Yorke, J., Dent, C., Decken, A., Xia, A. 2010. Synthesis, characterization, and applications of novel di-2-pyridyl imine ligands, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 54-57.
- Yousif, E., Majeed, A., Al-Sammarrae, K., Salih, N., Salimon, J., Abdullah, B. 2017. Metal complexes of Schiff base: Preparation, characterization and antibacterial activity, *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), S1639-S1644.
- Zoubi, W.A., Ko, Y.G. 2016. Organometallic complexes of Schiff bases: recent progress in oxidation catalysis, *Journal of Organometallic Chemistry*, 822, 173-188.



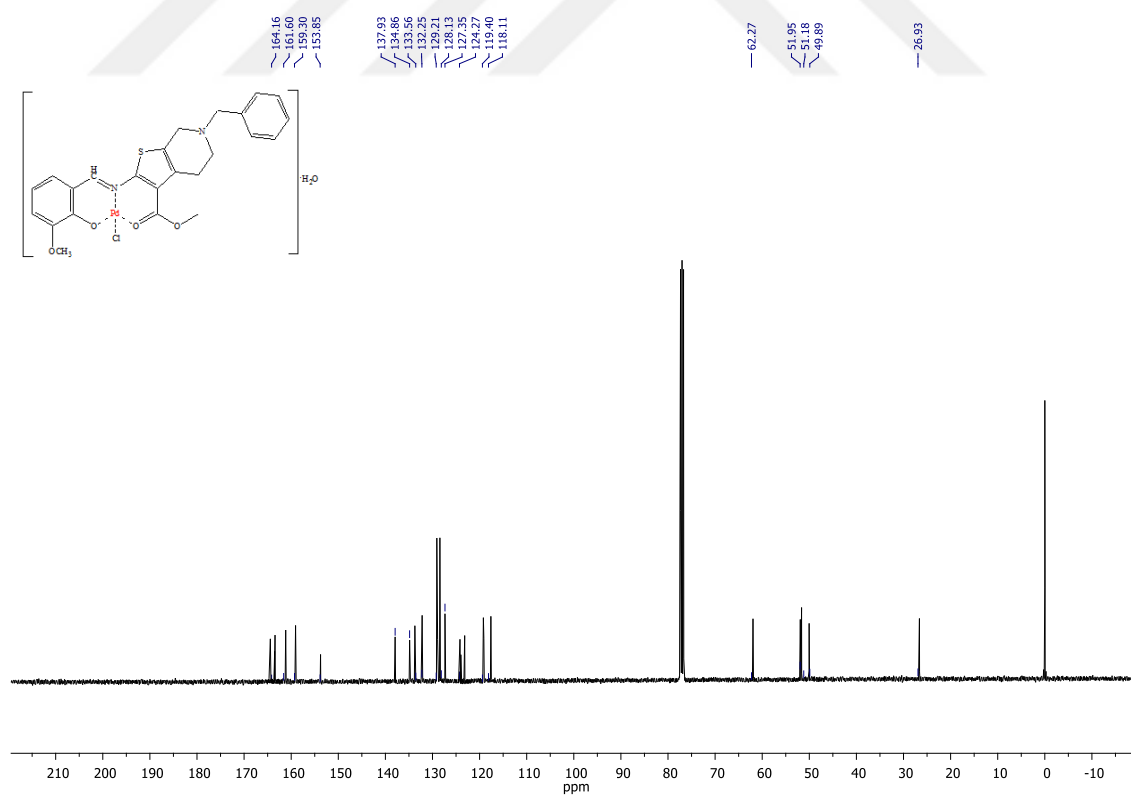
EKLER

NMR SPEKTRUMLARI

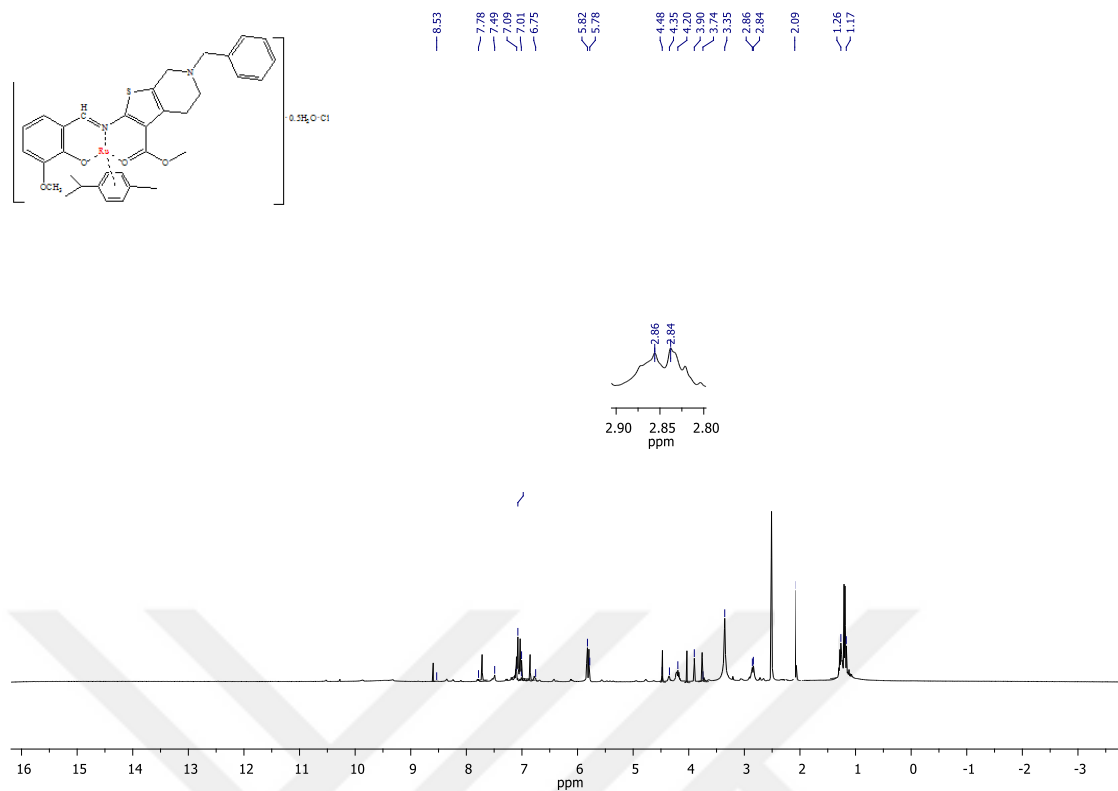
Şekil 1. Schiff bazı ligandı (L¹) ¹H NMR spektrumuŞekil 2. Schiff bazı ligandı (L¹) ¹³C NMR spektrumu



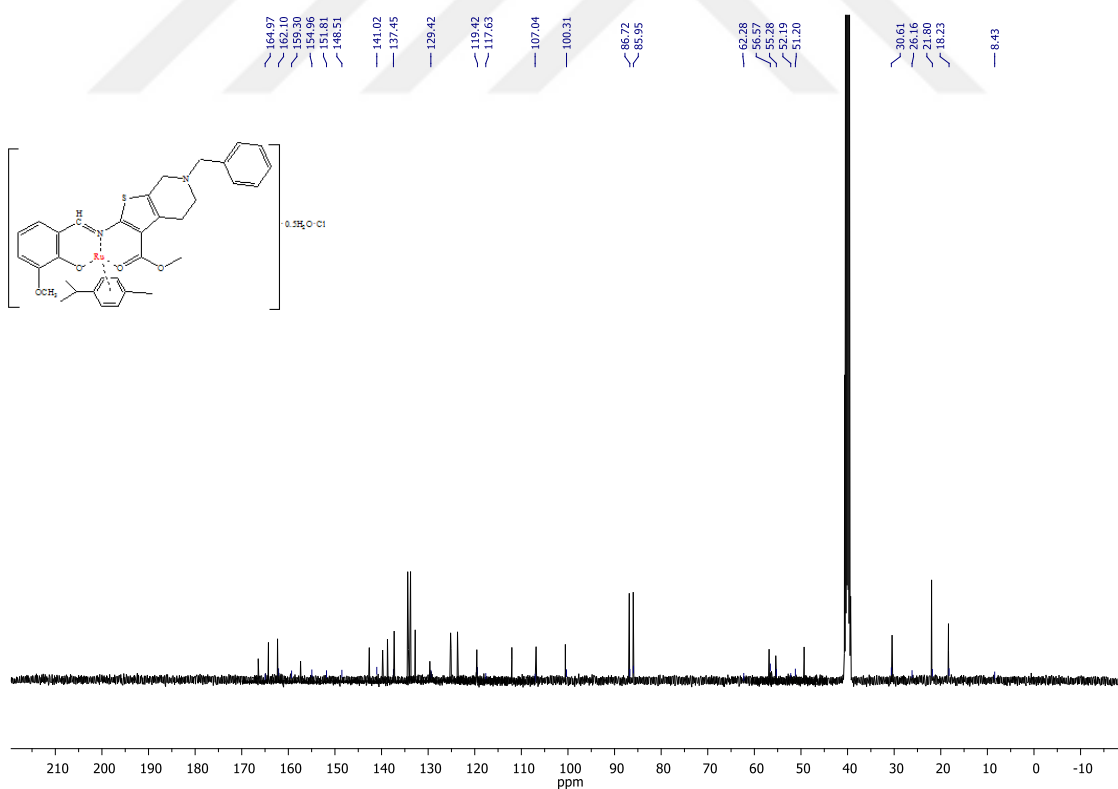
Şekil 3.L¹- Pd(II) kompleksinin ¹H NMR spektrumu



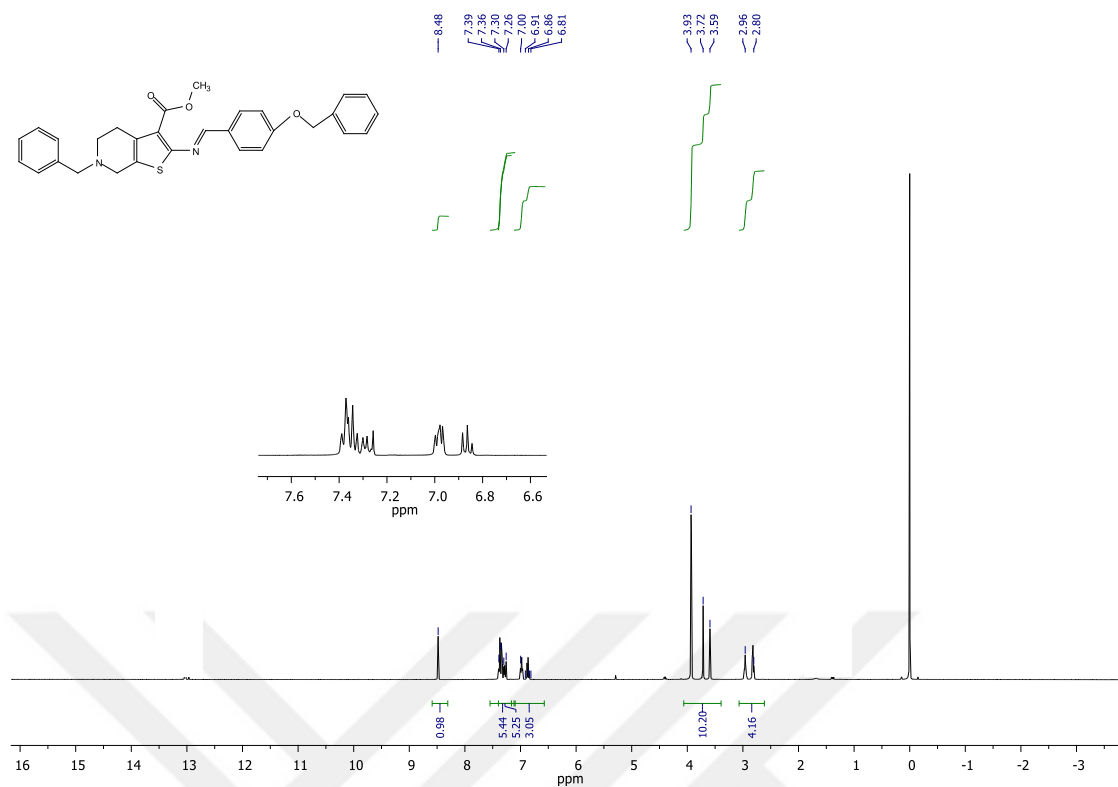
Şekil 4. L¹-Pd(II) kompleksinin ¹³C NMR spektrumu



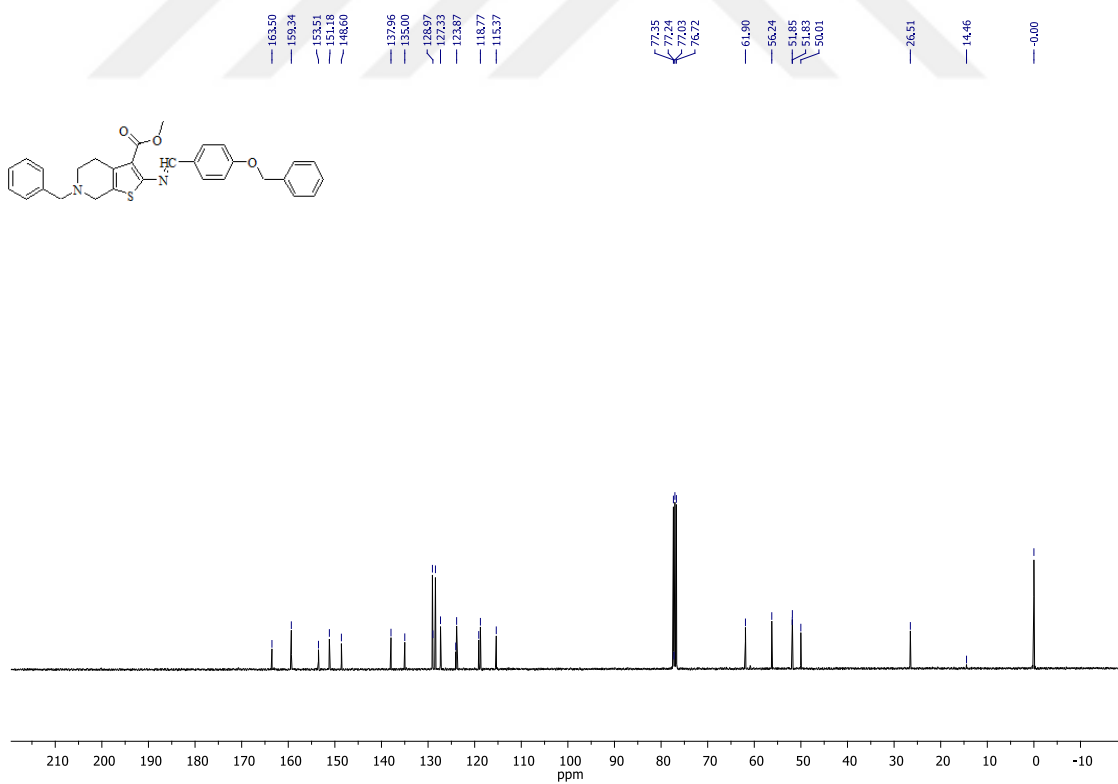
Şekil 5. L^1 -Ru(II) kompleksinin ^1H NMR spektrumu



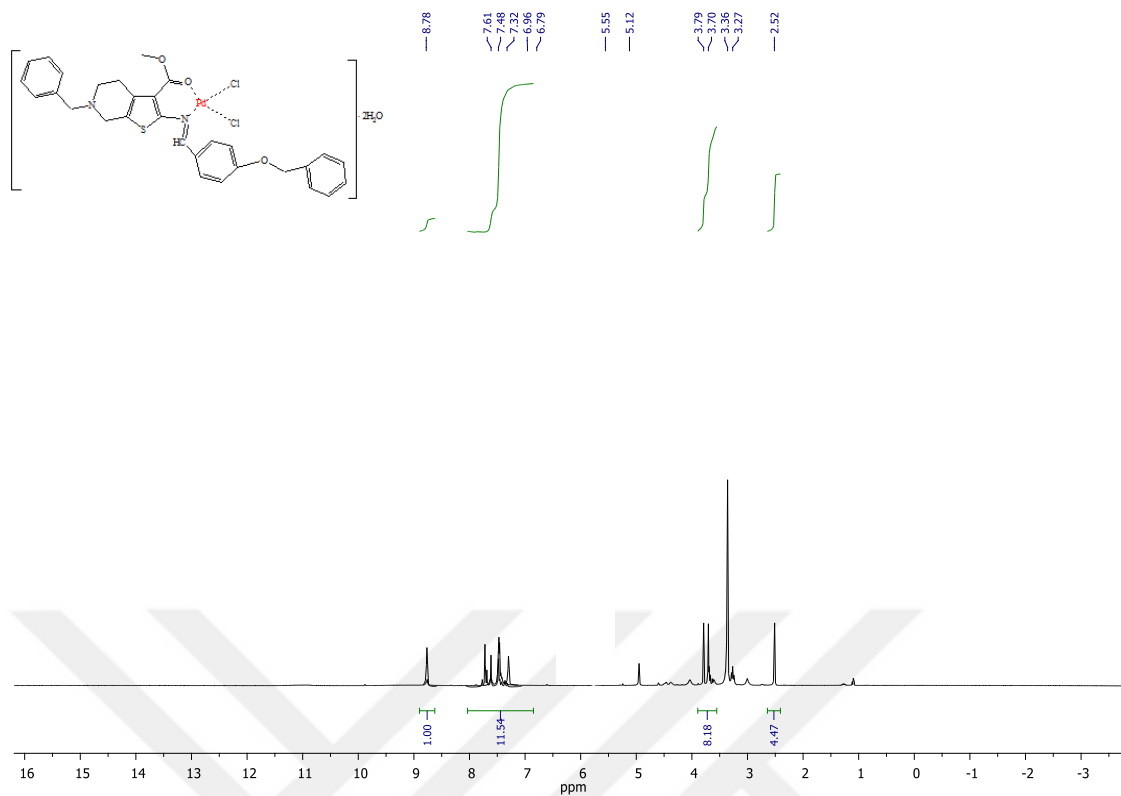
Şekil 6. L^1 -Ru(II) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



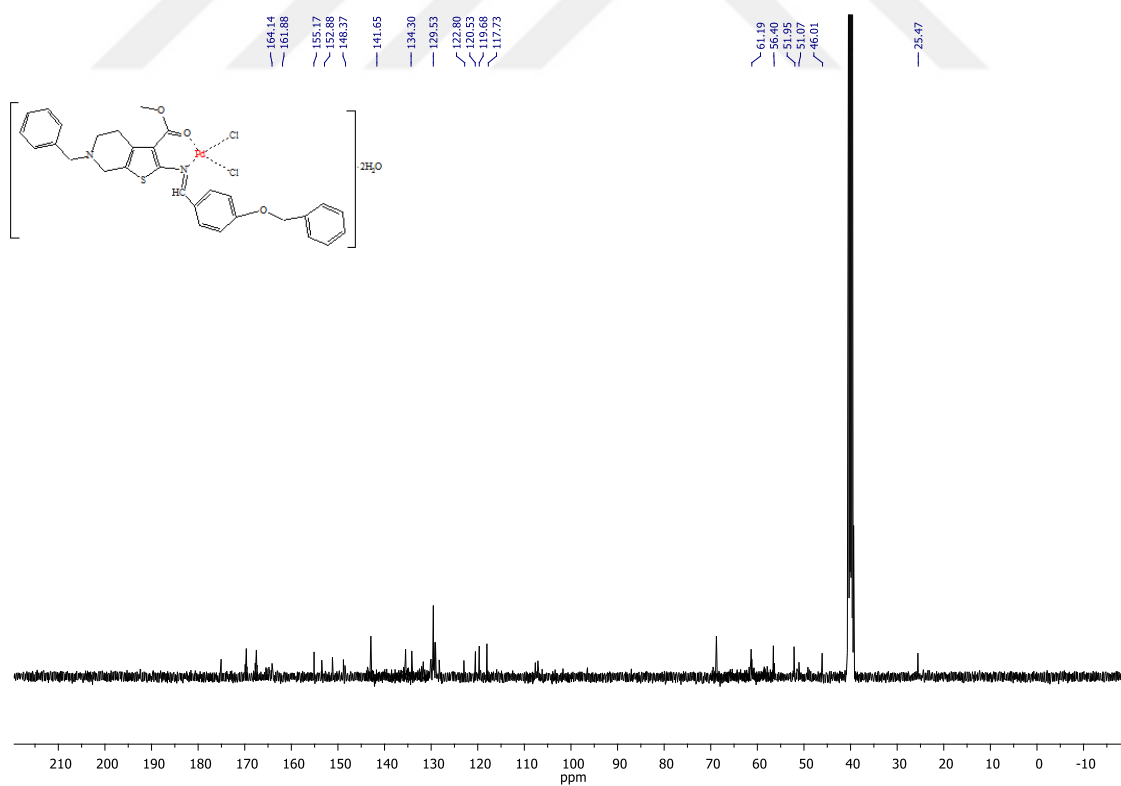
Şekil 7. Schiff bazı ligandı (L^2) ^1H NMR spektrumu



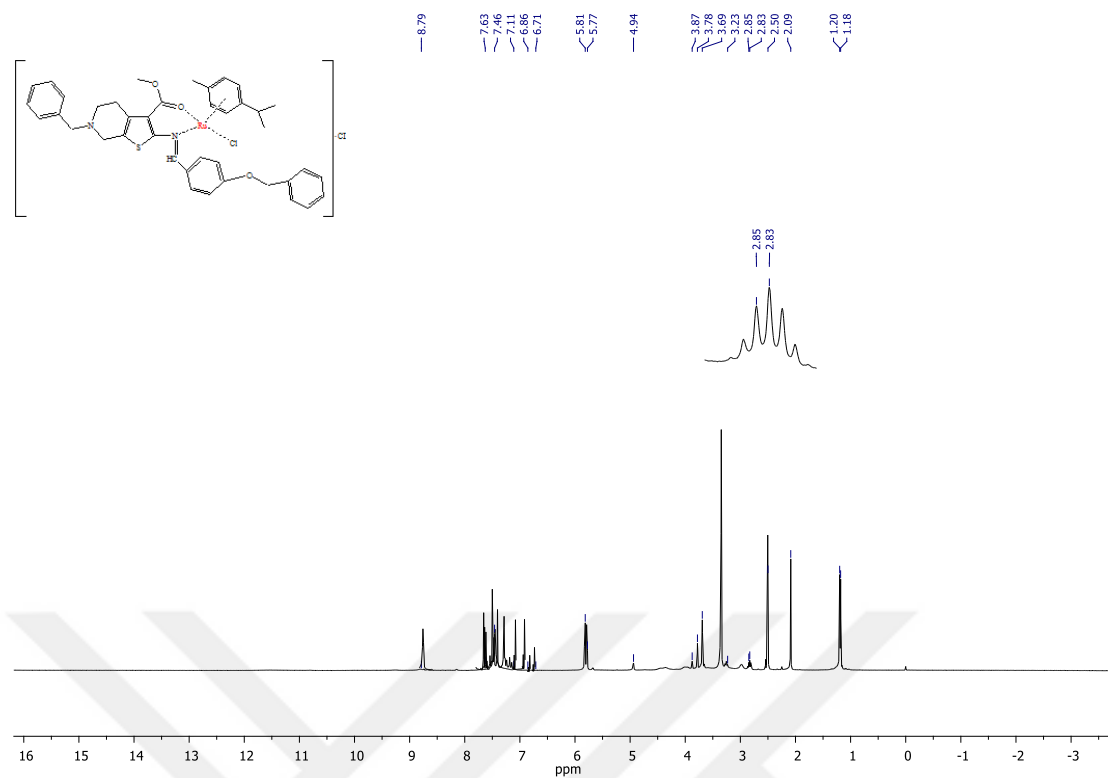
Şekil 8. Schiff bazı ligandı (L^2) ^{13}C NMR spektrumu



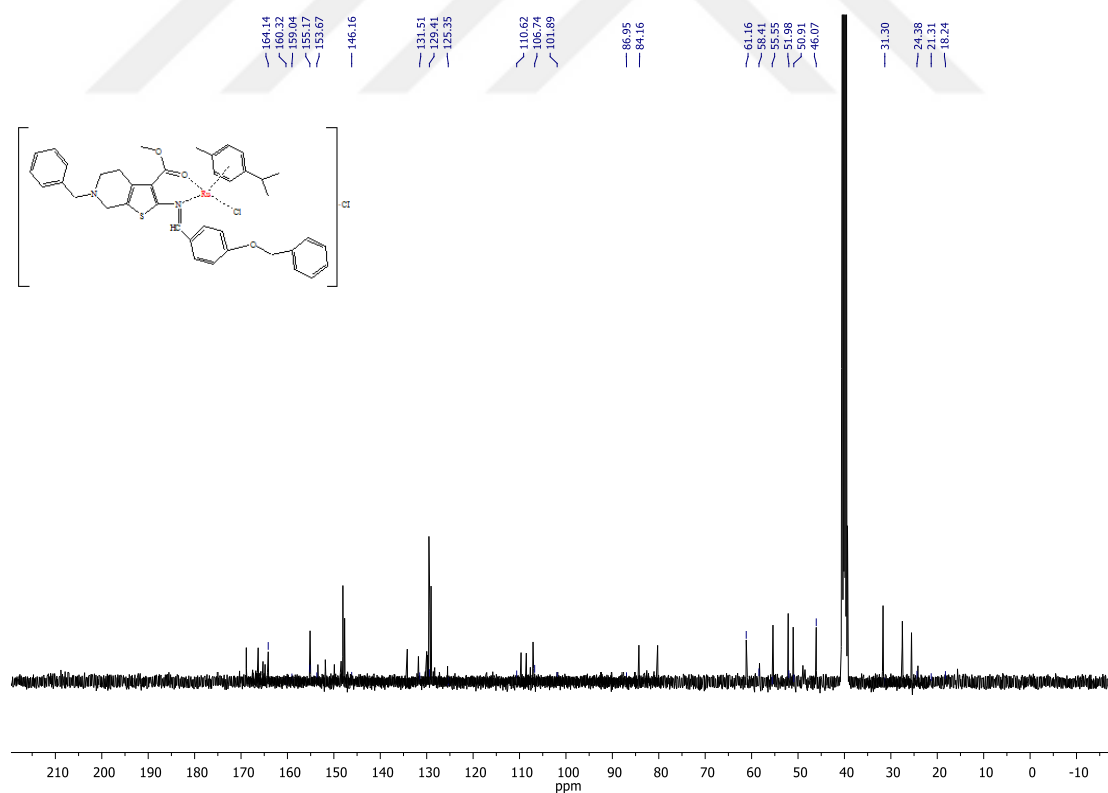
Şekil 9. L²-Pd(II) kompleksinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 10. L²-Pd(II) kompleksinin ¹³C NMR spektrumu

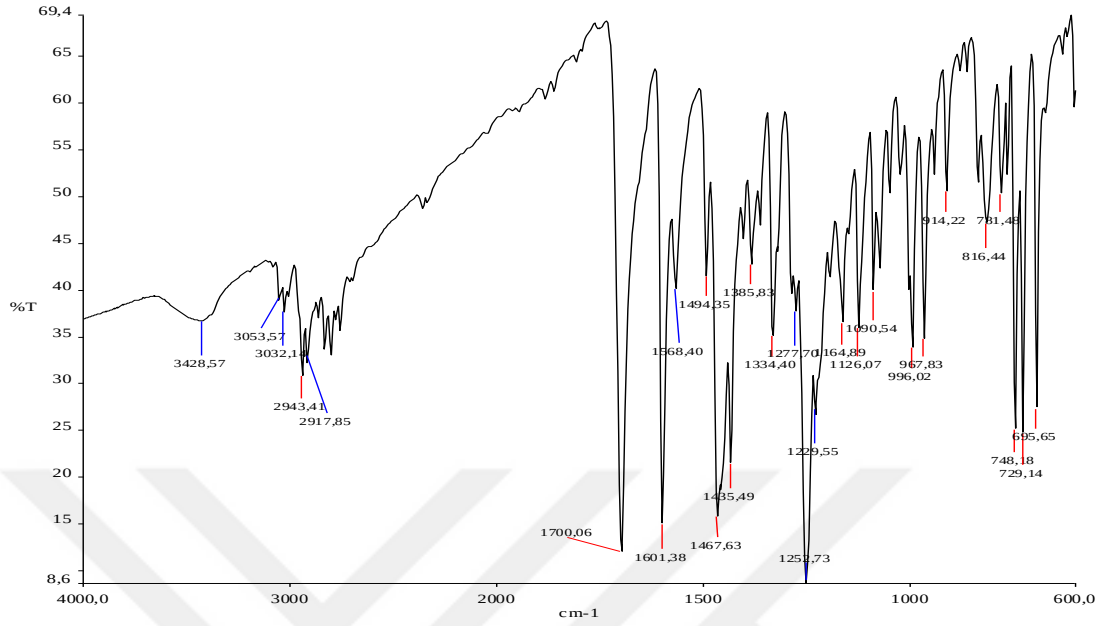


Şekil 11. L^2 -Ru(II) kompleksinin ^1H NMR spektrumu

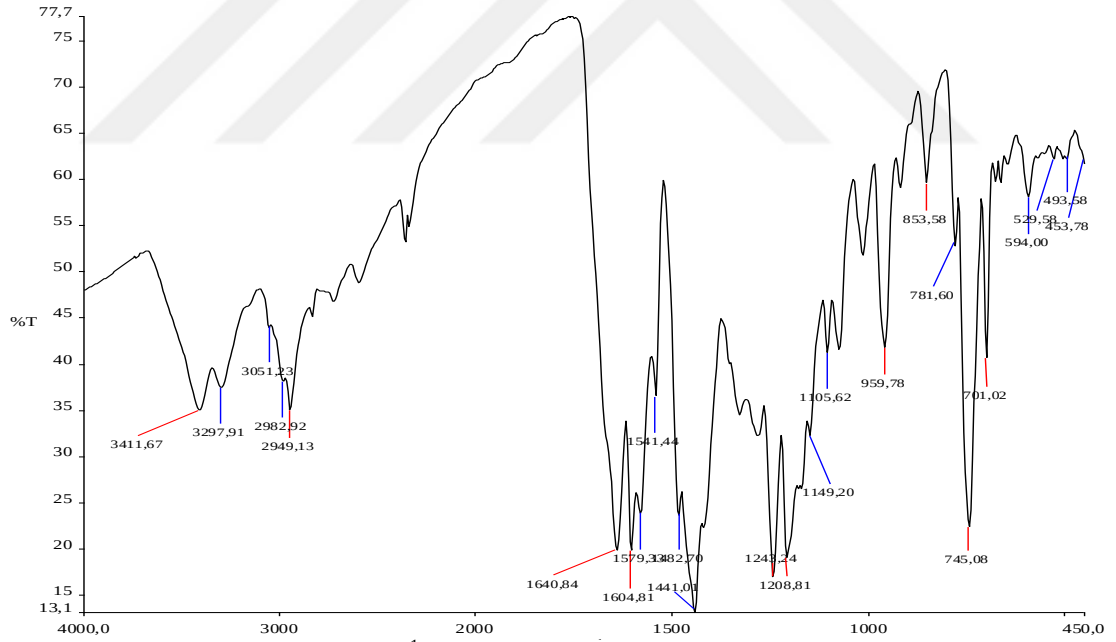


Şekil 12. L^2 -Ru(II) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu

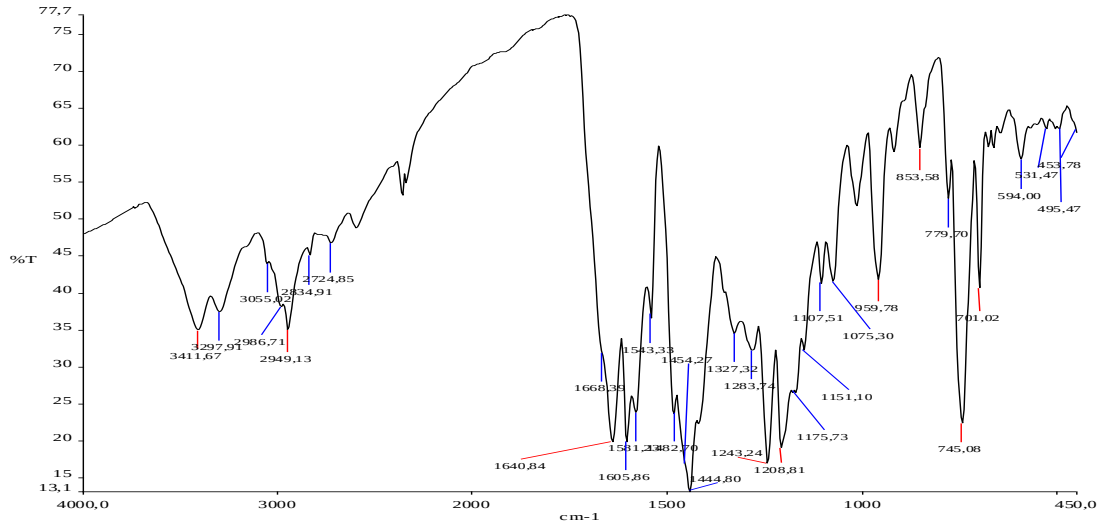
IR SPEKTRUMLARI



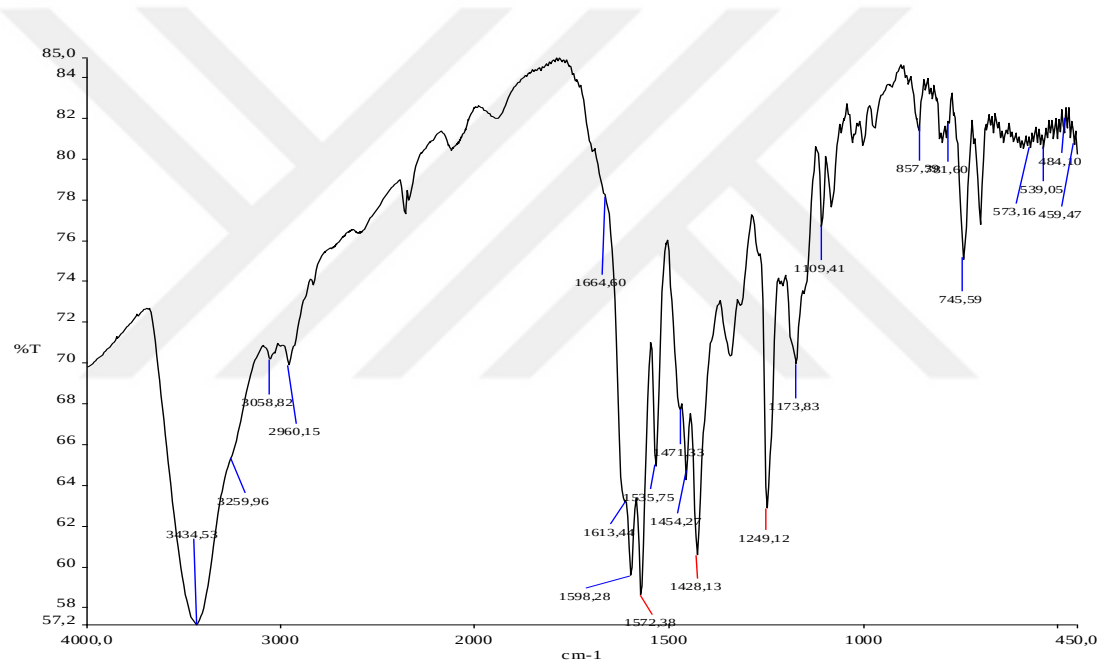
Şekil 13. Schiff bazı ligandı (L¹)FT-IR spektrumu



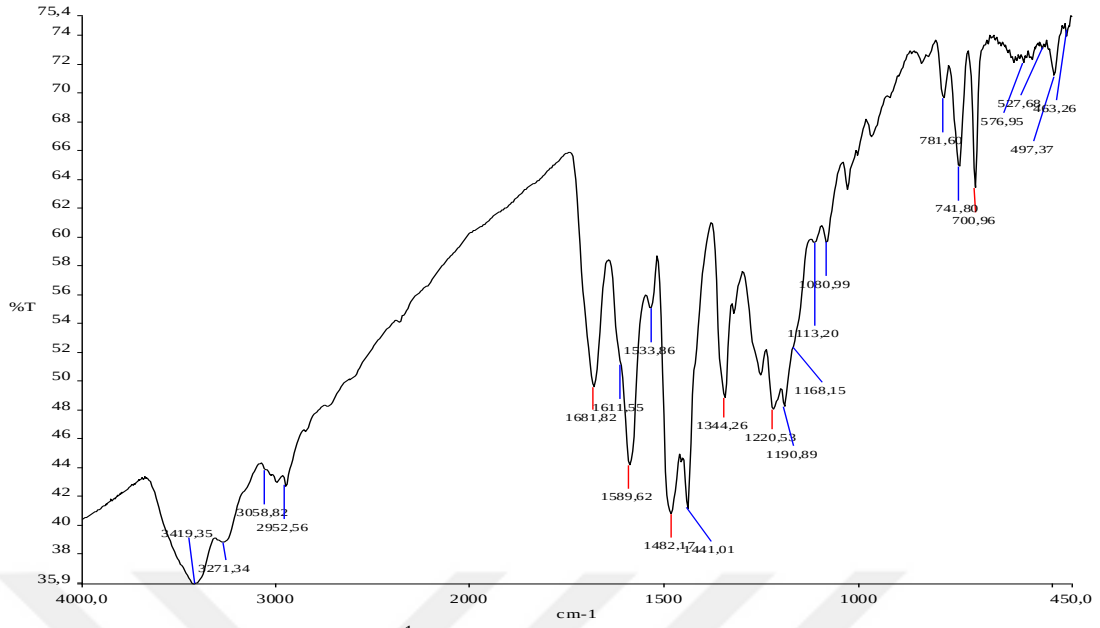
Şekil 14. L¹-Fe(II) kompleksininFT-IR spektrumu



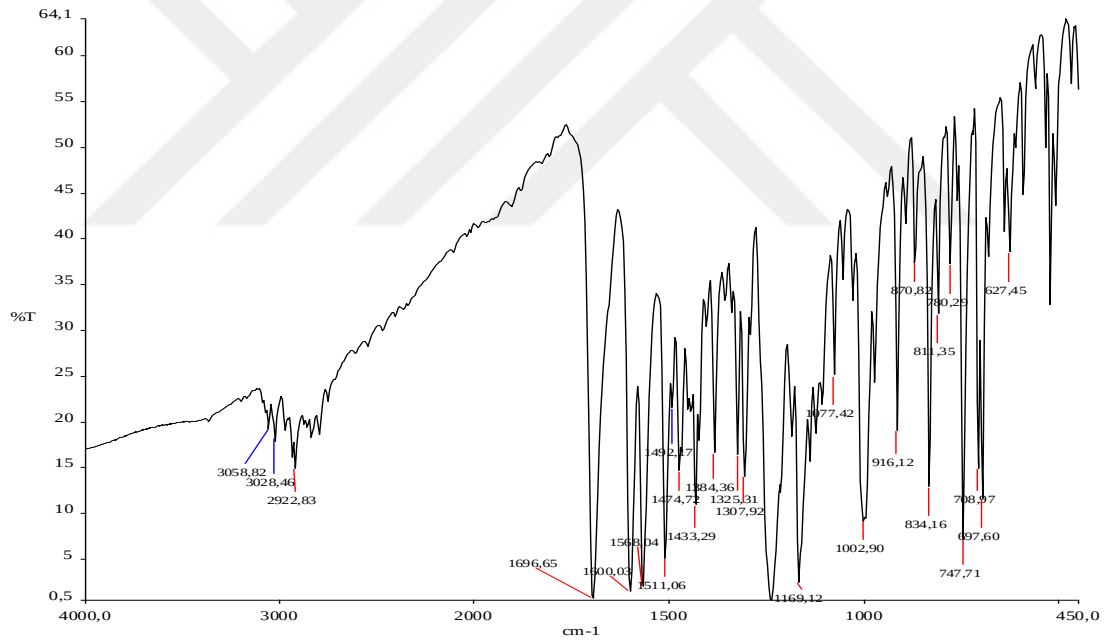
Şekil 15. $L^1\text{-Co(II)}$ kompleksinin FT-IR spektrumu



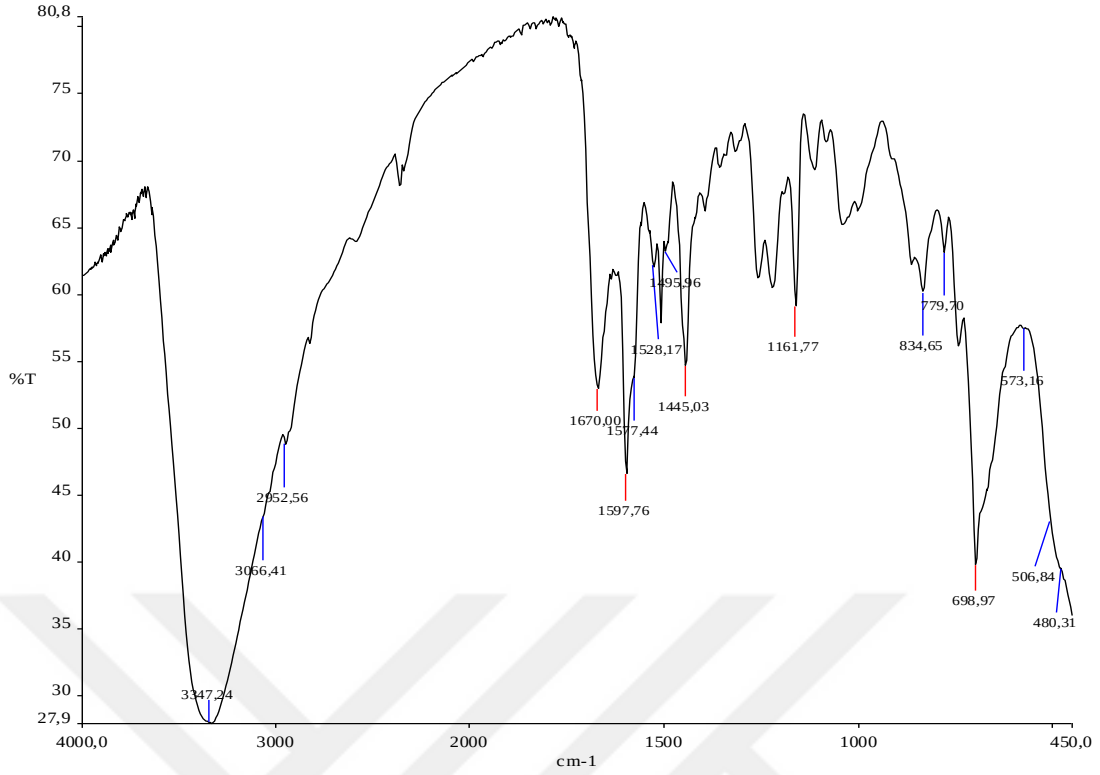
Şekil 16. $L^1\text{-Ru(II)}$ kompleksinin FT-IR spektrumu



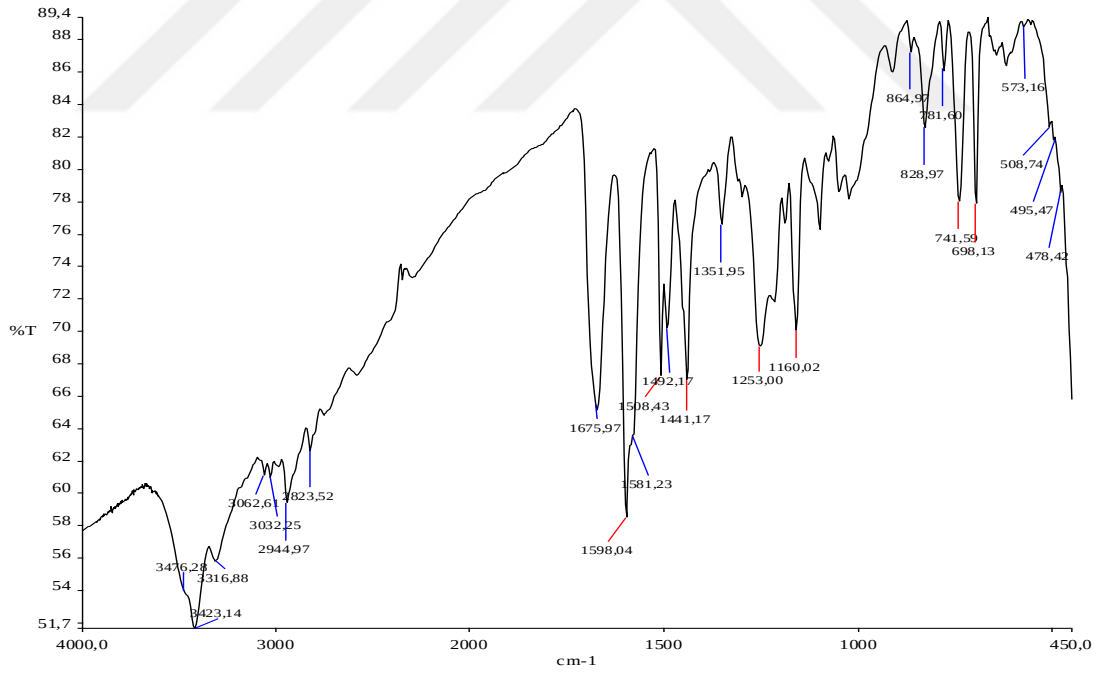
Şekil 17. L^1 -Pd(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



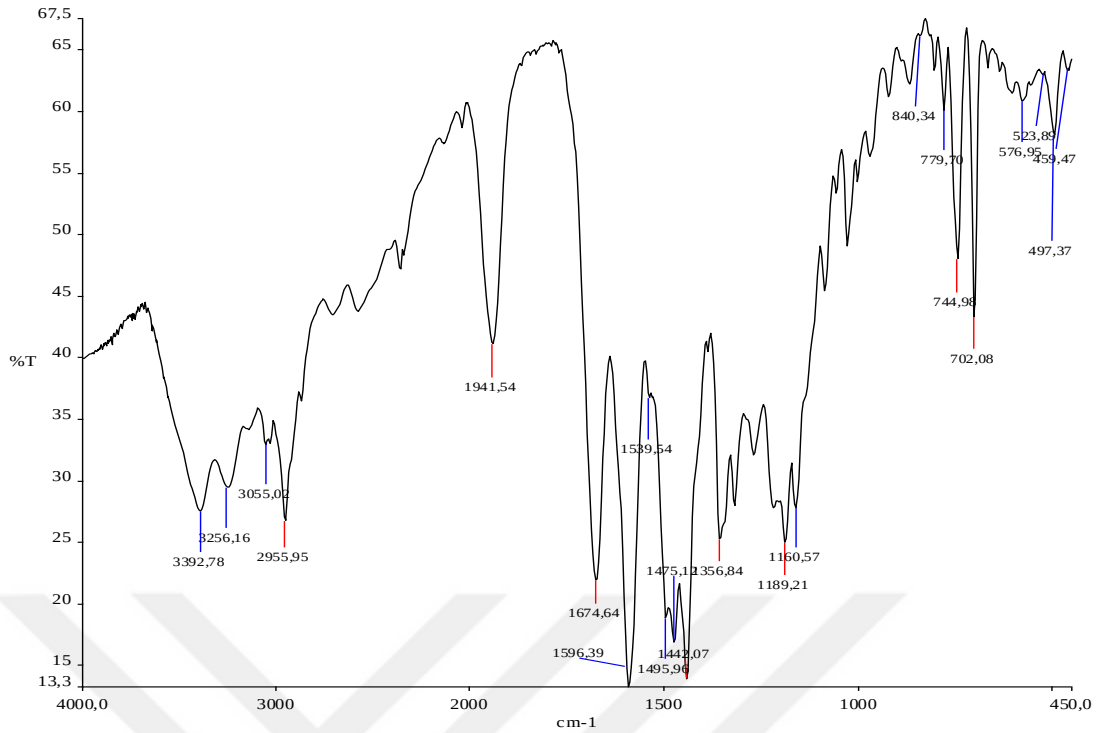
Şekil 18. Schiff bazı ligandı (L^2) FT-IR spektrumu



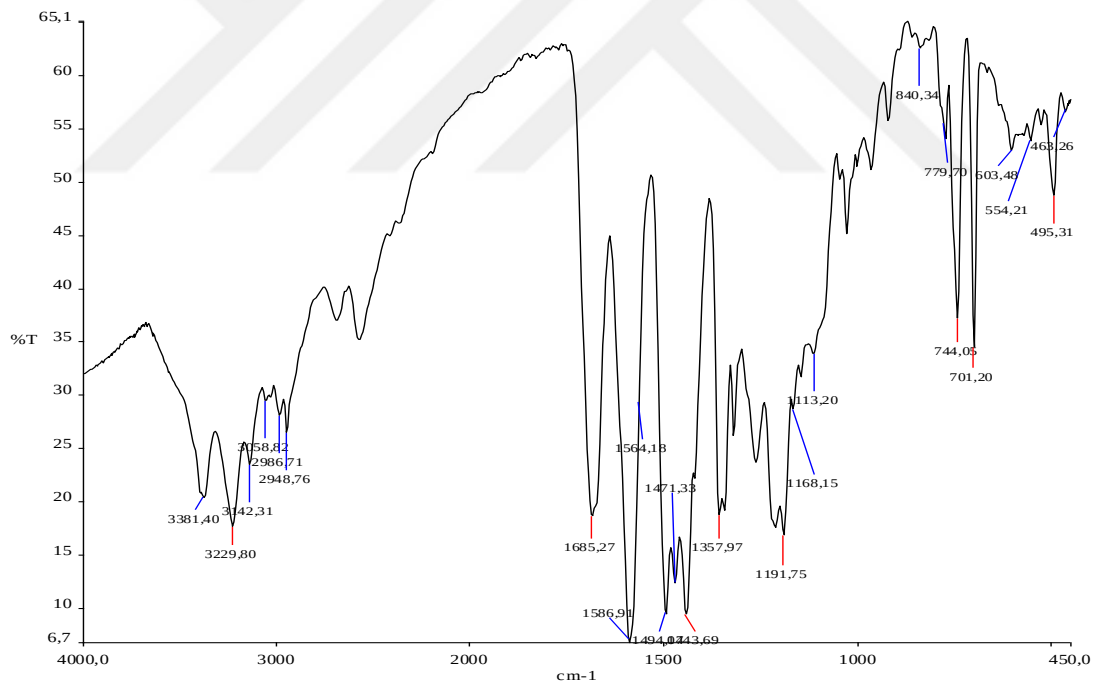
Şekil 19. L²-Fe(II) kompleksininFT-IR spektrumu



Şekil 20. L²-Co(II) kompleksininFT-IR spektrumu

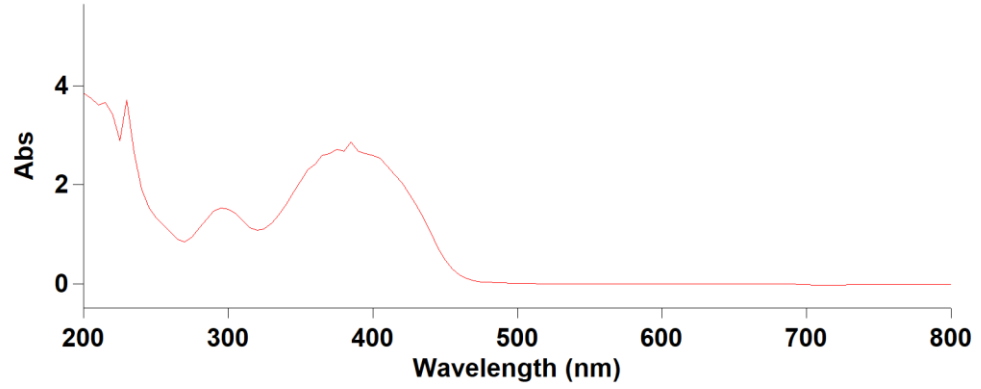


Şekil 21. L^2 -Ru(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

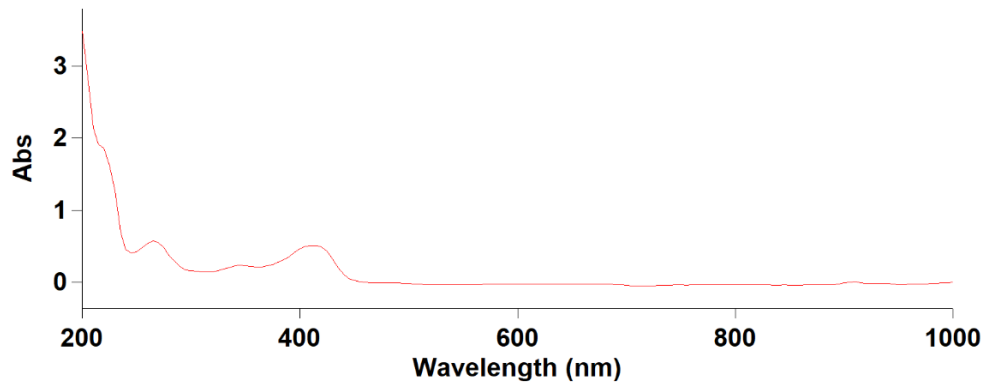


Şekil 22. L^2 -Pd(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

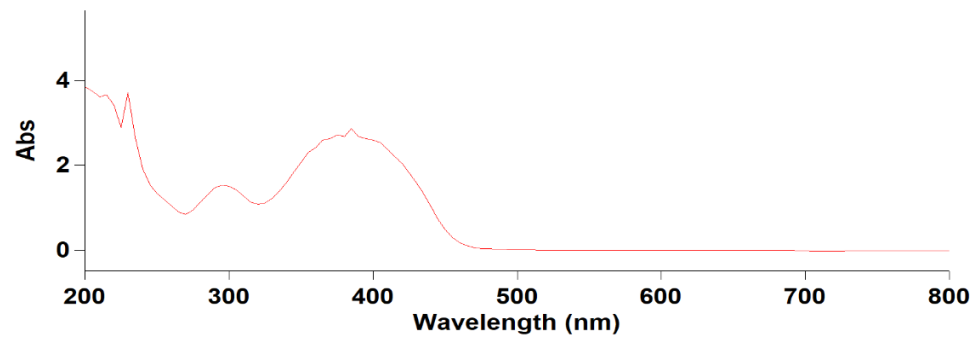
UV-VİS. SPEKTRUMLARI



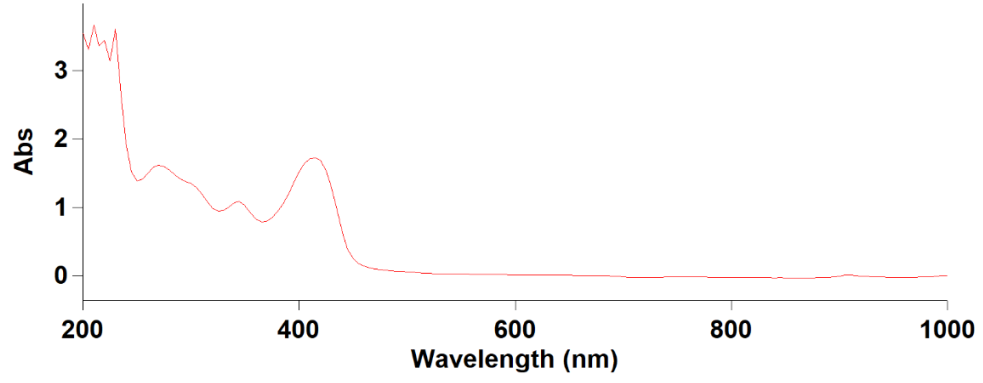
Şekil 23. Schiff bazı ligandı (L^1) UV-Vis. Spektrumu



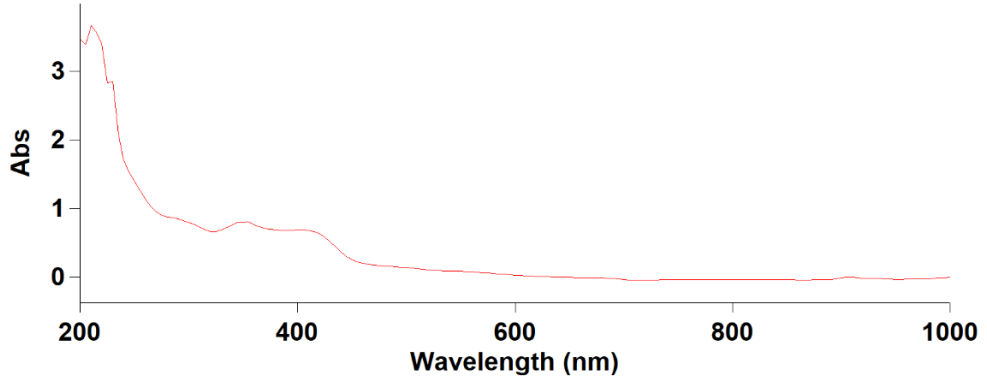
Şekil 24. L^1 -Fe(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



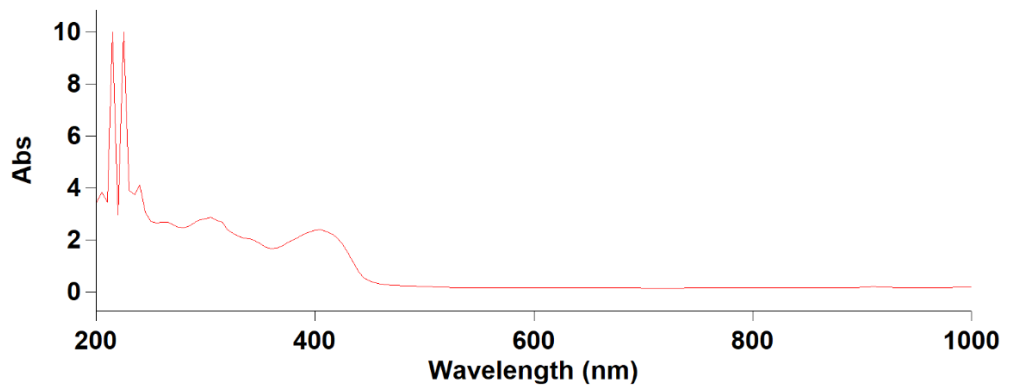
Şekil 25. L^1 -Co(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



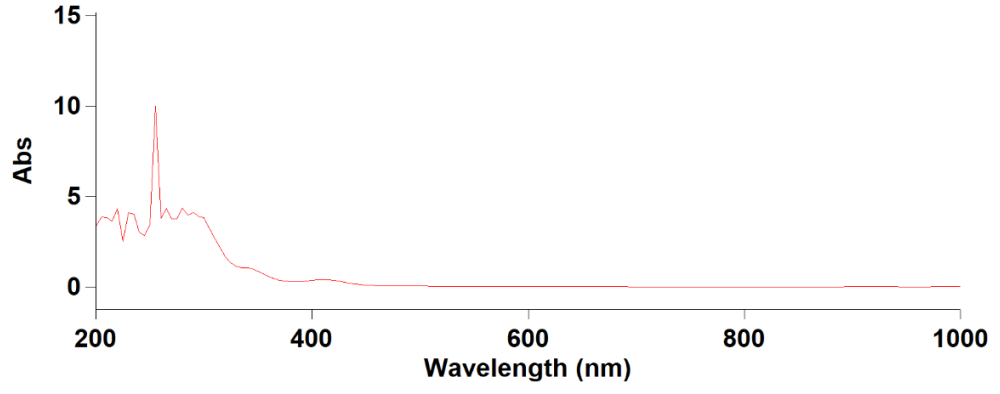
Şekil 26. L^1 -Ru(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



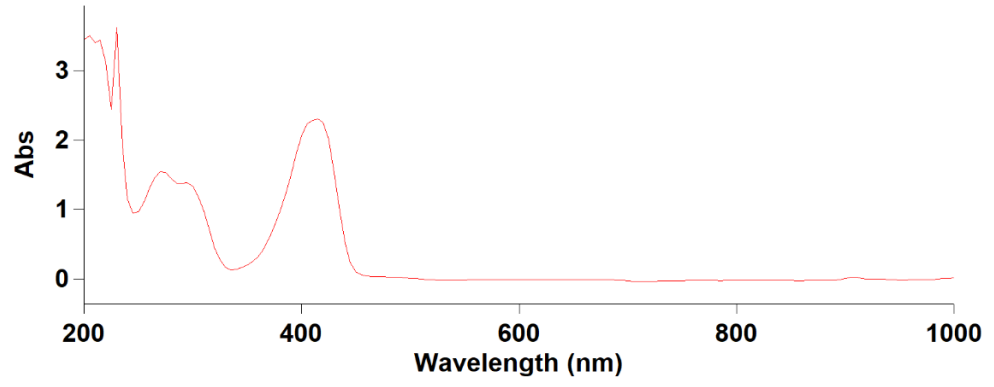
Şekil 27. L^1 -Pd(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu



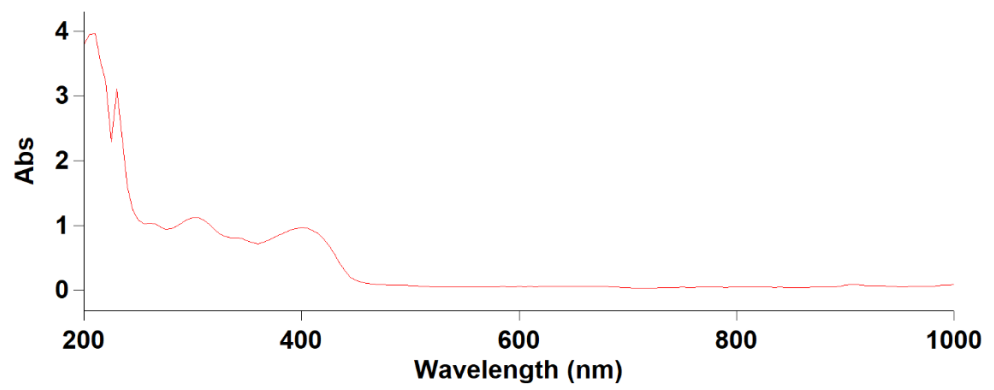
Şekil 28. Schiff bazı ligandı (L^2) UV-Vis. Spektrumu



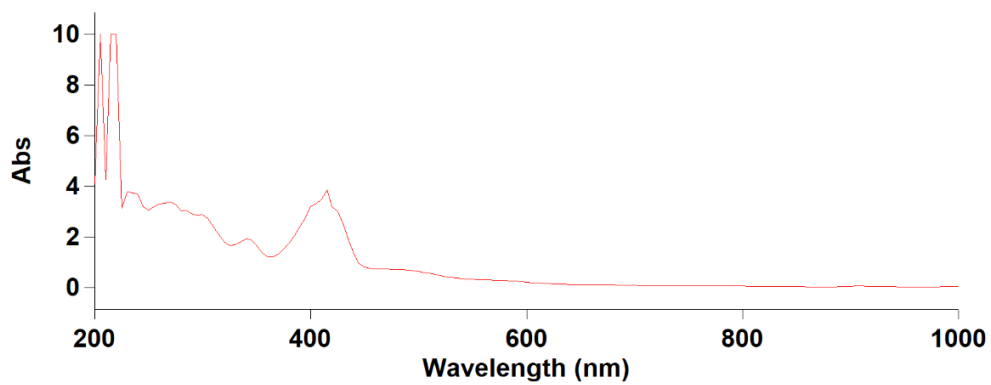
Şekil 29. L^2 -Fe(II) kompleksinin UV-vis. Spektrumu



Şekil 30. L^2 -Co(II) kompleksinin UV-Vis. spektrumu

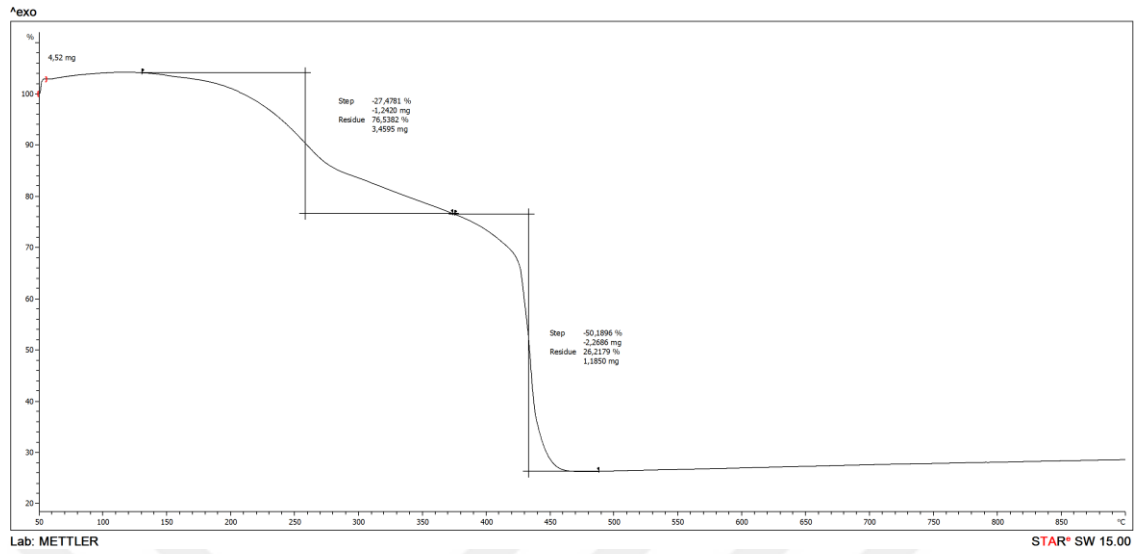


Şekil 31. L^2 -Ru(II) kompleksinin UV-Vis. spektrumu

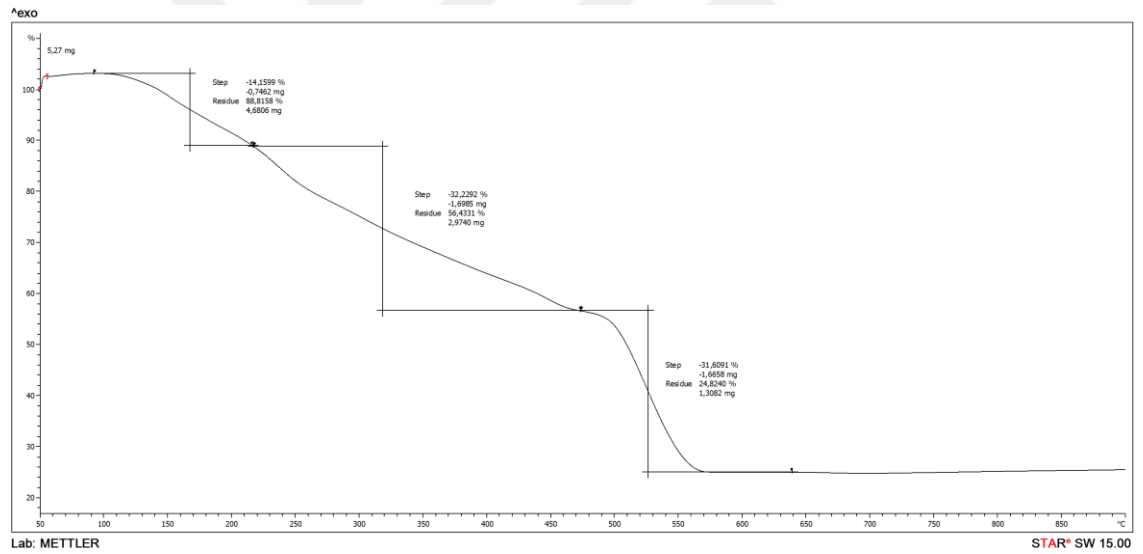


Şekil 32. L^2 -Pd(II) kompleksinin UV-Vis. spektrumu

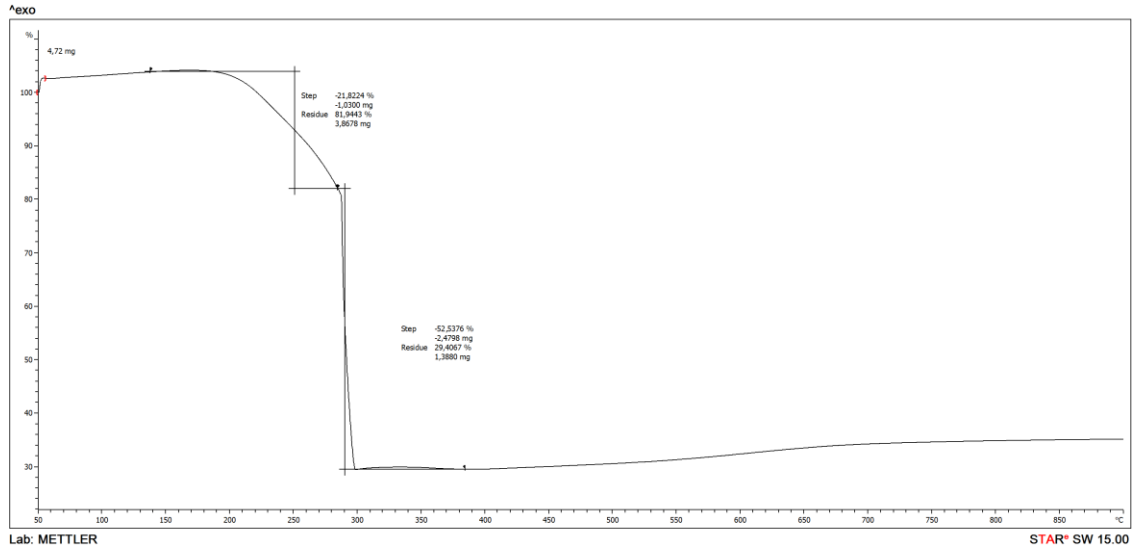
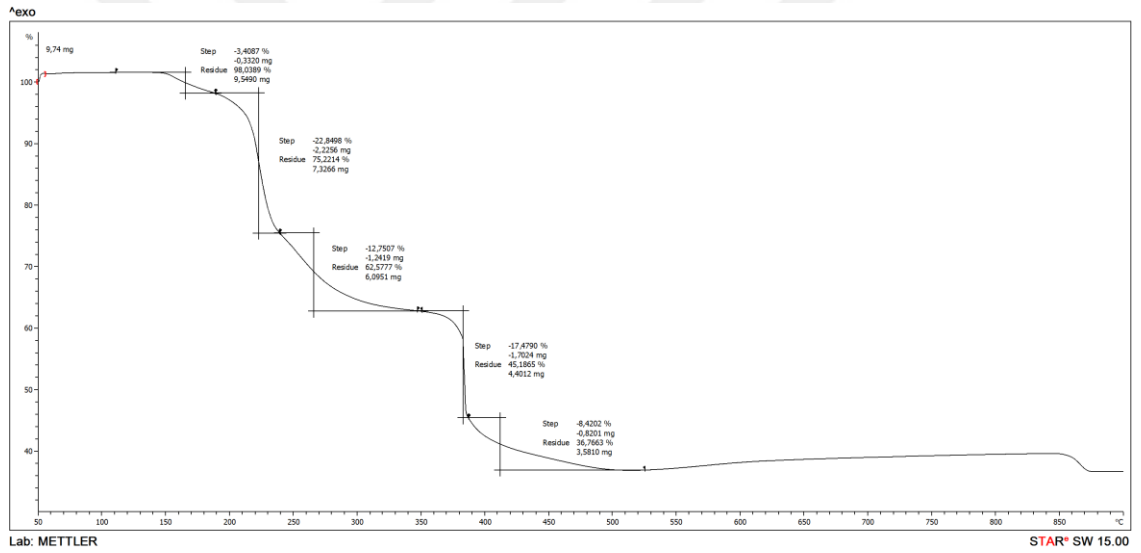
TERMALLER

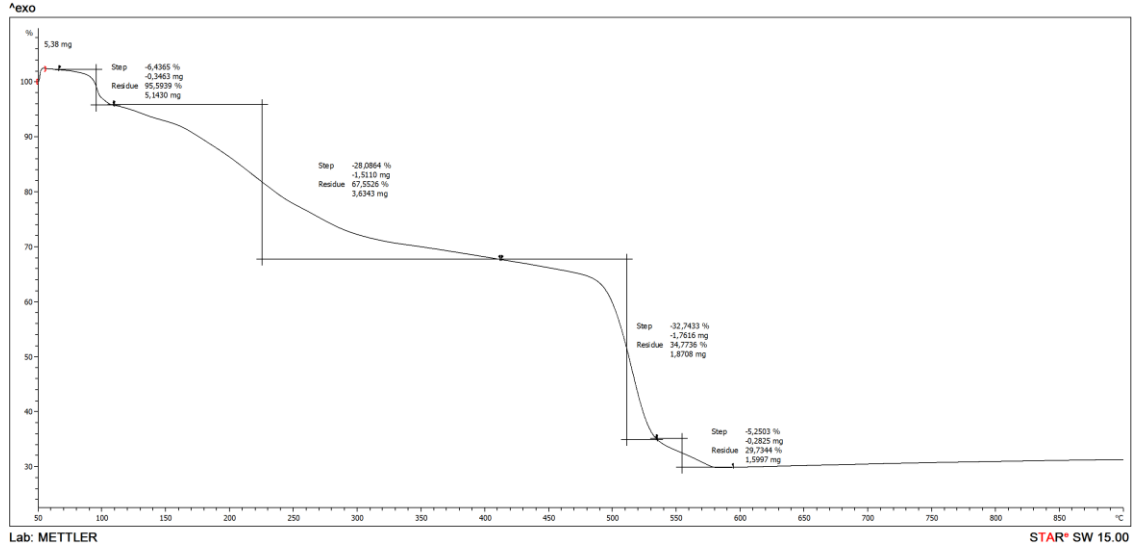


Şekil 33. L¹-Fe(II) kompleksinin TGA eğrisi

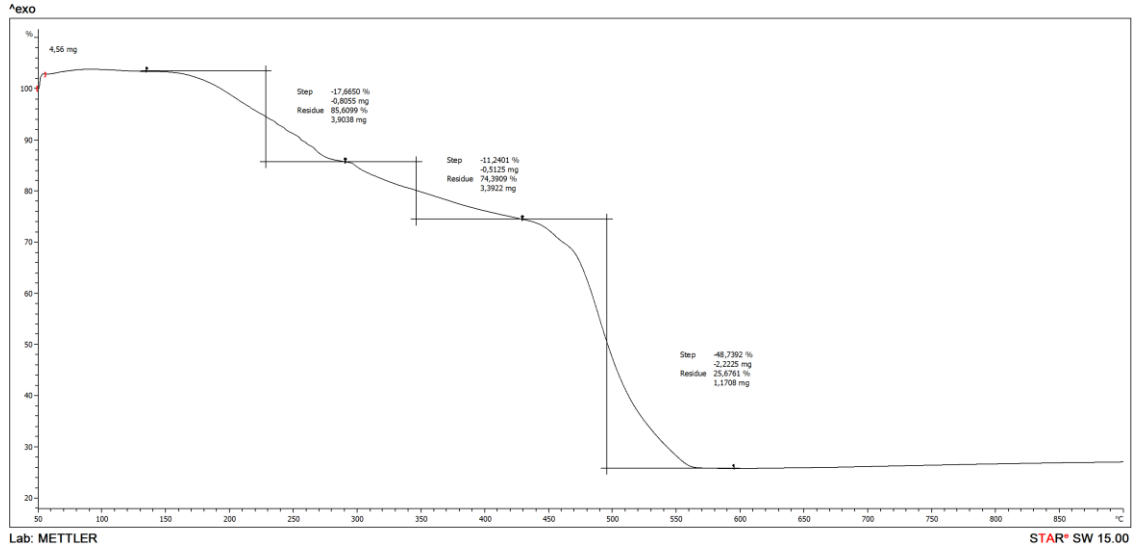


Şekil 34. L¹-Co(II) kompleksinin TGA eğrisi

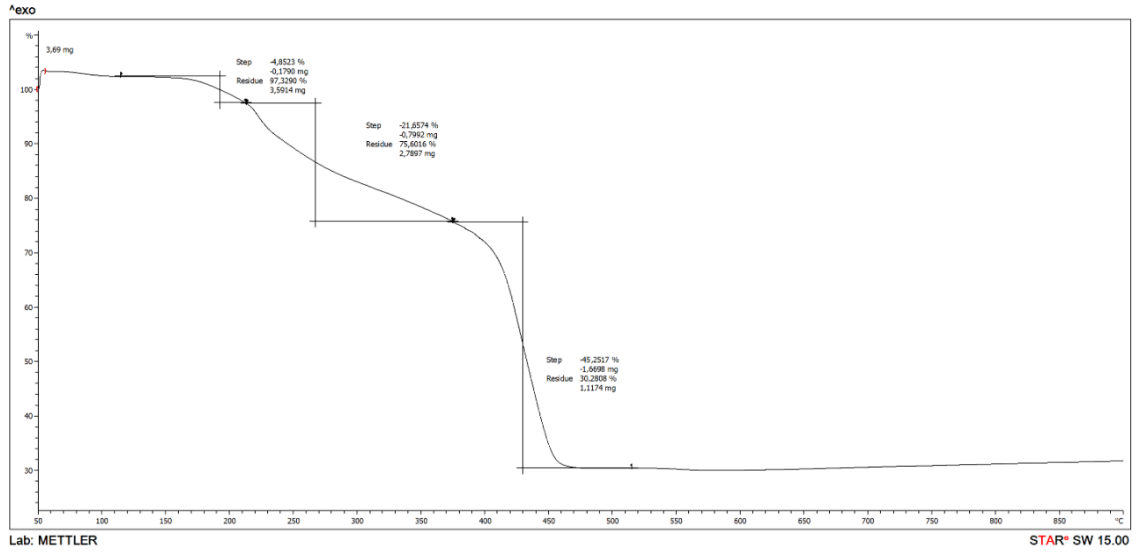
Şekil 35. L¹-Ru(II) kompleksinin TGA eğrisiŞekil 36. L¹-Pd(II) kompleksinin TGA eğrisi



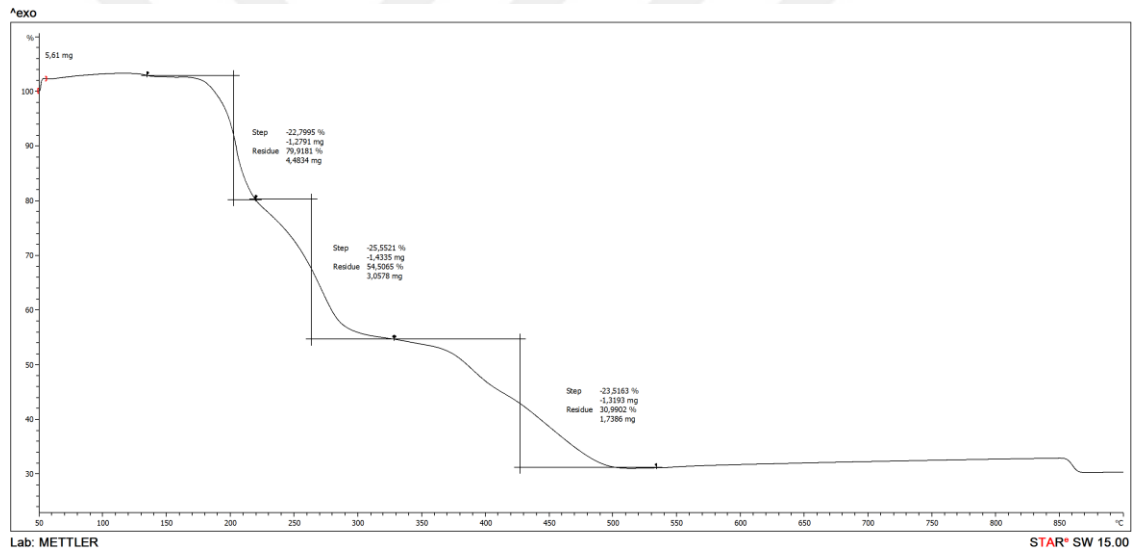
Şekil 37. L^2 -Fe(II) kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 38. L^2 -Co(II) kompleksinin TGA eğrisi

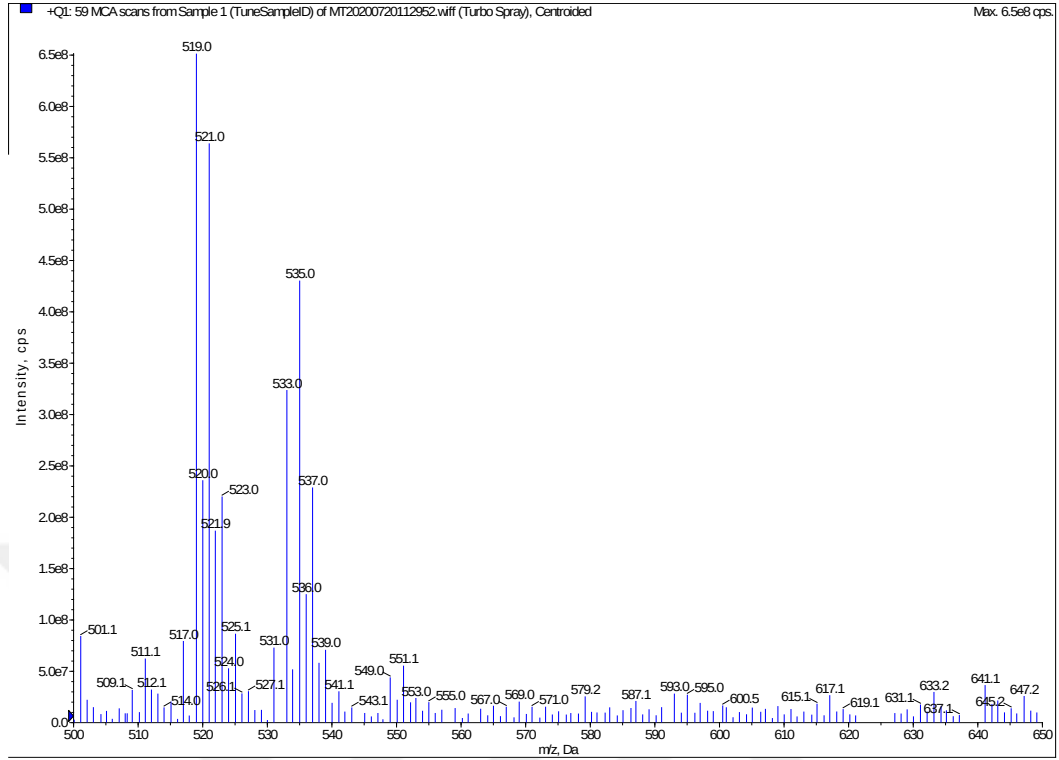


Şekil 39. L^2 -Ru(II) kompleksinin TGA eğrisi

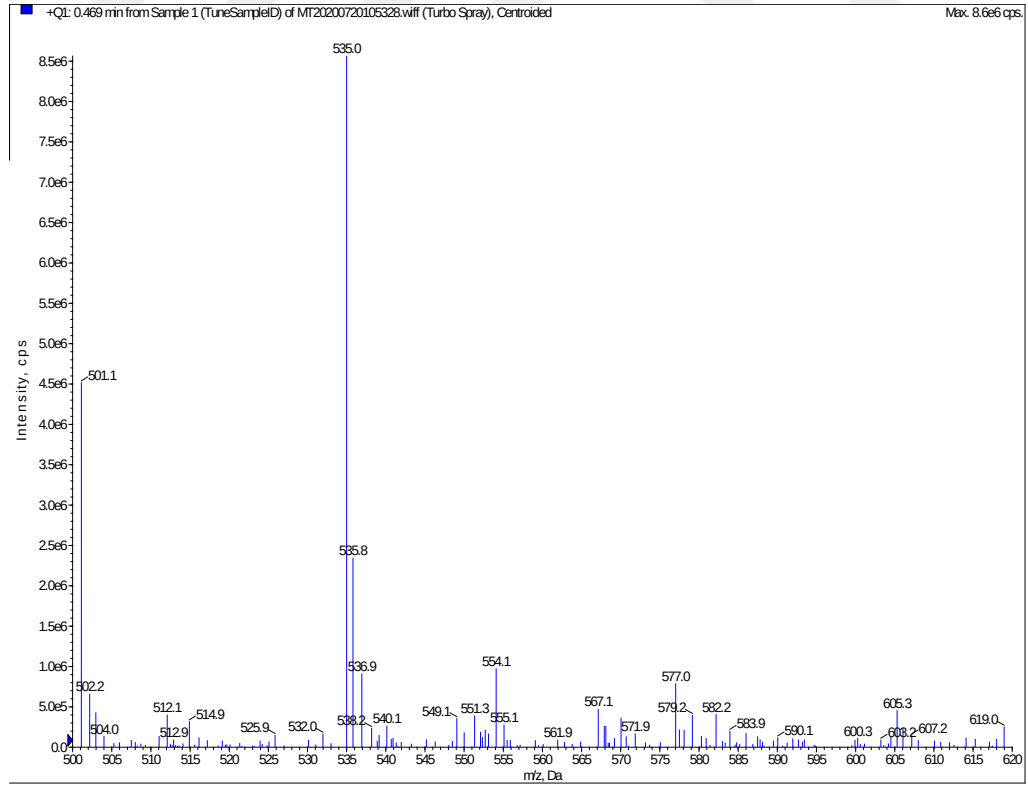


Şekil 40. L^2 -Pd(II) kompleksinin TGA eğrisi

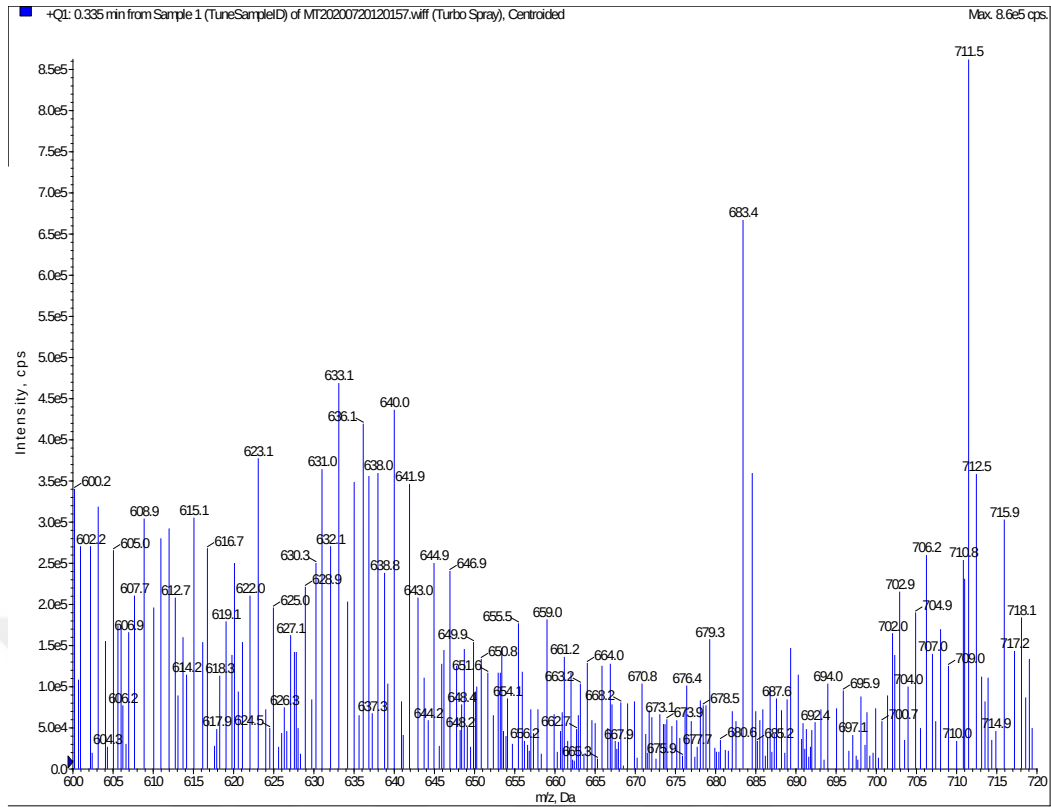
KÜTLELER



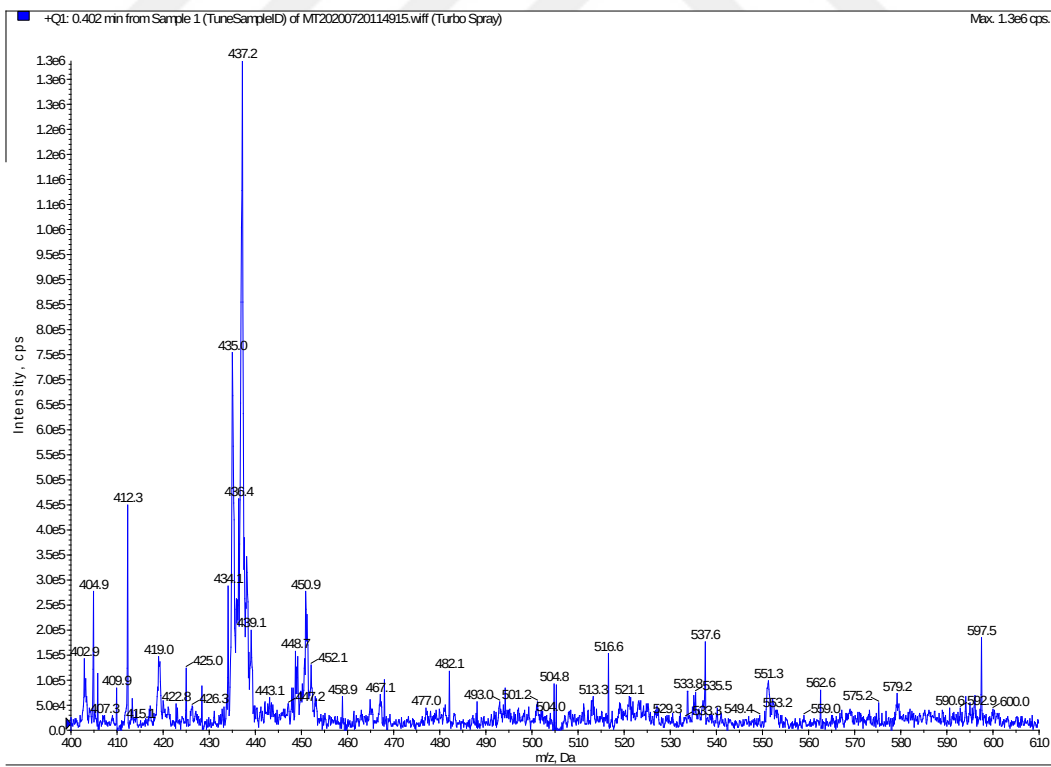
Şekil 41. L^1 -Fe(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



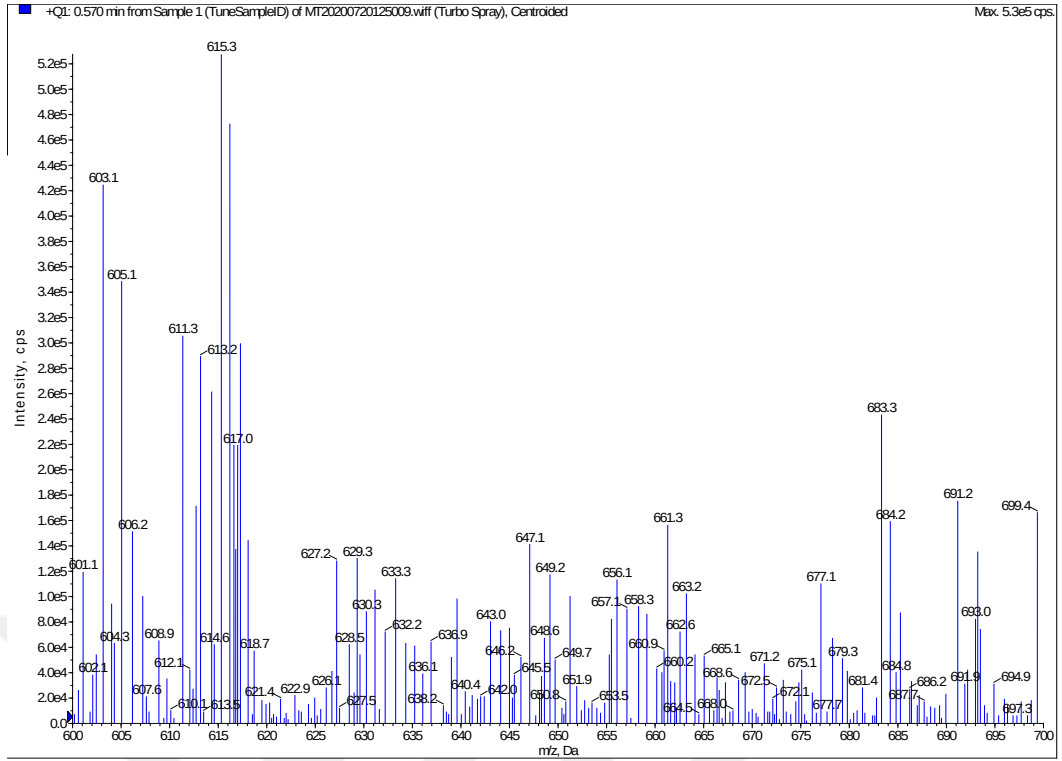
Şekil 42. L^1 -Co(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



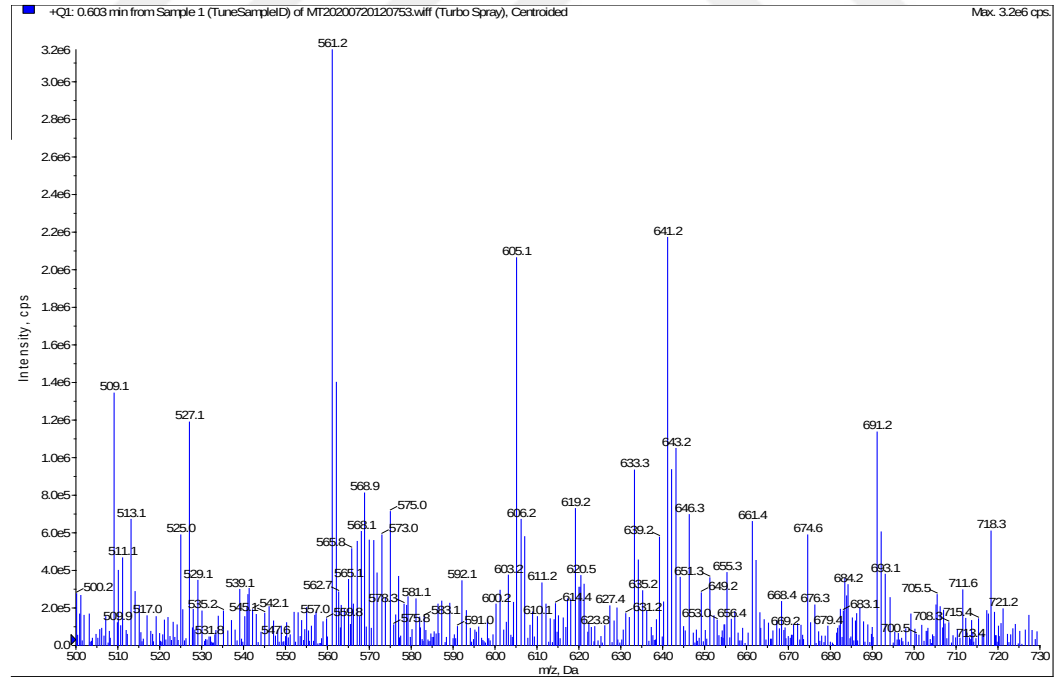
Şekil 43. L¹-Ru(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



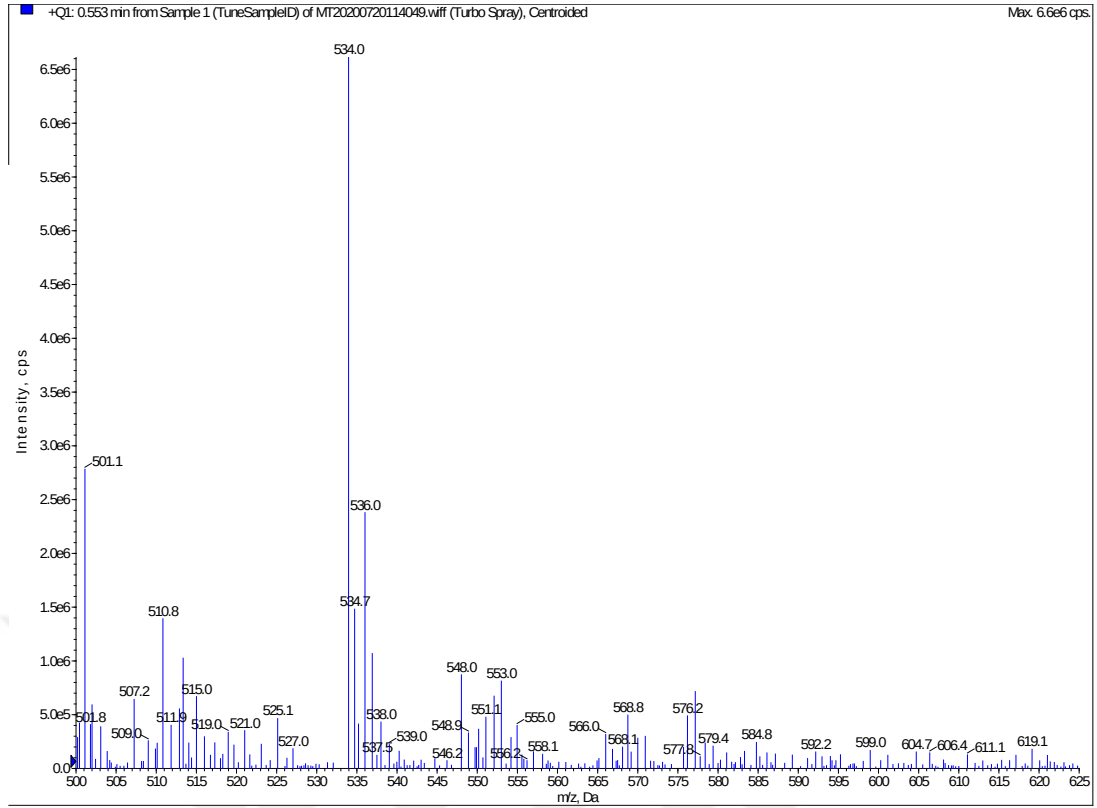
Şekil 44. L¹-Pd(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



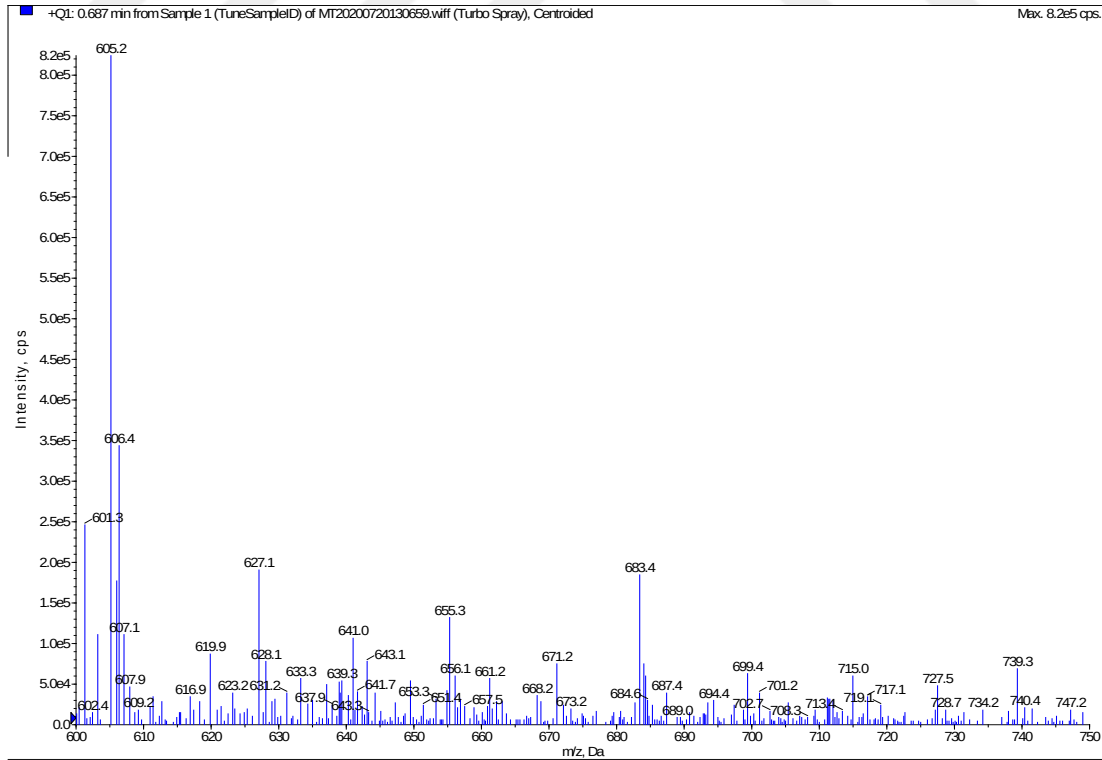
Şekil 45. L²-Fe(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



Şekil 46. L²-Co(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



Şekil 47. L^2 -Ru(II) kompleksinin molekül kütle spektrumu



Şekil 48. L^2 -Pd(II) kompleksinin molekül kütle spektrum