



KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**4-TERT-BÜTİL VE 4-İZOPROPİL FORMİL FENOL
ESASLI POLİDENTAT SCHIFF BAZ LİGANDLARI VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL
KARAKTERİZASYONU, ALKAN OKSİDASYONU,
ELEKTROKİMYASAL VE MİKROBİYAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan CEYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAHRAMANMARAŞ
ARALIK – 2009

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**4-TERT-BÜTİL VE 4-İZOPROPİL FORMİL FENOL ESASLI
POLİDENTAT SCHIFF BAZ LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU,
ALKAN OKSİDASYONU, ELEKTROKİMYASAL VE MİKROBİYAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan CEYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No:

**Bu tez 31 / 12 / 2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.**

Prof.Dr. Mehmet TÜMER
DANIŞMAN

Doç.Dr. Sabri ULUKANLI
ÜYE

Yrd.Doç.Dr. Mustafa DOLAZ
ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman TOLUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 108T987

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

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

**4-TERT-BÜTİL ve 4-İZOPROPİL FORMİL FENOL ESASLI
POLİDENTAT SCHİFF BAZ LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU,
ALKAN OKSİDASYONU, ELEKTROKİMYASAL VE MİKROBİYAL**

Gökhan CEYHAN

DANIŞMAN : Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Yıl : 2009 Sayfa : 118

Jüri : Prof. Dr. Mehmet TÜMER
: Doç. Dr. Sabri ULUKANLI
: Yrd.Doç. Dr. Mustafa DOLAZ

Bu çalışmada; Polidentat Schiff baz ligandlarını ve geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Öncelikle 4-tert-butil- ve 4-izopropil-2,6-diformilfenol karbonil bileşikleri sentezlenmiş ve çeşitli analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Redoks aktif özelliğe sahip sterik hinderanslı 2,6-di-tert-bütıl-4-hidroksi anilin sentezlenmiş ve karbonil bileşikleriyle reaksiyonundan GHL¹ ve GHL² ligandları elde edilmiştir. Ligandların, Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) ve Ru(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ligandların ve geçiş metal komplekslerinin 1x10⁻³ ve 1x10⁻⁴ M konsantrasyonlarda ve 100-500 mV/s tarama hızlarında elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Geçiş metal komplekslerinin katalizör özellikleri n-hekzan kullanılarak araştırılmıştır. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin en yüksek kataliz etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Metal komplekslerinin termal özellikleri incelenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin çok düşük antimikrobiyal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, 2,6-diformilfenol, Elektrokimya, Alkan oksidasyonu.

UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAS SUTCU IMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MSc THESIS

ABSTRACT

A STUDY ABOUT 4-TERT-BUTYL AND 4-ISOPROPYL
FORMYLPHENOL BASIC POLYDENTAT SCHIFF BASE LIGANDS
AND THEIR METAL COPLEXES, THE ALKAN OXIDATION AND THE
ELECTROCHEMICAL AND MICROBIAL PROPERTIES.

Gökhan CEYHAN

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TÜMER
Year : 2009, Pages :118

Jury: Prof. Dr. Mehmet TÜMER
Assoc. Prof. Dr. Sabri ULUKANLI
Assoc. Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

In this study, polydentate Schiff base ligands and their transition metal complexes have been synthesized. Firstly, the carbonyl compounds 4-tert-butyl- and 4-isopropyl-2,6-di-formylphenol have been synthesized and characterized by the analytical and spectroscopic methods. 2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy aniline having redox active property with steric hindrance was obtained and from the reaction of the carbonyl compounds, the ligands GHL^1 and GHL^2 have been obtained. The Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) and Ru(III) transition metal complexes were synthesized and characterized. The electrochemical properties of the ligands and their complexes have been investigated in the 1×10^{-3} and 1×10^{-4} M concentrations and in the range 100-500 mV/s scan rates. Catalyst properties of the transition metal complexes have been investigated using n-hexane. The catalyst property of the Cu(II) and Co(II) complexes has been observed as highest. The thermal properties of the metal complexes have been investigated. The ligands and their metal complexes have very low antimicrobial activity.

Keywords: Schiff base, 2,6-diformylphenol, Steric hindrance, Alkan oxidation.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamda, gerek yüksek lisansa başlarken gerek ise bitirirken bana her konuda yardımcı olan, engin bilgi ve deneyimini her şekilde gösteren ve beni iyi bir akademisyen olma yolunda destekleyen sayın hocam Prof. Dr. Mehmet TÜMER'e (K.S.Ü Kimya Bölüm Başkanı) yaptığı her şey için teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca elektroanalitik kimya hakkında engin bilgi ve birikimini bana aktaran sayın hocam Doç.Dr.Ayşegül Gölcü'ye teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım süresince mesleki deneyimiyle bana her türlü konuda yardımcı olan sayın Dr. Cumali ÇELİK'e, teşekkürlerimi sunarım. Lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran K.S.Ü Kimya Bölümü hocalarıma ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sayın Yrd.Doç.Dr. Mustafa DOLAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım sayın Ali Erdem Şabik, İlyas GÖNÜL, Ayşegül İSKENDER, Nevzat ASLANTAŞ, Seyhan AKAR'a, elektroanalitik çalışmalarında bana yardımcı olan sayın Savaş PURTAŞ ve Fatma ÇELLO'ya manevi destekleri ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınmasında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi sayın Doç.Dr. İbrahim DEMİRTAŞ'a, IR spektrumlarının alınmasında K.S.Ü Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi sayın Doç.Dr. Nihat Sami ÇETİN'e, genotoksit çalışmalarında yardımcı olan K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölüm başkanı Sayın Prof.Dr. Metin DIĞRAK'a, gaz kromatografisinin alınmasında K.S.Ü. Merkez Araştırma Laboratuvarı, sayın Uzman Serhan URUŞ'a teşekkür ederim.

Attığım ilk adımdan itibaren her zaman arkamda olan aileme tükenmeyecek saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım .

Çalışmamı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2009 K.MARAŞ

Gökhan CEYHAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Schiff Bazı Ligandlarının Sentez Şartları	4
1.3. Schiff Bazlarının Kompleksleşme Basamakları.....	6
1.4. Schiff Bazlarının Yapısal ve Şekilsel Etkileri.....	8
1.5. Geçiş Metal Kompleksleriyle Alkan Oksidasyonu	10
1.6. Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Elektrokimyasal Özellikleri.....	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20
3. MATERYAL VE METOD.....	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	32
3.2. Metot	32
3.2.1. 4-Substitue Fenollerin Formillenmesi.....	32
3.2.1.1. 4-izopropilfenolün Formillenmesi	32
3.2.1.2. Disodyum (5-isopropil-2-[(4-metilfenil)sülfonil]oxy)-1,3-fenilen) dimetanolat'ın sentezi	33
3.2.1.3. 2-hidroksi-5-(propan-2-yl)benzen-1,3-dikarbaldehid'in sentez tepkimesi	33
3.2.1.4. 4-Tert-butilfenolün Formillenmesi.....	35
3.2.1.5. 5-tert-bütil-2-hidroksibenzen-1,3-dikarbaldehid sentezi.....	35
3.2.1.6. 2,6-di-tert-bütilfenol'ün Nitrolanması.....	36
3.2.1.7. 2,6-di-tert-bütil-4-hidroksi anilin'in Sentezi.....	37
3.2.1.8. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-izopropil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4- izopropilfenol (GHL1) Bileşiğinin Hazırlanması ve Spektral Verileri (C ₃₉ H ₅₄ N ₂ O ₃)	37
3.2.1.9. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-tert- bütil fenol (GHL2) Bileşiğinin Hazırlanması ve Spektral Verileri (C ₄₀ H ₅₆ N ₂ O ₃)	38
3.2.1.10. Polidentat Schiff Baz Ligandlarının Çeşitli Metallerle Kompleksleri	39
3.2.1.10.1. GL ¹ -Co Sentezi	39
3.2.1.10.2. GL1-Cu Sentezi.....	40
3.2.1.10.3. GL1-Ni Sentezi	40
3.2.1.10.4. GL1-Ru Sentezi	41
3.2.1.10.5. GL1-Pd Sentezi	42
3.2.1.10.6. GL2-Co Sentezi	42
3.2.1.10.7. GL2-Cu Sentezi.....	43
3.2.1.10.8. GL2-Ni Sentezi.....	44
3.2.1.10.9. GL2-Ru Sentezi.....	44
3.2.1.10.10. GL2-Pd Sentezi.	45
3.2.2. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	46

3.2.3. Antimikrobiyal Aktivite Çalışmalar.....	46
3.2.4. Alkan Oksidasyonu	47
3.2.5. Antioksidan Aktivite	47
3.2.5.1. Serbest Radikal (DPPH·) Giderme Aktivitesi	47
3.2.5.2. İndirgenme Gücü Aktivitesi.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Ligand ve Komplekslerin Sentezi	49
4.2. Ligand ve Komplekslerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi	51
4.3. Ligand ve Metal Komplekslerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi ..	52
4.4. Ligandların ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	59
4.5. GHL1 ve GHL2 Ligandlarının Kütle Spektrum Sonuçları.....	64
4.6. Ligand ve Komplekslerin Elektrokimyasal Değerlendirmesi.....	65
4.7. Alkan Oksidasyonu	79
4.8. Komplekslerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	90
4.9. Ligandların Antioksidan Özelliklerinin Değerlendirilmesi	94
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Derece Santigrat
ν	: Frekans
gr	: Gram
$\lambda_{\max}$	: Maksimum Dalga Boyu
δ	: Kimyasal Kayma
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
%	: Yüzde
ppm	: Milyonda bir
EtOH	: Etilalkol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklormetan
E.N.	: Erime noktası
M.A.	: Molekül ağırlığı
$^1\text{H-NMR}$	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: İnfrared Spektroskopisi
Uv-Vis.	: Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
CV	: Siklik Voltammogram
DPV	: Diferansiyel Dalga Voltametrisi
OSWV	: Osilaskop Kare Dalga Voltametrisi
G ₁	: 2-hidroxy-5-(propan-2-yl)benzene-1,3-dicarbaldehyde
G ₂	: 5-tert-butyl-2-hidroxybenzene-1,3-dicarbaldehyde
GHL ¹	: 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-izopropil fenol
GHL ²	: 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-tert-bütıl fenol

ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Çizelge 1.5.1. Substrat 10 ve 11 kullanıldığında Mn(III)(salen)için oksidasyon değerleri.....	15
Çizelge 1.5.2. Alken ve alkollerin Mn(III) katalizörlüğünde ki oksidasyon verimleri	16
Çizelge 1.6.1. Cu(II) kompleksinin asetontrilde (AN) ve 0.1M TBAB (CH₂Cl₂ + (CH₃)₂SO)'de CV verileri	17
Çizelge 1.6.2. Cu(II) kompleksinin asetontrilde (AN) ve 0.1M TBAB (CH₂Cl₂ + (CH₃)₂SO)'de yardımcı etkili difizyon verileri	19
Çizelge 3.1.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	31
Çizelge 4.7.1. Siklohegzanın hidrojen peroksit ile ^bmikrodalga ışınları altındaki ^akatalitik oksidasyonu	88

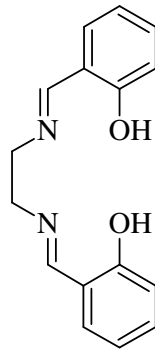
1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

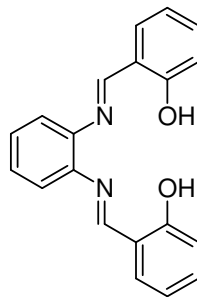
Hugo Schiff 1864 yılında bir aldehit ve amin arasındaki kondensasyon reaksiyonundan Schiff bazı elde edildiğini belirtmiştir. (H. Schiff, 1864) Schiff baz ligandları; imin azotu ve genellikle aldehite bağlı diğer bir grup üzerinden metallerle koordine olmaktadır. Modern kimyacılar günümüzde halâ Schiff bazları elde etmektedirler, aktif ve iyi dizayn edilmiş ligandların “ayrıcılık ligandları” olduğu bilinmektedir.

Gerçekte, Schiff bazları, çok çeşitli katalitik dönüşümlerde metallerin performansını kontrol etmede çeşitli yükseltgenme basamağındaki farklı metallerin stabilize edilmesini sağlamaktadırlar. Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. (R. Hernández-Molina, 2004; M. Andruh, 2005) Bu ligandlar kolayca elde edilebilirler ve başlangıç maddelerinin (primer amin ve karbonil bileşikler) yapısına bağlı olarak çeşitli dış ve fonksiyonalite gösterirler.

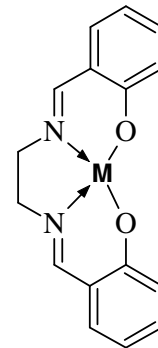
Schiff bazı metal kompleksleri birçok kataliz tepkimesinde etkin bir katalizör olarak kullanılmaktadır. Genellikle, aktif katalitik Schiff bazı metal kompleksleri in situ (olduğu yerde) şeklinde meydana gelir ve iyi karakterize edilemez. Ancak, kataliz özellikleri uygun geçiş metallerini seçmek çok önemlidir. Salen tipi birkaç Schiff baz ligandı ve onların geçiş metal komplekslerinin teklif edilen yapıları Şekil 1.1.1’de gösterilmiştir. (Pier Giorgi Cozzi, 2004)



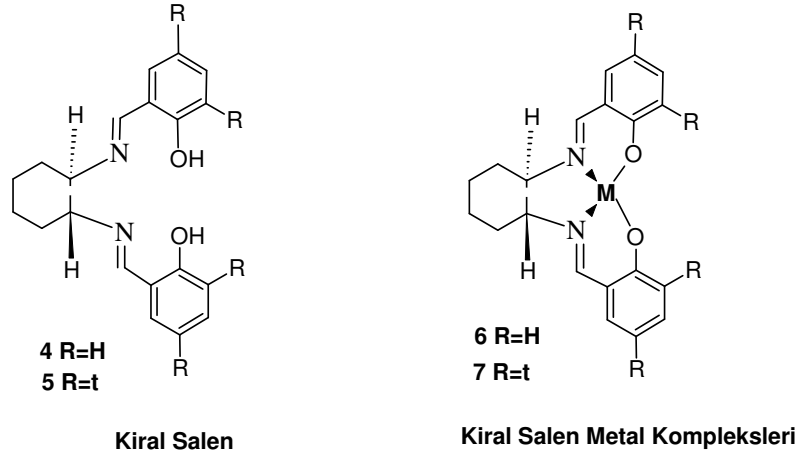
1 Salen



2 Salofen

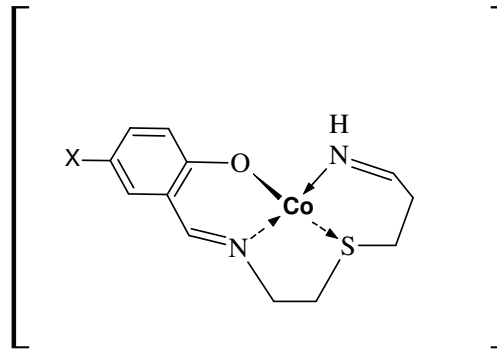


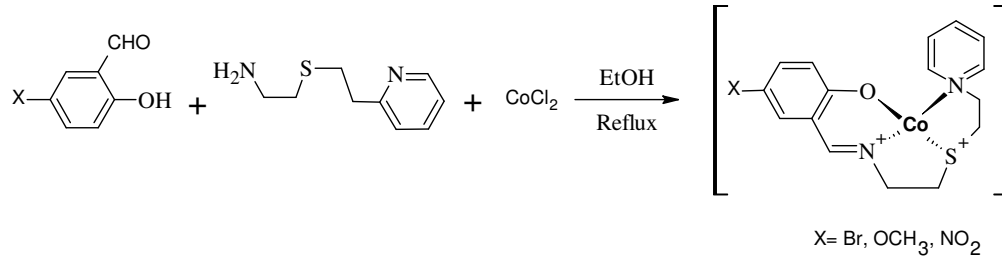
3 Kiral Olmayan Salen kompleksi



Şekil 1.1.1. Salen tipi birkaç Schiff baz ligandı ve onların geçiş metal komplekslerinin teklif edilen yapıları

Uzun yıllardır Schiff bazları ve onların metal kompleksleri koordinasyon kimyasında şelat yapıcı ligantlar olarak kullanılmış ve halâ kullanılmaktadır.(Sohrab Ershad ve ark. 2009) Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri endüstriyel, antifungal, antibakteriyel, antikanser ve böcek öldürücü alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır.(Pier Giorgi Cozzi. 2004) Schiff bazları biyolojik olarak önemli model bileşikler olarak kabul edilir ve birçok biomimetik katalitik tepkimelerde bulunur. Şelat yapıcı ligantlar N, S ve O donör atomları içerirler. Bu atomlar metal iyonu ile bazın birbirine bağlanmasını sağlarlar. Metal iyonları şelat yapan Schiff bazlarının biyolojik olarak etkili bölgelerine bağlanarak onların aktivitelerini artırabilir. (E. Canpolat ve ark. 2004; M. Yıldız ve ark. 2004) Schiff bazı metal komplekslerinde çok fazla ligand seçeneği olduğundan birçok alanda araştırma yapılmıştır. (A. Majumder ve ark. 2006) Yapılan çalışmalarda Schiff bazlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sırasında farklı atomlar ve farklı katı elektrotlar temel alınmıştır. (R. Ojani ve ark. 2002; N. P. Shetti ve ark. 2009) Dissimetrik tetradentat Schiff bazı kompleksleri de N, S ve O donör atomları içermektedirler. Metal kompleks yapısının gösterimi Şekil 1.1.2’de gösterilmektedir.





Şekil 1.1.2. Metal kompleks yapısı ve oluşumu gösterimi

Bunlara ilave olarak, bir Schiff baz ligandının donör atomlarının sayısı, yapısı ve nisbi pozisyonu homo ve heteropolinükleer kompleksler içerisinde metal iyonlarının sayısı kadar metalik merkezlerin stereokimyası üzerinde de iyi bir kontrol sağlamaya imkan tanımaktadırlar (A.J. Atkins ve ark. 1996; P.A. Vigato ve ark. 2004; P.A. Vigato ve ark. 2007)

Sayılan tüm bu avantajlar Schiff bazlarını biyoinorganik kimyada, katalizde, kapsüllemeye, taşıma ve ayırma işlemlerinde ve magnetokimyada (A.J. Atkins ve ark. 1996; P.A. Vigato ve ark. 2004; P.A. Vigato ve ark. 2007) ilginç kompleksler sentezlemede avantajlı kılmaktadır. Salisilaldehit ve türevleri çok sayıda Schiff bazı sentezinde uygun başlangıç karbonilleridir. Örneğin, monoaminler, iki adet primer amino grubu taşıyan diaminler, bir adet primer ve bir adet tersiyer amino grubu taşıyan diaminlerle reaksiyona girerek Schiff bazlarını oluştururlar.

Son zamanlarda, kondensasyon reaksiyonları sonucunda tridentat (NNO) Schiff bazları elde edilmiştir (L. Sacconi ve ark. 1996; Y. Muto ve ark. 1978; T. Tokii ve ark.1979). Salisilaldehite bağlı ilave koordine gruplar; oluşan Schiff bazının sadece donör atom sayısını artırmaz aynı zamanda polinükleer komplekslerin eldesini ve çok yönlü olmasını sağlamaktadırlar. Böyle bir salisilaldehit türevi kompartmant tipi ligandların sentezinde kullanılan o-vanilin'dir (3-metoksisalisilaldehit) J.-P. Costes ve ark.1996; J.-P. Costes ve ark. 1997; R. Gheorghe ve ark. 2006; T. Yamaguchi ve ark. 2004).

Oksijen ve azot atomları içeren bi-, tri ve tetradentat Schiff baz ligandlı çeşitli geçiş ve iç geçiş metal kompleksleri biyolojik sistemlerde önemli rol oynarlar ve azot ve oksijenin etkin bir şekilde indirgenmesini katalizleyen metalloenzimler için ilginç bir örnek teşkil ederler (J.J.R. Frausto da Silva ve ark. 1991; W. Kaim ve ark. 1996). Ayrıca, bu Schiff bazlarının makrosiklik türevleri memeliler ve diğer solunum sistemine sahip canlılarda oksijen taşınması ve fotosentez gibi birçok temel fonksiyonların gerçekleşmesinde etkin role sahiptirler (P.K. Coughlin ve ark. 1984). Bu türevler asiklik yapıdakilerden daha yüksek termodinamik ve kinetik kararlılığa sahiptirler (L.Y. Lindoy ve ark. 1989). Diğer taraftan, metal iyonuna koordine olan N₄ ve N₂O₂ gibi donör atomlara sahip Schiff bazları ile krom, mangan, nikel ve rutenyum kompleksleri karbonilasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon ve epoksidasyon reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır (T. Katsuki ve ark. 1995; E.G. Samsel ve ark. 1985). Bu

model sistemlerde, metal komplekslerinin elektronik ve magnetik davranışları kadar metal merkezlerinin etrafındaki geometrilerin incelenmesi metal merkezleri arasındaki ortak fenomen, elektron transfer ve magnetik etkileşimler üzerinde daha fazla bilgi sağlayacaktır (K. Srinivasan ve ark. 1986; C.P. Horwitz ve ark. 1990).

Genellikle, aktif katalitik Schiff baz metal kompleksleri in situ (ortamda) elde edilirler ve iyi bir şekilde karakterize edilemezler. Bununla beraber, uygun bir metal ve reaksiyon şartlarının seçimi katalitik özellikler için çok önemlidir. Salisilaldehidin iki eşdeğer miktarı ile bir eşdeğer daimin birleştirildiğinde, kelat oluşturuca özel bir Schiff bazı elde edilir. Dört koordinasyonlu Salen ligandları porfirinlere çok benzemektedirler fakat çok kolay hazırlanırlar. Salen terimi; etilendiaminden elde edilen tetradentat Schiff bazlarını tarif etmede kullanılmasına rağmen, çok genel anlamda Salen terimi literatürde [O,N,N,O] tetradentat Schiff baz ligandları sınıfını tanımlada da kullanılmaktadır.

Tetradentat ligandlı geçiş metal Schiff baz kompleksleri oldukça yoğun bir şekilde incelenmiştir (J. Vargas ve ark. 1992; M.D. Hobday ve ark. 1972; S. Yamada ve ark. 1999; R.D. Jones ve ark. 1979; A. Christensen ve ark. 1997). Bu komplekslerin bazıları katalitik oksidasyon reaksiyonları ve elektrokimyasal indirgeme proseslerinde (L. Canali ve ark. 1998; E. Gallo ve ark. 1996; W. Zhang ve ark. 1990; D. Pletcher ve ark. 1999), metaloenzim yönlendirmeli katalizlerde (E.C. Niederhoffer ve ark. 1984; A. Vogler ve ark. 1998; A. Christensen ve ark. 1997) ve asimetrik katalizde, birçok reaksiyonda yüzey modifiye elektrotları geliştirmek için katalitik olarak aktif maddelerin hazırlanmasında (L. Mao ve ark. 2000; K. Chichak ve ark. 2002), fotokromizmde (J.D. Margerum ve ark. 1971) ve belirli toksik maddelere karşı kompleksleştirici olarak (W.J. Sawony ve ark. 1977) kullanılmaktadır. Bu metal kompleksleri arasında, bilhassa kobalt Schiff baz kompleksleri olefinlerin oksidasyonu (M.D. Hobday ve ark. 1972; S. Yamada ve ark. 1999; J.D. Margerum ve ark. 1971; D.H. Busch ve ark. 1994) ve fenollerin oksidatif coupling reaksiyonlarında, organik halojenürlerin elektrokimyasal olarak indirgenmesindeki katalitik davranışları, reversible (dönüşümlü) O₂ ve CO₂ bağlama kabiliyetlerinden dolayı oldukça fazla ilgi çekicidirler.

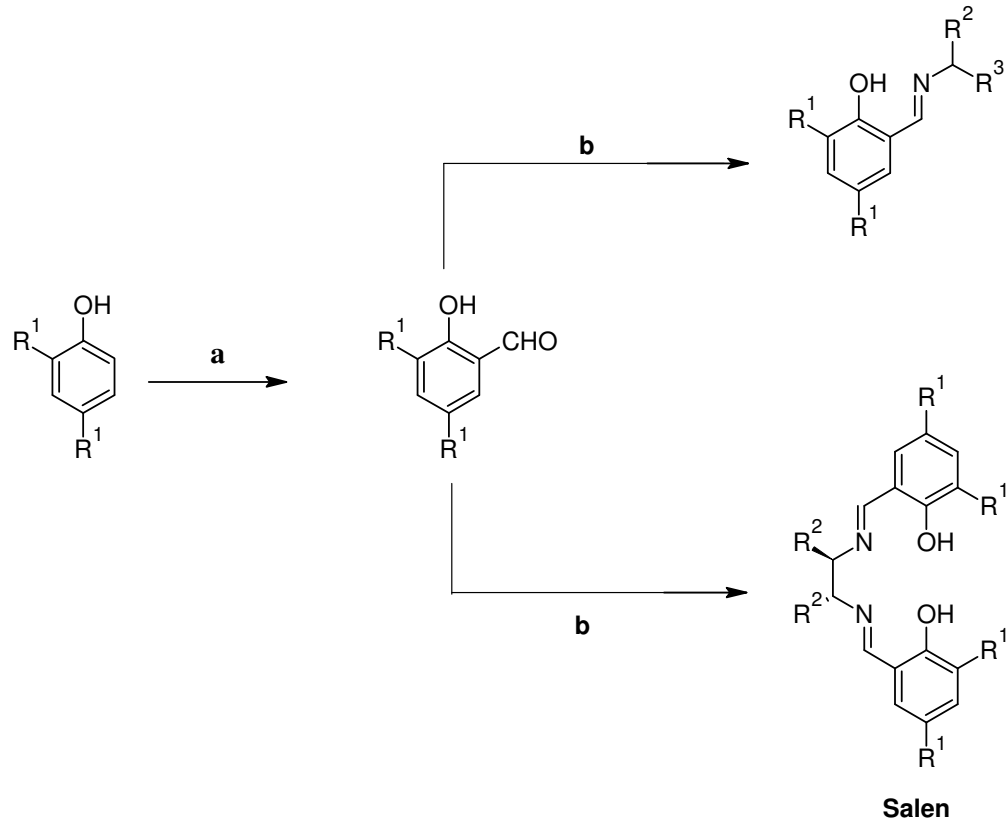
Son zamanlarda, Co(III) Schiff baz komplekslerinin önemli antiviral ajan olduklarının keşfi araştırmacıların protein ve nükleik asitlerle Co(III) iyonunun etkileşimini incelemeyi başlatmasına yol açmıştır (A. Böttcher ve ark. 1995). Aksiyal pozisyonlarında iki amin molekülü bulunan Co(III) Schiff baz kompleksleri antimikrobiyal ajan olarak da kullanılmıştır (N. Raman ve ark. 2003).

1.2. Schiff Bazı Ligandlarının Sentez Şartları

Aldehitlerle aminler arasındaki kondensasyon reaksiyonu, farklı reaksiyon şartlarında ve farklı çözücülerde gerçekleştirilebilir. (Pier Giorgi Cozzi. 2004) Schiff bazı sentezi sırasında tepkime ortamında reaksiyon sırasında H₂O molekülü açığa çıkmaktadır. H₂O molekülü ile ligandın bulunduğu faz (çözücü apolar ise) azeotropik karışım oluşturduğundan H₂O'nun uzaklaştırılmasında nem

tutucu adsorbanlar kullanılabilir. Üründe oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean Stark saflaştırma cihazı da kullanılabilir. Saflaştırma basamağında; Schiff bazında degradasyon meydana gelebilir. Bu bakımdan saf Schiff bazı elde etmek için uygun çözücünden kristallendirme işlemi yapılmalıdır. Eğer Schiff bazları hekzan ve siklohekzan gibi çözücülerde çözünmezse, bu çözücülerde ham reaksiyon karışımı kristallendirilerek saflaştırma işlemi yapılabilir. Saflaştırmak için bazen küçük parçalar halinde daha polar çözücüler (Et_2O , CH_2Cl_2) eklenebilir. Genelde Schiff bazları kararlı katılardır ve herhangi bir önlem alınmaksızın uzun bir süre boyunca saklanması mümkündür. Bu saklama sonunda ligantlar ve metal komplekslerinin bozunmaya uğraması çok nadirdir.

Salisilaldehit ve salisilaldehit türevleri ile 1,2-diaminin kondensasyonu sonucu oluşan bileşikler oldukça önemli bir ligand sınıfını oluştururlar ve genelde “salen” olarak bilinmektedirler. (Şekil 1.2.1)



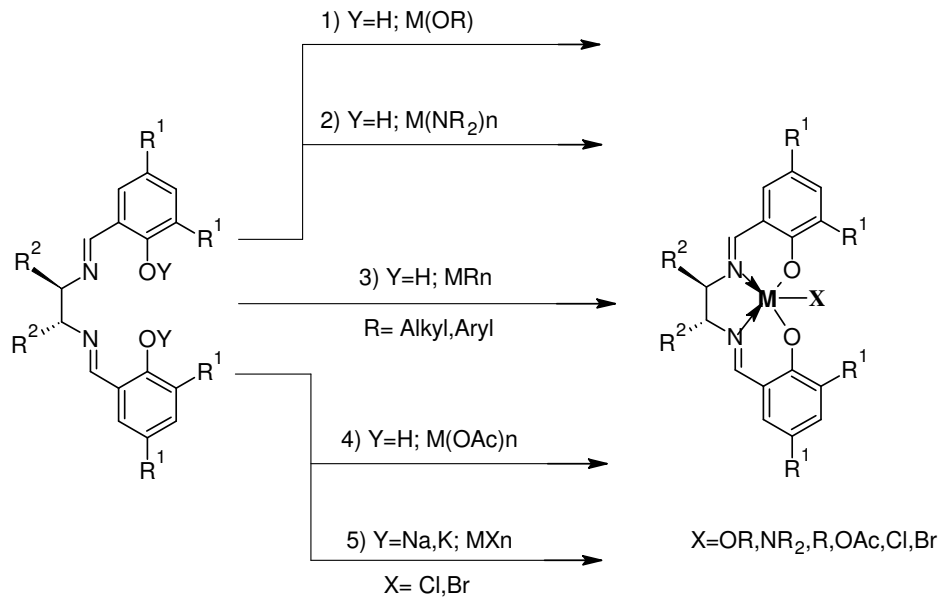
Şekil 1.2.1. Salen ligandının sentez tepkimeleri

Bir adet formil grubu içeren ve çeşitli süstitüe grubu bulunan salisilaldehit türevleri basit ve iyi tasarlanmış birçok reaksiyonda kullanılmaktadır. (Şekil 1.2.1) Bu ligand kompleksleri, yeni katalizörlerin keşfedilmesinde heyecan verici bir araştırma alanıdır. Basit reaksiyon şartları, kiral amin ve aldehitlerin çeşitliliğinden dolayı çıkış maddesi olarak birçok reaksiyonda kullanılması Schiff bazlarının çeşitliliğini artırmıştır. Hovenda ve

Snipper'in araştırmalarından görüldüğü gibi amino asitler ve peptitler etkin bir katalizör sınıfını oluşturmaktadır.

1.3. Schiff Bazlarının Kompleksleşme Basamakları

Uygun ve iyi tasarlanmış Schiff bazları ile metal iyonları arasındaki reaksiyondan amaca uygun Schiff bazı metal kompleksleri elde edilmektedir. Katalitik uygulamalarda bu yaklaşım basit ve uygun bir yöntem olarak bilinmektedir. Özellikle; Schiff bazı metal kompleksleri hazırlamak için beş farklı sentez yolu Şekil 1.3.1'de verilmektedir.



Şekil 1.3.1. Schiff baz komplekslerinin hazırlanması

Birinci yöntemde; metal alkoksitler $[M(OR)_n]$ kullanılmıştır. Ti ve Zr alkoksit türevleri ticari olarak uygun ve kolay elde edilmektedir. Diğer alkoksitler ise çok problemlidir. Özellikle Lantanit türevlerin neme karşı çok duyarlıdır. Bir metal alkoksit ile Schiff bazının denge reaksiyonu sonucu oluşan ürünleri bazen tanımlamak ve yapısını tahmin etmek oldukça zordur. Sürekli denge halindeyken farklı konsantrasyonlarda farklı kompleksler oluşabilir. Ancak; tekli türlerin yapısına karşılık denge değişimi tarafından hacimli Schiff bazlarının yapısının tanımlanması ve kontrol edilmesi sağlanır. Komplekslerin dayanıklılığı sürekli denge tarafından düzenlenmekte ve Schiff bazıyla metal kompleks arasındaki orantısızlık, Schiff bazlarının durumunu etkileyebilir. Fakat; hacimli gruplar Schiff bazı komplekslerindeki orantısızlığı önleyebilir. μ -oxo türevlerinin hidroliz olmasına yol açar. Bunlara ek olarak, ligand olarak alkoksit grubu taşıyan metal kompleksleri reaksiyon ortamındaki eser miktardaki suya karşı hassastır ve

derhal reaksiyona girerek (hidroliz) μ -oxo türevlerine dönüşebilir. (Pier Giorgi Cozzi. 2004)

İkinci yöntemde; metal amidler $M(NMe_2)$ ($M= Ti, Zr$) alkali ve toprak alkali metallerin Schiff bazı komplekslerinin hazırlanmasında kullanılabilecek kadar yüksek kararlılığa sahiptir. Bis-amido salen kompleksiyle Me_3SiCl bileşiğinin reaksiyonu sonucunda bis-amido bileşikler bisklorür komplekslerine dönüşür. Schiff bazı metal kompleksi metal alkil kompleksleri kullanılarak temiz ve etkin bir şekilde sentezlenebilir. Ana grup metalleri içerisinde çeşitli metal alkalleri ticari olarak mevcuttur ve Schiff bazlarının sentezi sırasında kullanılabilir. (Pier Giorgi Cozzi. 2004)

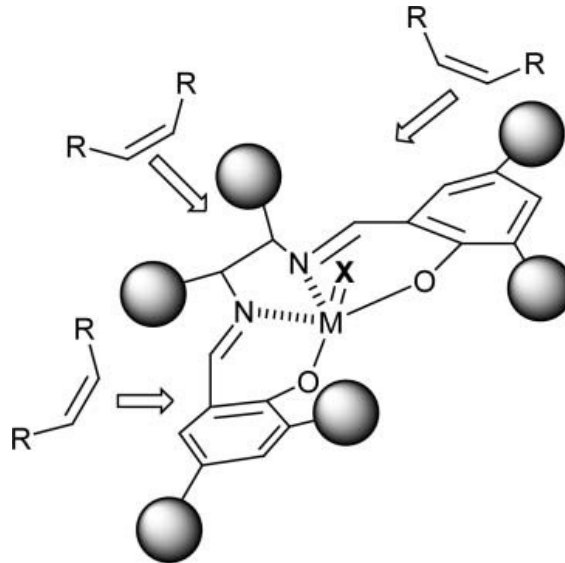
Üçüncü yöntemde ise; metal alkil gibi çıkış maddeleri kullanılarak temiz ve etkili bir şekilde, schiff bazı metal kompleksleri elde edilebilir. Doğrudan reaksiyon değişim yoluyla çeşitli metal alkaller kullanılarak ($AlMe_3$, $GaMe_3$, $InMe_3$) Schiff bazları hazırlanabilir. Bu bağlamda; demir, mangan, vanadyum ve bakır Schiff bazları, $M(mesityl)_n$ ($M=Fe, Mn, V, Cu$; Mesityl=2,4,6-trimetilbenzen) sentez için özellikle uygundur. Metal halojen tuzlarıyla bir mesityl Grignard reaktifinin reaksiyonu sonucu elde edilir. Sadece bu reaksiyon yan ürün olarak 3,5,6-trimetilbenzen (mesitilen) verir. Mesitil metal kompleksleri oldukça hassas oldukları için ön ürünleri farklı olabilir. Binükleer komplekslerin yapılarında karakterize edilemeyen safsızlıklardan kaçınmak gerekir. Alkiltitanyum ve zirkonyumtetrabenzil alkil kompleksleri, aktif polimerizasyon katalizörü olarak Schiff baz metal kompleksleri hazırlamada kullanılır. Bu alkil reaktifi, benzil Grignard reaktifinin reaksiyonu tarafından zirkonyum ve titanyum halojen tuzları meydana gelir. Dördüncü yöntemde gösterildiği gibi, çoğu Schiff bazı metal kompleksleri; metal tuzları varlığında ısıtılarak, Schiff bazıyla ona karşılık gelen metal asetatdan elde edilir. Bakır, kobalt ve nikel Schiff bazları $M(OAc)_2$ asetat kullanarak hazırlanmıştır. ($M = Ni, Cu, Co$) Asetat yerine doğrudan metal halojen tuzları da kullanılabilir. Aslında hazırlanan Schiff bazları doğrudan $TiCl_4$ ve $ZrCl_4$ reaksiyona sokulabilir. Schiff bazları veya salen kompleksleri hazırlanırken 1-4 yolları tercih edilmiştir. Salen kompleksleri elde etmede beşinci yol oldukça etkilidir. Schiff bazlarıyla metal halojen tuzlarının reaksiyonunda iki adımda hidrojen giderme söz konusudur. Asidik fenolik hidrojeni açığa çıkartmada lityum bazı kullanılır ($MeLi$, $BuLi$). Ancak; lityum aklınler Schiff bazlarının amin gruplarına saldırdıkları için bunun yerine NaH veya KH kullanılması tavsiye edilir. Bu hidrojen giderme olayı, oda sıcaklığında hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ama reaksiyon karışımını ısıtarak refluks etmek bozunmaya neden olmaz. Reaksiyon ortamında aşırı NaH ve KH kullanılması tavsiye edilmektedir. Genelde bu tip hazırlanmış maddeleri çözmek için THF kullanılır. Sodyum ve potasyum hidratlar süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Sodyum veya potasyum hidratlar süzülerek ortamdan uzaklaştırılır ve $Na_2(salen)$ ve $K_2(salen)$ kompleksleri elde edilmiş olunur.

Şekil 1.3.1.'deki reaksiyon şeması tamamen geneldir ve metal halojen tuzları ve diğer titanyum ve lantanitler kullanılabilir. Reaksiyon karışımına metal halojen tuzları eklemek yerine tetrahidrofuranil türevleri kullanmak daha iyidir. Örneğin; $TiCl_4(THF)_4$, $ZrCl_4(THF)_2$ veya $VCl_3(THF)_3$ bileşikler oldukça etkilidirler. Ticari olarak uygun olmadığından, metal halojen tuzlarına THF

ekleyerek kolayca hazırlanabilir. THF'ye orta hassasiyette tuzlar eklemek ucuz ve kolay bir yoldur. Ancak, daha fazla hassas olan $VCl_3(THF)$ ve $TiCl_3(THF)_3$ tavsiye edilmektedir. Çok miktarda salen kullanıldığında beşinci yolu takip etmek tavsiye edilmektedir. Ancak bu sentez stratejisi saflaştırma adımlarında problem çıkarabilir. $Na_2(salen)$ veya $K_2(salen)$ ile metal halojen tuzları, Na veya K gibi tuzları yan ürün olarak ortaya çıkarabilir. Genellikle, beşinci yolda yapılan salen metal kompleksleri, THF'de oluşan çözünmeyen potasyum ve sodyum tuzları süzülerek uzaklaştırılır. Ancak salenlerde, oksijen varlığı veya bazik Lewis merkezleri saflaştırma işleminde çok fazla problem oluşturmaktadır.

1.4. Schiff Bazlarının Yapısal ve Şekilsel Etkileri

İki veya üç dişli Schiff bazlarıyla metallerin koordinasyonu sonucu çift çekirdekli yapılar veya doygun metal kompleksler oluşabilir. Özellikle de ilk geçiş metalleriyle oktahedral yapıda kompleksler elde etme eğilimindedir. Katalitik süreçte kiral Schiff bazları kullanıldığında aktif olmayan doygun kompleksler yapısı için zararlıdır. Kararlı ve doygun kompleksler bu faktörden dolayı etkili bir kataliz süreci göstermez. Hacimli grupların koordinasyon bölgesine yakın yerlere girmesi bu problemi ortadan kaldırdığı gibi Schiff bazı metal komplekslerinin de katalitik performansını artırır. Bu sayede ilk geçiş metalleriyle yapılan Schiff bazı metal komplekslerinin sağlam ve katalitik olarak inert oktahedral kompleksler olması önlenir. Metallerle Schiff bazlarının koordinasyonunda kiral bilgi elektrofil vasıtasıyla iletilir veya nükleofilin aktifleşmesiyle olur. Metal-salen komplekslerinin aktifleştirilmesi hem nükleofilik hem de elektrofilik olarak farklılıklar göstermektedir. Şekil 1.4.1' deki gibi karbenin, nitrenin veya oksenin transferinde salenin yapısı etkilenir. (Pier Giorgi Cozzi. 2004)



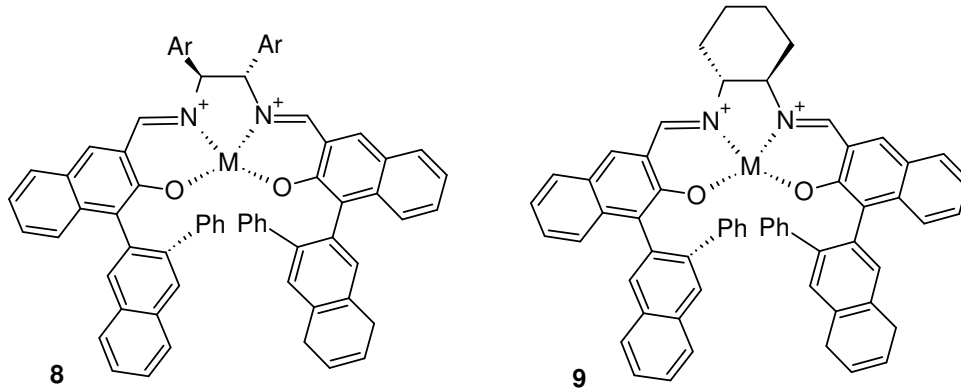
Şekil 1.4.1. Salen kompleksi için substratın farklı yaklaşımları

Kristalografik çalışmalar bize M(salen)'lerin farklı konformasyonları benimsediğini göstermektedir. Birçok M(salen) kompleksleri düzlemsel konformasyon gösterir (Şekil 1.4.2.A).



Şekil 1.4.2. Salen komplekslerinin farklı şekilleri

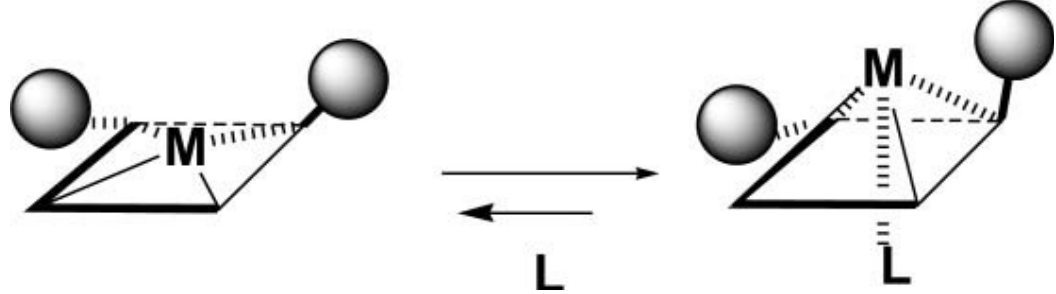
Dayanıklı katı komplekslerde düzlemsel konformasyon gösterir (Şekil 1.4.2.B). Cr(VI) (salen) düzleme yaklaştığında katlanır (Katsuki ve ark. 2005). Salenin konformasyonu özellikle yükseltgenme sürecinde içindeki substratların yörüngeye yaklaşması etkilenir. Böylece, aromatik aldehit üzerindeki hacimli grublar yaklaşmayı engellemez. Kristalleştirici farklı elementler, aynı ligantta bulunduğu konformasyonel etkileri daha fazladır. Salen için bu olay Katsuki tarafından tanımlanmıştır (Katsuki ve ark. 2005) (Şekil 1.4.3).



Şekil 1.4.3. Metal-Salen kompleksleri (8 ve 9).

8 ve 9 gibi M(Salen) ile bir kirali binaftil veya benzer ligantlar M(Salen)'nin ikinci tüeüne aittir. Şekil 1.4.3'deki ligand konformasyonunda diamin içeren stereojenik merkez ile binaftil birimi birleştiğinde en az iki faktör tarafından zorlanır. Stereojenik elementlerin birleşmesini kontrol altında tutar. Binaftil ligantı kapalı aril grubunu metale doğru yaklaştırır. π -etkileşimi, aril grubuyla bir uç ligant arasında meydana gelir. Bu olay genellikle suda meydana gelir ve bir sinerjik tutma etkisi olabilir. Bu sinerjik tutma etkisi, konformasyondan türeyen şelat yapıcı diamin parçası tarafından kaynaklanmaktadır. Bu salenler diğer salen komplekslerine göre oldukça aktiftir. Diğer taraftan bu etki, tutma azaldığında zıt bir şekilde davranabilir. Genellikle

yardımcı koordinasyon ligandı varlığında metal komplekslerin indirgenme veya tutma isteği olabilir. Kiral bilginin geçişi için bu oldukça önemlidir. Teorik hesaplamalar, yardımcı donör ligantların (katalizinde konformasyonlarında değişir) metali substrata doğru yaklaştırdığını göstermektedir. (Şekil 1.4.4.)



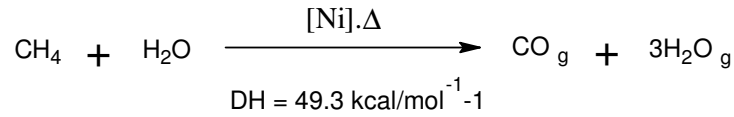
Şekil 1.4.4. Salen kompleksinde yardımcı ligantın etkisi

1.5. Geçiş Metal Kompleksleriyle Alkan Oksidasyonu

Alkanlar mevcut hidrokarbonlar içerisinde en ucuz ve bol bulunan maddelerdir. Hidrokarbonlar nispeten reaktif değildirler (yüksek iyonlaşma enerjileri, pKa değerleri ve düşük elektron afinitelerinden dolayı) ve oksidatif ürünlerini oluşturmada (alkol, aldehit, keton ve asitler) çok seçicidirler (M. Harthmann ve ark. 2000; S. Itoh ve ark. 2000). Düşük sıcaklıklarda alkanların oksidasyonu yükseltgeyici reaktif olarak hidrojen peroksit kullanarak katı katalizörler varlığında yapılabilir. Bu; hidrokarbonun moleküler yapısını (yani, izomerizasyon ve kraking reaksiyonu olmadan) önleme avantajına sahiptir. Fakat ticari olarak, moleküler oksijen kullanarak yükseltgeme yapmak çok ilgi çekici bir girişimdir. Normal olarak, bu şartlarda yüksek sıcaklık, basınç ve uygun katalizörlere ihtiyaç duyulur. Bu reaksiyonlarda, kraking, izomerizasyon, dehidrajenasyon, dehidrosiklizasyon ve aromatisasyon reaksiyonları da meydana gelebilir. Gerçekte, bu özellik endüstriyel olarak Pt/Al₂O₃ katalizörü varlığında (350 – 500 °C) (L.I. Ali ve ark. 2001) n-hekzan ve n-heptanın katalitik olarak üretilmesinde faydalıdır ve hidrojen atmosferinde birkaç ürün oluşmaktadır. Bu maddeler; krakingle elde edilen düşük molekül ağırlıklı alkanlar (metan, etan, propan, bütan gibi), izomerizasyon sonucu oluşan mono dallanmış maddeler (2- ve 3-metil pentanlar gibi), çok dallanmış maddeler (2,2-di-metilbütan ve 2,3-di-metilbütan), dehidrosiklizasyondan oluşan siklik alkanlar (MCP ve CH gibi), dehidrojenasyon sonucu oluşan olefinler (etilen, propilen gibi) ve aromatisasyon sonucu oluşan aromatik bileşiklerdir (benzen, toluen gibi). Thomas ve arkadaşları tarafından, kraking ve izomerizasyon olmaksızın, moleküler oksijen varlığında n-hekzanın oksidasyonu 150–200 °C aralığında yapılmıştır (J.M. Thomas ve ark. 1999). Test edilen katalizörler alüminafosfat zeolit (Co-AlPO₄) üzerine tutturulmuş kobalt ve mangandır ve oluşan ürünler ise n-hekzanın çeşitli alkoller, asitleri, aldehitleri ve ketonlarından ibarettir. Başlıca dezavantaj; oldukça düşük dönüşümdür ve benzer sonuçlar n-pentan ve n-oktanın oksidasyonunda da elde edilmiştir. LaMO₃ (M: Mn, Fe, Co) peroksit katalizörü (R. Spinicci ve ark. 2001) (200–350 °C sıcaklık aralığında) ve 350–500 °C sıcaklık aralığında Pt, Ni/Al₂O₃

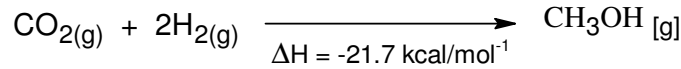
karışımı n-hekzanın tamamen yanması için kullanılmıştır (S.K. Gangawal ve ark. 1998). n-Hekzanın reformasyon katalizörü önemli bir endüstriyel reaksiyondur. Yaygın olarak kullanılan katalizör 350–500 °C sıcaklık aralığında hidrojen atmosferinde alimüna üzerine tutturulmuş platindir. Reformasyon reaksiyonunda ana basamaklar kraking, izomerizasyon, dehidrosiklizasyon ve aromatisasyon reaksiyonlarından ibarettir (J A.G. Ali ve ark.2001).

Ekonomik faktörler ve teknolojik yenilikler organik kimyasallar üretim piyasasında kullanılan kimyasal işlemlerin sıklıkla değişmesine neden olmuştur. 10 - 20 Yıl önce birçok ticari süreçte kullanılan olefinlerin yerini asetilenler almıştır. Ancak, alkanlar ucuz ve bol miktarda hidrojen kaynağıdır ve kimyasal endüstride büyük bir öneme sahiptir. Malesef alkanların daha değerli ürünlere dönüşebilmesi için çok az uygun seçici dönüşüm metodu bulunmaktadır. Dahası, alkanlara birkaç istenilen metod uygulandığında makul sıcaklıklarda termodinamik olarak uygun olmamaktadır. Hatta alkanlar bu yöntemlerle dönüştürüldüğünde istenilen verim alınmamaktadır. Örneğin, alkanlar kullanılarak [CO ve H₂ gazı üretilebilir. “syngas” (a)].



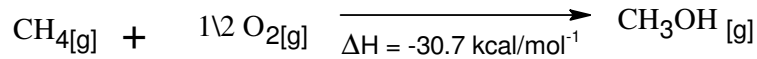
(a)

Syngas doğrudan endüstriyel reaksiyonlarda kullanılabilir (olefinlerin hidroformilasyonunda). Fakat sıklıkla kimyasal besleme stoku ve yakıt gibi kullanılmak üzere metanole dönüştürülürler (b).



(b)

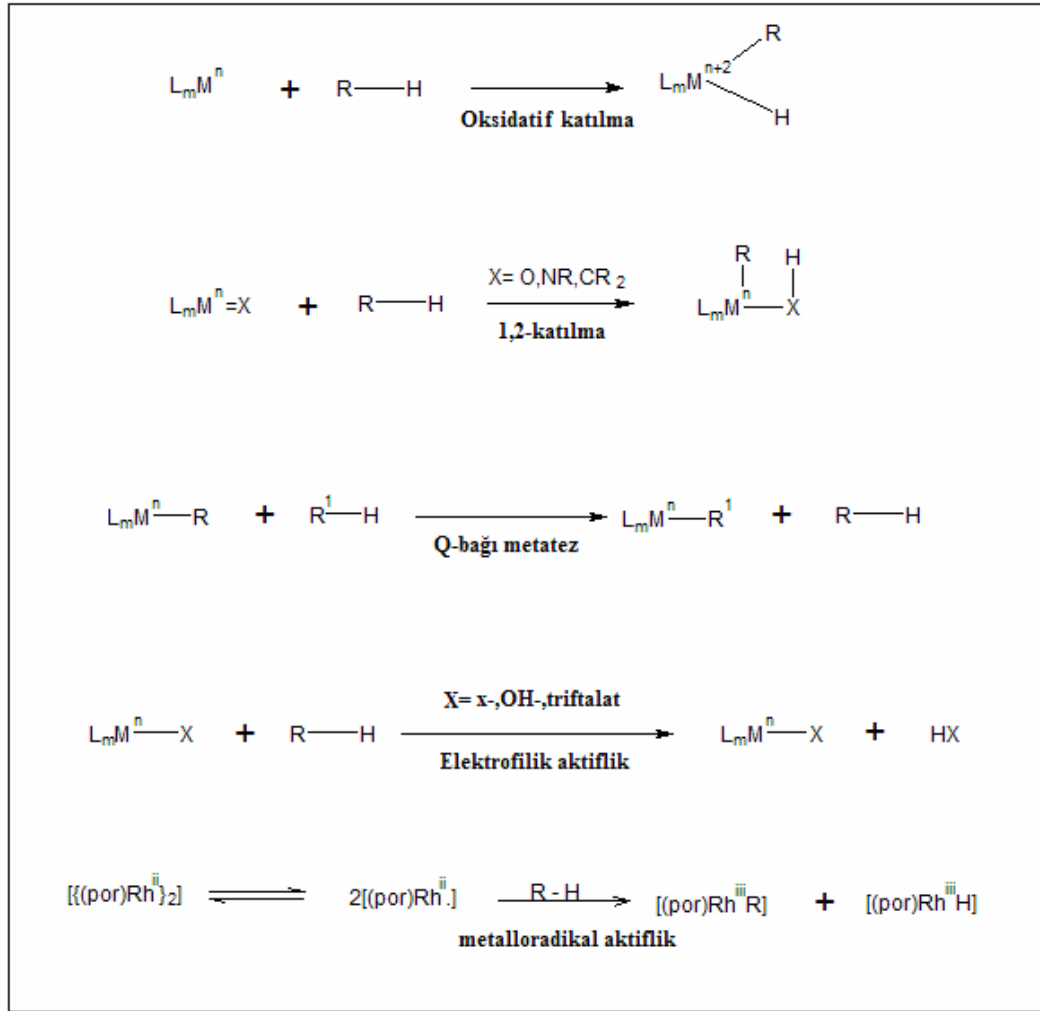
Metanın doğrudan yükseltgenmesi daha etkili bir yoldur (c).



(c)

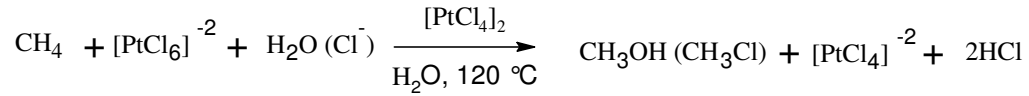
Seçici alkanların yükseltgenmesinde iki önemli problem vardır. Bunlardan ilki, kimyasal seçicilik bakımından alkan yükseltgenmesinde ilk ürünün, alkanın kendisinden yükseltgene karşı daha reaktif olmasıdır. Örneğin; metanoldeki C-H bağının enerjisi 11 kcal mol⁻¹'den daha azdır. Metanın ki ise 93-104 kcal mol⁻¹'dir. Sonuç olarak; metanın yükseltgenme içeriği hidrojen atomlarından soyutlandırılırsa C-H bağları kuvvetlenir. Metanolü daha fazla

yükseltgediğimizde istediğimiz ürün verimini elde edemeyiz. Alkan oksidasyonunda, bölge seçiciliği de bir poblemdir. Alkanların hem radikalik hem de elektrofilik reaksiyonlarında C-H bağlarını koparma gücü, üçüncü derecede birinci ve ikinci dereceye göre yüksektir ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$). Ancak; seçicilik genelde yüksek değildir ve istediğiniz tercih genelde aksi yöndedir. Son yapılan çalışmalarda homojen organometalik sistemlerinin bazı seçicilik probleminin üstesinden geldiği belirtilmektedir. Aslında; alkan etkinleştirmelerine bir çok örnek gösterilebilir ki bunlar tek bölge seçici model olabilir. ($1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$) Ayrıca güçlü C-H bağları zayıf seçici C-H bağları varlığında aktif hale getirilebilir. Organometalik aktivasyon reaksiyonu için bir çok uygulama Şekil 1.5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.5.1. Alkanların C-H bağlarının aktifleştirilmesinde keşfedilen bazı yollar

Aşağıdaki reaksiyon kayda değer bir şekilde güçlüdür; Şekil 1.5.1’de gösterilen organometalik reaksiyondan farklıdır (d).



(d)

Bu reaksiyon havaya ve neme karşı oldukça hassastır. Platinyum kompleksleri suda çözünebilir ve reaksiyon O_2 varlığında etkisizdir. Etkin katalitik tür olarak çift çözümlü $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi önerilmiştir ve gözlenen seçicilik modelleri diğer organometalik etkinleştirme sistemlerini doğrulamaktadır; sırasıyla $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$.

Son yıllarda birçok yeni alkan yükseltgenmesinde elektrofilik geçiş metalleri, güçlü asidik ortamlarda ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_2SO_4) gerçekleştirilmiştir. Yukarıda açıklandığı gibi bu sistemler platin kimyasında önemli benzerlikler sergilemektedir ve bu alkan işlevselleştirmesi açısından oldukça umut vericidir. Onlar sadece alkanların seçici dönüşümleri için gerekli yeni kavrayışları sunmuyor aynı zamanda potansiyel olarak pratik yararlar da sağlamaktadır.

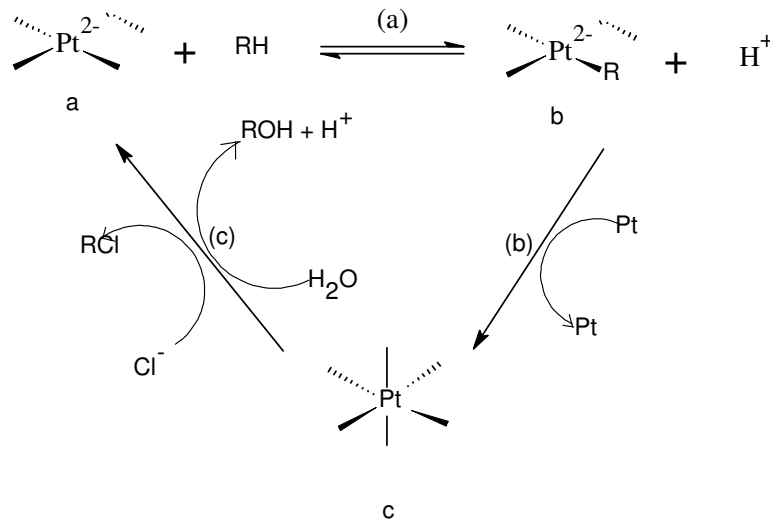
1983’de Shilov ve arkadaşları platinyum katalizörüyle alkan oksidasyonu mekanizmasında üç temel dönüşüm metodunu öne sürmüştür.

a) Pt(II) tarafından bir alkilplatinyum(II) oluşturmak için alkan aktivasyonu,

b) Alkilplatinyum(II)’nin iki elektron yükseltgenerek alkilplatinyum(IV)’e dönüşmesi ,

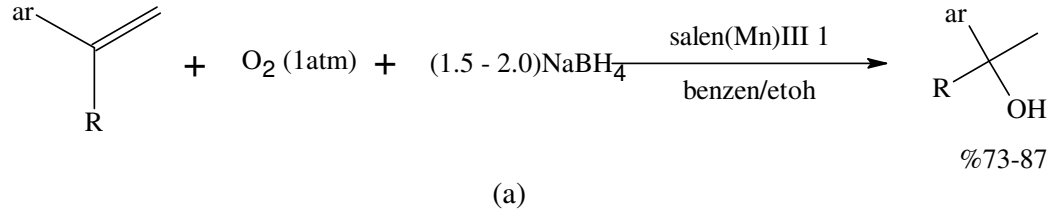
c) Okside alkan ve platin katalizörü kullanarak RX ($\text{X}=\text{Cl}$ veya OH)’i indirgeyici eklenmekten kurtarmaktadır.

Bu öneri birçok araştırma grubunda dikkate alınmıştır. Genel katalitik döngü Şekil 1.5.2’de gösterdiği gibi kabul edilmektedir.



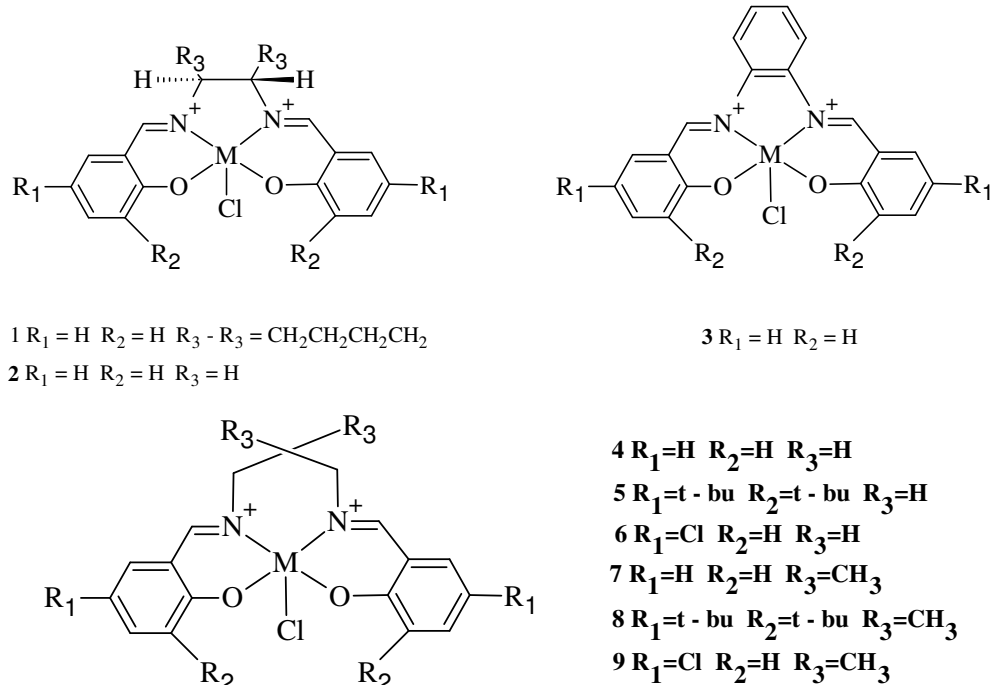
Şekil 1.5.2. Sulu çözeltide alkanların platinyum katalizörlüğünde yükseltgenme döngüsü.

Oksijen molekülü çoğu organik sentezlerde fiyat ve çevresel etkileri bakımından yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Daha önceki çalışmalarda alkoller alkenlere yükseltgemek için oksidant olarak oksijen molekülü kullanılmaktadır. Bu süreçte; (salen)Mn(II)Cl kompleksini (1) NaBH₄ ile oksijen varlığında reaksiyona sokmaktır (a) (Jong Chul Byun ve ark. 2002).



Oldukça ılımlı şartlar altında bu süreç devam etmesine rağmen, sadece vinil-aren substratı yüksek verimle konjuge olmaktadır. Diğer alken substratı, örneğin; konjuge olmayan veya vinilik alken olmayanlar gibi oldukça düşük reaktivite göstermektedir. Böylece, basit akenlere uygulanabilecek daha iyi bir oksidasyon katalizi geliştirme çalışmaları sürmektedir.

Katalitik aktiviteyi izleyebilmek için birçok Mn(III)-Schiff baz ligand kompleksi sentezlenmiştir. Salisilaldehit ve diamin bileşiğinden tetradentat bis-salisilaldimin tipi ligantlar hazırlanmaktadır. Mn(III)(Schiff bazı) kompleksini elde edebilmek için hazırlanan Schiff bazı ligantlarını mangan(II)asetat ile havanın oksijeni tarafından yükseltgenmektedir. (Şekil 1.5.3)

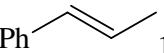
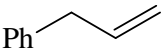


Şekil 1.5.3. Substrat modelleri

Komplekslerin katalitik aktiviteleri incelenirken trans-b-metilstiren (Çizelge 1.5.1) ve alkilbenzen kullanılmıştır. Reaksiyon; 5mmol Mn kompleksine karşılık bunun 1.5 katı (7.5 mmol) NaBH_4 kullanılmıştır. Önceden, (salen)Mn(III) kompleksi ile stiren ve alkilbenzen bileşikler tarafından okside olduğunda sırasıyla %39 ve % 10 verim elde edilmektedir. Mn-salen kompleksi katalizör olarak kullanıldığında düşük substrat çevirimi gözlemlenmektedir. Mn(III)(salen)fenil tipi komplekslerde daha düşük reaktivite gözlenmiştir. Ancak; diaminopropandan alınan Mn(III) kompleksi kullanıldığında kataliz veriminde oldukça gelişme göstermektedir. Örneğin; kullanılan kompleks , alkenlerin verimlerini sırasıyla % 86 ve % 38'e yükselttiği görülmektedir.

Farklı tipteki kompleksler de incelenmiş ve Bileşik (5, 9), Çizelge 1.5.1'den de görüleceği gibi en iyi katalitik aktiviteyi dietil bağlı kompleks (7) vermektedir. Hacimli ve elektronca zengin tert-bütül grupları (5 ve 8) şaşırtıcı bir şekilde azalan aktivite göstermektedir. Bir başka ilginç gözlemde elektronca fakir Cl bağlı kompleksler; örneğin (6 ve 9) gibi. Fakat basit komplekslerden daha iyi bir aktivite gösterdiği (7) gözlemlenmiştir. Çizelge 1.5.1'de ki sonuçlardan bu oksidasyon sistemi için en iyisinin 7 nolu kompleks olduğu ortaya çıkmaktadır. Mn(III)(Schiff bazı) kompleksi için farklı reaktiviteler başlangıçta yeterince açık değildi. Bu sonuç belkide; Mn metali etrafındaki farklı elektronik/sterik özellikler veya çözünürlük gibi fiziksel özelliklere bağlanabileceği belirtilmektedir. Çizelge 1.5.2'de çeşitli alken ve alkollerin Mn(III) katalizörlüğündeki oksidasyon verimleri gösterilmektedir (Jong Chul Byun ve ark. 2002).

Çizelge 1.5.1. Substrat 10 ve 11 kullanıldığında Mn(III)(salen)için oksidasyon değerleri

Bileşik	Mn III Kompleksi	Dönüşüm %	
		Ph  10	Ph  11
1	1	39	10
2	2	5	1
3	3	18	0
4	4	86	38
5	5	30	21
6	6	95	58
7	7	96	70
8	8	13	12
9	9	85	56

Çizelge 1.5.2. Alken ve alkollerin Mn(III) katalizörlüğündeki oksidasyon verimleri

Madde	Alkenler	Alkoller	Verim (%)
1			61
2			72
3			71
4			65
5			82
6			65
7			81
8			70
9			38
10			20

Konjuge olmayan vinil bileşiğinin verimi % 61'dir. (Çizelge 1.5.2, Madde 1) Bu reaksiyon bölgesel olarak oldukça spesifik ve sadece Markovnikov tipi hidrojen açığa çıkartmaktadır.

Aklenlerin konjuge olan iç kısımları, trans-β-metilstiren tarafından % 72'lik verimle iyi bir şekilde yükseltgenmektedir (Madde 2). Bu bölgede seçicilik çevrimi sadece bileşikteki benzene ait olan bölgede yükseltgenmeler gözlemlenmektedir. Cu- β-metilsitiren'de trans-Substrat gibi benzer şekilde yükseltgenmiştir (Madde 3). Sinaamil alkol % 65 verimle çevirildi ve alkolün fonksiyonallitesi reaktiviteyi çok az etkilemektedir (Madde 4). Konjuge olan halkalı alkenler, örneğin; 1,2-dihidronaftalin, inden ve dimetilkrom yükseltgenme süreci için iyi substrat oldukları ifade edilmektedir. Alkole dönüşümde sırasıyla % 82, % 81 ve % 65 verim gözlemlenmektedir (Madde 5-7).

Tersiyer alkoller üç yan grublu aklenlerden elde edilmektedir. Örneğin; fenildihidronaftalinin alkole dönüşümü % 70 verimle gerçekleşmiştir (Madde 8). Fakat; 1-fenilsikloheksen sadece % 38'lik verim göstermektedir. Bu bakımdan; bazı başlangıç materyalleri ayrılmak için kararlıdır. Limonen reaksiyon şartlarını sağlamamaktadır (Madde 10). Büyük bileşikler % 20 verimle ayrılmaktadır. Vinilik aklenlerde elektronca zengin uçlarından birinin yükseltgenmesi sonucu tersiyer alkoller meydana gelmektedir.

1.6. Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Elektrokimyasal Özellikleri

Ligant ve metal komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri çözücünün türüne, tarama hızına, miktarına ve elektronik yoğunluğuna oldukça duyarlıdır. PytaOMe, PytaNO₂ ve PytaBr ligandları CH₂Cl₂ ve DMSO çözücülerinde dönüşümsüz olarak yükseltgenmiştir. Anodik pik potansiyelleri sırasıyla AN'de 1.22, 1.26 ve 1.20 V'dur. (CH₂Cl₂ + (CH₃)₂SO)'da sırasıyla 1.17, 1.15 ve 1.20 V'dur. Tarama hızları artırıldığında bütün ligantlar pozitif bölgede pik potansiyelleri vermektedir. Her ne kadar üç bileşiğin potansiyel pik değerleri herhangi bir karşılaştırma yapılmamasına rağmen dönüşümsüz transfer değişiminin doğasından kaynaklanmaktadır.

Üç bileşiğinde camı karbon elektrot yüzeyindeki siklik voltammogram verileri mM konsantrasyon cinsinden Çizelge 1.6.1'de verilmiştir.

Bu komplekslerin sonuçları, her iki çözücüde de Co(II)'den Co(III)'e yarı dönüşümlü bir yükseltgenme olduğunu göstermektedir. AN çözücüsünde kullanılan potansiyel sıra bir anodik ve buna karşılık gelen bir katodik pik varlığını göstermektedir. E_{1/2} değerleri oldukça düşük ve anodik-katodik pik potansiyelleri düşük tarama hızlarında birbirinden ayrılmaktadır. Fakat; Fc⁺/Fc çifti hızlı tarama oranlarında bir şekilde yüksek çıkmakta. İpc/ipa oranı ise artan tarama hızlarında düşmektedir. Çizelge 1.6.1'de Cu(II) kompleksinin asetontrilde (AN) ve 0.1M TBAB (CH₂Cl₂ + (CH₃)₂SO)'de CV verileri gösterilmektedir. Şekil 1.6.1'de [Co(pytaNO₂)] 'nin 0.20-1.00 V arasında 0.005, 0.010 ve 0.020 mV/s tarama hızında, 0.1 M TBAB tamponundaki siklik voltammogramı gösterilmiştir.

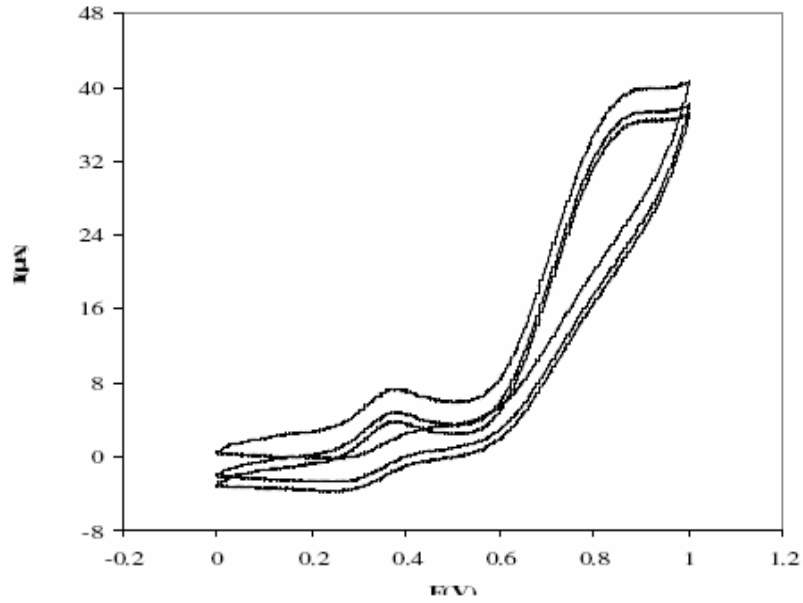
Çizelge 1.6.1. Cu(II) kompleksinin asetontrilde (AN) ve 0.1M TBAB (CH₂Cl₂ + (CH₃)₂SO)'de CV verileri.

Kompleks	(V/s)	AN				(CH ₂ Cl ₂ + (CH ₃) ₂ SO)				
		E _{pa}	E _{pc}	ΔE	I _{pc} :I _{pa}	E _{pa} (I)	E _{pa} (II)	E _{pc} (I)	ΔE	I _{pc} :I _{pa}
1	0.01	0.87	0.78	0.08	1.02	0.38	0.91	0.30	0.08	1.05
	0.50	0.92	0.73	0.19	0.68	0.50	B	0.32	0.22	0.70
2	0.01	0.85	0.78	0.07	1.02	0.37	0.88	0.30	0.07	1.03
	0.50	0.89	0.74	0.15	0.75	0.53	B	0.33	0.20	0.80
3	0.01	0.94	0.84	0.10	1.00	0.40	-	0.32	0.08	0.95
	0.50	0.94	0.85	0.09	0.97	0.59	-	0.36	0.23	0.82

1: [Co(pytaNO₂)] = C₁₆H₁₆N₃O₃SCo

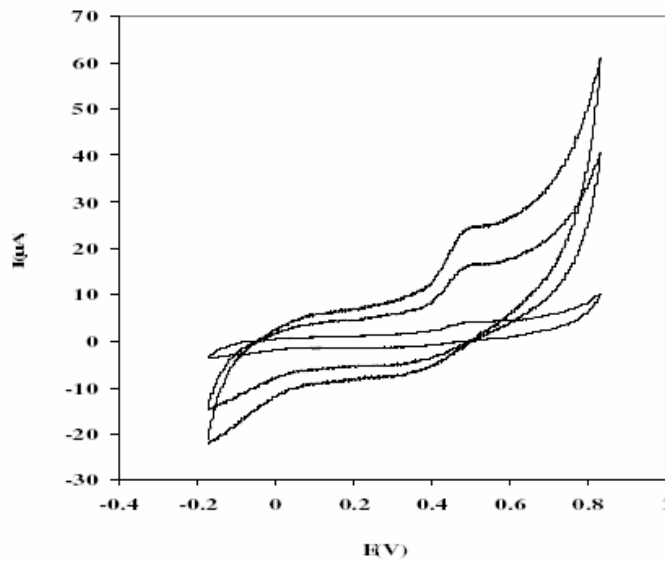
2: [Co(pytaOMe)] = C₁₇H₁₉N₂O₂SCo

3: [Co(pytaBr)] = C₁₆H₁₆BrN₂OSCo



Şekil 1.6.1. [Co(pytaNO₂)] 'nin siklik voltammogramı.

[Co(pytaOMe)], [Co(pytaNO₂)] ve [Co(pytaBr)] komplekslerinin çözücüye bağlı CV'lerini incelediğinde ; (CH₂Cl₂ + (CH₃)₂SO) çözücüsünde ki CV'leri daha karışık olduğu Şekil 1.6.1'de görülmektedir. Düşük tarama hızlarında (0.005-0.02 V/s) iki anodik dalga (E_p(I) ve E_p(II)) varken buna karşılık gelen sadece bir tane katodik pik (E_p) vardır (Şekil 1.6.1). Artan tarama hızlarında E_p(I) ve E_p(II) potansiyellerinin genişleyerek pozitif bölgeye kaydığı ve pik akımının da arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 1.6.2'de görüldüğü gibi 0.005 V/s'den daha hızlı tarama hızlarında sadece bir tek anodik pik ve buna karşılık gelen katodik pik gözlemlenmektedir (Ershad ve ark. 2009).



Şekil 1.6.2. [Co(pytaNO₂)] 'nin siklik voltammogramı.

Çizelge 1.6.1’de gösterilen $\dot{I}_{pc}/i_{pa}$ oranları daha düşük tarama hızlarında 1’den büyük iken daha yüksek tarama hızlarında 1’den daha küçük olduğu görülmektedir.

$[\text{Co}(\text{pytaOMe})]$, $[\text{Co}(\text{pytaNO}_2)]$ ve $[\text{Co}(\text{pytaBr})]$ kompleksleri her iki çözücünde de düşük tarama hızlarında $\dot{I}_p$ ile $n^{1/2}$,’ye bağlıdır. Gözlemlenen bu sonuçlara göre; artan tarama hızlarında, $\dot{I}_{pc}/i_{pa}$ oranı 1’den daha küçük ve anodik–katodik pik potansiyelleri (ΔE) Fc^+/Fc değerinden daha geniş olmaktadır. Elektrot yüzeylerindeki kütle transferleri Nerst eşitliğine göre yetersizdir. $1e^-$ transferi dönüşümlü olarak düşük tarama hızlarında gerçekleşebilir. Oysa; yüksek tarama hızlarında bu geçiş yarı-dönüşümlü olmaktadır.

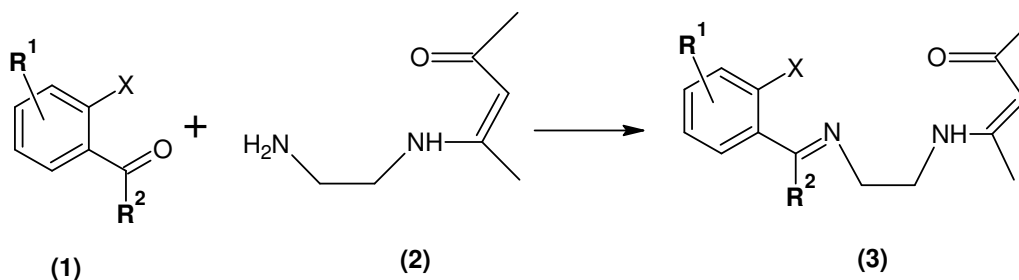
Her iki çözücünde de; $[\text{Co}(\text{pytaOMe})]$, $[\text{Co}(\text{pytaNO}_2)]$ ve $[\text{Co}(\text{pytaBr})]$ komplekslerinin siklik voltametrik ölçümleri akım-tarama hızlarında ki tepkileri alınmış ve Çizelge 1.6.2’de gösterilmiştir. (Ershad ve ark. 2009)

Çizelge 1.6.2. Cu(II) kompleksinin asetonitrilde (AN) ve 0.1M TBAB ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}$)’de yardımcı etkili difizyon verileri

Kompleks	AN		$(\text{CH}_2\text{Cl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SO})$	
	$D(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^{-6}$	α	$D(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^{-6}$	α
1	9.20	0.66	4.00	0.62
2	8.91	0.70	3.68	0.68
3	8.35	0.67	2.98	0.70

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

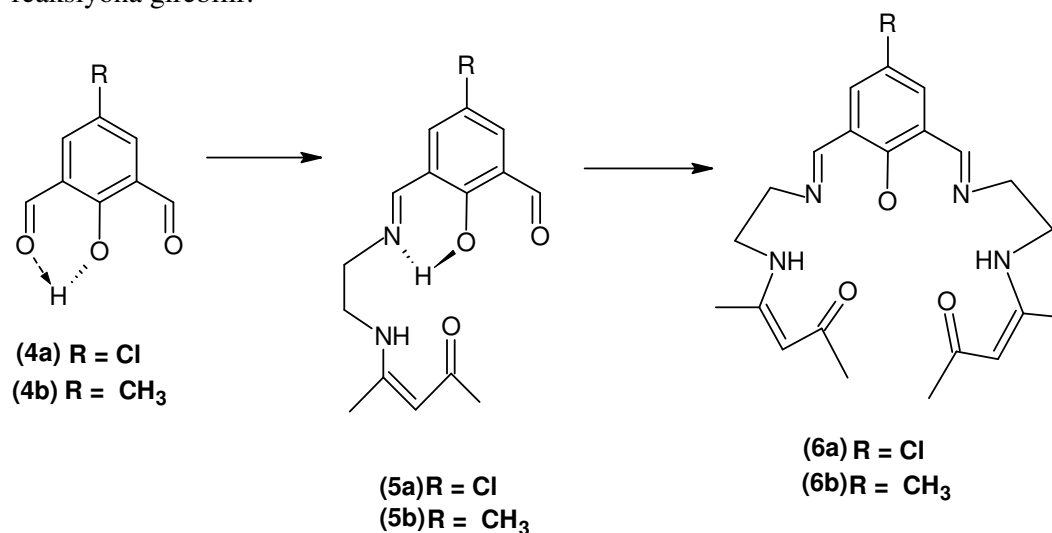
Kwiatkowski ve arkadaşları. (1990), 4-kloro ve 4-metil-2,6-di-formilfenol ve 7-amino-4-metil-5-azohept-3-en-2-one ile dört dişli tek merkezli veya altı dişli iki merkezli Schiff baz ligantları sentezlemişlerdir. Bu Schiff baz ligantlarının nikel kompleksleri sentezlenmiş ve IR, UV-Vis, NMR ve kütle spektrometresi alınarak karakterize edilmiş.

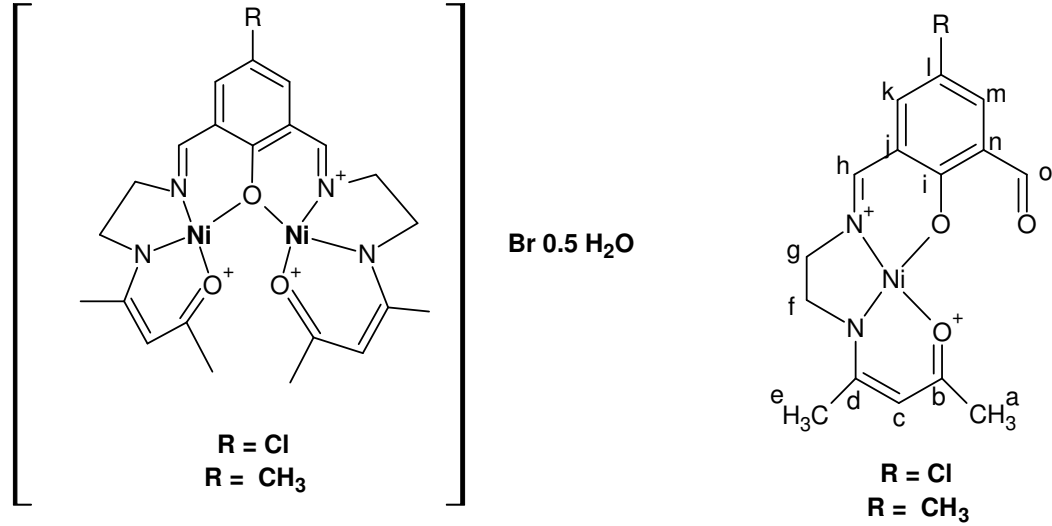


Şekil 2.1. Simetrik olmayan dört dişli Schiff baz ligantları

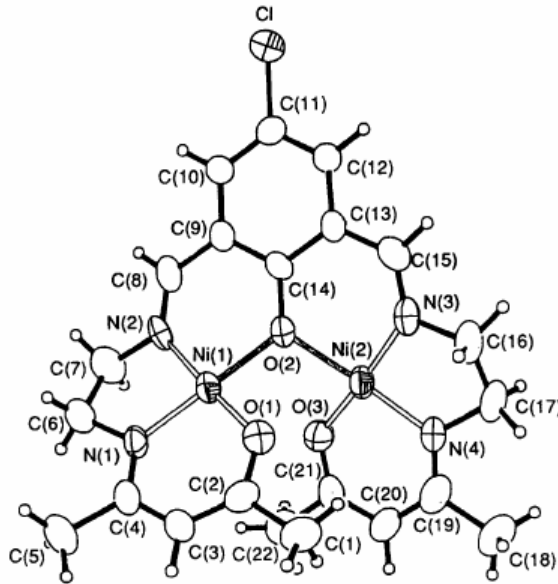
Bunun yanında çift merkezli nikel kompleksin de beş üyeli şelat halkasının psödo-dönmesini engellediği ifade edilmiştir. [4-Kloro-2,6-bis(4-metil-2-oxo-5,8-diazanon-3,8-dienil)fenolat(3-)]dinikel(II) bromür hemihidrat'ın tek kristal-x-ray yapısı belirlenmiştir. Kristal örgü, içerisindeki su bileşimine yarıdenk gelen brom anyonu ve çift çekirdekli kompleks katyonu şeklinde ikiye ayrıldığı belirtilmiştir. Bu yapı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

(4) Nolu aromatik hidroksit bileşikler Şekil 2.2'ye göre (2) nolu molekül reaksiyona girebilir.





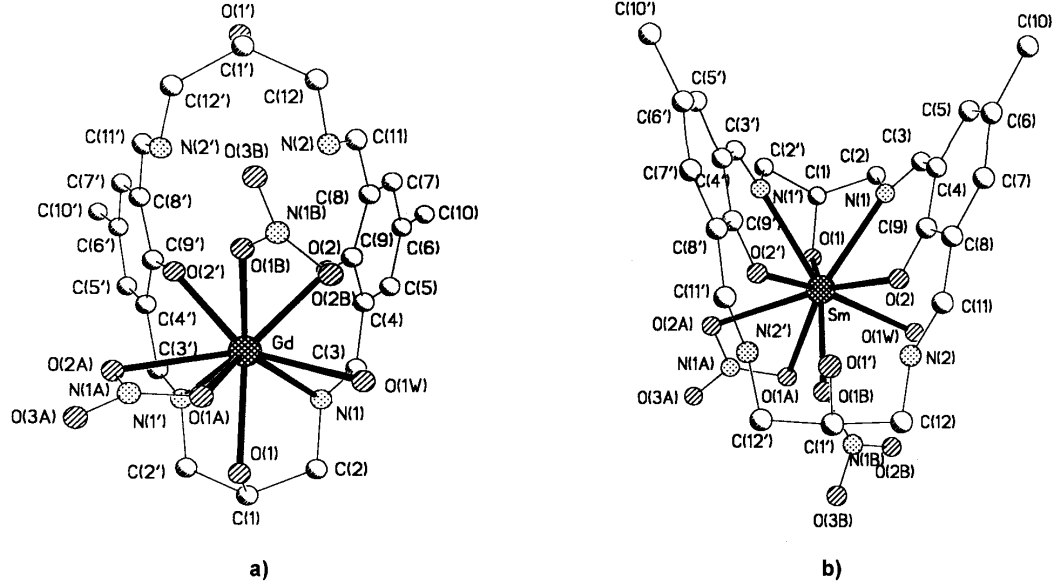
Şekil 2.2. Aromatik hidroksit tepkimesi



Şekil 2.3. Nikel kompleksinde çift çekirdekli katyonun yapısına uygun görünüşü

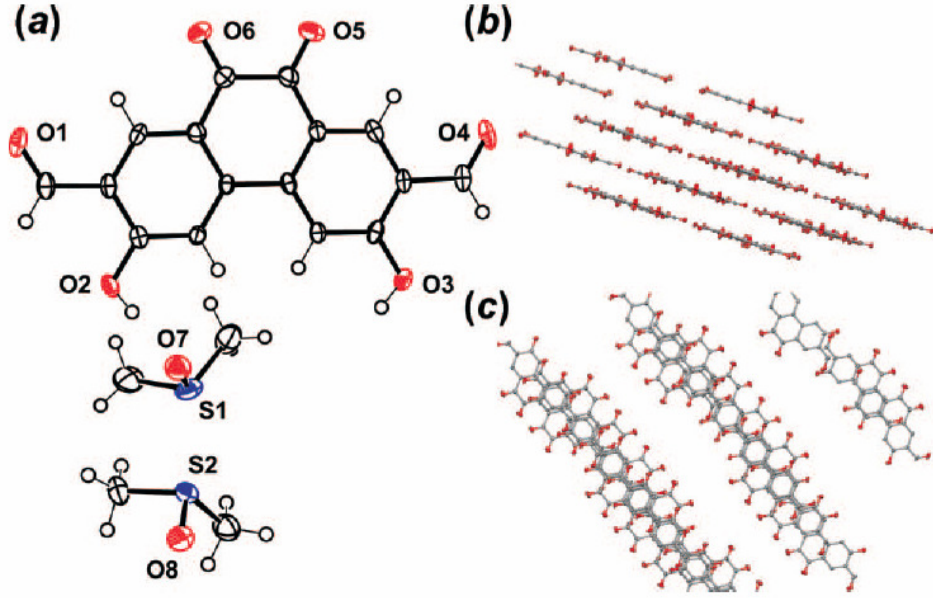
Spodine ve ark. (2000), Makrosiklik (LH₄) Ligandıyla çeşitli metal kompleksleri hazırlamıştır. Çift çekirdekli bakır(II) kompleksi (Cu(LH₂)(H₂O)₂)(NO₃)₂, Cu(CF₃COO)₂ kompleksinden ligand değişim metoduyla sentezlenmiştir. Makrosiklik Schiff baz ligandı (LH₄); dört moleküllü 4-metil-2,6-di-formilfenol ile iki moleküllü 1,3-di-amino propanol'ün kondensasyonu sonucu sentezlenmiştir. Ancak, kompleksteki lantan iyonuna karşılık gelen ikinci derece alkol gruplarından biri metale asimetrik olarak

koordine olmuştur. $(\text{Gd}(\text{LH}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\mathbf{1}$, $(\text{Sm}(\text{LH}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{CH}_3\text{OH})_{0.5}$ $\mathbf{2}$ ve $(\text{Cu}_2(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{NO}_3)_2$ bileşiklerinin X-ray-kristal yapıları belirlenmiştir. Komplekslerin manyetik süseptibilite ölçümleri 5-300 K arasında elde edilmiştir. Şekil 2.4.a'da bileşik (1) için etiketlenmiş atomların yapısını gösteren diyagram görülmektedir. Şekil 2.4.b'de bileşik (2) için etiketlenmiş atomların yapısını gösteren diyagram görülmektedir. Hidrojen atomları, açıklık için ihmal edilebilir.



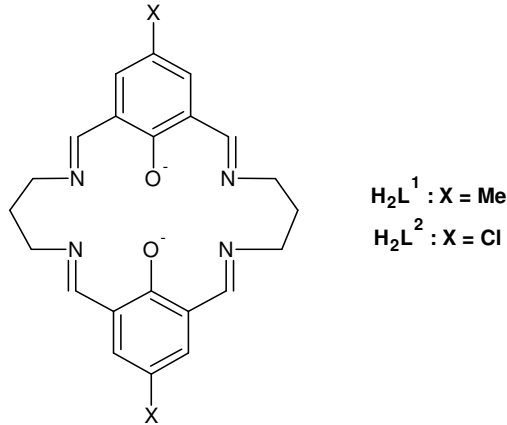
Şekil 2.4. (a) Bileşik (1) için etiketlenmiş atomların yapısını gösteren diyagram. (b) Bileşik 2 için etiketlenmiş atomların yapısını gösteren diyagram.

Boden ve ark. (2008), Lüminesans özellik gösteren maddeler hazırlamak amacıyla tamamen makrosiklik konjuge olmuş Schiff bazları; benzen, fenantren ve trifenil gibi çıkış maddeleriyle hidroksiformil kullanılarak sentezlenmiş ve karakterize etmişlerdir. Sübstitüe fenilendiamin ile bu bileşiklerin kondenzasyonu sonucu oluşan makrosiklik Schiff bazının [2+2] veya [3+3] olduğu araştırılmıştır. [3+3] şeklindeki Schiff bazları izole edilmemesine rağmen N_2O_2 donör atomları içeren [2+2] makrosiklik Schiff bazları hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. Bu yapılar yeni çözülebilir lüminesans özellik gösterdiğini belirtilmişlerdir. Diaminlerin ve dialdehitlerin kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazı makrosiklik moleküller multimetallik kompleksler için önemli ligantlardır. 2,6-diformilfenol (**1**) ve onun analogları daimin bileşikleriyle ligantları oluşturmak üzere [2:2] oranında kondense olmuşlardır (Şekil 2.5). Diformildihidroksifenantrakinon'un X-ray kristal yapısı Şekil 2.6.a'da ve iki yardımcı kristalize DMSO molekülü içeren molekül şekli, intramoleküler hidrojen bağı olmayan düzlemsel yapı Şekil 2.6.b-c'de görülmektedir.

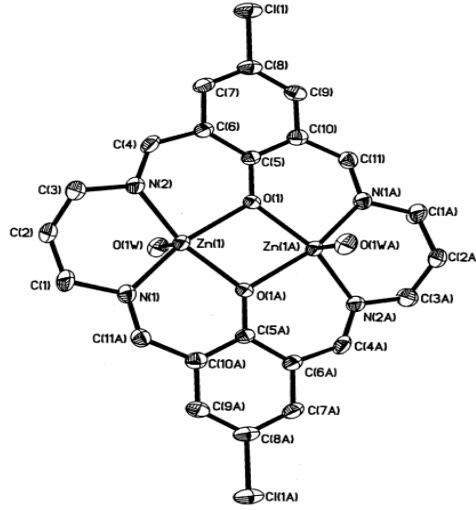


Şekil 2.6. Diformaldihidroksifenantrenkinon'un X-ray de belirlenen katı kristal yapısı(a). İki yardımcı kristalize DMSO molekülü içeren molekül şekli, intramoleküler hidrojen bağı olmayan düzlemsel yapıyı göstermektedir.(b-c)

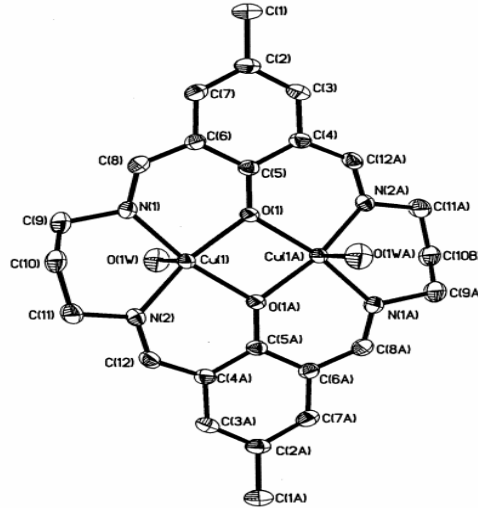
Huang ve ark. (2000), çift çekirdekli Cu(II) ve Zn(II) makrosiklik kompleksler sentezlemişlerdir. 2,6-Diformil-4-klorofenolat ve 1,3-diaminopropan arasında siklokondenzasyon yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Metal tuzları ile spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır. Her iki bileşiğin kristal yapıları X-ray difraksiyon tekniği ile aydınlatılmıştır. Her komplekste, iki metal atomu, iki koordine olmuş su molekülüyle tetraamin makrosiklik boşluğunda biri halkanın üstünde diğeri de halkanın altında olarak saptanmıştır. Koordinasyon geometrisi her metalin etrafında, bozuk bir kare piramite dönüşmüştür. (1) ve (2) nolu kristalin iki boyutlu ağ örgüsü, hem intermoleküler hemde intramoleküler H-bağı etkileşimleri ile belirlenmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.7. Siklokondenzasyon yoluyla sentezlenen ligant



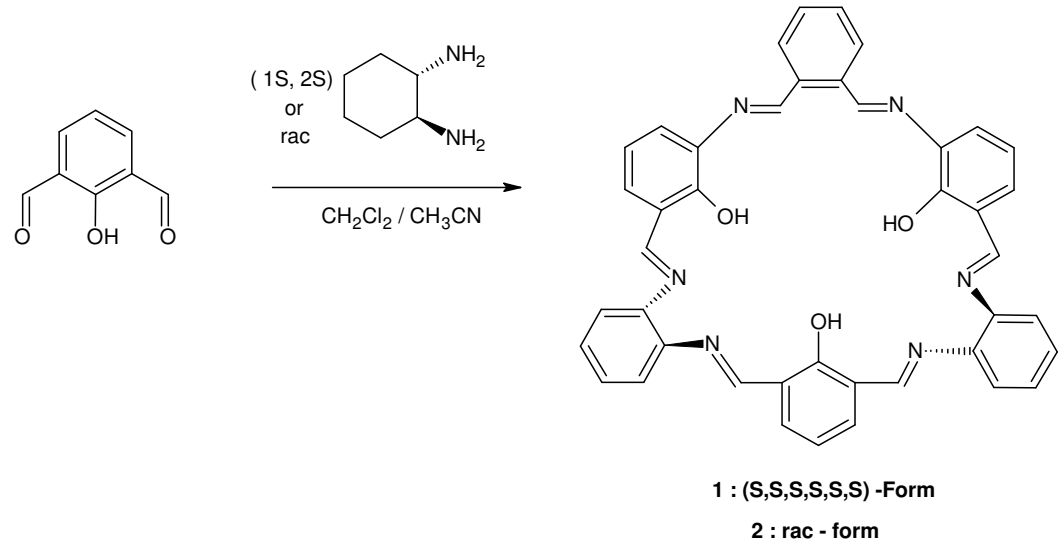
(1)



(2)

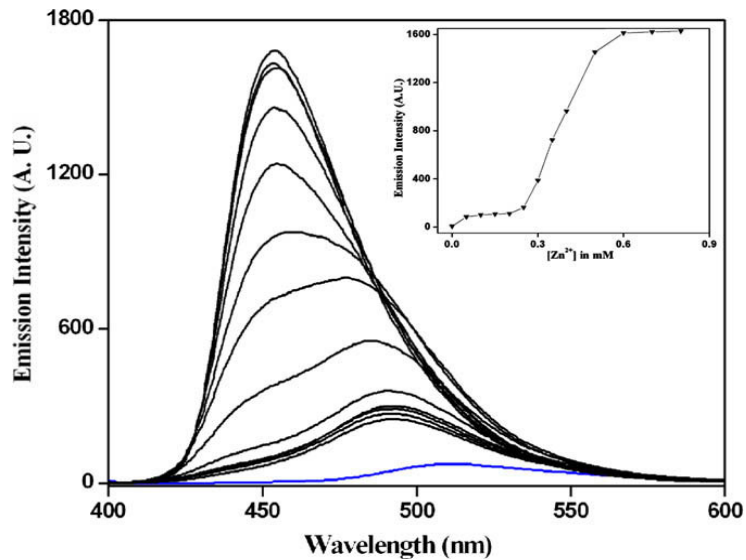
Şekil 2.8. Atom numaralandırılması şemasıyla da gösterilen komplekslerin kristal yapısı. (1 ve 2) Yer değiştirmiş elipsoidler %30 olasılık derecesiyle gösterilmiştir ve H atomları netlik sağlamak için ihmal edilmiştir.

Tanaka ve ark. (2009), Calixsalen tipi makrosiklik 1 ve 2 bileşiklerinin saf enantiyomerik ve rasemik yapıları sentezlenmiş (Şekil 2.9) ve kristal yapıları belirlenmiştir. Rasemik kristallerde; asetonitrilde herhangi bir foton dönüşümü gözlenmez iken, saf enantiyomerik kristallerin foton ışınlanmasında (S,S,S,S,S,S)-1 katı durumda iken sarıdan kırmızıya ısısal dönüşümü gözlenmiştir.



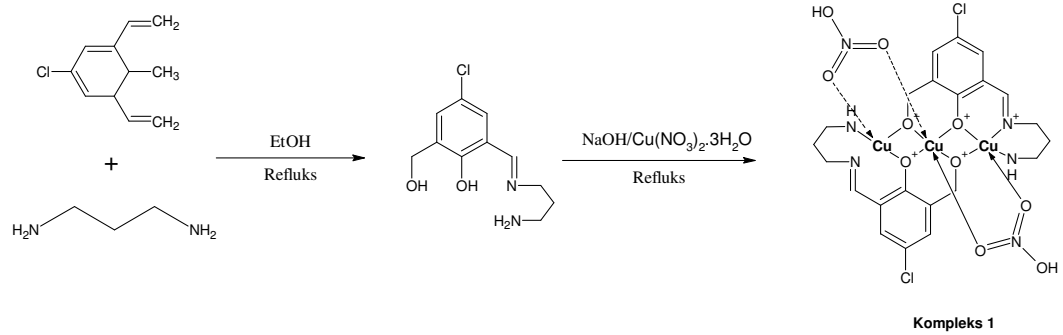
Şekil 2.9. Rasemik ve optikçe saf makrosiklik Schiff bazı

Roy ve ark. (2009), HL_1 , HL_2 ve HL_3 kodlu üç Schiff baz ligantı sentezlemişler ve elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, elektrosprey iyonlaştırıcı kütle ve floresans spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Tek kristal X-ray difraksiyon yöntemi ile yapılan çalışmada üç ligandın da metalle birleşme oranının (1:2) olduğu belirlenmiştir. Bütün ligantların asetonitrilde $ZnCl_2$ ile reaksiyonundan iki çekirdekli kompleksler elde edilmiş ve elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, elektrosprey iyonlaştırıcı kütle ve floresans spektroskopisi tarafından karakterize edilmişlerdir. Şekil 2.10'da 0.20 mM HL_1 ligandının 0.80 mM serbest Zn^{+2} iyonu varlığında asetonitrilde ve oda sıcaklığındaki emisyon spektrumu görülmektedir.

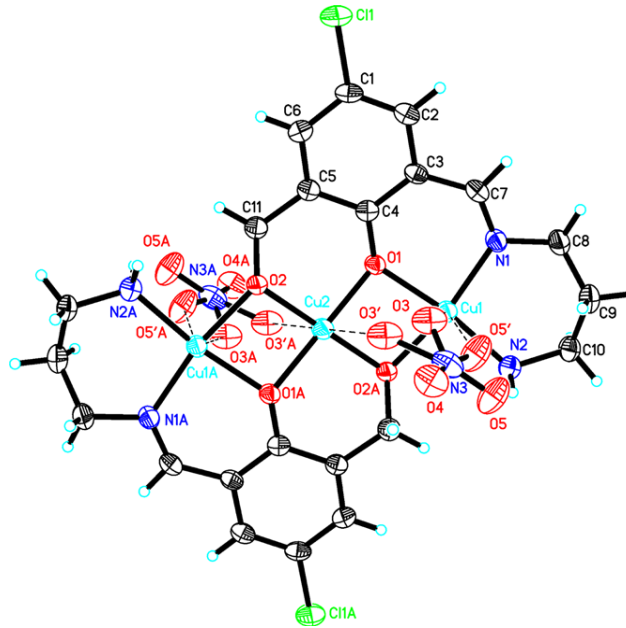


Şekil 2.10. 0.20 mM HL₁ ligantının 0.80 mM serbest Zn⁺² iyonu varlığında asetonitrilde ve oda sıcaklığında ki emisyon spektrumu.

Jiang ve ark. (2008), 4-kloro-6-(hidroksimetil)-2-((3-aminopropilimino)metil)-fenol'ün dianyonu olarak adlandırılan bölgesi Schiff bazı ligandından hazırlanan üç çekirdekli bakır(II) kompleksi (1) hazırlanmış, analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmişlerdir. X-ray yapısı aydınlatıldığında, merkez Cu(2) iyonunun geometrisinin uzamış oktahedral ve yapının her iki tarafında bulunan Cu(II) iyonlarının ise bozuk kare piramit olduğu gösterilmiştir. Cu(II) iyonlarının magnetik süsseptibilite ölçümleri 2-300 K arasında orta derecede antiferromagnetik olduğu ve -64.6 (1) cm⁻¹'de değer gösterdiği belirlenmiştir. Bakır(II) kompleksinin şematik gösterimi Şekil 2.11'de verilmektedir. Kompleks bileşiğin çözülmüş tek kristal X-ray yapısı Şekil 2.12'de gösterilmektedir.

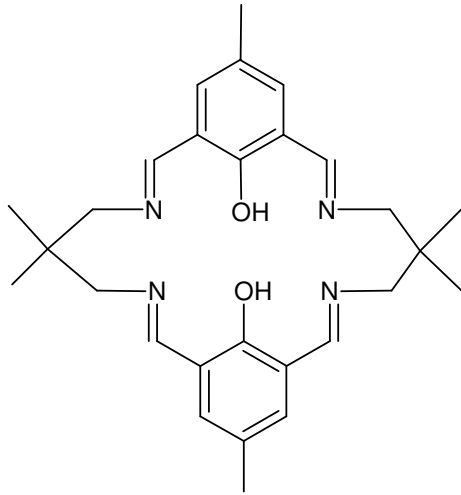


Şekil 2.11. Bakır(II) kompleksinin elde edilme tepkimesi.

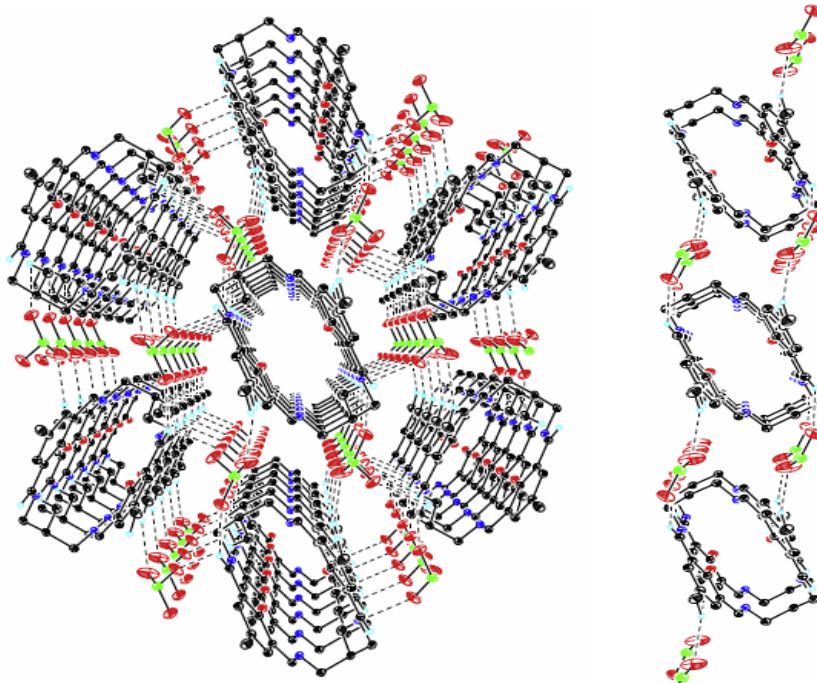


Şekil 2.12. Atomu-numaralandırma şekli ile 1'in ORTEP çizim (% 30 muhtemel düzeyi) düzeni. (H atomu ve kafes su molekülleri netlik için çıkarılmıştır).

Hazra ve ark. (2009), Robson tipi makrosiklik ligantlar $[H_4L](ClO_4)_2$ (1); 2,6-diformil-4-metilfenol ve 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropanın kondensasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenmiş olan H_2L ligandının yapısı Şekil 2.13'de gösterilmektedir. Çift çekirdekli $Pb(II)$ kompleksi $[Pb_2L(NO_3)_2]$ (2), model alınarak sentezlenmiş, $Zn(II)$ kompleksi $[Zn_2L(NO_3)(H_2O)](ClO_4)$ (3) ve bir diğer $Zn(II)$ kompleksi $[Zn_2L(H_2O)_2](ClO_4)_2(H_2O)_2$ (4) doğrudan (1) nolu bileşik kullanılarak sentezlenmiştir. Her iki bileşiğin (1 ve 3) kristalleri baklava biçiminde ve sırasıyla Fdd2 ve P2₁2₁2 boşluk grubuna sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.14'de 1'in aşağı C_3 -ekseni boyutlu supramoleküler yapısının profili ve yukarı bakış c-ekseni boyunca 2D olarak gösterilmektedir.

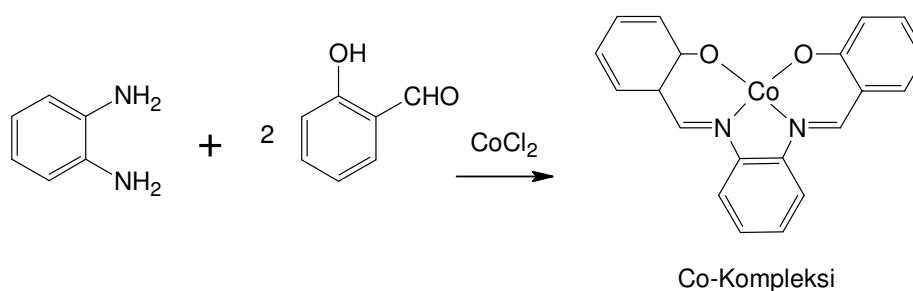


Şekil 2.13. H_2L ligandının yapısı



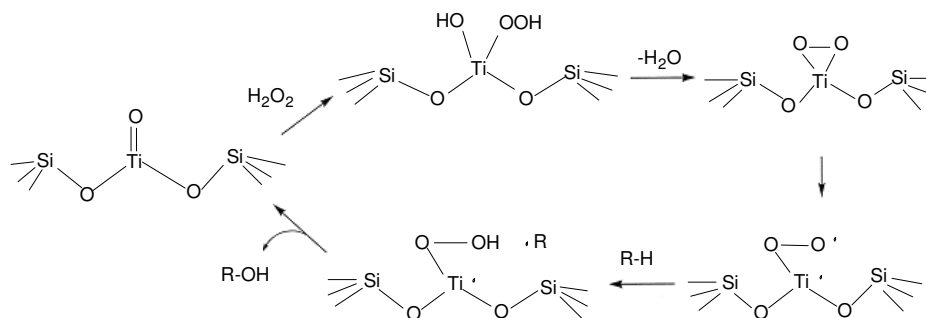
Şekil 2.14. $[H_4L](ClO_4)_2$ 'nin aşağı C_3 -ekseni boyutlu supramoleküler yapısının profili ve yukarı bakış c-ekseni boyunca 2D görünümü.

Kumar ve ark. (2003), Karbamat modifiye silikajel üzerine tutturulmuş Schiff bazı Co(II) komplekslerini (Şekil 2.15) hazırlamış ve moleküler oksijen katalizliğinde alkanların tek basamaklı sıvı-faz oksidasyonunu incelemiştir. Uygun sıcaklıklarda (150 °C) ve düşük O₂ basıncında n-hekzan ve n-heptanın oksidasyonu incelenmiştir. n-Heptanın incelenmesi sırasında parçalanma ürünleri yerine oksidasyon ürünleri olarak 4-heptanon, 2-heptanon, 2-heptanol ve heptanoik asit olduğu gözlenmiştir. n-Hekzanın incelenmesi iki farklı ortamda yapılmıştır. Reaksiyon N₂ atmosferinde yapıldığında sadece 2,2-dimetilbütan ve 2,3-dimetil bütan içermeyen izomerizasyon ürünleri elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları n-hekzanın 211 °C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir.



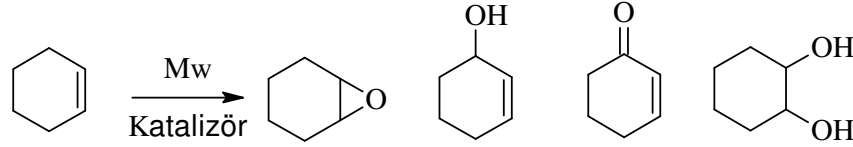
Şekil 2.15. Karbamat modifiye silikajel üzerine tutturulmuş Schiff bazı Co(II) kompleksi

M. Fujiwara ve ark. (1998), Çözünebilir titan kompleksleri (Şekil 2.16) ile *tert*-butil hidroperoksit katalizörleri varlığında alkanların oksidasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Alkanların oksidasyon reaksiyonu sırasında oluşan ürünler alkol ve ketondur. Titan alkoksitlerin tetra alkoksit yapısı titanosilikat yapısına benzemesine rağmen, bu reaksiyonun özelliği titano silikatlardan farklı olarak belirlenmiştir. Titanil veya perokso-titanyum grubu diğer titanyum kompleksleri oksidasyon reaksiyonlarında herhangi bir aktivite göstermemiştir. Oksidasyon reaksiyonu radikalik olarak yürümektedir. *Tert*-butil hidroperoksitten *tert*-bütoksil radikali oluşmakta ve titanyumalkoksit radikal reaksiyonu başlatmaktadır. Peroksidin bozunmasıyla oksijenin açığa çıkması ve alkil radikali oluşturmak alkandan hidrojenin oluşması şeklinde mekanizma devam etmektedir.

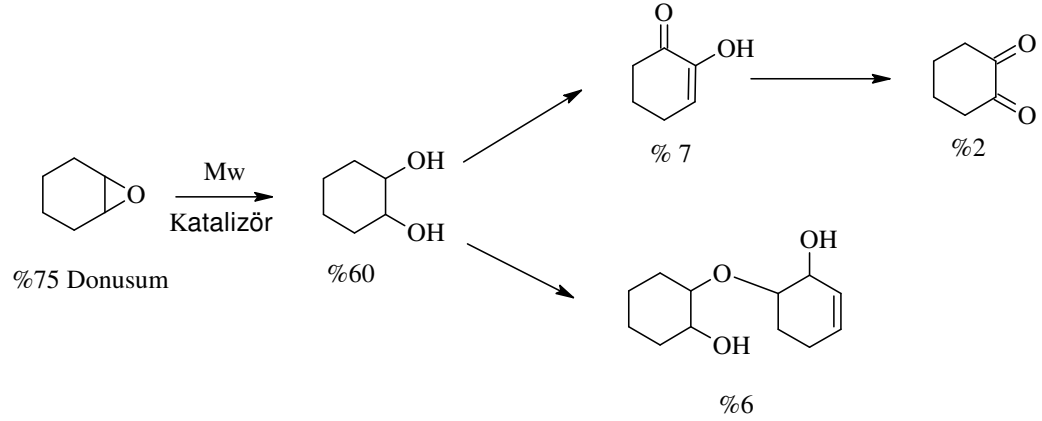


Şekil 2.16. Çözünebilir titan kompleksleri

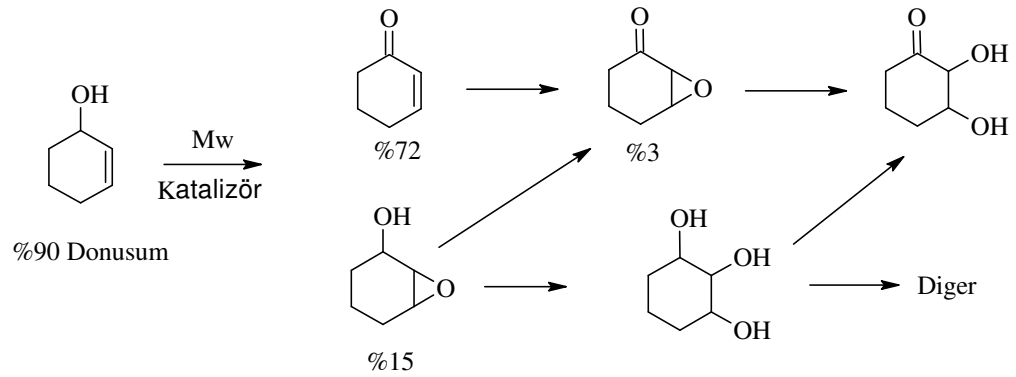
Luque ve ark. (2008), Siklohekzenin seçici oksidasyonu için mikrodalga yöntemi kullanılarak oksidasyon ürünlerini incelemişlerdir. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak, sırasıyla 1-20 dakikada epoksit (% 65 dönüşüm; % 75 seçicilik), enol (% 70 dönüşüm; % 80 seçicilik) veya enon (% 99 dönüşüm, % 89 seçicilik) gözlemlenmiştir. Bir kobalt-salen, (SBA-15) maddesi katalizör olarak kullanılmıştır. (Şekil 2.17-2.19)



Şekil 2.17. Siklohekzenin oksidasyonu sonucu elde edilebilecek muhtemel ürünler



Şekil 2.18. Siklohekzen oksit'in yükseltgenme ürünleri



Şekil 2.19. 2-siklohekzen-1-ol'ün yükseltgenme ürünleri.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
4-tert-butil fenol	$C_{10}H_{14}O$	Merck
4-izopropil fenol	$C_{10}H_{14}O$	Merck
2,6-di-tert-bütil fenol	$C_{14}H_{22}O$	Merck
Toluen-4-sülfonil klorür	$C_7H_7O_2SCl$	Merck
p-formaldehit	CH_2O	Merck
Formaldehit	CH_2O	Merck
Sodyumhidroksit	$NaOH$	Merck
Potasyumnitrat	KNO_3	Merck
Mağnezyumsülfat	$MgSO_3$	Merck
Çinko tozu	Zn	Merck
Amonyak	NH_3	Merck
N,N-dimetil formamid	$HCON(CH_3)_2$	Merck
Dietileter	$C_4H_{10}O$	Merck
Asetik asit	CH_3COOH	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Diklormetan	CH_2Cl_2	Merck
Toluen	C_7H_8	Merck
Asetonitril	C_2H_3N	Merck
Aseton	$OC(CH_3)_2$	Merck
Etanol	C_2H_5OH	Merck
Metanol	CH_3OH	Merck
n-Hegzan	C_6H_{14}	Merck
Kloroform	$CHCl_3$	Merck
Sülfirik asit	H_2SO_4	Climax
Nikel(II)-klorid-hegzahidrat	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Bakır(II)-klorid	$CuCl_2$	Merck
Ruthenyum(II)-klorid	$RuCl_3$	Merck
Kobalt(II)-klorid-hegzahidrat	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Fluka
Sikloheksan (CyH)	C_6H_{12}	Aldrich
Sikloheksanol (CyOH)	$C_6H_{11}O$	Aldrich
Sikloheksanon (CyO)	$C_6H_{10}O$	Aldrich
Mangan(IV) oksit (Aktifleştirilmiş)	MnO_2	Fluka

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Shimadzu 8300 FT-IR, K.S.Ü, Orman Endüstri Mühendisliği, K.Maraş.

UV-VİS Spektrofotometresi: Perkin Elmer Lambda 45, K.S.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

Elementel Analiz: LECO CHNS-932, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya.

Nükleer Magnetik Rezonans: ^1H -NMR(^{13}C -NMR) Spektrofotometresi: Bruker 400 Mhz'lik cihaz. Tokat Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Tokat.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Çalışma : Ivium Stat Elektrokimya Cihazı, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

Gaz Kromatografi Çalışmalar: Perkin Elmer Clarus 600, Merkez Laboratuvarı, K.S.Ü., K.Maraş.

Alkan oksidasyonu: Berghof MWS 3⁺ mikrodalga cihazı. (300 watt power)

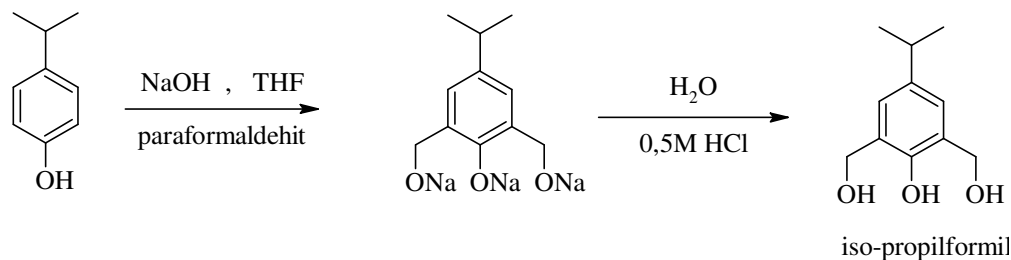
TG/DTA Termogravimetrik analiz: Perkin Emler. Çukurova Üniversitesi. Fen_Edebiyat Fakültesi. Adana.

3.2. Metot

3.2.1. 4-Substitue Fenollerin Formillenmesi

3.2.1.1. 4-izopropilfenolün Formillenmesi

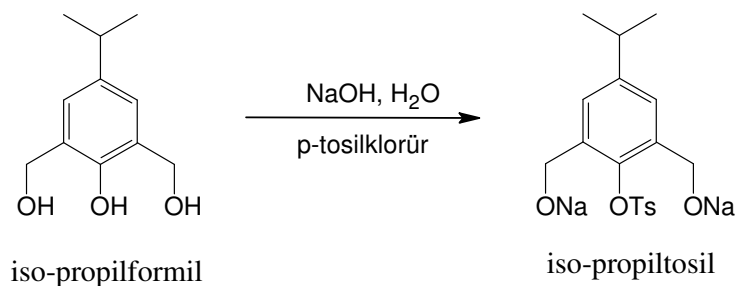
Geri soğutucu takılmış 250 mL'lik bir balon içerisine 6g NaOH koyuldu ve üzerine 150 mL THF eklendi. NaOH-THF karışımı manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde 70 °C'de çözüldü. Bu çözelti içerisine 0,2 mol substitue fenol bileşiği eklendi. Yarım saat aynı sıcaklıkla karıştırıldı. Karışan çözelti üzerine 15g paraformaldehit eklendi ve 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım içindeki THF azalınca dek evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde üzerine 100 mL su ilave edilerek katının çözünmesi sağlandı. 0,5 M HCl ile ortam asidik yapıldı ve eterle ekstrakte edildi. Eterli çözelti Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Süzüldü ve eter ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde 100 ml etil alkolden kristallendirildi. Beyaz renkli kristaller; en. 116 °C ; verim % 46



Şekil 3.2.1.1.1. 2,6-bis(hidroksimetil)-4-isopropilfenol'ün sentez tepkimesi

3.2.1.2. Disodyum (5-isopropil-2-[(4-metilfenil)sülfonil]oxy)-1,3-fenilen) dimetanolat'ın sentezi

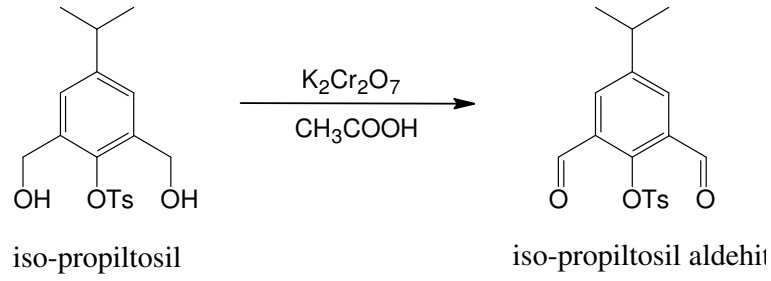
0,04 mol iso-propilformil bileşiği 100mL su içinde 5 dakika karıştırıldı. Bu karışım üzerine 2,5 g NaOH'in 20 mL'deki çözeltisi ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. Karıştırılan bu çözelti üzerine 500 mL toluen içerisinde çözülen 40 g p-toluensülfonilchlorür eklendi ve 20 saat karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon kabı buz banyosuna alındı. Önce 20 mL, 15 dakika sonra 30 mL, 1 saat sonra 10 mL toluen ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. Oluşan katı vakumda süzüldü ve toluenle yıkandı. Vakumlu etüvde 60 °C'de kurutuldu. Şekil 3.2.1.2.1.



Şekil 3.2.1.2.1. Disodyum (5-isopropil-2-[(4-metilfenil)sülfonil]oxy)-1,3-fenilen) dimetanolat bileşiğinin sentez tepkimesi.

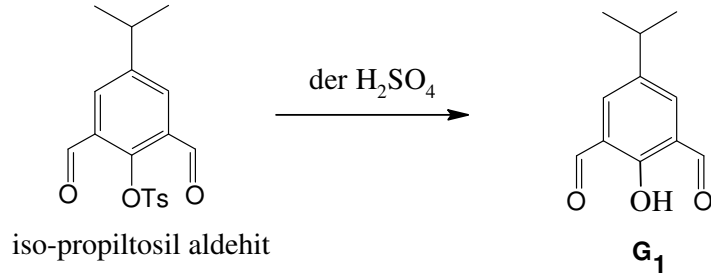
3.2.1.3. 2-hidroksi-5-(propan-2-yl)benzen-1,3-dikarbaldehid'in sentez tepkimesi

1,2 g $K_2Cr_2O_7$ bileşiği tartılarak 100 mL'lik erlene alındı ve üzerine 5 mL CH_3COOH eklenerek 110 °C'de çözüldü. 0,01 mol iso-propiltosil bileşiği 4 mL CH_3COOH 'da çözülerek damla damla 110 °C de karıştırılan dikromat çözeltisine eklendi, 15 dakika refluks edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve bir gece buz dolabında bekletildi. Oluşan katı vakumda süzüldü, su ile yeşil renk kayboluncaya kadar yıkandı. Vakumlu etüvde 60 °C'de kurutuldu. Şekil 3.2.1.3.1.



Şekil 3.2.1.3.1. 2,6-diformil-4-isopropilfenil 4-metilbenzensülfonat'ın sentez tepkimesi

İçinde 0,001 mol iso-propiltosil aldehit bulunan 100 mL'lik bir erlende buz banyosuna alındı. 9 mL derişik H_2SO_4 damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 40 g buzlu su yavaş yavaş karıştırılan erlendeki çözelti üzerine eklendi. Buzlar eriyince vakumda süzöldü, soğuk suyla yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen karbonil bileşiğı (G_1) etil alkolden kristallendirildi. Vakumlu etüvde kurutuldu. Şekil 3.2.1.3.2.

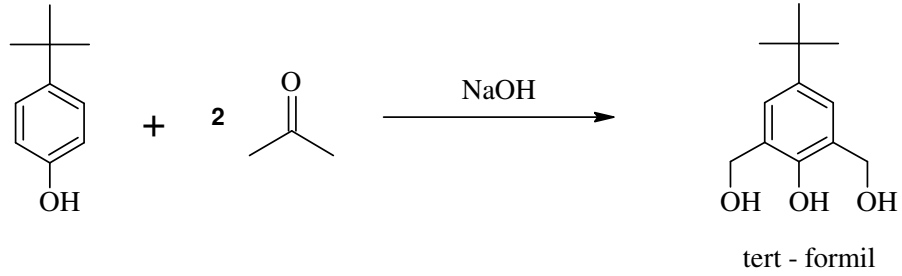


Şekil 3.2.1.3.2. 2-hidroksi-5-(propan-2-yl)benzen-1,3-dikarbaldehid'in sentez tepkimesi

G_1 : ($C_{11}H_{12}O_3$) . Erime noktası: 128 °C, verim: %46, renk: koyu kahve,. FTIR (KBr): ν = 3423 (OH gerilmesi), 2985 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1662 ve 1653 (C=O gerilimi), 1608 (aromatik, C=C gerilimleri), 1456 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1386 (OH gerilmesi), 818 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm^{-1} .

3.2.1.4. 4-Tert-butilfenolün Formillenmesi

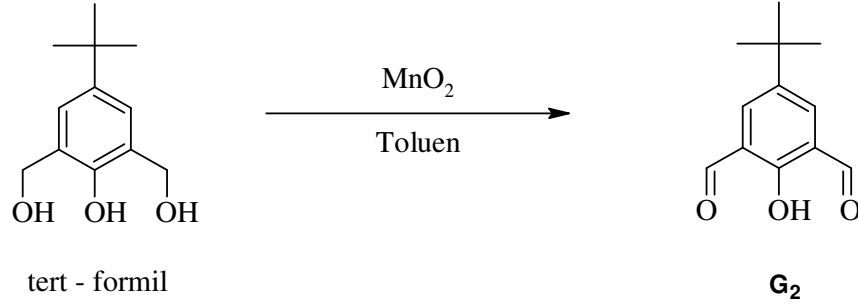
1000 mL'lik üç boyunlu bir balonda geri soğutucu altında 0.838 mol NaOH, 800 mL su içinde oda sıcaklığında çözüldü. Bu çözelti içerisine 100 gr (0.667 mol) p-t-bütilfenol bileşiği eklendi. Yarım saat süresiyle katı parçalar çözününce ye kadar reflux işlemine devam edildi. Çözeltinin rengi açık turuncu bir renk aldı. Karışan çözelti üzerine % 37'lik 115 mL (1,42) mol formaldehit ilave edildi. Çözelti sarı renge dönene kadar 6 gün reflux edildi. Karışım 74 mL derişik HCl ile nötralize edildi. Bu sırada renk sarıdan kırmızımsı kahverengiye dönüştü. Bir süre sonra çözeltide iki faz oluşmaya başladı. Turuncu renkte organik bir faz ve beyaz renkli sulu faz. Sulu faz dekante edilerek organik fazdan ayrıldı. Organik faz üç kez 50 mL destile su ile yıkandı. Organik faza 330 mL destile su ve 470 mL kloroform ilave edildi. Karışım hızlı bir şekilde çalkalandı. Ayırma hunisine alınan karışımdan kloroformlu faz ayrıldı. Kloroformlu fazda ki istenmeyen sudan kurtulmak için 70 gr susuz MgSO₄ ilave edildi ve bir gece bekletildi. Çözelti süzüldü. Kloroformu ortamdaki uzaklaştırmak için evaporatör kullanıldı. Geriye yağimsı turuncu renkte organik bir faz elde edildi. Bu faz 200 mL kloroformda çözüldü ve kurubuz da çöktürüldü. Ürün süzülerek ayrıldı. Beyaz renkli kristaller; en.70°C ; verim % 50. Şekil 3.2.1.4.1.



Şekil 3.2.1.4.1. 4-tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol'ün sentezi

3.2.1.5. 5-tert-bütil-2-hidroksibenzen-1,3-dikarbaldehid sentezi

1000 mL'lik bir balonda geri soğutucu altında 100 gr aktifleştirilmiş MnO₂ 700 mL toluen içinde 150°C'de çözülür. 50 gr (0.31 mol) tert-formil bileşiği karışıma ilave edildi. Bir gece reflux edildi. Karışım süzüldü. Ortamda oluşan istenmeyen sudan kurtulmak için çözeltiye susuz MgSO₄ ilave edildi. Çözelti süzüldü. Evaporatör kullanılarak toluen, ortamdaki uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım koyu yeşil renkli yağimsı bir faz halindedir. Çözelti metanolde çözüldü ve kurubuz da çöktürüldü. Ürün süzülerek toplandı.

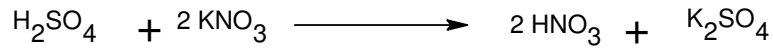


Şekil 3.2.1.5.1. 5-tert-bütül-2-hidroksibezen-1,3-dikarbaldehid sentezi.

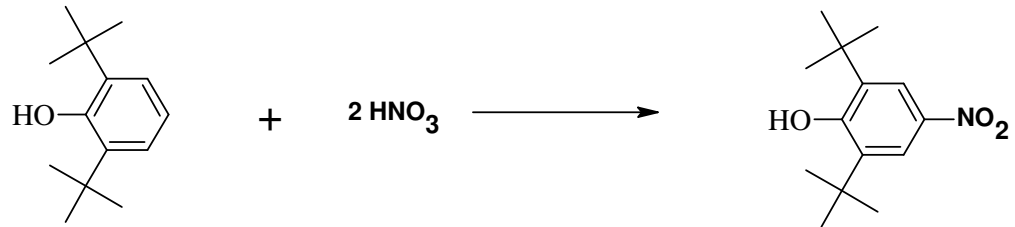
G₂ : (C₁₂H₁₄O₃) . Erime noktası: 103 °C, verim: % 20, renk: kirli sarı. FTIR (KBr): ν = 3423 (OH gerilmesi), 2985 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1662 ve 1653 (C=O gerilimi), 1608 (aromatik, C=C gerilimleri), 1456 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1386 (OH gerilmesi), 818 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

3.2.1.6. 2,6-di-tert-bütülfenol'ün Nitrolanması.

4-Amino-2,6-di-tert-bütülfenol'ü nitrolamak için ilk önce dumanlı HNO₃ elde edildi. Bunun için 2 mmol 200gr KNO₃ ve %98'lik 36 mL H₂SO₄ karıştırıldı. Adi destilasyon düzeneği altında damıtıldı. 80 °C de geçen destilat toplandı.



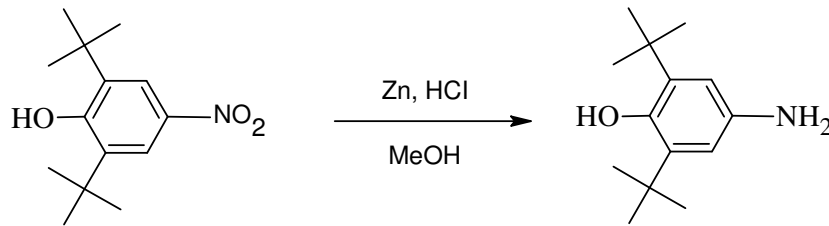
Hekzanda çözülmüş 1 mmol 80 gr 2,6-di-tert-bütülfenol bileşiği üzerine 24 mL damla damla dumanlı HNO₃ ilave edildi. Oda sıcaklığında bir süre karıştırıldıktan sonra parçalara bölünene kadar çözelti kurubuz içerisinde soğutuldu. Çöken kristaller süzüldü. Süzüntü bir ayırma hunisi içerisine alınarak birkaç kez saf su ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar birleştirildi ve tekrar kuru buz içerisinde soğutuldu. Bu sırada çöken sarı renkli kristaller süzüldü. Saf su ile birkaç kez yıkandı. Etanolden kristallendirildi. Sarı renkli kristaller; en.106°C ; verim % 85. Şekil 3.2.1.6.1.



Şekil 3.2.1.6.1. 2,6-di-tert-bütül-4-nitrofenol'ün sentezi.

3.2.1.7. 2,6-di-tert-bütil-4-hidroksi anilin'in Sentezi.

2,6-di-tert-butil fenolün nitro bileşiği aşağıdaki metoda göre amin bileşiğine indirgendi (Medjidov,1981). 2,6-Di-tert-bütil-4-nitrofenol (en:154-156°C)'den 15 g alındı içerisinde 300ml metil alkol bulunan üç boyunlu bir balona ilave edilerek çözüldü. Çözelti üzerine 15 g Zn tozu eklenerek karıştırma işlemine devam edildi. İçerisine 150 ml derişik HCl bulunan bir damlatma hunisi balonun bir boynuna takılarak karıştırılan çözelti içerisine 2,5 saat süre ile damla damla eklendi. Asit eklemesi bittikten sonra çözeltinin rengi koyu kırmızıya dönüştü. Çözelti içerisine (1,5 saatlik süre zarfında) 10g Zn tozu daha eklendi. Karıştırma işlemi bittikten sonra çözünmeyen çinko tozları süzülerek çözeltiden ayrıldı. Elde edilen çözelti bazik yapıncaya kadar üzerine derişik amonyak eklendi. Bazik çözelti üzerine buzlu-soğuk saf su eklenerek sürekli bir baget ile karıştırıldı. Bu sırada oluşan amin bileşiği yüzeyde toplanmaya başladı. Tromptan süzülerek amonyak kokusu gelmeyinceye kadar saf su ile yıkanır. Kuru buz(CO₂) içerisinde soğutulmuş olan hekzan ile yıkanıp vakumlu desikatörde kurutuldu. Açık pembe renkli kristaller; en.106 °C ; verim % 75.

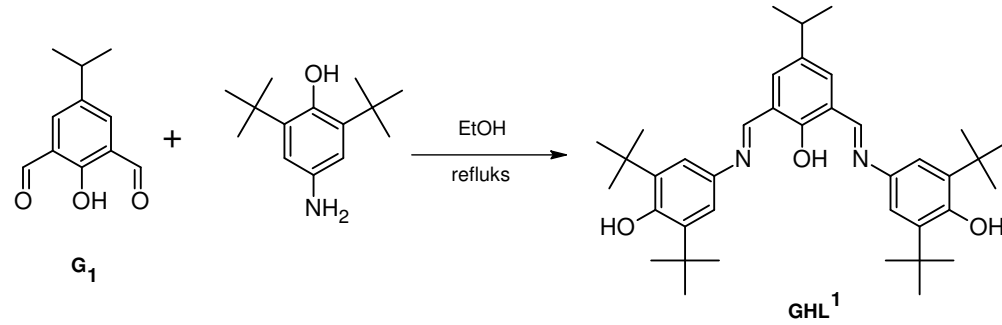


Şekil 3.2.1.7.1 2,6-di-tert-bütil-4-hidroksi anilin'in Sentezi.

3.2.1.8. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-izopropil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-izopropilfenol (GHL1) Bileşiğinin Hazırlanması ve Spektrel Verileri (C₃₉H₅₄N₂O₃).

Karbonil bileşiği (G₁) (1 mmol, 0,192g) 30mL etil alkolde çözüldü. Çözelti üzerine 4-amino-2,6-di-tert-butil fenol (2mmol, 0,442g) 20 mL etanolde ki çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine 80 °C'de 3 saat devam edildi. Daha sonra oda sıcaklığında 2 saat kadar dinlenmeğe bırakıldı. Oluşan Schiff bazı ligandı süzöldü. Etil alkolden tekrar kristallendirilerek vakum altında kurutuldu.

Sentezlenen açık sarı renkli Schiff bazı; etanol, metanol, kloroform gibi polar çözücülerde tamamen çözünmekte olup benzen, toluen, hekzan, heptan gibi apolar organik çözücülerde kısmen çözünmektedir. FT-IR, UV-Vis, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, elementel analiz ve erime noktası sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.8.1.)



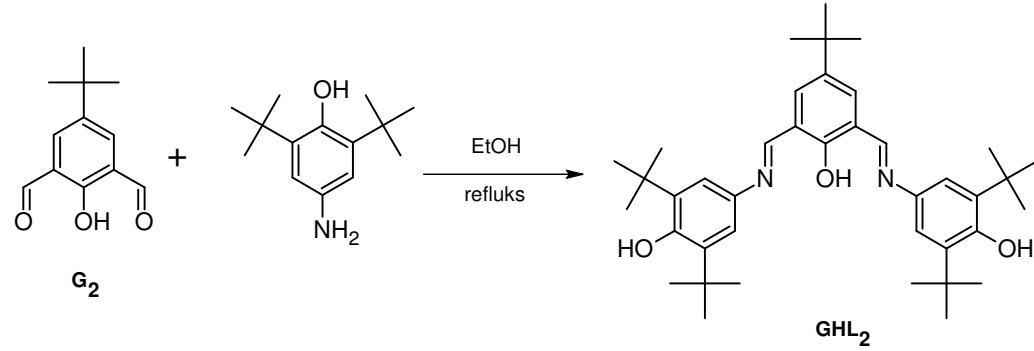
Şekil 3.2.1.8.1. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-izopropil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-izopropil fenol (GHL¹) sentezi.

GHL¹ : (C₃₉H₅₄N₂O₃). Erime noktası: 125°C, verim: %74, renk: açık sarı. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 78.76 (78.22), H 9.29 (9.19), N 4.33 (4.68). UV-Vis(λ_{max} , nm): 213, 277, 381, 386, 392, 394, 397. FTIR (KBr): ν = 3430 (OH gerilmesi), 2998 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2892 (aromatik, C-H gerilimleri), 1682-1624 (C=N gerilimi), 1492-1446 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1274 (OH gerilmesi), 764 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri). ¹H-NMR : (CDCl₃, δ ppm) 1.1-1.7 (m, 5H, -C(CH₃)₃) 8.6 (s, 2H, CH=N), 7-8 (m, 6H, Ar-H), 9.9-10.5 (4, 3H, OH). ¹³C-NMR: (CDCl₃, δ ppm) 169.0 (CH=N), 115.0-145.0 (Ar-C).

3.2.1.9. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-tert-bütıl fenol (GHL2) Bileşiğinin Hazırlanması ve Spektral Verileri (C₄₀H₅₆N₂O₃).

Karbonil bileşiği(G₂) (1mmo 0,192g) 30 mL etil alkolde çözüldü. Çözelti üzerine 4-amino-2,6-di-tert-butıl fenol (2mmol 0,442g) 20 mL etanolde ki çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine 80 °C’de 3 saat devam edildi. Daha sonra oda sıcaklığında 2 saat kadar dinlenmeğe bırakıldı. Oluşan katı Schiff bazı ligandı süzöldü. Etil alkolden tekrar kristallendirilerek vakum altında kurutuldu.

Sentezlenen koyu sarı renkli Schiff bazı; etanol, metanol, kloroform gibi polar çözücülerde tamamen çözünmekte olup benzen, toluen, hekzan, heptan gibi apolar organik çözücülerde kısmen çözünmektedir. FT-IR, UV-Vis, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, elementel analiz ve erime noktası sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.9.1)



Şekil 3.2.1.9.1. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-tert-bütıl fenol (GHL²) sentezi.

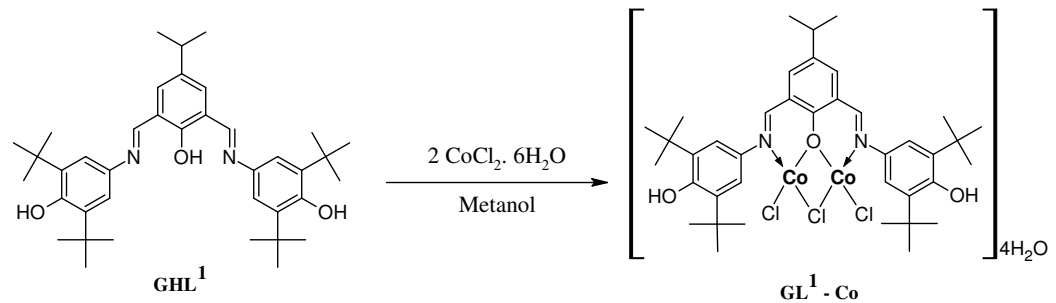
GHL² : (C₄₀H₅₆N₂O₃), Erime noktası: 250°C, verim: %20, renk: koyu sarı. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 78.15 (78.39), H 9.74 (9.21), N 4.90 (4.78). UV-Vis(λ_{max} , nm): 201,203, 217, 221, 402. FTIR (KBr): ν = 3450 (OH gerilmesi), 2975-2900 (alifatik düzlem içi C-H), 2875 (aromatik C-H), 1643 (azometin C=N), 1290 (fenolik C-OH) ve 750-850 (alifatik halka düzlem dışı C-H). ¹HNMR : (CDCl₃, δ ppm) 1.1-1.5 (m, H, -C(CH₃)₂), 8.6 (s, 2H, CH=N), 7.4-8.2 (m, 6H, Ar-H), 9.8-10.1 (4, 3H, OH); ¹³C-NMR : (CDCl₃, δ ppm) 169.0 (CH=N), 115.0-145.0 (Ar-C).

3.2.1.10. Polidentat Schiff Baz Ligandlarının Çeşitli Metallerle Kompleksleri

3.2.1.10.1. GL¹-Co Sentezi

0.1 gr (0.167 mmol) GHL¹ ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.080 gr (0,336 mmol) CoCl₂.6H₂O ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks krozede süzülerek çözültiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen koyu kahve renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir.(Şekil 3.2.1.10.1.1.)



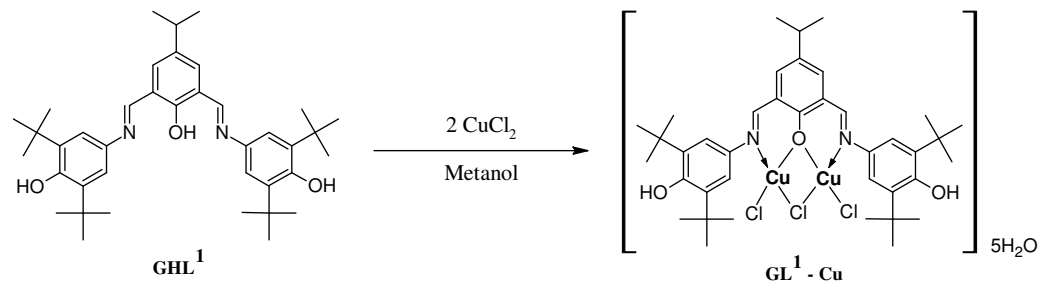
Şekil 3.2.1.9.1. GL¹-Co Sentezi

GL¹-Co : (C₃₉H₅₃Cl₃Co₂N₂O₃), Erime noktası: >300°C, verim: %75, renk: koyu kahve. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 56.47 (56.98), H 6.40 (6.50), N 2.41 (2.20). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 281, 327, 381, 410, 576. FTIR (KBr): ν = 3475 (OH gerilmesi), 2950-2800 (alifatik düzlem içi C-H), 2850 (aromatik C-H), 1650 (azometin C=N), 1365 (fenolik C-OH) ve 950 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.2. GL¹-Cu Sentezi

0.1 gr (0.167 mmol) GHL¹ ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.043 gr (0.320 mmol) CuCl₂ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks krozedde süzülerek çözültiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen yeşil renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir.(Şekil 3.2.1.10.2.1.)



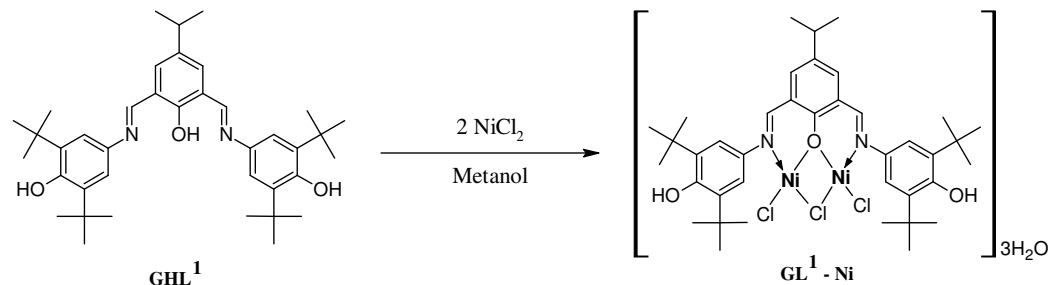
Şekil 3.2.1.10.2.1. GL¹-Cu Sentezi

GL¹-Cu : (C₃₉H₅₃Cl₃Cu₂N₂O₃), Erime noktası: 176°C, verim: %80, renk: yeşil. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 56.36 (56.35), H 6.04 (6.43), N 3.29 (3.37). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 217, 236, 278, 280, 313, 410. FTIR (KBr): ν = 3452 (OH gerilmesi), 2960-2930 (alifatik düzlem içi C-H), 2870 (aromatik C-H), 1629 (azometin C=N), 1300 (fenolik C-OH) ve 800 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.3. GL¹-Ni Sentezi

0.1 gr (0.167 mmol) GHL¹ ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.122 gr (0.334 mmol) NiCl₂ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks krozedde süzülerek çözültiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen koyu sarı renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.10.3.1.)



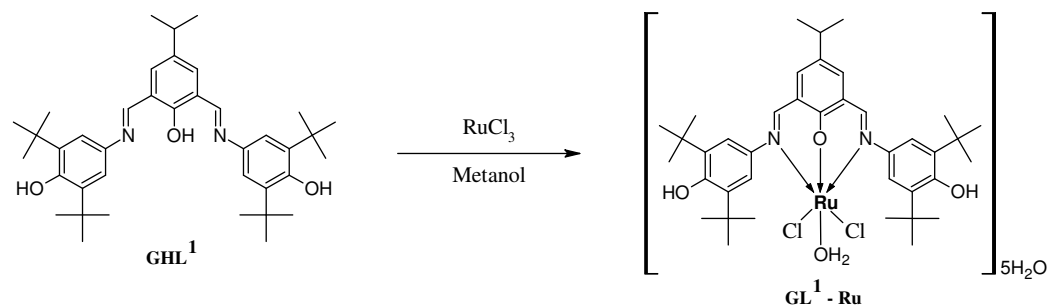
Şekil 3.2.1.10.3.1. GL¹-Ni Sentezi.

GL¹-Ni : (C₃₉H₅₃Cl₃N₂Ni₂O₃), Erime noktası: >320°C, verim: %68, renk: koyu sarı. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 56.47 (57.01), H 6.49 (6.50), N 3.33 (3.41). UV-Vis(λ_{max} , nm): 214, 220, 237, 265, 268, 401, 494, 598. FTIR (KBr): ν = 3431 (OH gerilmesi), 2966 (alifatik düzlem içi C-H), 2877 (aromatik C-H), 1649 (azometin C=N), 1300-1350 (fenolik C-OH) ve 887 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.4. GL1-Ru Sentezi

0.1 gr (0.167 mmol) GHL¹ ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.034 gr (0.164 mmol) RuCl₃ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks krozede süzülerek çözültiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen koyu yeşil renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.10.4.1.)



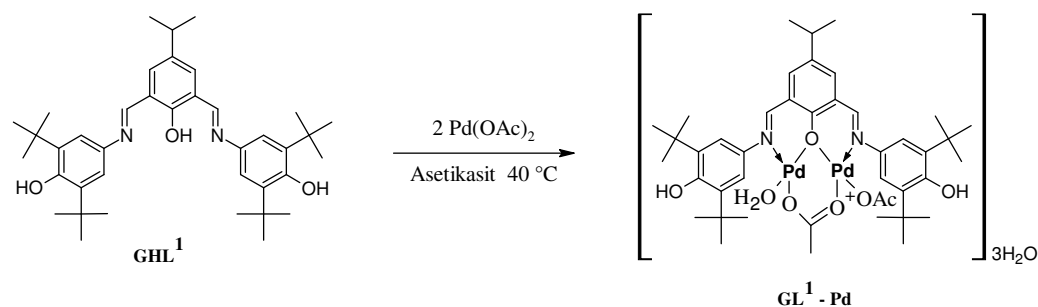
Şekil 3.2.1.10.4.1. GL¹-Ru Sentezi.

GL¹-Ru : (C₃₉H₅₃Cl₂N₂O₃Ru), Erime noktası: >250°C, verim: %55, renk: koyu yeşil. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 59.00 (59.06), H 6.75 (6.78), N 3.60 (3.62). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 201, 212, 217, 206, 209, 214, 399. FTIR (KBr): ν = 3452 (OH gerilmesi), 2966 (alifatik düzlem içi C-H), 2870 (aromatik C-H), 1643 (azometin C=N), 1250-1300 (fenolik C-OH) ve 846 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.5. GL1-Pd Sentezi

0.1 gr (0.167 mmol) GH¹ ligandı 10 ml asetik asit eklenerek cam balon içerisinde 40 °C'de çözüldü. Üzerine 0.034 gr (0.330 mmol) Pd(AcO)₂ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks kroze süzülerek çözültiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen açık kahve renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir.(Şekil 3.2.1.10.5.1.)



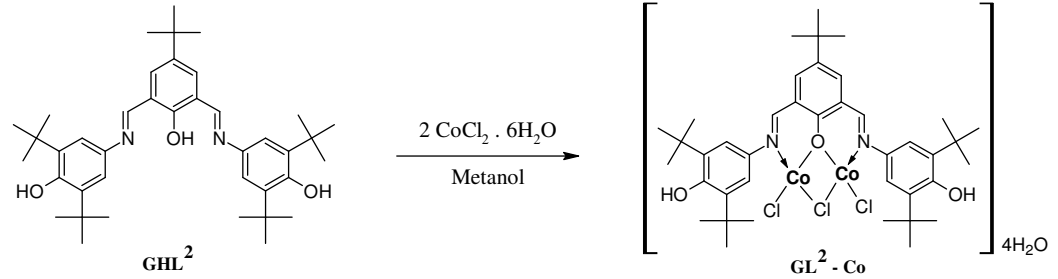
Şekil 3.2.1.10.5.1. GL¹-Pd Sentezi.

GL¹-Pd : (C₃₉H₅₃Cl₃N₂O₃Pd₂), Erime noktası: 210°C, verim: %75, renk: açık kahve. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 52.48 (51.08), H 6.98 (6.50), N 3.00 (3.05). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 214, 218, 220, 226, 232, 236, 252, 418. FTIR (KBr): ν = 3439 (OH gerilmesi), 2945 (alifatik düzlem içi C-H), 2870 (aromatik C-H), 1622-1676 (azometin C=N), 1300-1350 (fenolik C-OH) ve 812 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.6. GL2-Co Sentezi

0.1 gr (0.163 mmol) GH² ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.078 gr (0.329 mmol) CoCl₂.6H₂O ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks kroze süzülerek çözültiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen koyu yeşil renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.10.6.1.)



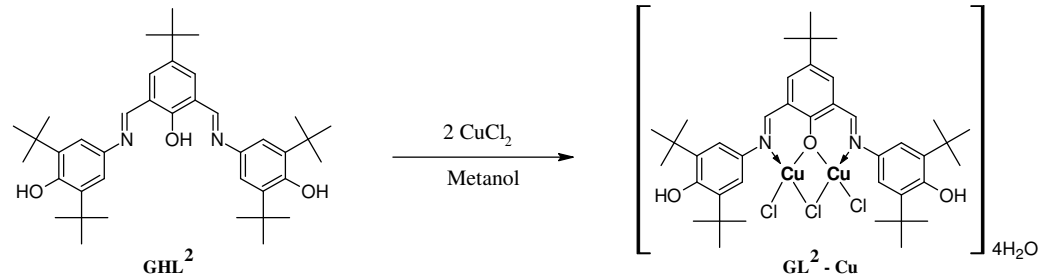
Şekil 3.2.1.10.6.1. GL²-Co Sentezi.

GL²-Co : (C₄₀H₅₅Cl₃Co₂N₂O₃), Erime noktası: >270°C, verim: %72, renk: koyu yeşil,. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 56.64 (57.46), H 6.62 (6.63), N 3.30 (3.35). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 201, 218, 220, 226, 228, 233, 268, 390, 400. FTIR (KBr): ν = 3441 (OH gerilmesi) , 2972 (alifatik düzlem içi C-H), 2875 (aromatik C-H), 1647 (azometinC=N), 1300-1400 (fenolik C-OH) ve 827 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.7. GL²-Cu Sentezi.

0.1 gr (0.163 mmol) GHL² ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.044 gr (0.327 mmol) CuCl₂ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks krozedde süzülerek çözüldüden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen yeşil renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir.(Şekil 3.2.1.10.7.1.)



Şekil 3.2.1.10.7.1. GL²-Cu Sentezi.

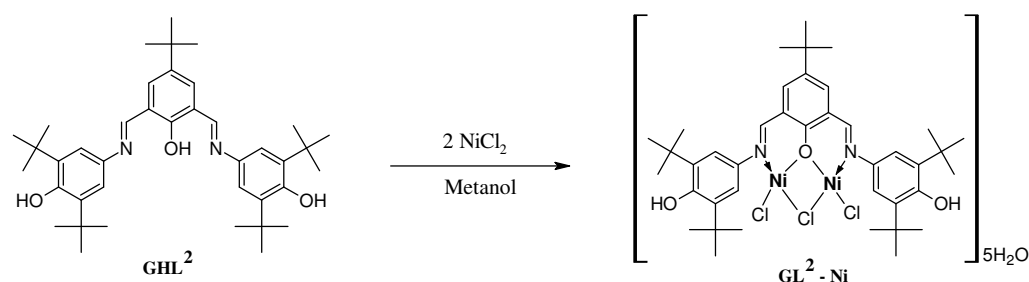
GL²-Cu : (C₄₀H₅₅Cl₃Cu₂N₂O₃), Erime noktası: 170°C, verim: %80, renk: yeşil. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C 56.05 (56.83), H 6.90 (6.54), N 3.39 (3.31). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 218, 221, 231, 234, 237, 268, 373, 405.

FTIR (KBr): $\nu = 3444$ (OH gerilmesi), 2966 (alifatik düzlem içi C-H), 2870 (aromatik C-H), 1629 (azometin C=N), 1350 (fenolik C-OH) ve 839 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.8. GL²-Ni Sentezi.

0.1 gr (0.163 mmol) GLH² ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.122gr (0.334 mmol) NiCl₂ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks kroze süzülerek çözülden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen koyu sarı renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.10.8.1.)



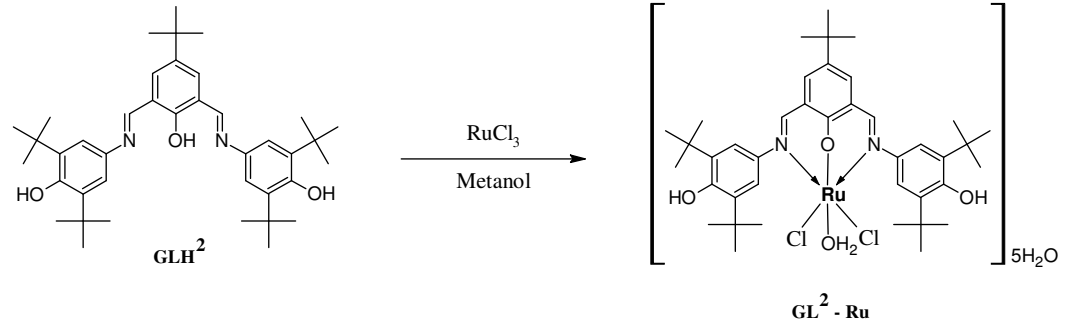
Şekil 3.2.1.10.8.1. GL²-Ni Sentezi.

GL²-Ni : (C₄₀H₅₅Cl₃N₂Ni₂O₃), Erime noktası: 250°C, verim: %65, renk: koyu sarı. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 57.06 (57.49), H 6.37 (6.63), N 3.48 (3.35). UV-Vis(λ_{max} , nm): 218, 225, 230, 235, 264, 397, 409. FTIR (KBr): $\nu = 3439$ (OH gerilmesi), 2958 (alifatik düzlem içi C-H), 2877 (aromatik C-H), 1649 (azometin C=N), $1350\text{-}1400$ (fenolik C-H) ve 846 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.9. GL²-Ru Sentezi.

0.1 gr (0.163 mmol) GLH² ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.034gr (0.164 mmol) RuCl₃ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle refluks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakıldı. Çöken kompleks kroze süzülerek çözülden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen siyah renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.10.9.1.)

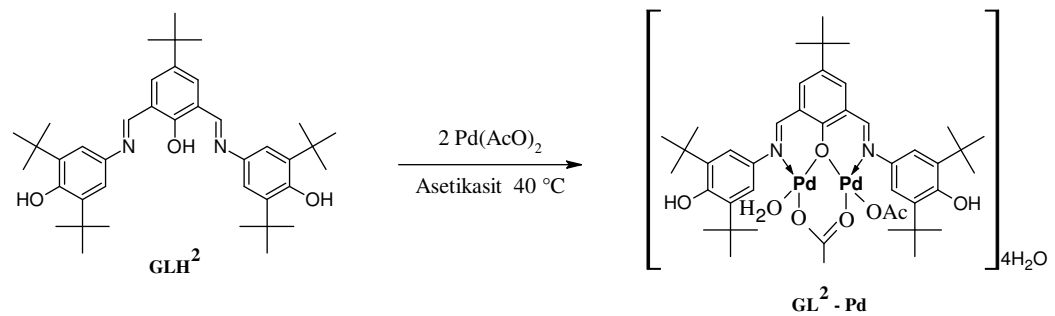
Şekil 3.2.1.10.9.1. GL²-Ru Sentezi.

GL²-Ru : (C₄₀H₅₅Cl₂N₂O₃Ru), Erime noktası: >250°C, verim: %55, renk: siyah. Elementel analiz: C 59.89 (59.91), H 7.06 (7.16), N 3.55 (3.49). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 217, 221, 226, 229, 387, 397. FTIR (KBr): 3452 (OH gerilmesi), 2958 cm⁻¹'de alifatik düzlem içi ν (C-H), 2877 (aromatik C-H), 1629 (azometin C=N), 1250-1300 (fenolik C-H) ve 839 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.1.10.10. GL²-Pd Sentezi.

0.1 gr (0.163 mmol) GLH² ligandı 50 ml metilalkol eklenerek cam balon içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 0.074gr (0.330mmol) Pd(AcO)₂ ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti 5-6 saat süreyle reflux edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks krozele süzülerek çözeltiden ayrıldı ve saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

Sentezlenen açık kahve renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları aşağıda verilmiştir. (Şekil 3.2.1.10.10.1.)

Şekil 3.2.1.9.10.1. GL²-Pd Sentezi.

GL²-Pd : (C₄₀H₅₅Cl₃N₂O₃Pd₂), Erime noktası: >208°C, verim: %87, renk: açık kahve. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 52.00 (51.60), H 5.28 (5.95), N 2.92 (3.01). UV-Vis($\lambda_{\max}$, nm): 217, 220, 228, 231, 235, 410. FTIR (KBr): ν = 3439 (OH gerilmesi), 2966 (alifatik düzlem içi C-H), 2862 (aromatik

C-H), 1622 (azometin C=N), 1250-1300 (fenolik C-H) ve 852 (alifatik halka düzlem dışı C-H).

3.2.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal çalışmalar için GHL^1 ve GHL^2 ligandlarının ve metal komplekslerinin DMF, Asetonitril ve Diklormetan'da 10^{-3} - 10^{-4} M'lık 1 ml çözeltileri hazırlandı. Destek elektrolit olarak çözeltiye tetrabutylamonyumtetraflüoroborat'ın 0.1 M'lık çözeltisinden 5 ml ilave edildi. Hazırlanan çözeltilerin voltammogramları alınırken çözeltiden sürekli akış hızı sabitlenmiş azot gazı geçirildi. Referans elektrod olarak Ag^+ - AgCl , karşıt elektrod olarak platin tel elektrod ve çalışma elektrodu olarak da camısı karbon elektrod kullanılmıştır. Çalışma elektrodlarının temizliği Bandelin marka RK 100 model sonikatörde yapılmıştır. Voltametik deneylerde elektrot yüzeyinin temiz olması çok önemlidir. Elektrot yüzeyi temiz olmadığı zaman pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi başka bir ifadeyle aktive edilmesi için çeşitli ön işlem metotları vardır. Bu işlemin amacı reaksiyonun tersinirliğini arttırmaktır. Aktifleştirme veya temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektron yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi sağlanır. Elektrot yüzeyi öncelikle parlak ve düzgün hale getirilir. Bunun için öncelikle P4000'lik Buehler temizleme kağıdı kullanılmıştır. Elektrot bu kağıt ile parlatılır. Bu parlatma işleminden sonra özel olarak hazırlanmış temizleme kağıtlarının üzerine öncelikle 1 μm 'lık alumina tozu ilave edilir ve elektrot, dairesel hareketlerle temizlenir, sonra sırası ile 0,3 μm ve 0,05 μm 'lık alumina tozları ile temizleme işlemi tekrar edilir. Hazırlanan çözeltilerin 100, 150, 200, 250 ve 500 mV/s tarama hızlarındaki siklik voltammogramları alınmıştır.

Camsı karbon.....(BAS MF-2012)

Ag^+ - AgCl (BAS MF-2052)

Platil tel.....(BAS MW-1032)

3.2.3. Antimikrobiyal Aktivite Çalışmalar

Bakteri suşları Nutrient Broth (Difco)'a asılanarak $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de, maya suşları da Sabouraud Dextrose Broth (Difco)'a asılanarak $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Sterilize edilmiş ve 45 - 50°C 'ye kadar soğutulmuş Müller-Hinton Ağar (MHA, Oxoid) ve Sabouraud Dextrose Ağar (SDA) belirtildiği şekilde hazırlanan bakteri (0,1 mL de 108 adet/mL) ve maya (0,1 mL de 108 adet/mL) suşlarının buyyonlardaki kültürleri ile asılanarak (Anonymous 1999) Vortex tüp karıştırıcıda çalkalandıktan sonra 9.0 cm çapındaki steril petri kutularına yaklaşık 15 mL dağıtılmıştır. Katılaştıran ağar üzerine GLH^1 ve GHL^2 ligandları ve bunların metal kompleksleri (Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Ru(III) , Pd(II)) emdirilmiş diskler hafifçe bastırılarak aralarında 2 cm kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 4°C 'de 2 saat bekletildikten sonra bakteri asılan plaklar $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de 24 saat, maya asılan plaklar $25 \pm$

0.1°C’de 48 saat inkübe edilmiştir (Bradshaw, 1992; Collins ve ark., 1989). Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşan inhibisyon zonları mm olarak değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler 3 paralel olarak tekrarlanmış, sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir.

3.2.4. Alkan Oksidasyonu

Alkan oksidasyonu Berghof MWS 3+ mikrodalga cihazında gerçekleştirildi. Bunun için ilk olarak 0.02 mol katalizör Co(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II) ve Ru(II) Schiff bazı metal kompleksleri, 2 mmol Sikloheksan (CyH), 3 mmol H₂O₂ tartılıp oksidasyon hücresine konuldu. Her bir katalizör için ayrı ayrı oksidasyon hücresi hazırlandı. Katalizörleri çözmek için 5 ml asetonitril üzerlerine ilave edildi. Kapakları kapatılan oksidasyon hücreleri mikrodalga içerisine yerleştirilerek oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Berghof MWS 3+ mikrodalga cihazı 300 watt güç, 30 bar basınç ve 100 °C’ye (100-140 °C arasında cihaz, ısıyı otomatik algılayıp mikrodalga gücünü kesip tekrar ısı uygulayarak sıcaklığı 100 °C civarında tutmaktadır, yani bu sıcaklığı cihazın kendisi ayarlamaktadır) ayarlandı. Oksidasyon işlemi 25 dakika sürdü. Mikrodalgadan çıkarılan oksidasyon işlemleri derhal soğuması için no-frost’da 15 dakika bekletildi. Her bir numuneden 1µL alınarak üzerine (iki parça olarak) 5 ml diklormetan ilave edilerek ekstrakte edildi. Hızlıca çalkalanan numune kapları faz ayrılması için yarım saat bekletildi.

Yapılan oksidasyon işlemini analiz etmek için Perkin Elmer Clarus 600 model GC-MS kullanıldı. Numunelerin analizi yapılmadan önce cihazın kalibrasyonu gerçekleştirildi. Bunun için bir blanc çözeltisi (2 mmol CyH, CyOH ve CyO ; 2mmol diklormetan) hazırlandı. GC ye enjekte edilerek oluşan ürünler karakterize edildi.

3.2.5. Antioksidan Aktivite

3.2.5.1. Serbest Radikal (DPPH·) Giderme Aktivitesi

Bitki örneklerinin serbest radikal DPPH· (2,2-Difenil-1-pikril hidrazil) giderme aktivitelerinin tespiti Blois (1958) metoduna göre yapıldı. Her tüpe 0.1 mM DPPH çözeltisinden 1 ml alınarak üzerine stok çözeltiden 40, 160, 320, 500, 800 mikrolitre ilave edildi. Toplam hacmi 4ml olacak şekilde etil alkol ilave edildi. Işık görmeyen yerde 30 dakika inkübe edildikten sonra 517 nm’de absorbands okundu. Kör çözelti etil alkol, kontrol çözeltisi numunesiz çözeltidir.

3.2.5.2. İndirgenme Gücü Aktivitesi

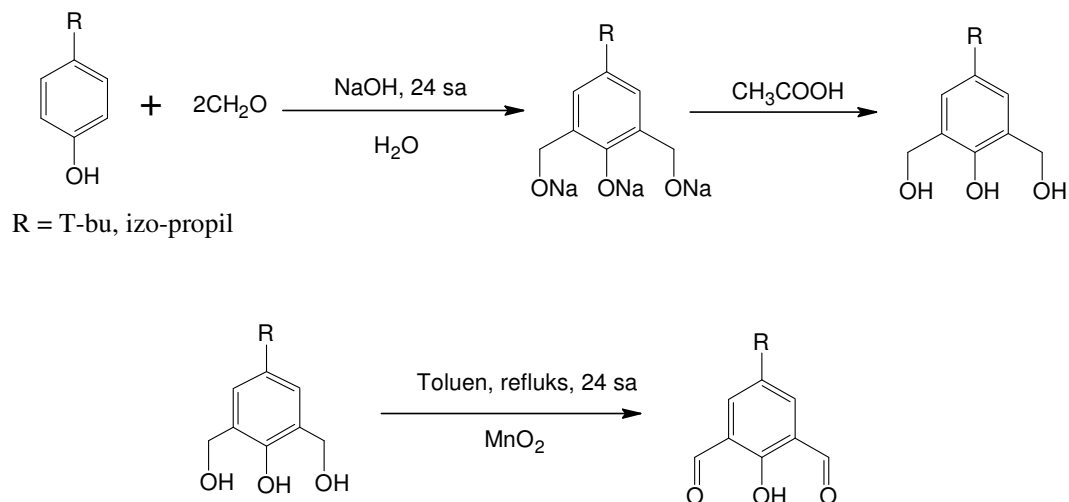
Her bir ekstre 50, 100, 250, 500 mikrolitre alınır ve toplam hacim 2,5 ml olacak şekilde tamponla (ph 6.6, fosfat tamponu) tamamlanır. Daha sonra 2,5 ml K₃Fe(CN)₆ eklenir ve 50 C de 20 dk bekletilir. Sonrasında çıkarılarak oda sıcaklığına getirilir. 2,5 ml TCA eklenir ve 3000 rpm’de 10 dk santrifüj edilir.

Süpernatant kısmından 2,5 ml alınır ve üzerine 2,5 ml deiyonize su eklenir. 0,5 ml FeCl₃ eklenir ve 700 nm’de ölçüm yapılır. Kontrol ekstre dışında kalan kısımdır (2,5 ml tampon ile başlanır ve sırayla işlemler devam eder) α - tokoferol (vitamin E), bütillenmiş hidroksi tolueen (BHT), bütillenmiş hidroksi anisol (BHA) standartlarına da aynı işlemler yapılır. Kör: FeCl₃ + su + TCA/ FeCl₃ +su (Elmastaş ve ark., 2006).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

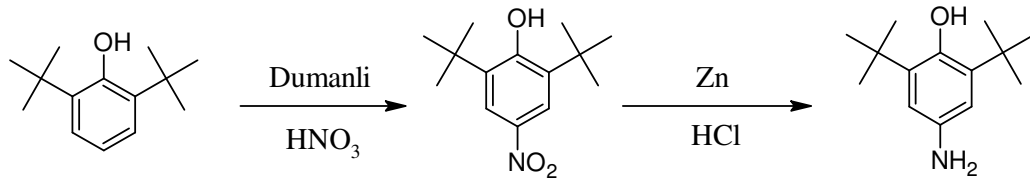
4.1. Ligand ve Komplekslerin Sentezi

TUBİTAK tarafından desteklenmiş (Proje No: 108T987) olan bu çalışmada, polidentat Schiff baz ligandlarını elde etmek için öncelikle karbonil bileşiği sentezlenmiştir. Bu amaçla; 4-tert-bütilfenol ve 4-izo-propilfenol sübstitüe gruplarını içeren fenoller bazik ortamda formaldehit ile formillenmiş ve oluşan sodyum formiyatın CH_3COOH ile asitlendirilmesiyle formil fenol türevleri sentezlenmiştir. MnO_2 ile toluen ortamında formil fenol türevlerinin reflüks edilmesiyle dikarbonil türevleri elde edilmiştir (Şekil 4.1.1.).



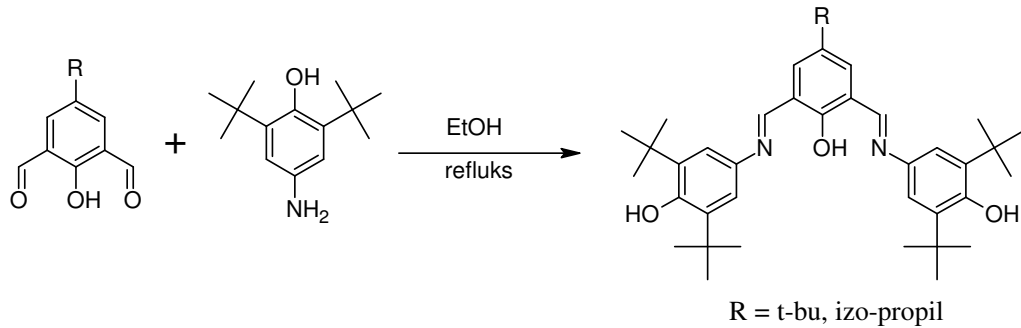
Şekil 4.1.1. Karbonil bileşiği eldesi

Para-pozisyonundaki sübstitüe grupların reaksiyon üzerine etkileri bulunmaktadır. Elektron çekici gruplar kataliz reaksiyonunu yavaşlatırken elektron verici gruplar hızlandırmaktadır. Sentezlenen aldehitler bifonksiyonel özelliktedir. Primer monoamin bileşikleriyle reaksiyonunda karbonil ve amin oranı 1:2 (karbonil:Amin) oranında olmalıdır. (Şekil 4.1) Karbonil bileşikler elde edildikten sonra, redoks aktif özelliğe sahip olan sterik hinderans özelliğe sahip olan amin bileşiği (2,6-di-tert-butil-4-hidroksi anilin) sentezlenmiştir. Amin bileşiği oda şartlarında dahi çok kolaylıkla bozunabildiğinden sentezinden hemen sonra Schiff bazlarının sentezi için derhal kullanılması gerekmektedir. Amin bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 4.1.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1.2. Amin bileşiği sentez reaksiyonu

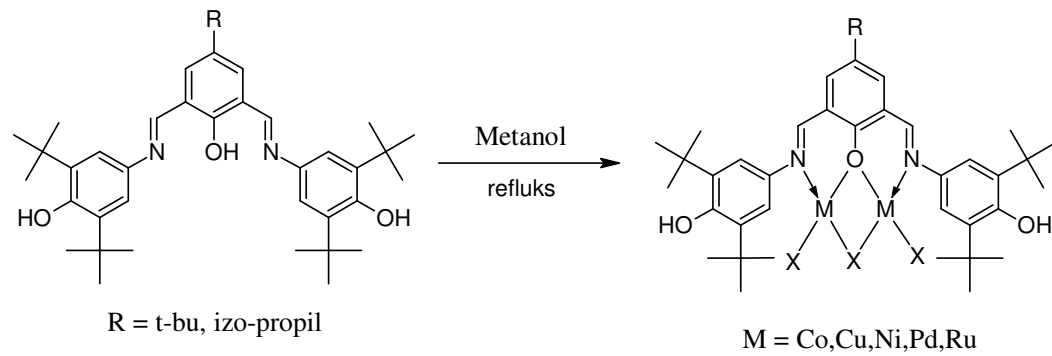
Sterik hinderanslı amin bileşiğinin sentezi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürün reaksiyona girmemiş nitro bileşiğinin ve bozunmuş aminin uzaklaştırılması için soğuk hekzan ile birkaç kez yıkanmıştır. İyice kurutulan amin bileşiği tartılıp daha önceden hazırlanmış karbonil bileşiği üzerine yavaşça eklendi; ekleme sırasında tepkime sıcaklığı artırılarak karışım 5-6 saat boyunca refluks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının ısıtılmasına son verilerek oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Çöken kristaller vakumda süzülüp ve etanolden tekrar kristallendirildi. Elde edilen polidentat Schiff baz ligandları 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-izopropil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-izopropilfenol (GHL¹) ve 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-tert-bütill fenol'dür (GHL²). Sentezlenen ligantların elde edilmiş tepkimeleri Şekil 4.1.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1.3. Ligand sentez tepkimesi

Elde edilen Schiff baz ligandları oda sıcaklığında bozunmadan uzun süre saklanabilecek kadar kararlıdır. Bilinen polar çözücülerde (CHCl₃, CH₂Cl₂, EtOH, MeOH, Aseton, DMF, DMSO) kolayca çözünebilirken apolar çözücülerde (hekzan, heptan, toluen) ise kısmen çözünmektedir. Ligandların karakterizasyonu analitiksel ve spektroskopik yöntemlerle yapılmış ayrıca tek kristallerinin elde edilebilmesi içinde kristalleşmeğe bırakılmışlardır. Fakat yapılan ilk denemelerden olumlu sonuçlar alınamamıştır. Ligandların elektrokimyasal, antimikrobiyal ve termal özellikleri de incelenmiştir. 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-izopropil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-izopropilfenol ve 2,6-bis{(E)-[(3,5-di-tertbutil-4-hidroksifenol)imino]metil}-4-tert-bütill fenol ligandlarının çeşitli metal

iyonlarıyla (Cu(II), Co(II), Ni(II), Ru(III), Pd(II)) reaksiyonundan geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Bunun için metal iyonlarının klorürlü bileşikleri kullanılmıştır. Yalnız Pd(II) kompleksinin klorür tuzu yerine asetat tuzu kullanılmıştır. Metal iyonlarının klorür tuzu kullanılmasındaki amaç; çift çekirdekli komplekslerde metaller arasında, klor vasıtasıyla kolaylıkla köprü oluşturabilmeleridir. Elde edilen ligandların metal kompleksleri hazırlanırken 1:2 (Ligand:Metal) oranında kullanılmıştır. Tartılan metal iyonları daha önceden metanol de çözünmüş Schiff bazı ligandı üzerine yavaşça eklendi ve 5-6 saat reflux edildi. Yalnız Pd kompleksi metanol yerine asetik asit çözeltisinde 40°C’de yapıldı. Elde edilen kompleksler saf suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. Schiff bazı metal komplekslerinin genel sentez reaksiyonu Şekil 4.1.4’de verilmiştir.



Şekil 4.1.4. Schiff bazı metal kompleks sentez reaksiyonu

Elde edilen GHL¹ ve GHL² ligandlarının metal komplekslerinin (Co, Cu, Ni, Pd, Ru) karakterizasyonu analitiksel ve spektroskopik yöntemlerle yapılmıştır.

4.2. Ligand ve Komplekslerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada GHL¹ ve GHL² ligandları ile onların Cu(II), Co(II), Ni(II), Ru(III) ve Pd(II) metalleriyle hazırlanmış komplekslerinin UV-Görünür bölge spektrumları, etanol içerisinde 10⁻²-10⁻⁴ M aralığında hazırlanan çözeltilerde 200-700 nm aralığında incelenmiştir.

GHL¹ ligandının UV spektrumunda 277-213 nm’de gözlenen bandlar benzenoid halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerini gösterirken 381-397 nm aralığındaki bandlar ise $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Tumer ve ark. 2007). GHL¹ ligandının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerinin UV spektrumlarında ise 630-576 nm aralığında gözlenen bandlar metallerin d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Pd(II) kompleksi diamagnetik olduğundan d-d geçişi gözlenmemiştir. Komplekslerin spektrumlarında 281-206 nm aralığındaki bandlar $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 401-313 nm aralığındaki bandlar

$n-\pi^*$ geçişlerine atfedilmektedir. 410-494 nm aralığındaki bandlar ise $L \rightarrow M$ veya $M \rightarrow L$ (MLCT) yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

GHL² ligandının UV spektrumunda 221-201 nm'de gözlenen bandlar benzenoid halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerini gösterirken 399 nm aralığındaki bandlar ise $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Tumer ve ark. 2007). GHL¹ ligandının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerinin UV spektrumlarında ise 625-587 nm aralığında gözlenen bandlar metallerin d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Pd(II) kompleksi diamagnetik olduğundan d-d geçişi gözlenmemiştir. Komplekslerin spektrumlarında 281-206 nm aralığındaki bandlar $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 313-401 nm aralığındaki bandlar $n-\pi^*$ geçişlerine atfedilmektedir. 410-400nm aralığındaki bandlar ise $L \rightarrow M$ veya $M \rightarrow L$ (MLCT) yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinden elde edilen spektral veriler Çizelge 4.2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2.1. Ligandlar ile metal komplekslerin elektronik verileri

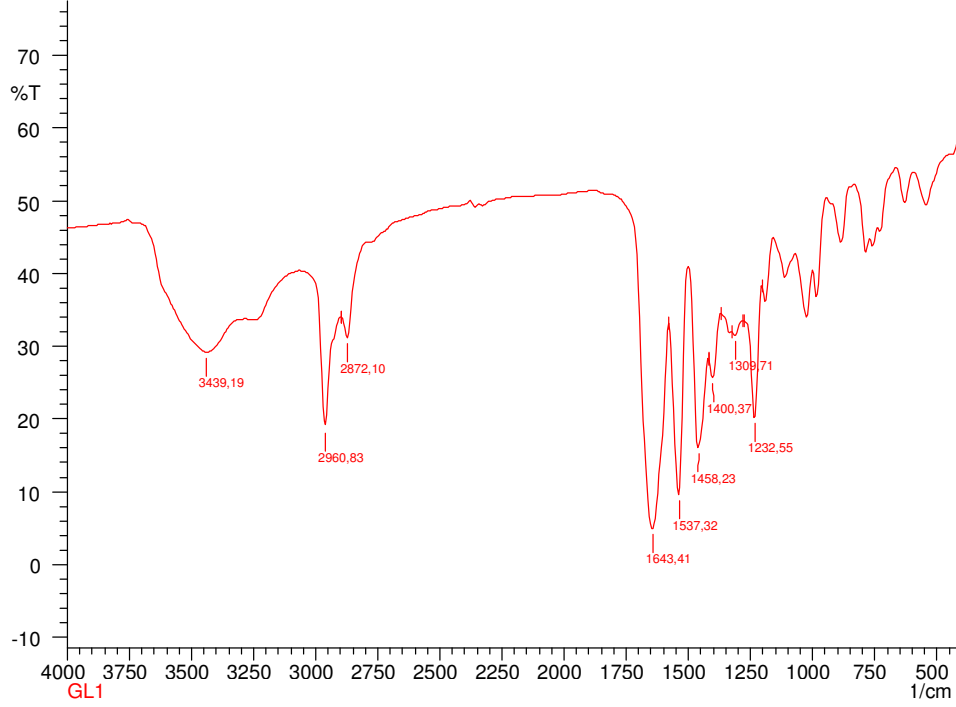
Bileşikler	$\lambda_{\max}$ (nm)	Geçişler
GHL ¹	213, 277, 381, 386, 392, 394, 397	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$
GL ¹ -Co	281, 327, 381, 410, 576	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ¹ -Cu	217, 236, 278, 280, 313, 410, 630	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ¹ -Ni	214, 220, 237, 265, 268, 401, 494, 598	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ¹ -Ru	206, 209, 214, 217, 399, 590	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ¹ -Pd	214, 218, 220, 232, 229, 236, 252, 418	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$,
GHL ²	201, 203, 217, 221, 399	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$
GL ² -Co	220, 226, 233, 268, 390, 400, 597	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ² -Cu	231, 235, 237, 268, 373, 405, 625	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ² -Ni	225, 230, 235, 264, 397, 409, 604	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ² -Ru	221, 226, 229, 387, 397, 587	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
GL ² -Pd	220, 228, 231, 235, 410	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$

4.3. Ligand ve Metal Komplekslerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandların ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları KBr kullanılarak alınmıştır. GHL¹ Schiff baz ligandının infrared spektrumu Şekil 4.3.1'de ve spektral bilgiler ise metod bölümünde verilmiştir.

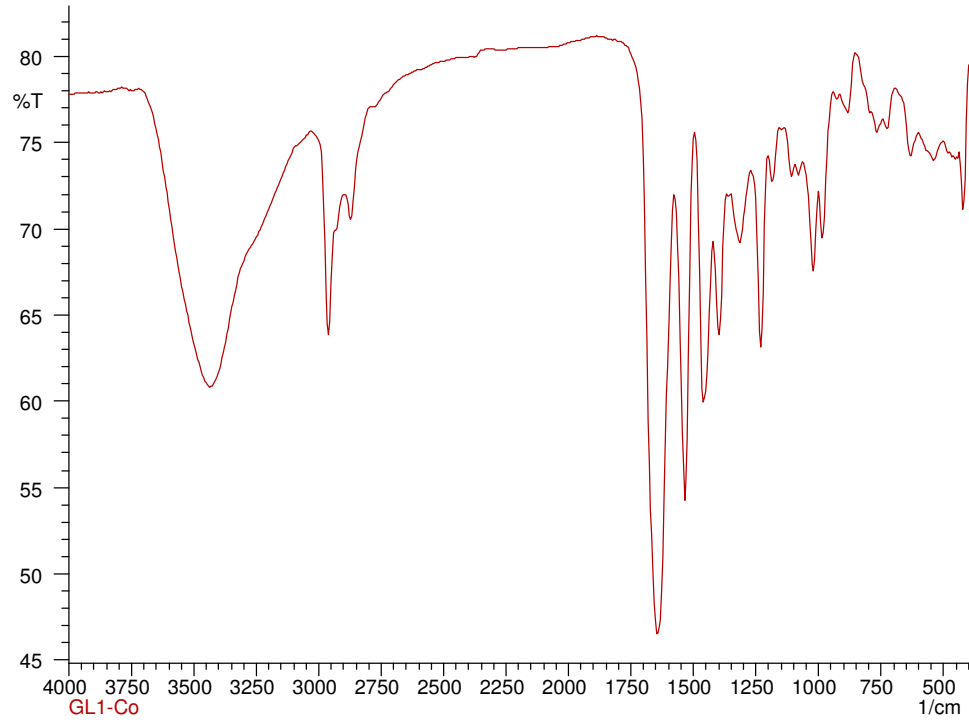
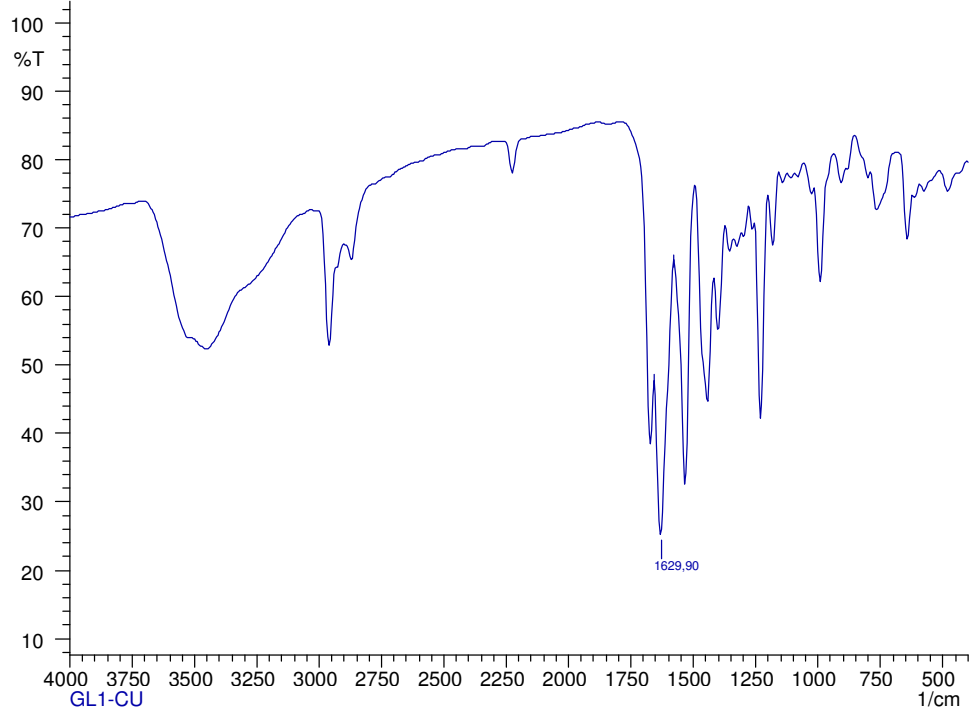
Spektrumdan da görüldüğü gibi 3439 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan band $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2960 ve 2872 cm^{-1} 'deki orta şiddetdeki

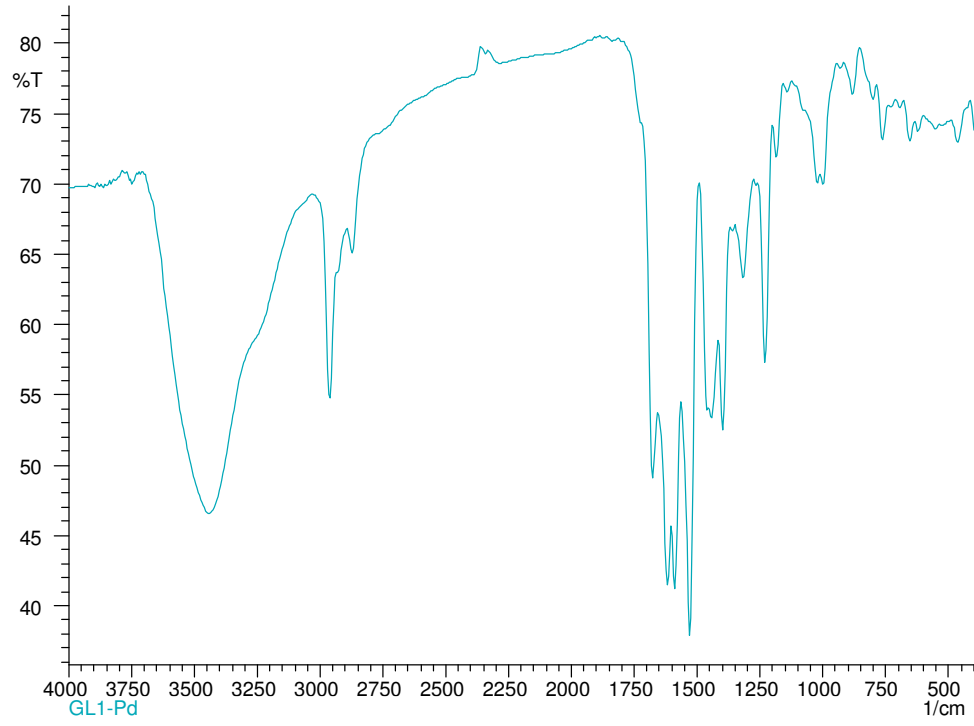
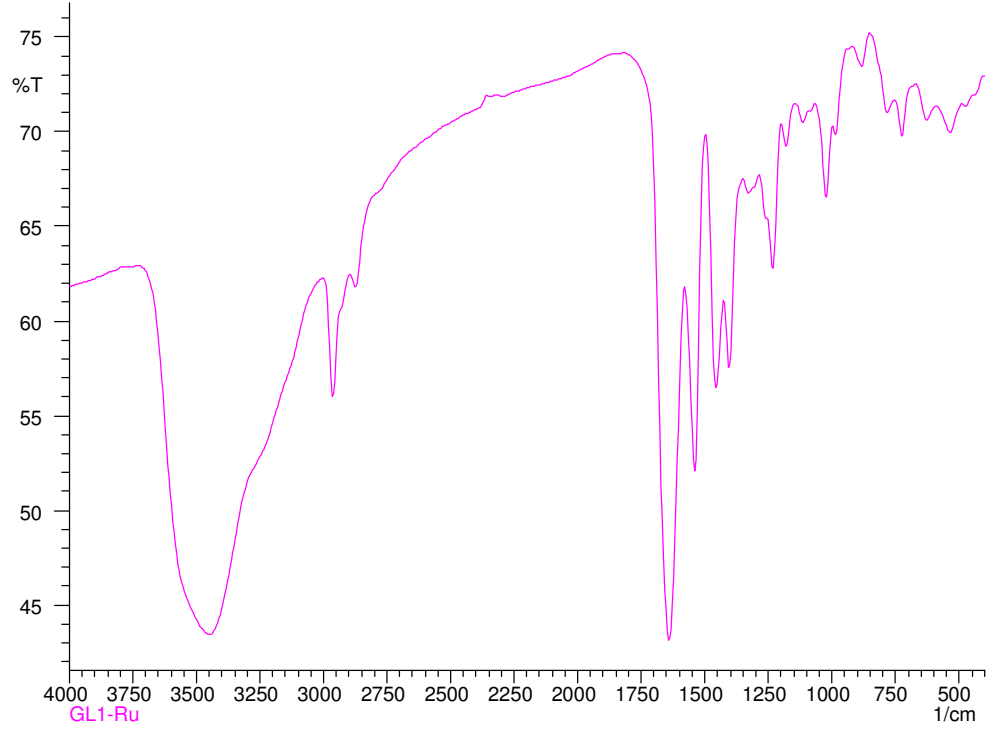
titreşim bandları ise alifatik $\nu(\text{C-H})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 1643 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen şiddetli band azometin $\nu(\text{CH=N})$ grubunu göstermektedir (Tumer, 2007) $400\text{-}1458 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bandlar fenolik $\nu(\text{C-OH})$ gruplarının varlığını göstermektedir.



Şekil 4.3.1. GL^1 Ligandının IR Spektrumu

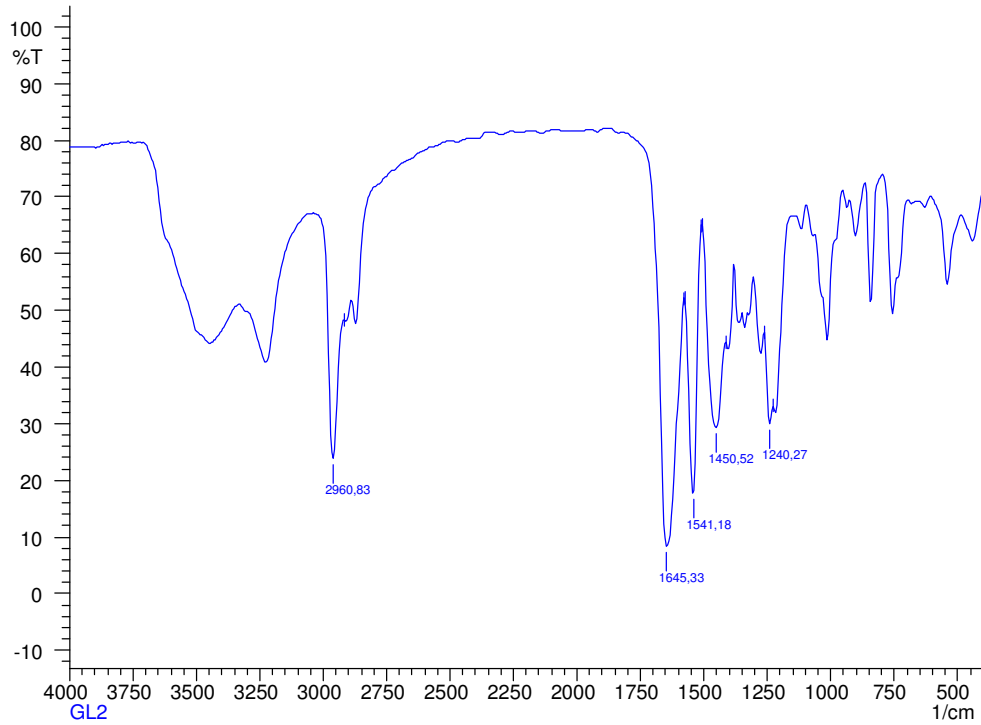
$\text{GL}^1\text{-Co(II)}$, $\text{GL}^1\text{-Cu(II)}$, $\text{GL}^1\text{-Ni(II)}$, $\text{GL}^1\text{-Pd(II)}$ ve $\text{GL}^1\text{-Ru(III)}$ komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.3.2-4.3.5’de, komplekslerin spektral değerleri ise metod bölümünde verilmiştir. Geçiş metal kompleksleri hidrate veya koordine H_2O molekülleri içerdiklerinden dolayı $3500\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bandlar H_2O moleküllerinin varlığını göstermektedirler. Ligandın spektrumunda 1643 cm^{-1} ’de görülen $\nu(\text{CH=N})$ bandı komplekslerin spektrumunda daha aşağı alana kaymış ve bu da azometin grubu azot atomunun metale koordine olduğunu göstermektedir. Fenolik $\nu(\text{C-OH})$ grubunun frekansında da önemli derecede kaymalar tespit edilmiştir. $\text{GL}^1\text{-Pd(II)}$ kompleksinde koordine asetat (CH_3COO^-) grubunun varlığı FT-IR spektrumunda görülmektedir. Yaklaşık 1650 cm^{-1} ’deki titreşim bandı $\nu(\text{C=O})$ grubundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.3.2. GL¹-Co Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.3.3. GL¹-Cu Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 4.3.4. GL¹-Pd Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.3.5. GL¹-Ru Kompleksinin IR Spektrumu

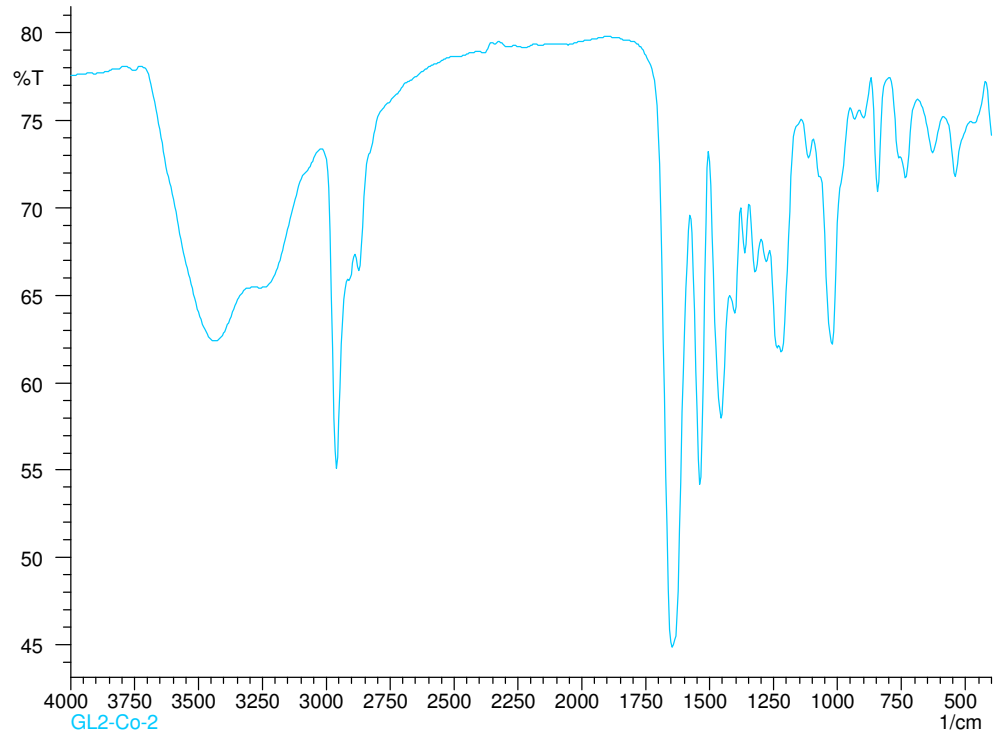
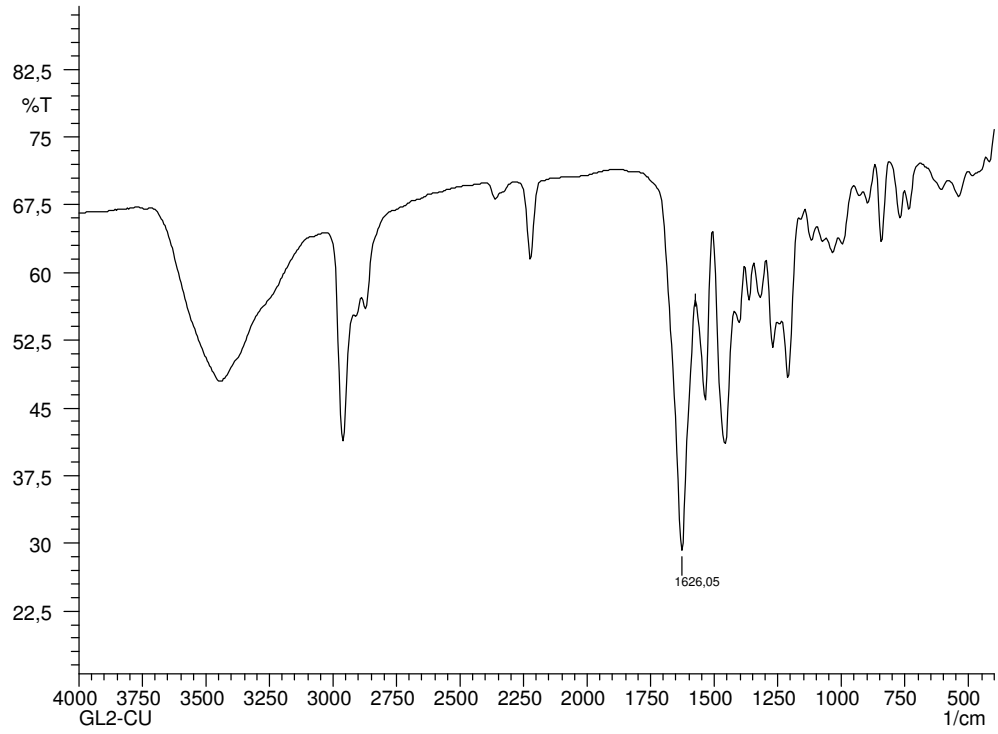
GHL² Schiff baz ligandının infrared spektrumu Şekil 4.3.6'da ve spektral bilgiler ise metod bölümünde verilmiştir.

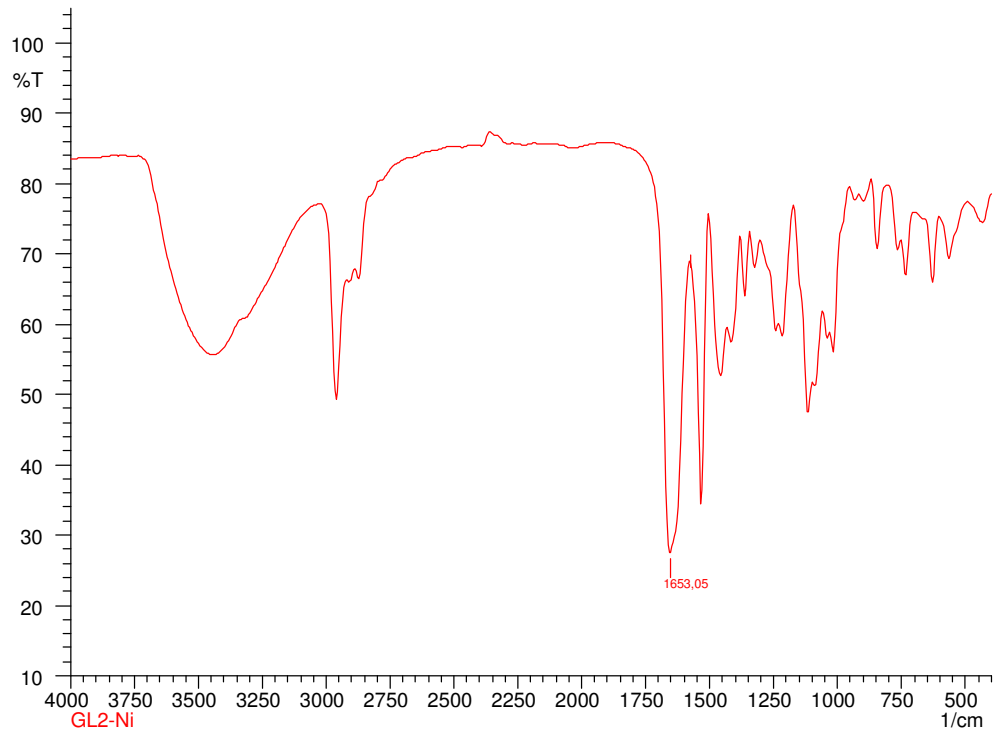
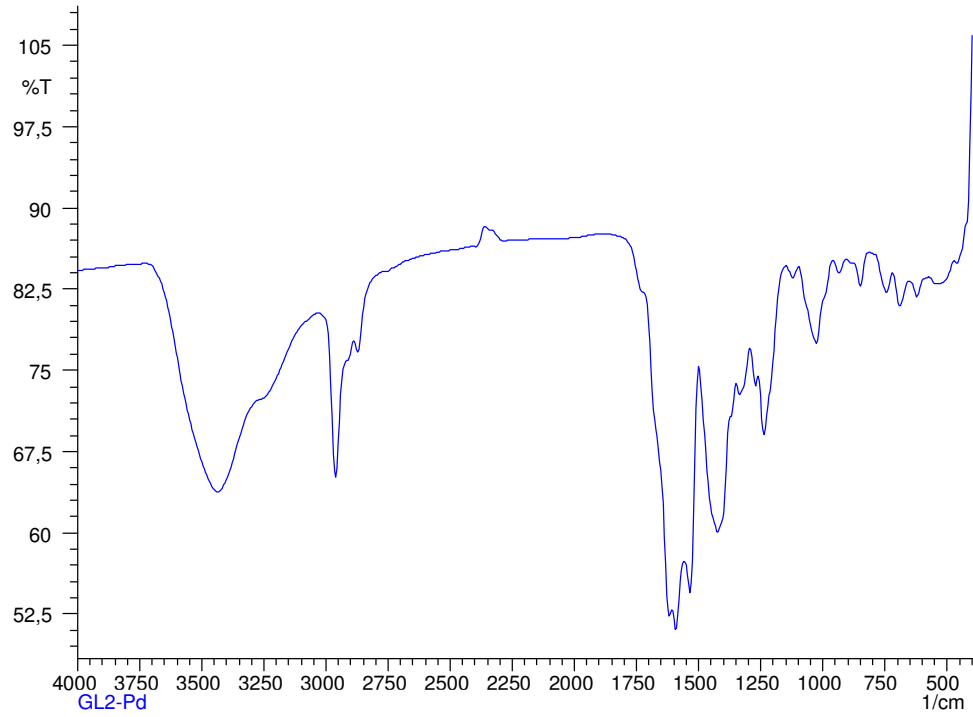
Spektrumdan da görüldüğü gibi 3450 cm⁻¹'de gözlenen yayvan band $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2975 ve 2900 cm⁻¹'deki orta şiddetteki titreşim bandları ise alifatik $\nu(\text{C-H})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 1643 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen şiddetli band azometin $\nu(\text{CH=N})$ grubunu göstermektedir (Tumer, 2007) 400-1458 cm⁻¹ aralığında görülen bandlar fenolik $\nu(\text{C-OH})$ gruplarının varlığını göstermektedir.

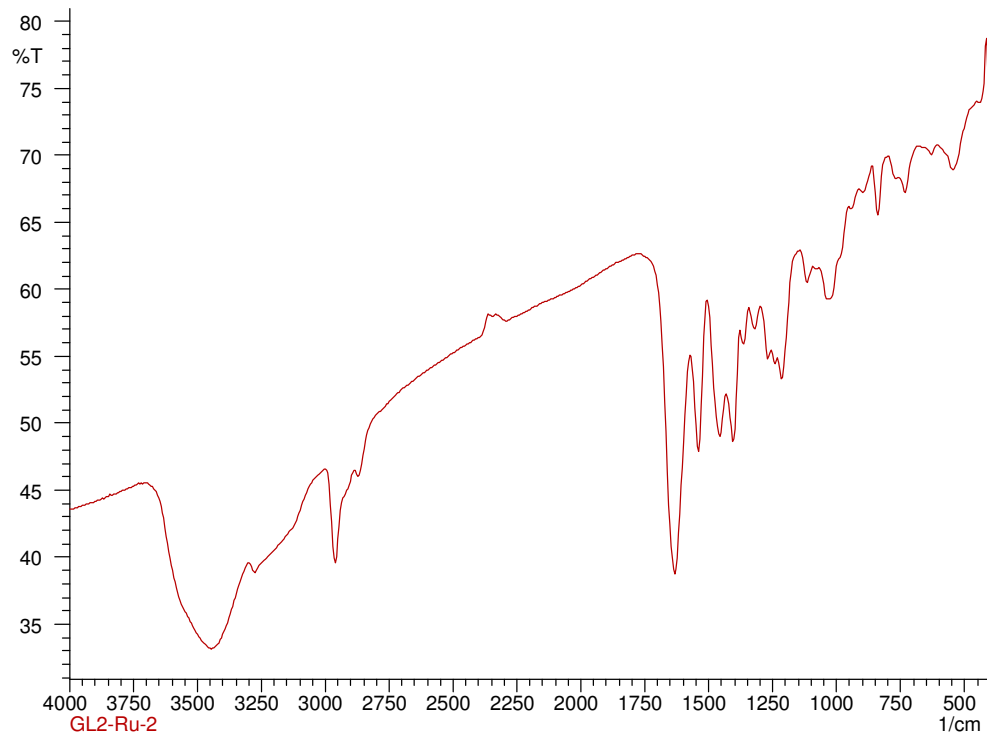


Şekil 4.3.6. GHL² Ligandının IR Spektrumu

GL²-Co(II), GL²-Cu(II), GL²-Ni(II), GL²-Pd(II) ve GL²-Ru(III) komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.3.7-4.3.11'de, komplekslerin spektral değerleri ise metod bölümünde verilmiştir. Geçiş metal kompleksleri hidrate veya koordine H₂O molekülleri içerdiklerinden dolayı 3500-3350 cm⁻¹ aralığında geniş bandlar H₂O moleküllerinin varlığını göstermektedirler. Ligandın spektrumunda 1643 cm⁻¹'de görülen $\nu(\text{CH=N})$ bandı komplekslerin spektrumunda daha aşağı alana kaymış ve bu da azometin grubu azot atomunun metale koordine olduğunu göstermektedir. Fenolik $\nu(\text{C-OH})$ grubunun frekansında da önemli derecede kaymalar tespit edilmiştir. GL¹-Pd(II) kompleksinde koordine asetat (CH₃COO⁻) grubunun varlığı FT-IR spektrumunda görülmektedir. Yaklaşık 1450 cm⁻¹'deki titreşim bandı $\nu(\text{C=O})$ grubundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.3.7. GL²-Co Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.3.8. GL²-Cu Kompleksinin IR Spektrumu

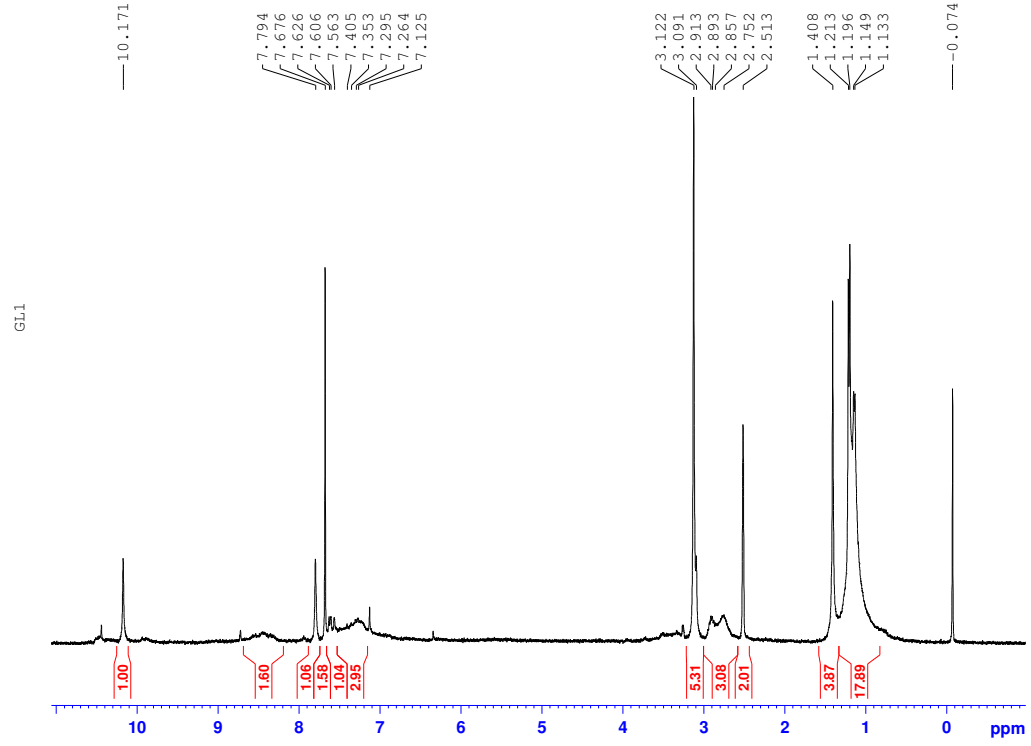
Şekil 4.3.9 GL²-Ni Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.3.10. GL²-Pd Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 4.3.11. GL²-Ru Kompleksinin IR Spektrumu

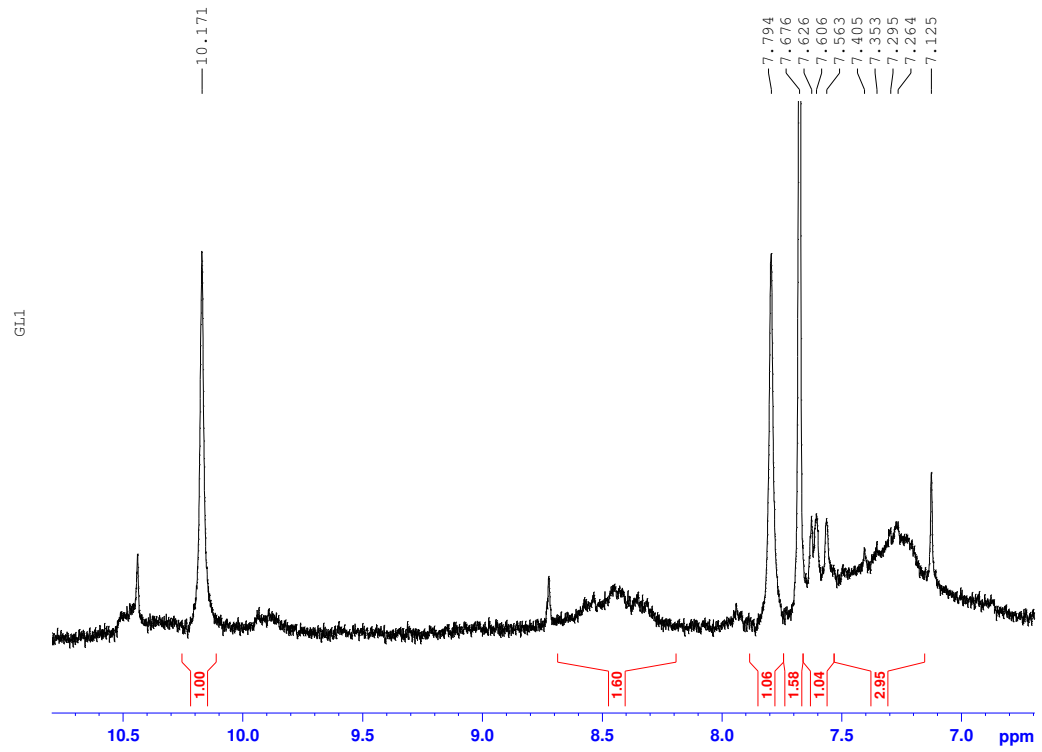
4.4. Ligandların ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

GHL¹ ve GHL² ligandlarının ¹H-NMR spektrumları CDCl₃ çözücü ortamında alındı. GHL¹ ve GHL² ligandlarının ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.4.1-4.4.2'de ve spektral sonuçları metod bölümünde verilmiştir. GHL¹ ligandına ait ¹H-NMR spektrumundan da görüldüğü gibi 9.9-10.5 ppm'de gözlenen sinyal hidroksil grubunun protonuna aittir. 8.6 ppm'de gözlenen sinyal azometin grubuna ait singletler, 7-8 ppm aralığında görülen multipletler aromatik hidrojen (Ar-H)'lerden kaynaklanmaktadır. 1.1-1.9 ppm'de görülen singlet -C(CH₂)₃ protonlarına aittir.

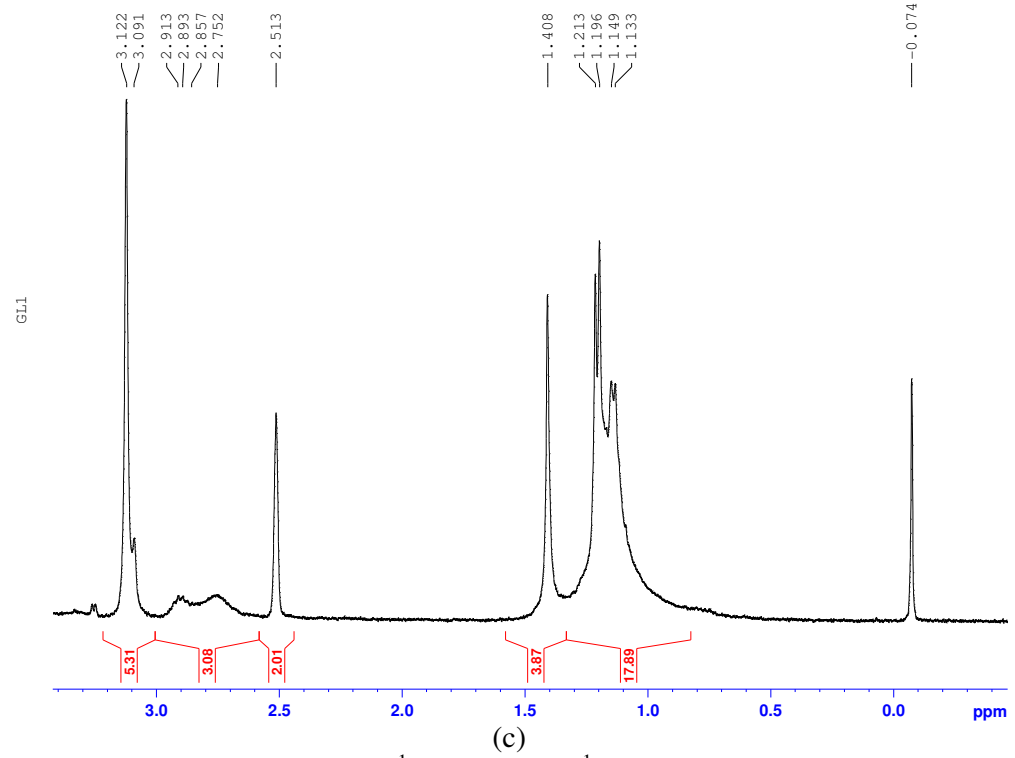
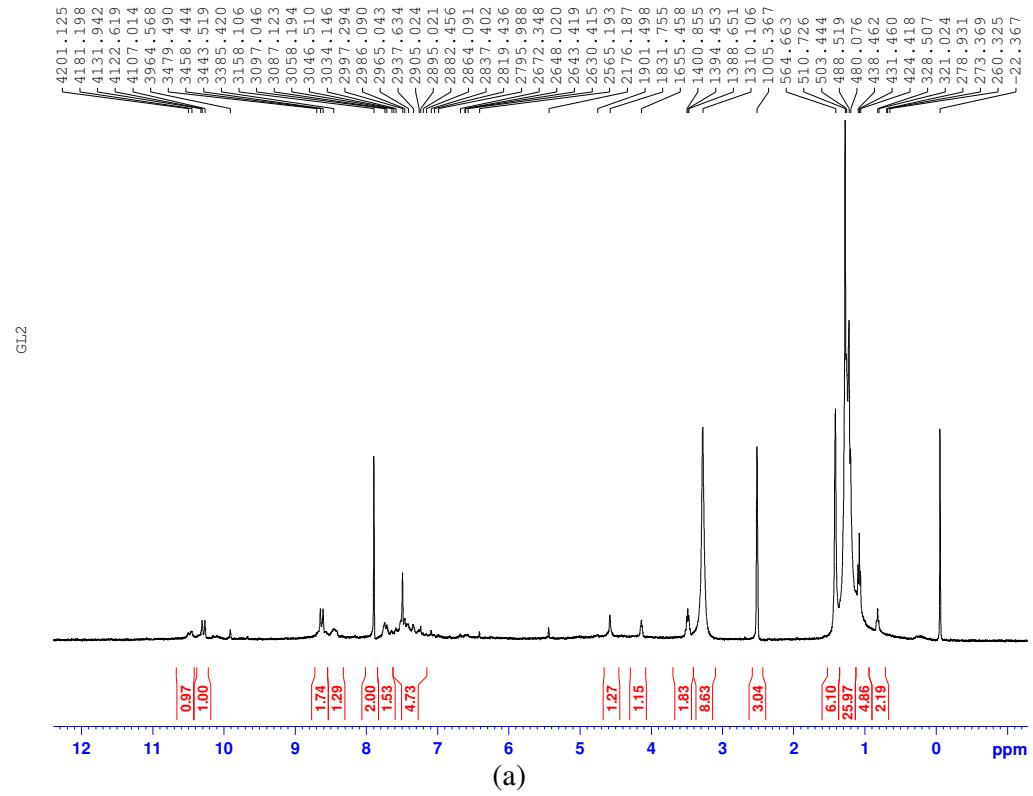
GHL² ligandına ait ¹H-NMR spektrumundan da görüldüğü gibi 9.8-10.1 ppm'de gözlenen sinyal hidroksil grubunun protonuna aittir. 8.6 ppm'de gözlenen sinyal azometin grubuna ait singletler, 7.4-8.2 ppm aralığında görülen multipletler aromatik hidrojen (Ar-H)'lerden kaynaklanmaktadır. 1.1-1.9 ppm'de görülen singlet -C(CH₂)₃ protonlarına aittir.

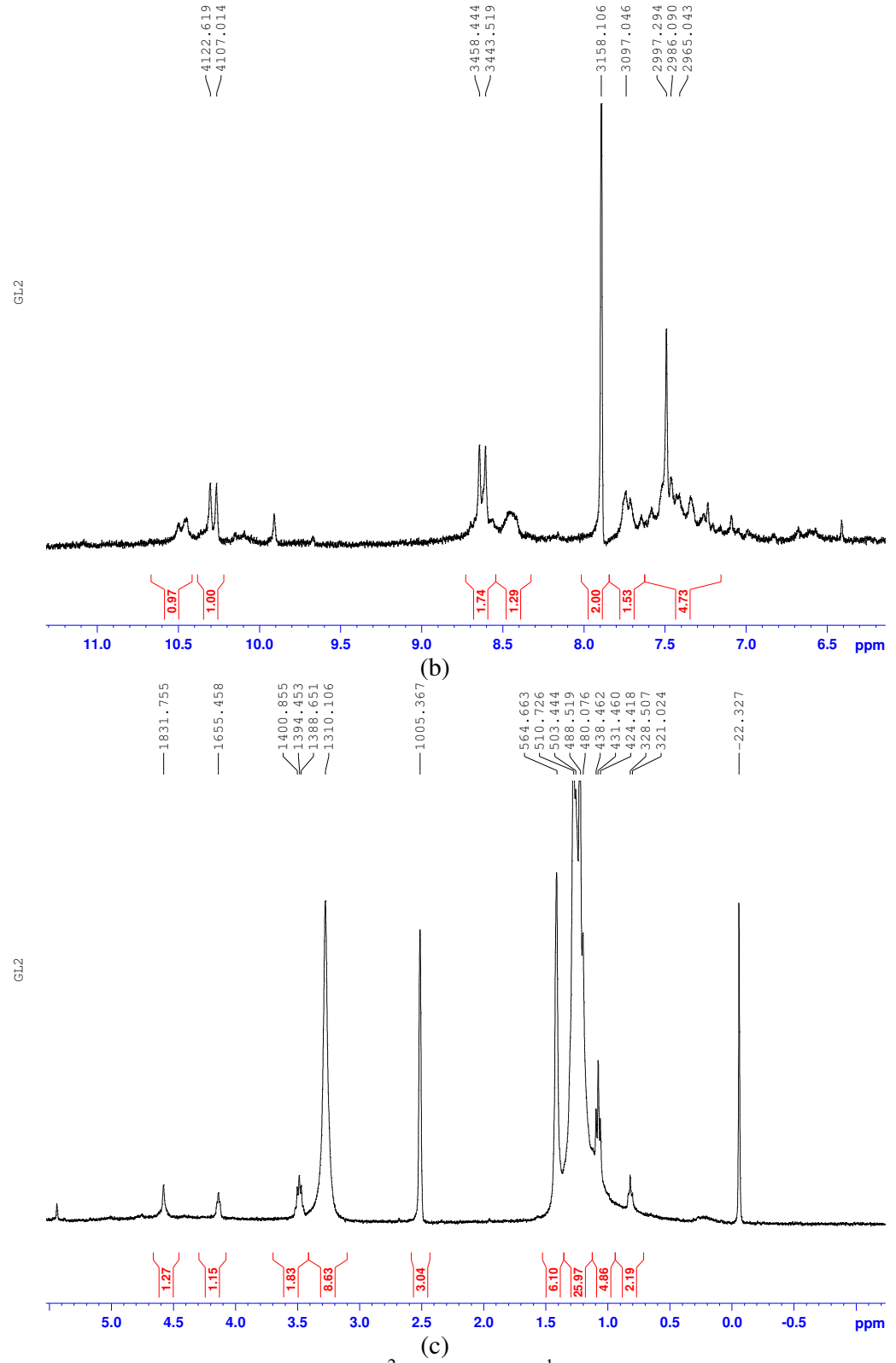


(a)

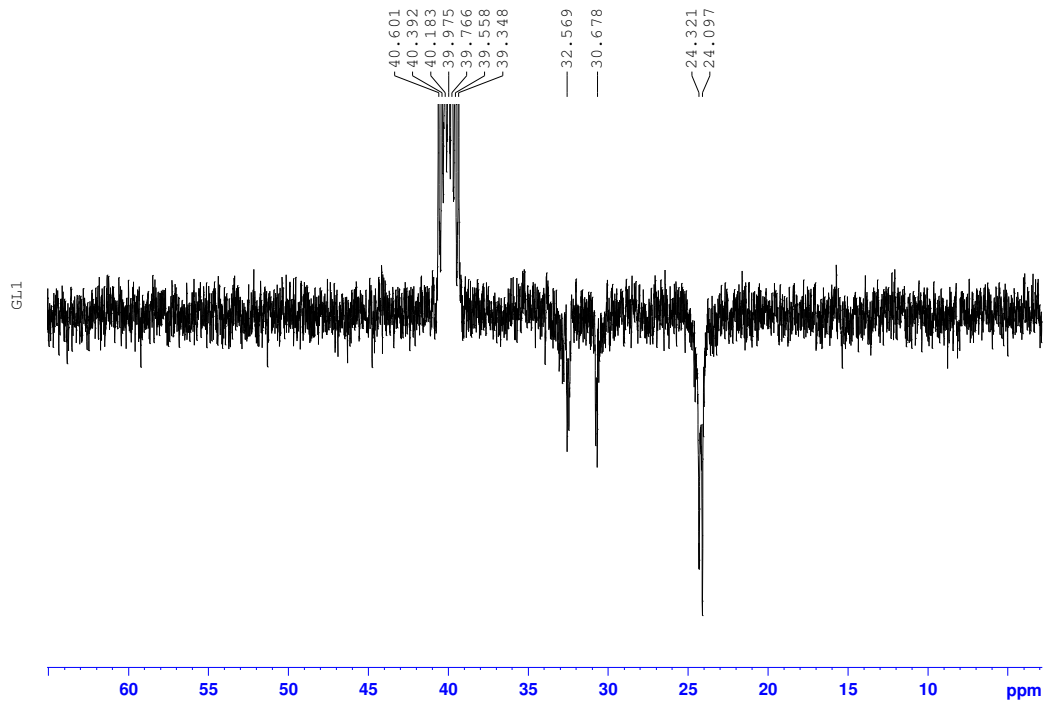


(b)

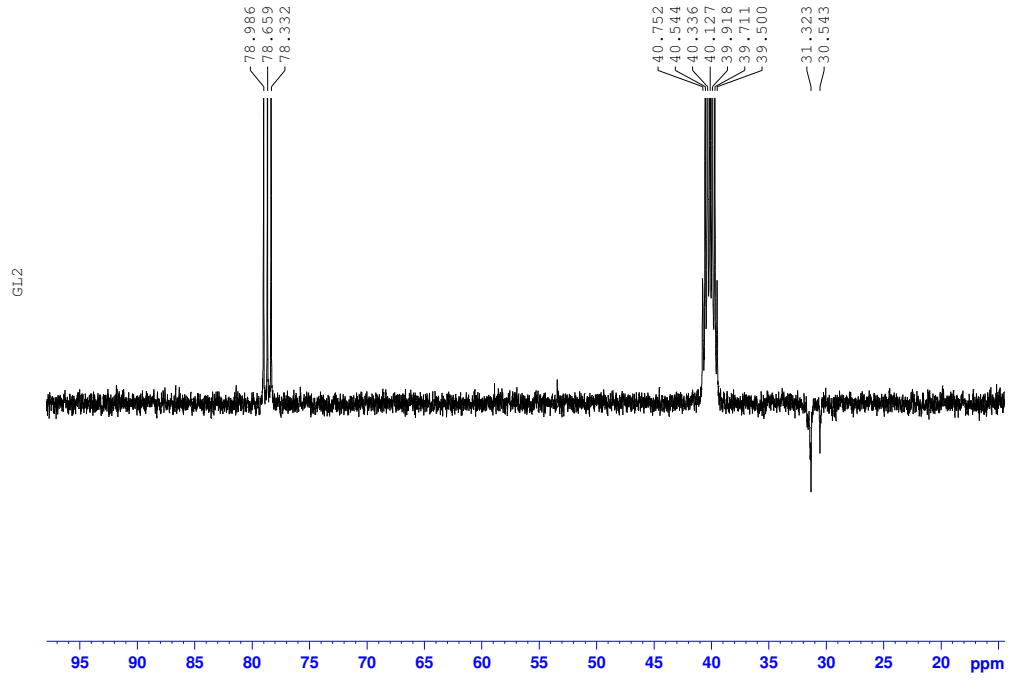
Şekil 4.4.1. GHL¹ Ligandına ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 4.4.2. GLH_2 Ligandına ait ^1H -NMR spektrumu.

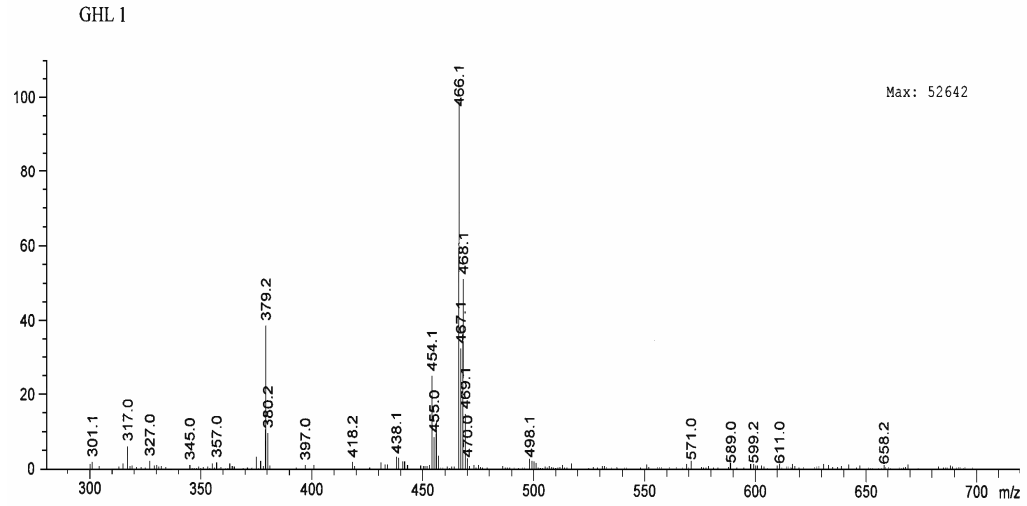
GHL¹ ve GHL² Ligandlarına ait ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃ çözücüsü kullanılarak alınmış ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.4.3 ve 4.4.4’de verilmiştir. Ligandların ¹³C-NMR spektrumlarından da görüldüğü gibi azometin grubuna ait karbon atomunun sinyali 169 ppm’de gözlenirken, aromatik halkadaki karbonlara ait sinyallerin ise 115-145 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir.

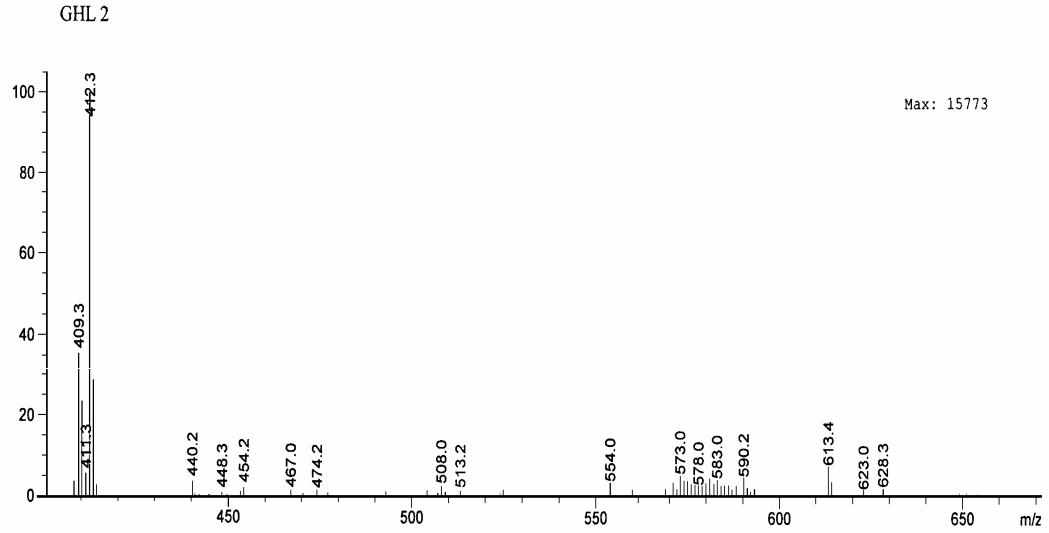


Şekil 4.4.3. GHL¹ Ligandına ait ¹³C-NMR spektrumu.

Şekil 4.4.4. GHL² Ligandına ait ¹³C-NMR spektrumu.

4.5. GHL1 ve GHL2 Ligandlarının Kütle Spektrum Sonuçları

Şekil 4.5.1. GHL¹ Ligandına ait kütle spektrumu



Şekil 4.5.2. GHL² Ligandına ait kütle spektrumu

GHL¹ ve GHL² ligandlarının kütle spektrumları incelenmiş ve alınan spektrumlar Şekil 4.5.1’de verilmiştir. GHL¹ ligandının kütle spektrumunda molekül iyon piki [M⁺] m/e : 599’da görülmektedir. Bağlı bolluğu en yüksek olan ana pik ise m/e 466’da elde edilmiş ve bu da molekülden C₈H₁₉O grubunun ayrılmasıyla oluşmuş bir iyonu göstermektedir. Bu iyonun oluşumu için GHL¹ ligandından tert-butil ve bir OH gruplarının uzaklaştığını ve geriye kalan iyonun m/e : 466’da bir molekül iyonu pikine [M-133⁺] aittir.

GHL² ligandının spektrumunda ise molekül iyon piki [M+1⁺] m/e : 613’de elde edilmiş ve bu pik de kütle spektrumunda görülmektedir (Şekil 4.5.2.). GHL² ligandının ana piki ise m/e : 412’de (%100 bağlı bolluk) elde edilmiştir. Bu ana pik ise GHL² ligandından tert-butil ve -CH₃ gruplarının ayrılmasıyla (C₁₄H₃₃) oluşmaktadır.

4.6. Ligand ve Komplekslerin Elektrokimyasal Değerlendirmesi

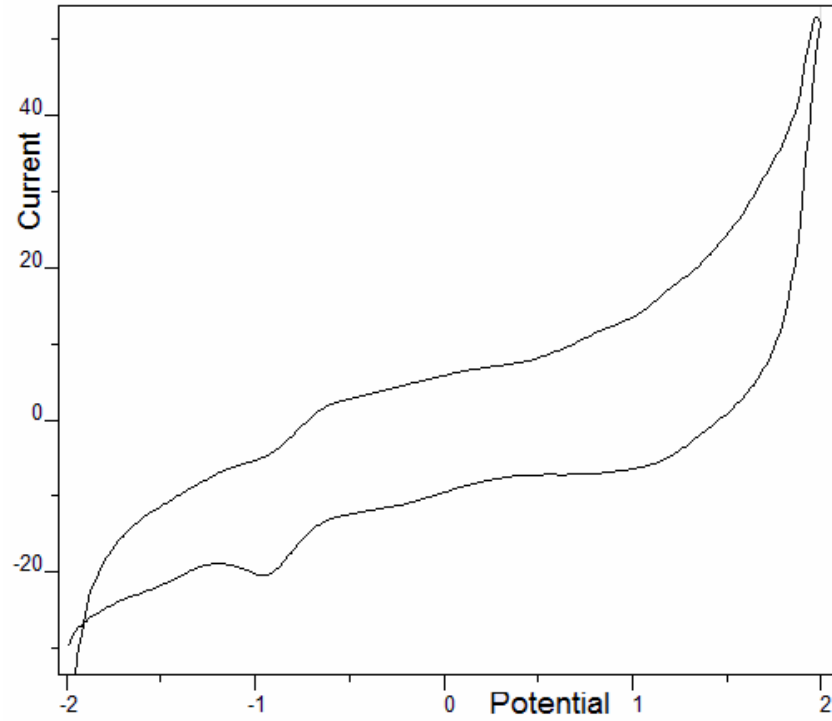
Ligandların ve metal komplekslerin elektrokimyasal özellikleri, çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot, Ag⁺/AgCl referans elektrot ve platin tel karşıt elektrot kullanılarak incelenmiştir. Elektrolit olarak 0.1M tetrabütülamonyumtetrafloraborat tamponu kullanılmıştır. Çözelti içerisindeki uzaklaştırmak için sürekli azot gazı geçirilmiştir. Elektrokimyasal özellikler üç farklı çözücü ortamında ve iki değişik konsantrasyonda incelenmiştir. Çözücü olarak CH₃CN, CH₂Cl₂ ve dimetilformamit kullanılmıştır. Ligandların ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri 1x10⁻³ ve 1x10⁻⁴ M konsantrasyonları ve 100-500 mV/s tarama hızı aralığında yapılmıştır. Dönüşümlü bir olayda elektrot reaksiyonunda transfer durumu pik potansiyeli arasındaki farktan tayin edilebilir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.0591}{n}$$

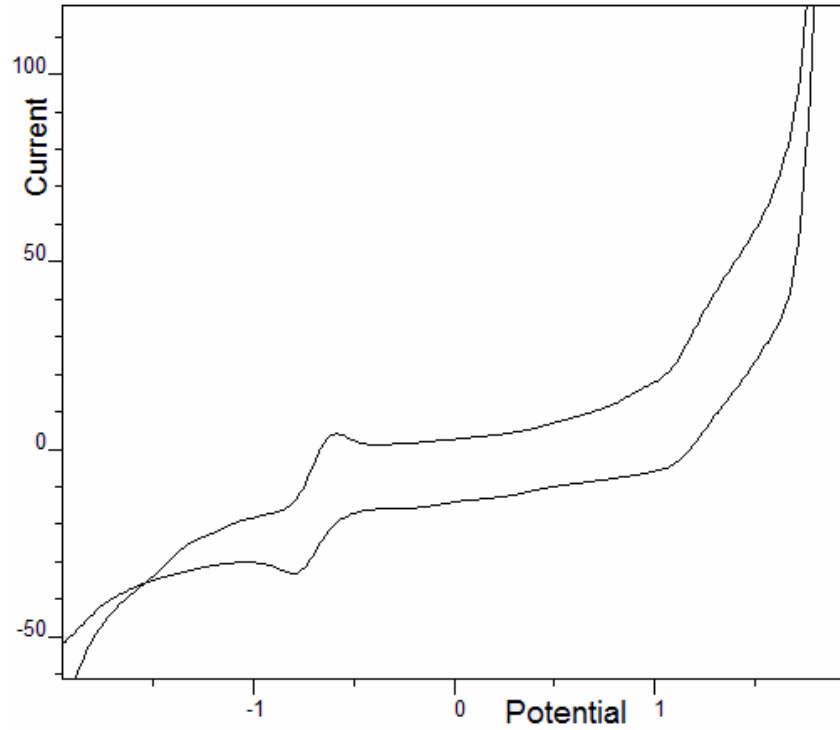
Burada Epa, Epc ve n sırasıyla anodik potansiyel, katodik potansiyel ve transfer olan elektron sayısıdır. Yani bir elektron transfer işleminde ΔE_p yaklaşık olarak 0.059 V'u gösterir. Yavaş tarama hızında anodik ve katodik pik potansiyelleri için pik ayrımı 60-70 mV'a yakındır. Bu da transfer olan elektron sayısının 1 olduğunu göstermektedir.

GHL¹ Schiff baz Ligandının 1×10^{-4} M konsantrasyon ve asetonitril çözücü ortamındaki 500 mV/s tarama hızındaki siklik voltammogramları Şekil 4.6.1'de ve GHL₂ Ligandının DCM'de 10^{-3} M kons. (tarama hızı: 500 mV s⁻¹) siklik voltammogramı Şekil 4.6.2.'de verilmiştir.

GHL¹ ve GHL² ligandlarının üç farklı çözücü ortamında (asetonitril, diklormetan ve dimetilformamid) ve iki farklı konsantrasyonda (1×10^{-3} M ve 1×10^{-4} M) siklik voltammogramları dönüşümlü oksidasyon ve indirgenme-yükseltgenme pikleri göstermektedir. 1×10^{-3} M Asetonitril çözeltisinde tarama hızı arttıkça akım şiddeti; ipa ve ipc değerleri artmaktadır. Tarama hızı 200 mV/s baz alındığında anodik pik potansiyeli (Epa) -0.580, 0.490; katodik pik potansiyeli (Epc) 0.730, -0.990 aralığındadır. Konsantrasyon azaldığında (1×10^{-4} M) anodik pik potansiyeli (Epa) -1.160, -0.520; katodik pik potansiyeli (Epc) 1.090-0.810 aralığında olmaktadır. Bu da bize anodik pik potansiyelinin negatif bölgeye kayarken katodik pik potansiyelinin pozitif bölgeye kaydığını göstermektedir. 1×10^{-3} M diklormetan çözücüsünde tarama hızı arttıkça akım şiddeti; ipa ve ipc değerleri artmaktadır. Tarama hızı 200 mV/s baz alındığında anodik pik potansiyeli (Epa) -1.370-0.140; katodik pik potansiyeli (Epc) 1.090-0.710 aralığında olur. Konsantrasyon azaldığında (1×10^{-4} M) anodik pik potansiyeli (Epa) -1.250, -0.590; katodik pik potansiyeli (Epc) -0.950 olmaktadır. Bu da bize anodik pik potansiyelinin pozitif bölgeye kayarken katodik pik potansiyelinin negatif bölgeye kaydığını göstermektedir. 1×10^{-3} M dimetilformamid çözücüsünde ise tarama hızı 200 mV/s baz alındığında anodik pik potansiyeli (Epa) -1.200, -0.530; katodik pik potansiyeli (Epc) 0.980-0.710 aralığındadır. Konsantrasyon azaldığında (1×10^{-4} M) anodik pik potansiyeli (Epa) -1.170, -0.630; katodik pik potansiyeli (Epc) 1.090, -0.080, -0.740 olmaktadır. Buda bize anodik pik potansiyelinin pozitif bölgeye kayarken katodik pik potansiyelinin negatif bölgeye kaydığını göstermektedir.



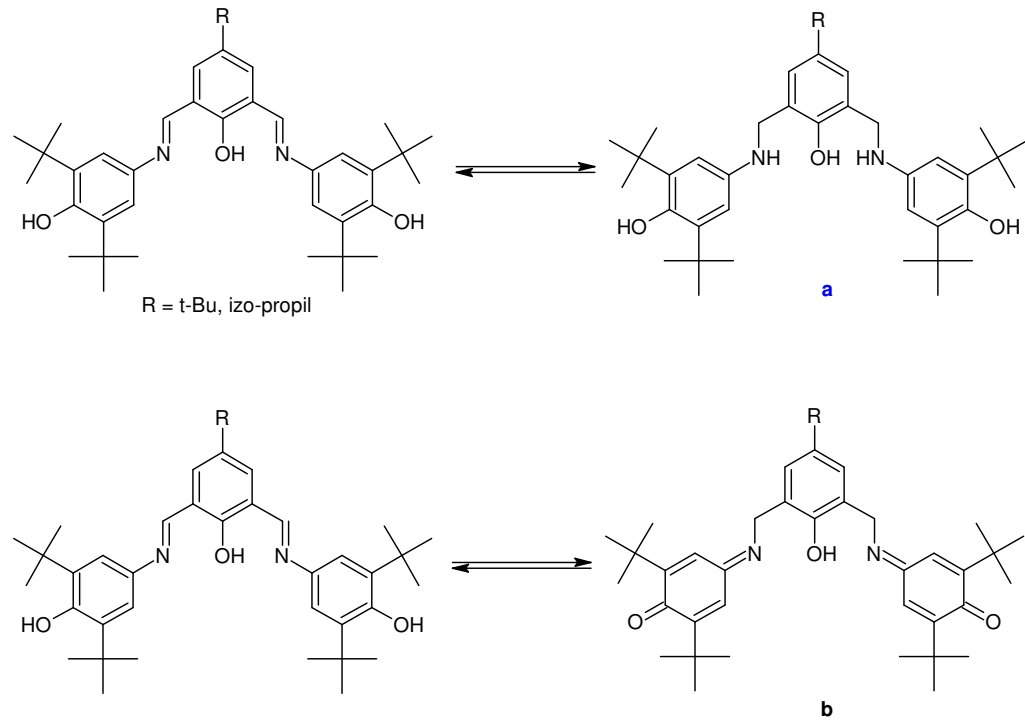
Şekil 4.6.1. GHL¹ Ligandının AN'de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı: 500 mV s^{-1}) siklik voltammogramı



Şekil 4.6.2. GHL² Ligandının DCM'de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı: 500 mV s^{-1}) siklik voltammogramı

Şekil 4.6.1.'den de görüldüğü gibi GHL^1 ligandına ait voltammogramda 0.800-1.200 V potansiyel aralığındaki katodik pikler (Epc) Schiff baz ligandlarının sahip olduğu imin gruplarındaki indirgenmeyi göstermektedir. 1.300 ile -1.200 V aralığındaki anodik pik potansiyeli (Epa) ise fenolik OH gruplarının ve imin grubunun oluşumunu ifade etmektedir. Yükseltgenme-indirgenme olayının (Ipa/Ipc) dönüşümlü olduğu görülmektedir. Dönüşümlü tepkime Şekil 4.6.3.a'da verilmiştir. GHL^2 ligandına ait siklik voltammogramda ise 0.850-1.350 V potansiyel aralığındaki katodik pikler (Epc) Schiff baz ligandlarının sahip olduğu imin gruplarındaki indirgenmeyi göstermektedir. 1.250 ile -0.875 V aralığındaki anodik pik potansiyeli (Epa) ise fenolik OH gruplarının ve imin grubunun oluşumunu ifade etmektedir. Yükseltgenme-indirgenme olayının (Ipa/Ipc) dönüşümlü olduğu görülmektedir. Dönüşümlü tepkime Şekil 4.6.3.a'da verilmiştir.

Elde edilen elektrokimyasal verilerden ve ligandların molekül şekillerinden de anlaşılabileceği gibi birden fazla yükseltgenebilecek gruplar vardır. Örneğin imin grubunun indirgenmesi sonucu oluşan sekonder amin tekrar imine yükseltgenebilirken fenolik OH grupları da kinon formuna geçebilir (Şekil 4.6.2.b). Aromatik halkaya bağlı gruplar bakıldığında halkaya indüktif ve mezomerik olarak elektron verici özellikte oldukları görülmektedir. Elektron verici gruplar halkanın elektron yoğunluğunu artırdığından katodik ve anodik pik potansiyelleri negatif bölgeye kaymıştır. Ayrıca ligandların üç farklı çözücü ortamındaki ve 100-500 mV/s tarama hızı aralığındaki anodik ve katodik pik potansiyelleri Ek Çizelge 1-2'de verilmiştir.

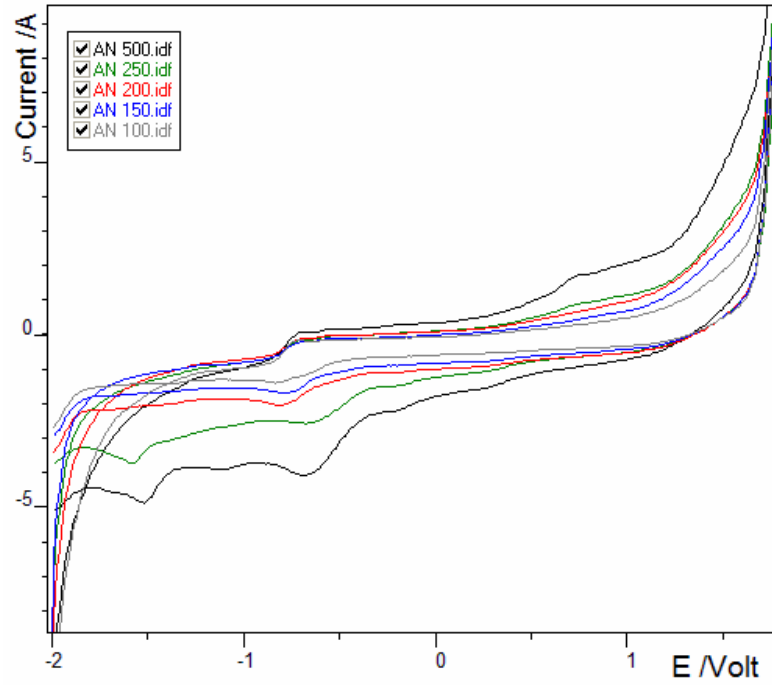


Şekil 4.6.3. Ortamın konsantrasyonuna bağlı olarak ligandın göstermiş olduğu rezonans formüller.

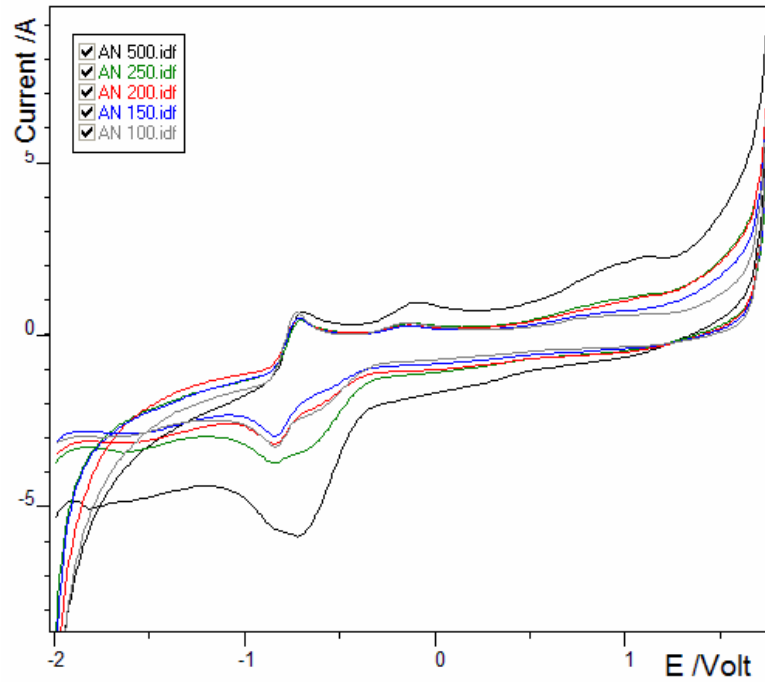
GL¹-Co Kompleksinin asetonitril çözücüsünde 1×10^{-3} M konsantrasyonunda ve 100-500 mV/s tarama hızı aralığında alınmış siklik voltamogramları Şekil 4.6.4.'de, GL¹-Co kompleksinin AN'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda, 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.5.'de, GL¹-Co kompleksinin DMF'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.6.'da, GL¹-Cu kompleksinin AN'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.7.'de, GL¹-Cu kompleksinin DMF'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.8.'de, GL¹-Ni kompleksinin AN'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.9.'da, GL¹-Ni kompleksinin DMF'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.10.'da, GL¹-Pd kompleksinin AN'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.11.'de, GL¹-Pd kompleksinin AN'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.12.'de, GL¹-Ru kompleksinin AN'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.13.'de, GL¹-Ru kompleksinin DMF'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.14.'de, GL² Ligandının DMF'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.15.'de, GL²-Cu kompleksinin AN'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.16.'da, GL²-Cu kompleksinin DMF'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.17.'de, GL²-Cu kompleksinin DMF'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.18.'de, GL²-Pd kompleksinin AN'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.19.'da, GL²-Pd kompleksinin DCM'de 1×10^{-3} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı. Şekil 4.6.20.'de ve GL²-Pd kompleksinin DMF'de 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 100-500 mV/s tarama hızı aralığında siklik voltammogramı Şekil 4.6.21'de verilmiştir.

GL¹-Co Kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 3'de, GL¹-Cu kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 4'de, GL¹-Ni kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 5'de, GL¹-Pd kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 6'da, GL¹-Ru kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 7'de, GL²-Co kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 8'de, GL²-Cu kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 9'da, GL²-Ni kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 10'da, GL²-Pd kompleksine ait anodik potansiyel pik verileri (Epa) ve katodik potansiyel pik verileri (Epc) Ek Çizelge 11'de, GL²-Ru kompleksine ait anodik

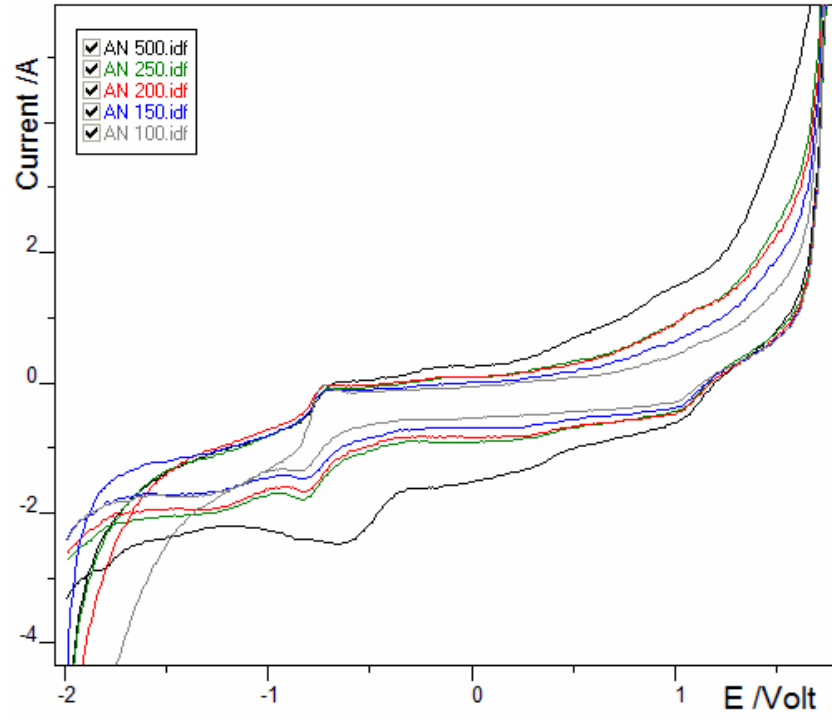
potansiyel pik verileri (E_{pa}) ve katodik potansiyel pik verileri (E_{pc}) Ek Çizelge 12’de verilmiştir.



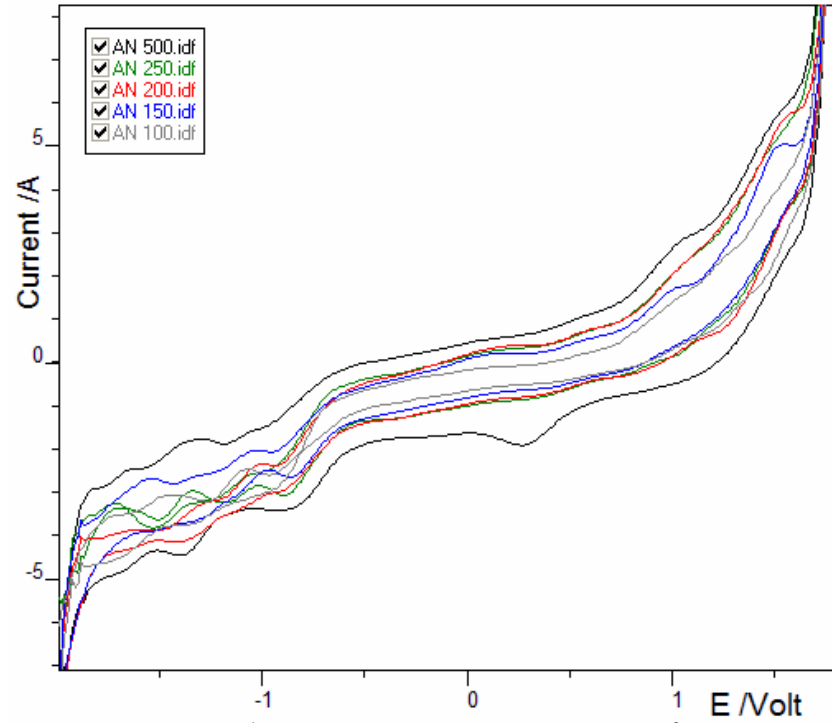
Şekil 4.6.4. GL¹-Co Kompleksinin AN’de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



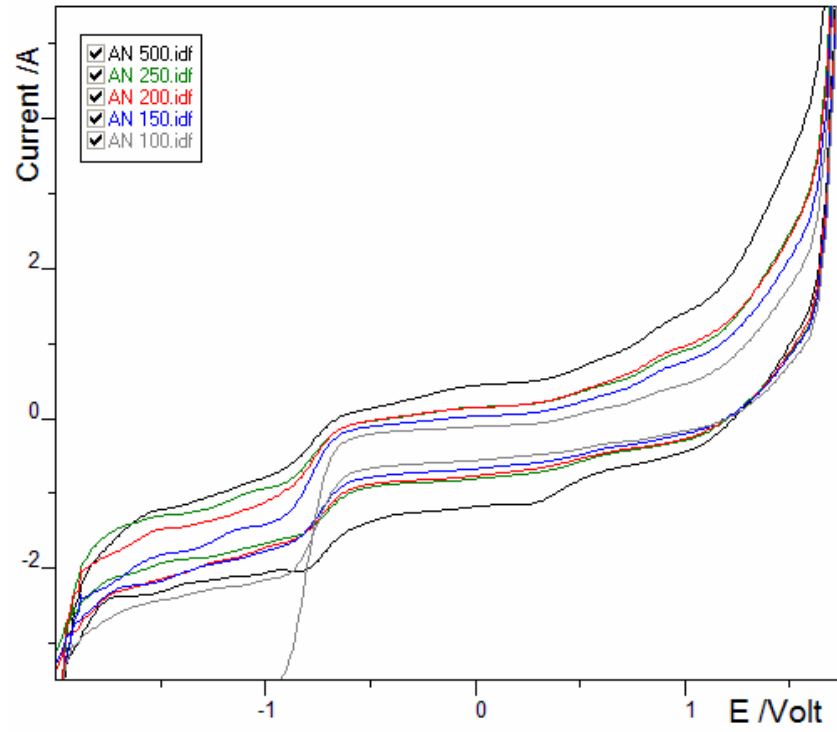
Şekil 4.6.5. GL¹-Co Kompleksinin AN’de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



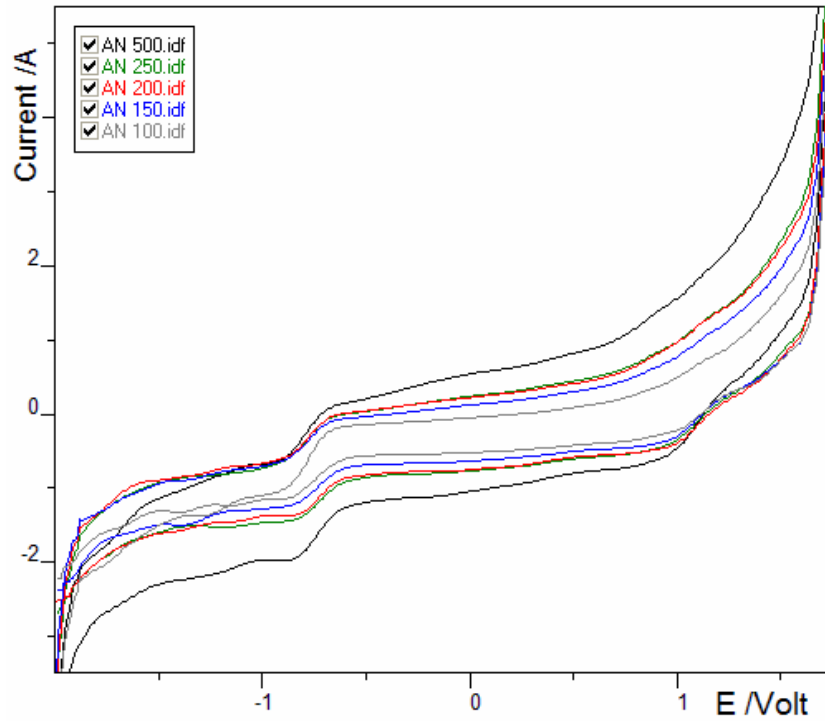
Şekil 4.6.6. GL¹-Co Kompleksinin DMF’de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



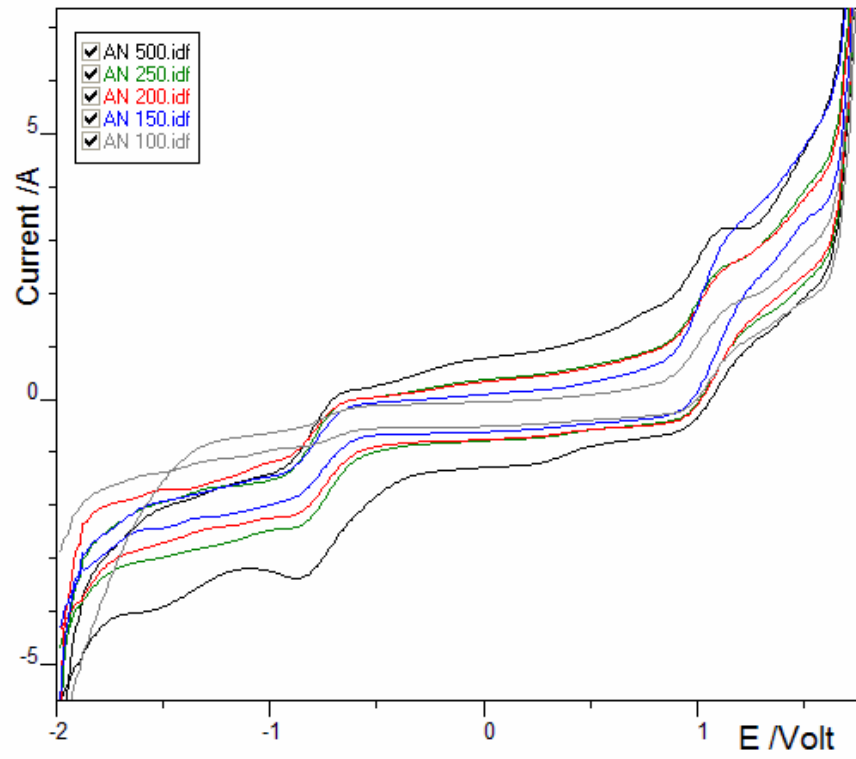
Şekil 4.6.7. GL¹-Cu Kompleksinin AN’de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



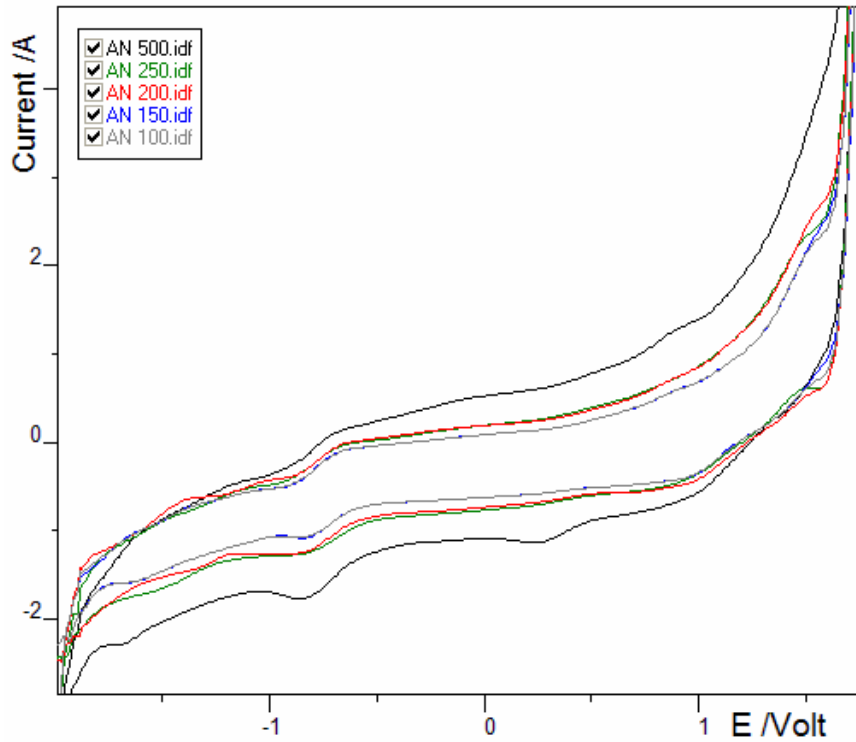
Şekil 4.6.8. GL^1 -Cu Kompleksinin DMF’de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı: 100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



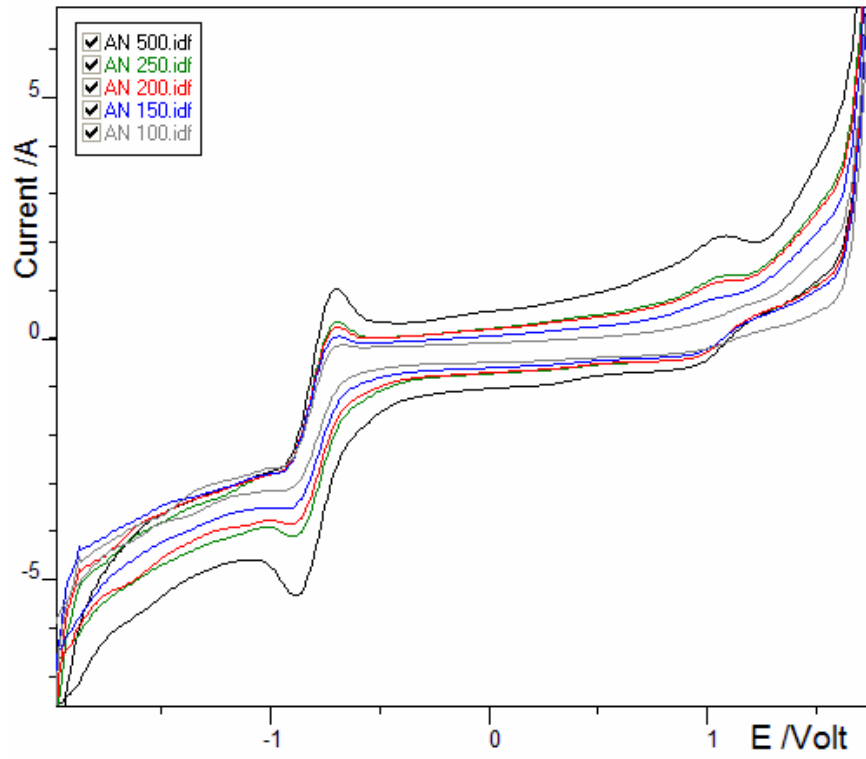
Şekil 4.6.9. GL^1 -Ni Kompleksinin AN’de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı: 100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



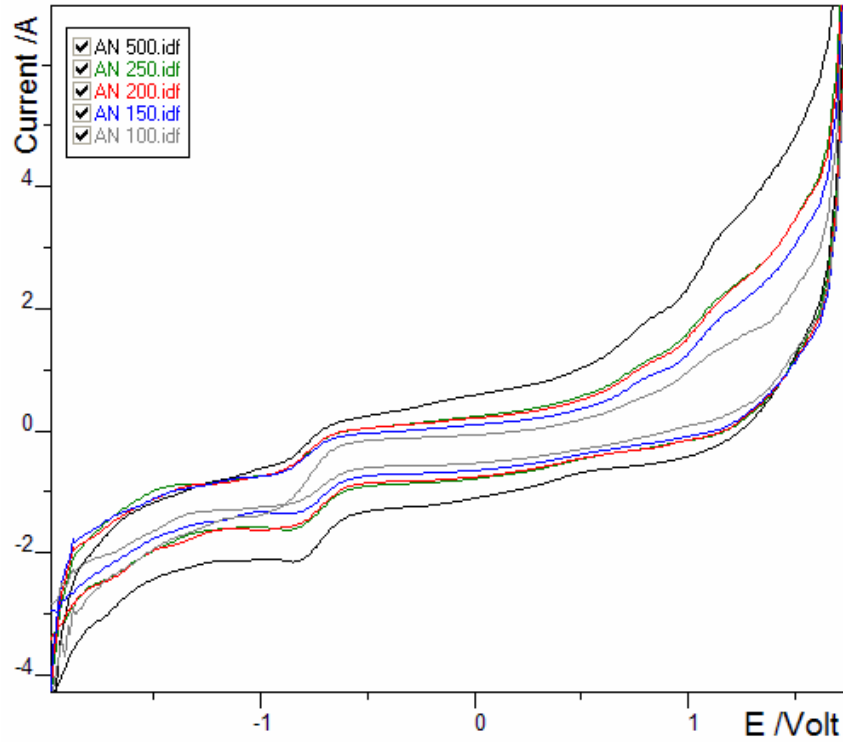
Şekil 4.6.10. GL^1 -Ni Kompleksinin DMF'de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı: 100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



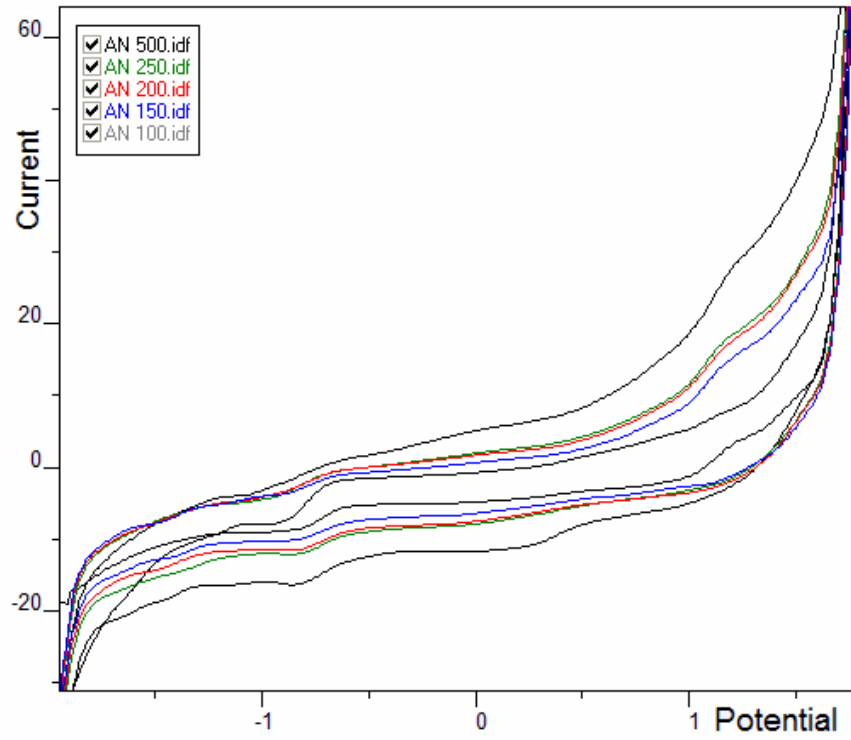
Şekil 4.6.11. GL^1 -Pd Kompleksinin AN'de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı: 100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



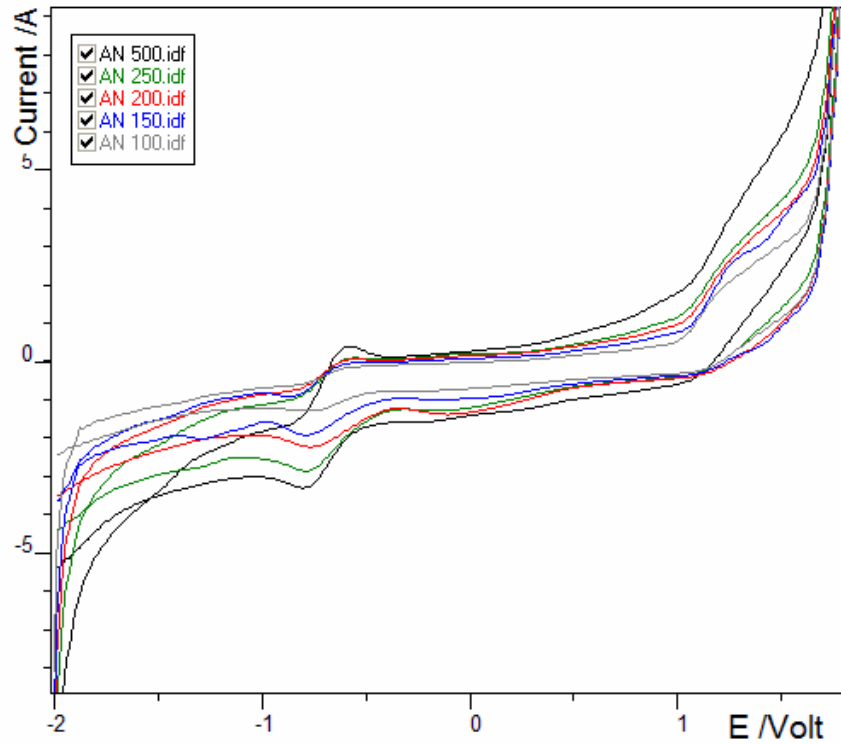
Şekil 4.6.12. GL^1 -Pd Kompleksinin AN'de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



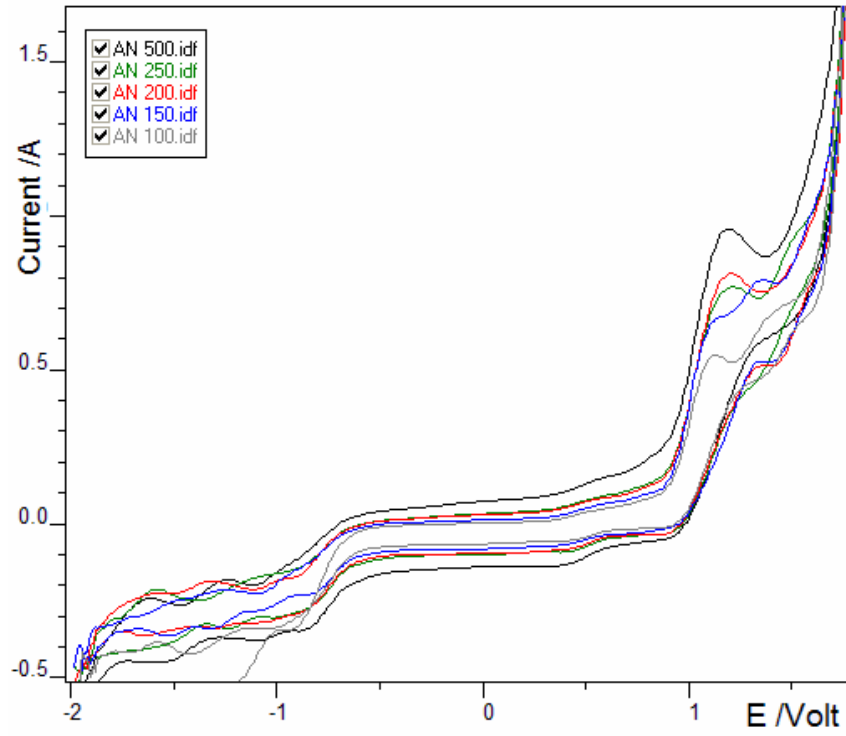
Şekil 4.6.13. GL^1 -Ru Kompleksinin AN'de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



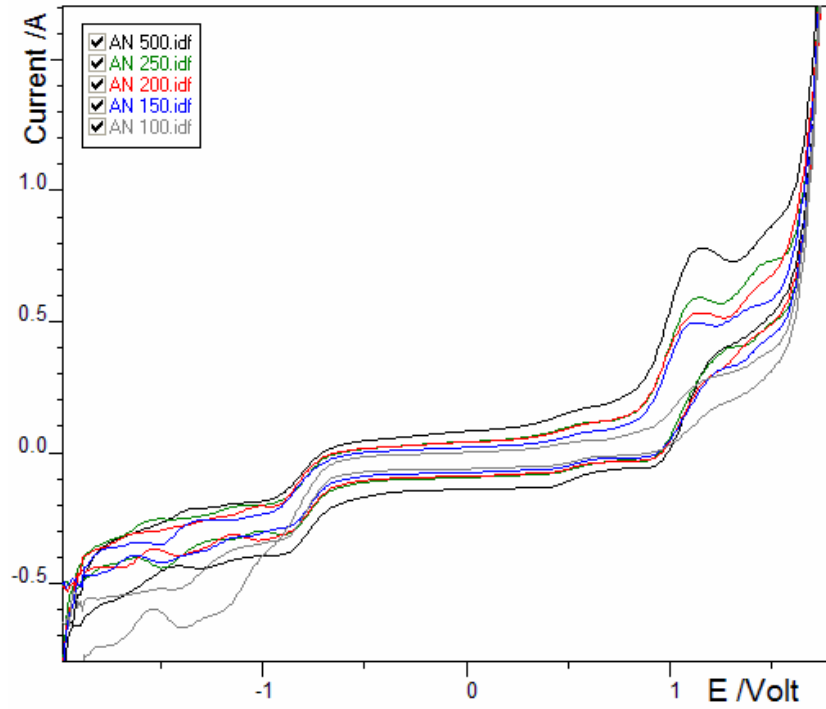
Şekil 4.6.14. GL^1 -Ru Kompleksinin DMF’de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



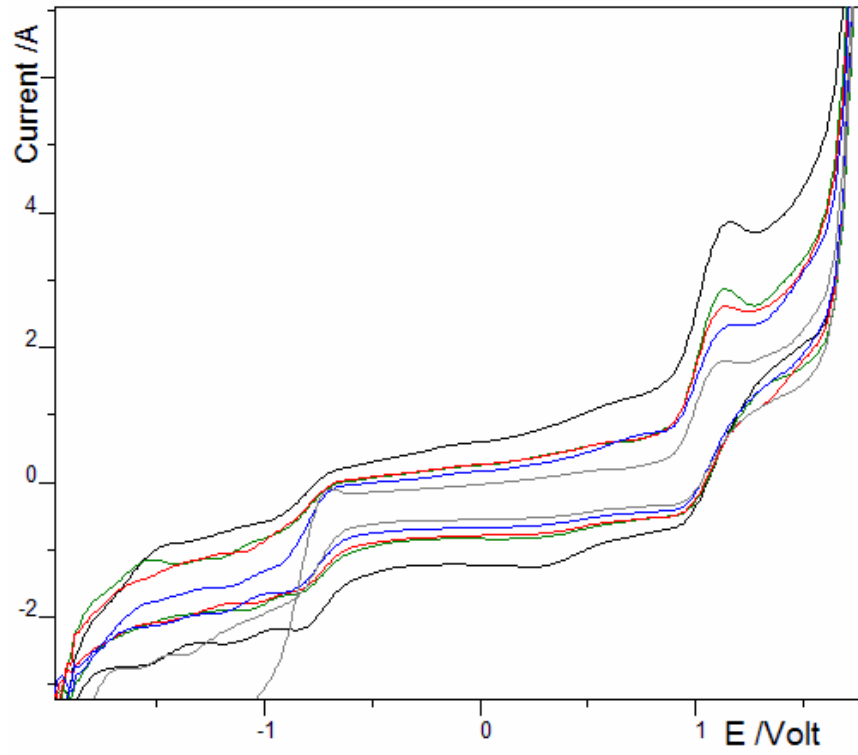
Şekil 4.6.15. GL^2 Ligandının DMF’de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



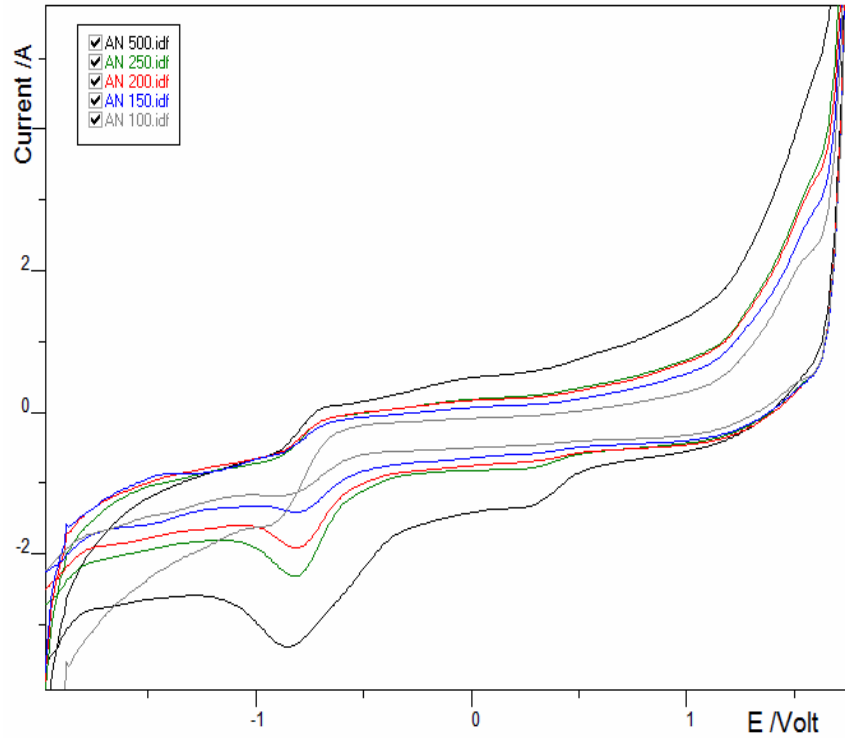
Şekil 4.6.16. GL^2 -Cu Kompleksinin AN'de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



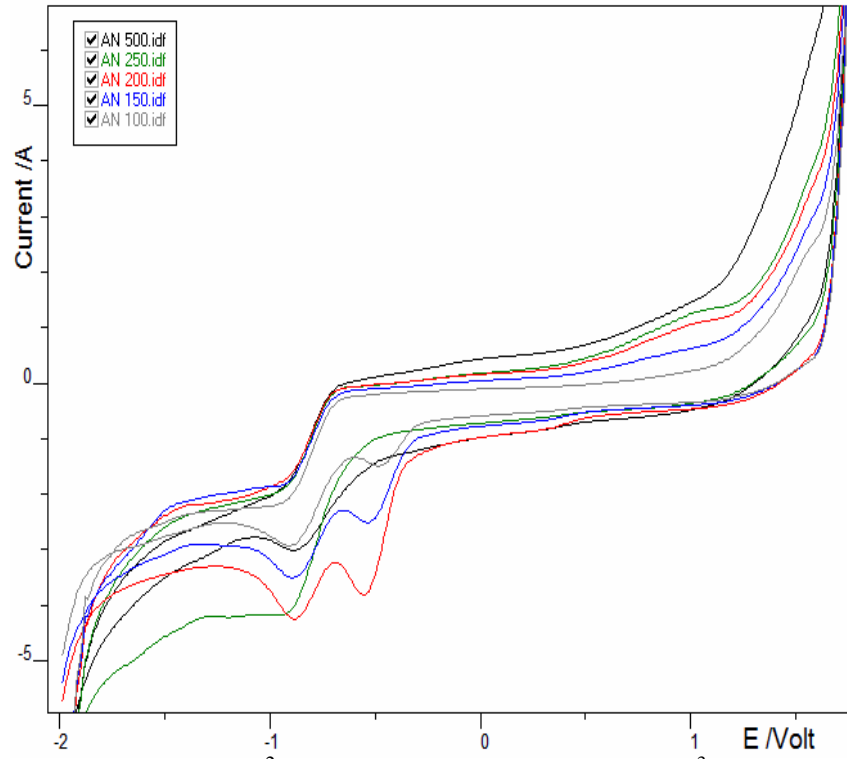
Şekil 4.6.17. GL^2 -Cu Kompleksinin DMF'de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



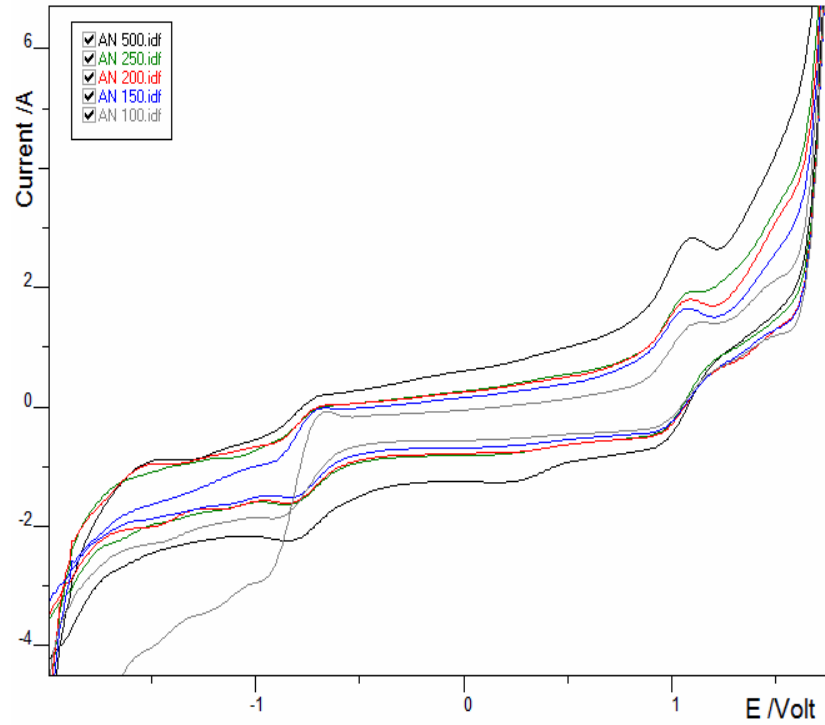
Şekil 4.6.18. GL^2 -Cu Kompleksinin DMF’de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



Şekil 4.6.19. GL^2 -Pd Kompleksinin AN’de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı:100-500 mV/s) siklik voltammogramı.



Şekil 4.6.20. GL^2 -Pd Kompleksinin DCM'de 1×10^{-3} M kons. (tarama hızı: 100-500 mV/s) siklik voltammogramı.

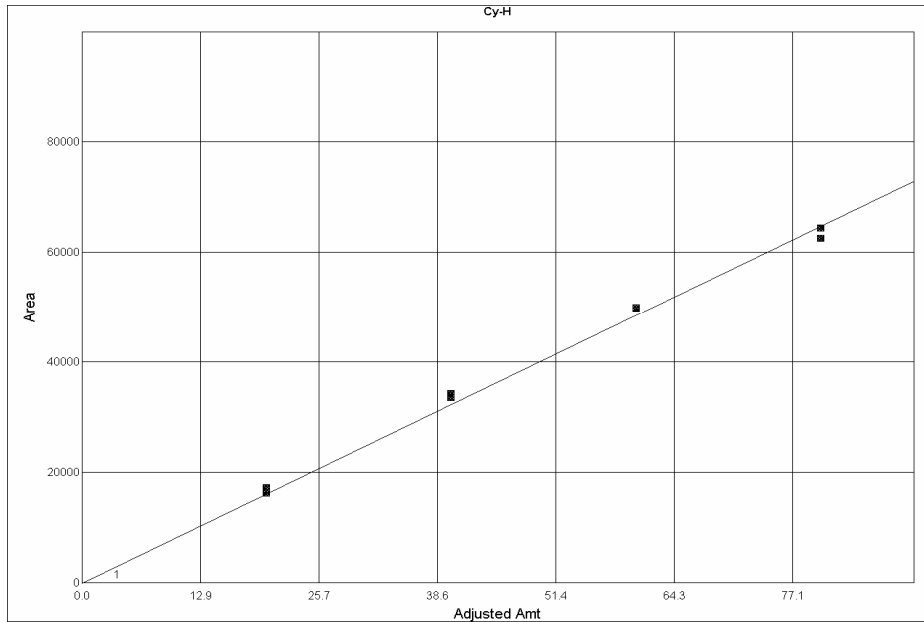


Şekil 4.6.21. GL^2 -Pd Kompleksinin DMF'de 1×10^{-4} M kons. (tarama hızı: 100-500 mV/s) siklik voltammogramı.

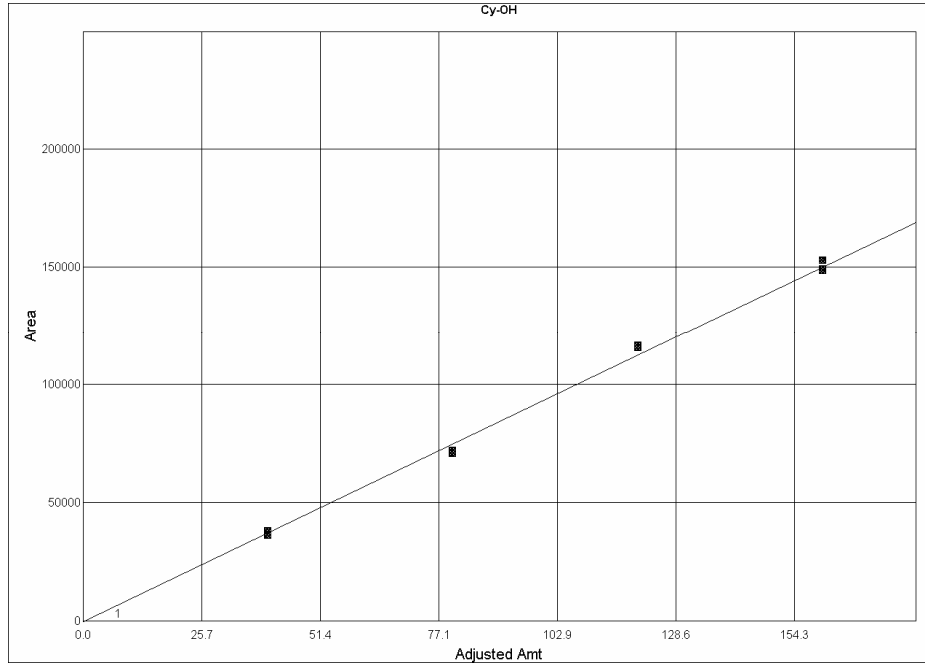
4.7. Alkan Oksidasyonu

Alkan oksidasyonu Berghof MWS 3+ mikrodalga cihazında gerçekleştirildi. Bunun için ilk olarak 0.02 mmol katalizör (Co(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II) ve Ru(II) Schiff bazı metal kompleksleri), 2 mmol Sikloheksan (CyH), 3 mmol H₂O₂ tartılıp oksidasyon hücresine konuldu. Her bir katalizör için ayrı ayrı oksidasyon hücresi hazırlandı. Katalizörleri çözmek için 5 mL asetonitril ilave edildi. Kapakları kapatılan oksidasyon hücreleri mikrodalga içerisine yerleştirilerek oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Berghof MWS 3+ mikrodalga cihazı 300 watt güç, 30 bar basınç ve 100 °C'ye (100-140 °C sıcaklık aralığında cihaz, ısıyı otomatik algılayıp mikrodalga gücünü kesip tekrar ısı uygulayarak sıcaklığı 100 °C civarında tutmaktadır) ayarlandı. Oksidasyon işlemi 25 dakikada gerçekleştirildi. 5-15 Dakika zaman aralığında oksidasyon işlemleri denendi; fakat en iyi sonuç 25 dakikalık kataliz işlemi sonucunda elde edildi. Mikrodalga fırınından alınan oksidasyon ürünlerinin derhal soğuması için bir soğutucu içerisinde 15 dakika süreyle bekletildi. Her bir numuneden 1µL alınarak üzerine (iki parça olarak) 5 mL diklormetan eklenerek ekstrakte edildi. Hızlıca çalkalanan numune kapları faz ayrılması için yarım saat bekletildi.

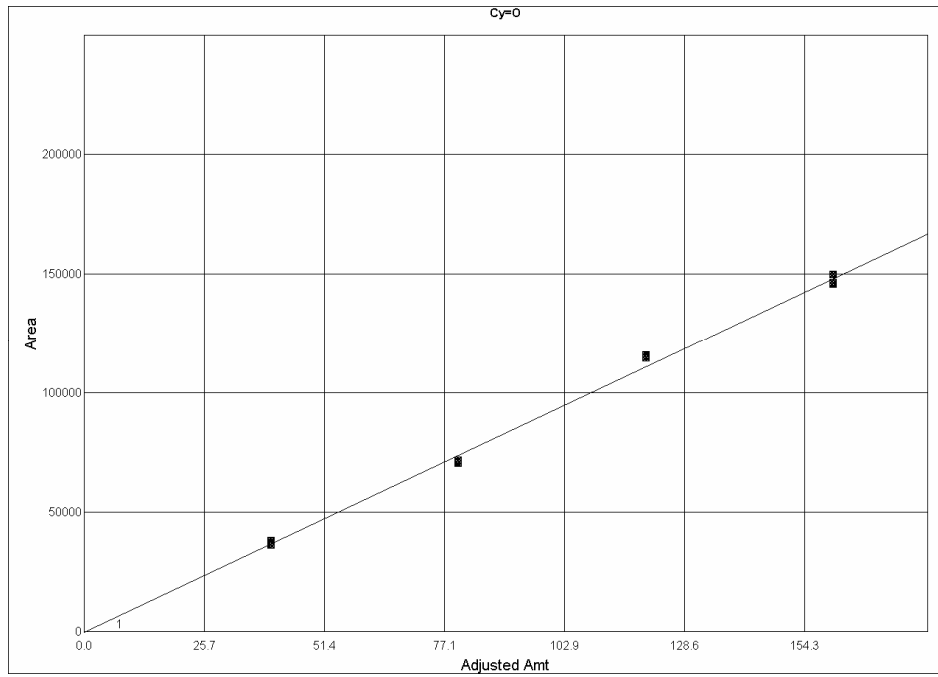
Yapılan oksidasyon işlemini analiz etmek için Perkin Elmer Clarus 600 model GC-MS kullanıldı. Numunelerin analizi yapılmadan önce cihazın kalibrasyonu gerçekleştirildi. Bunun için bir blanc çözeltisi (2 mmol CyH, CyOH ve CyO ; 2mmol diklormetan) hazırlandı. Miktarların belirlenmesinde FID dedektörü kullanıldı. CyH, CyOH ve Cy=O için 4 noktalı eksternal kalibrasyon grafiği çizdirildi. Kalibrasyon standartlarının her biri 3'er defa okutuldu ve kalibrasyon grafiği çizerken bu üçer noktanın ortalamaları alındı. Şekil 4.7.1-4.7.3'de kalibrasyon grafikleri görülmektedir. Kalibrasyon için Cy=O ve Cy-OH için: 40, 80, 120, 160 ppm, CyH için: 20.13, 40.26, 60.39, 80.52 ppm standartlar hazırlanıp GC-FID ye enjekte edildi.



Şekil 4.7.1. CyH için GS-MS kalibrasyon grafiği



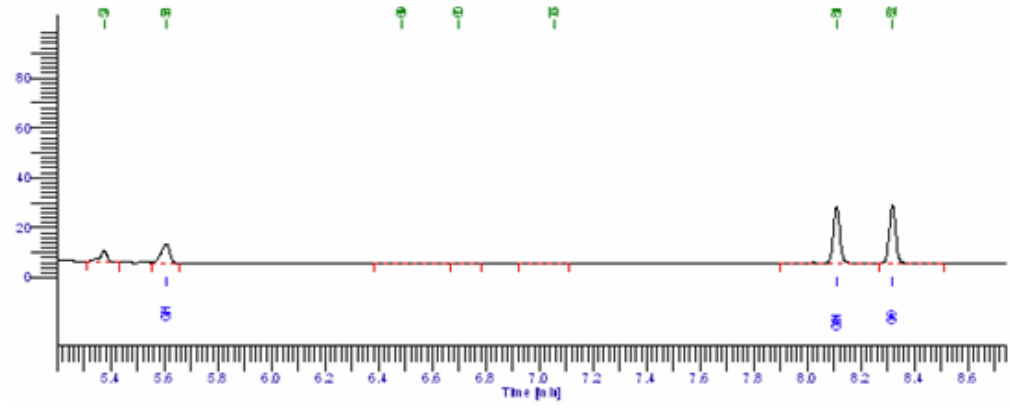
Şekil 4.7.2. CyOH için GS-MS kalibrasyon grafiği



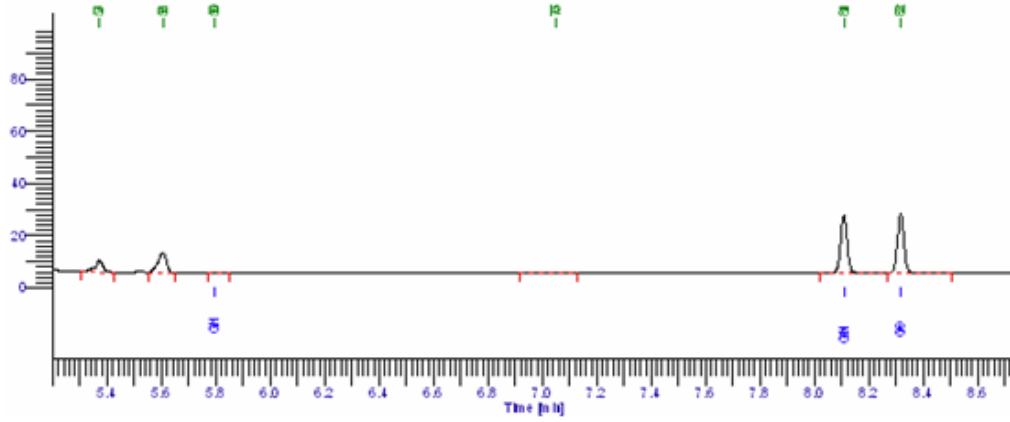
Şekil 4.7.3. Cy=O için GS-MS kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon için Cy=O ve Cy-OH için: 40, 80, 120, 160 ppm. CyH için: 20.13, 40.26, 60.39, 80.52 ppm standartlar hazırlanıp GC-FID ye enjekte edildi.

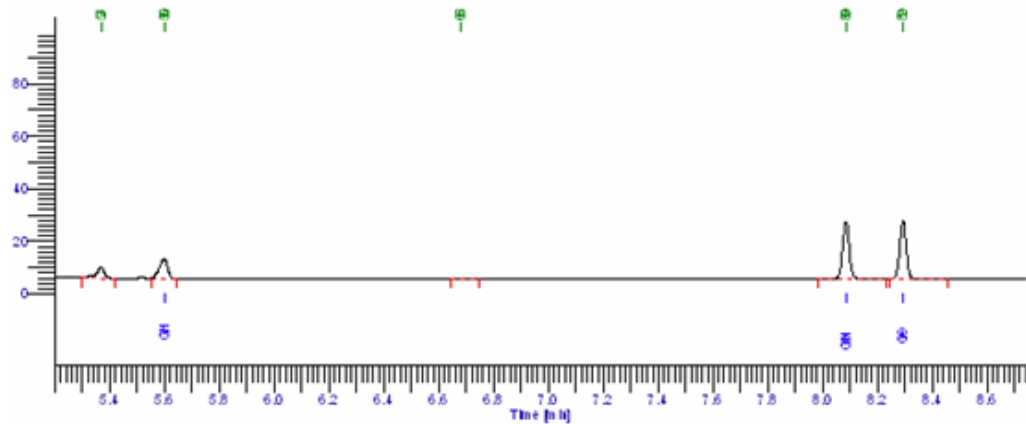
Hazırlanan standartların GC-MS kalibrasyon spektrumları Şekil 4.7.4’de gösterilmektedir.



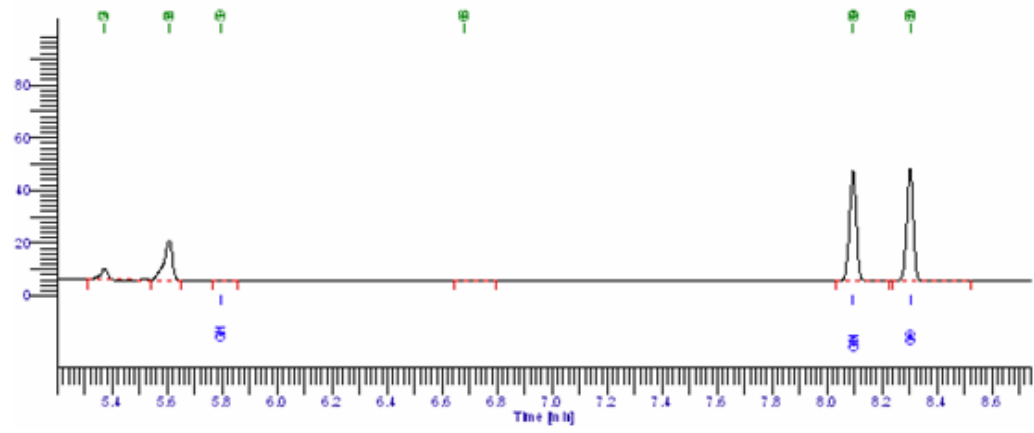
(Std. 1)



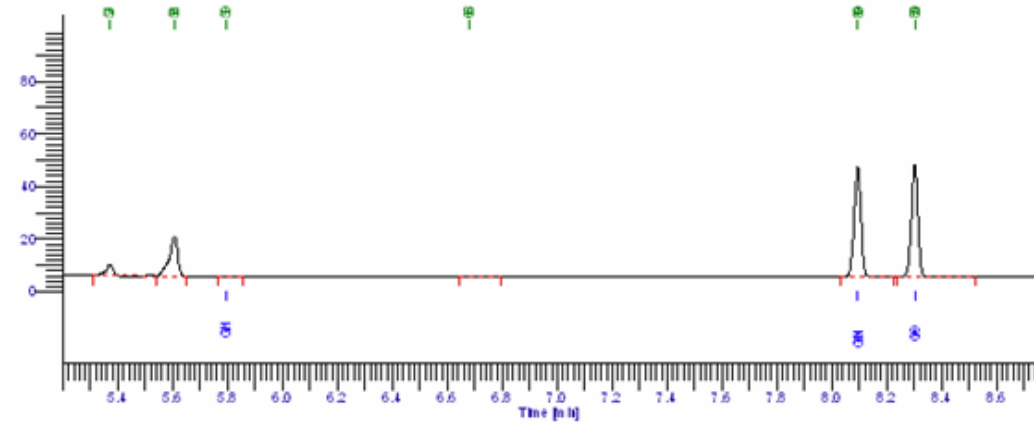
(Std.1.1)



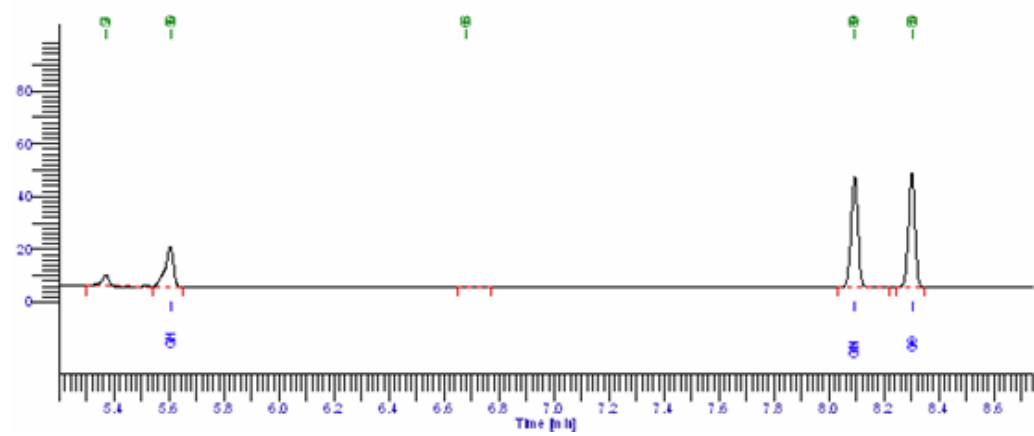
(Std.1.2)



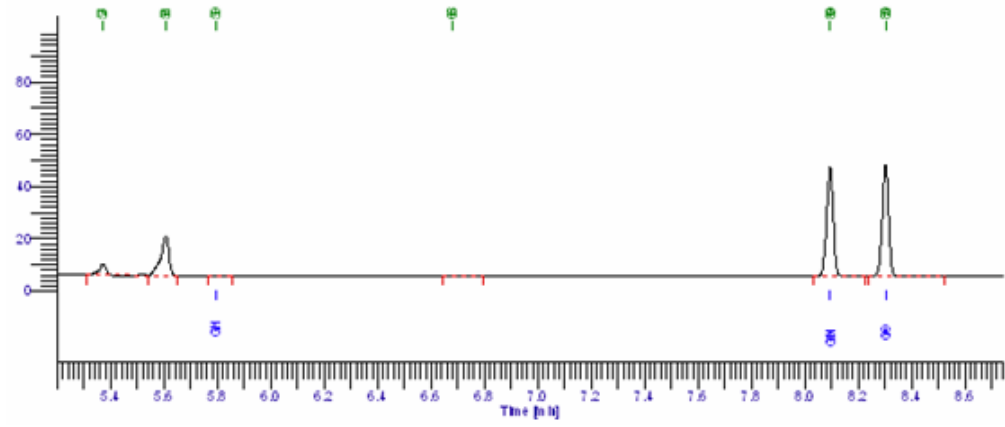
(Std. 2)



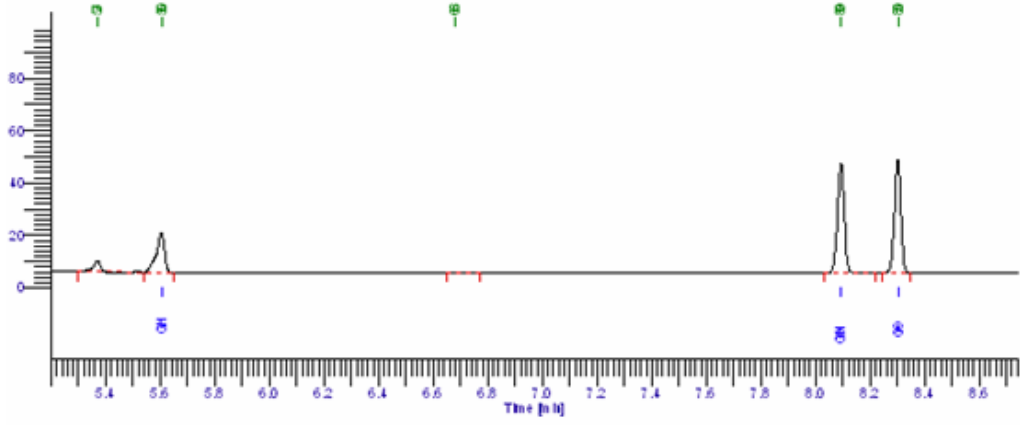
(Std.2.1)



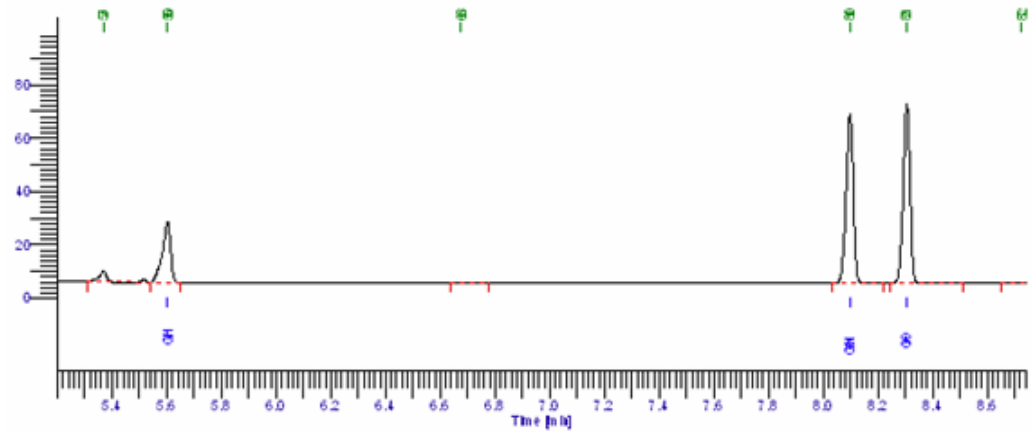
(Std.2.2)



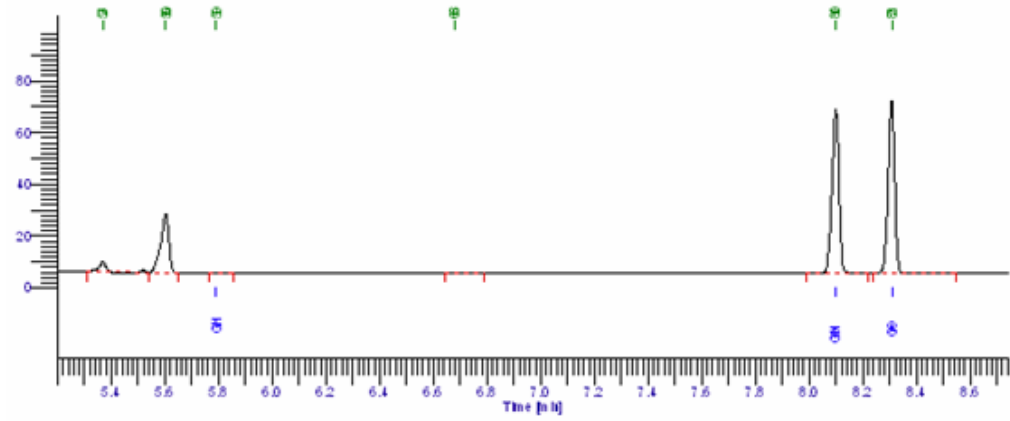
(Std.3)



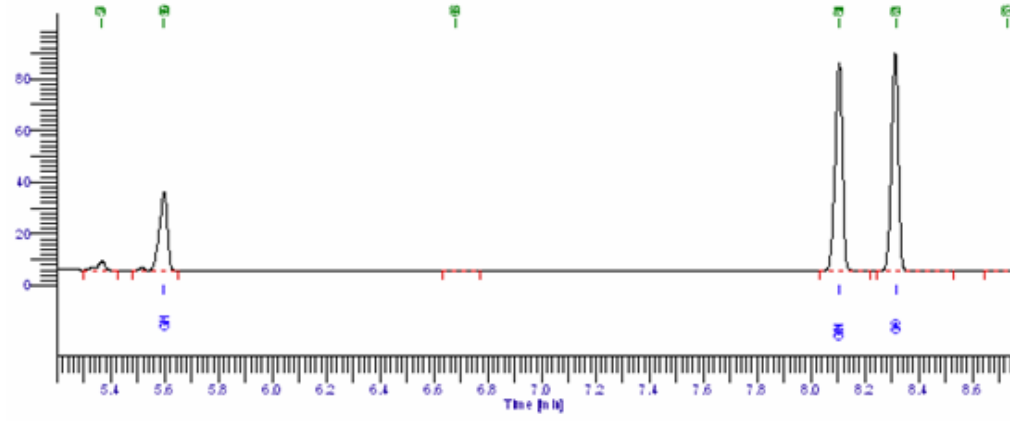
(Std.3.1)



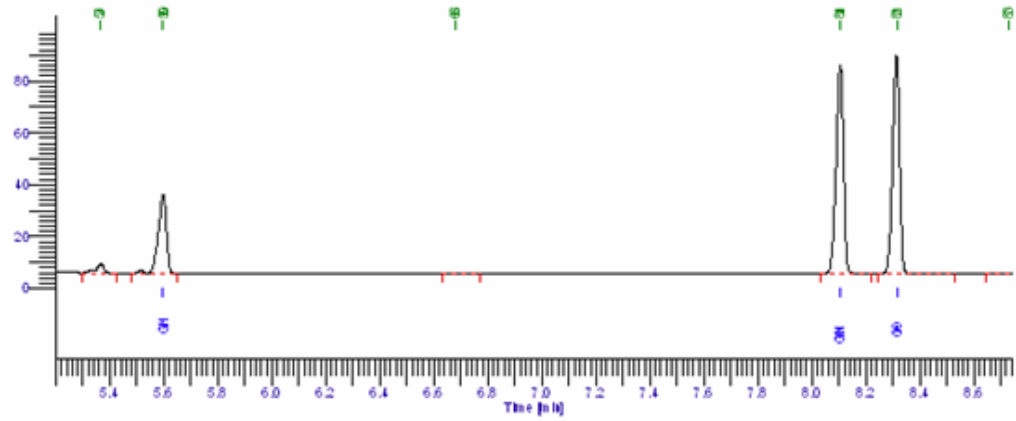
(Std.3.2)



(Std.4)



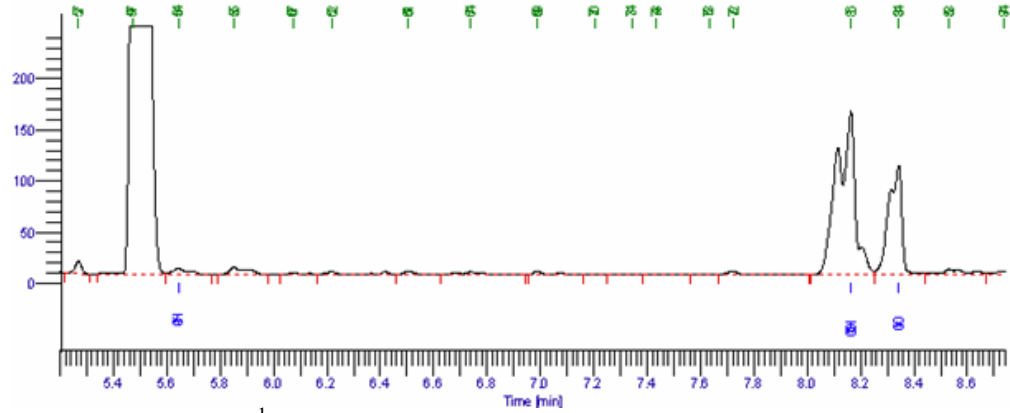
(Std.4.1)



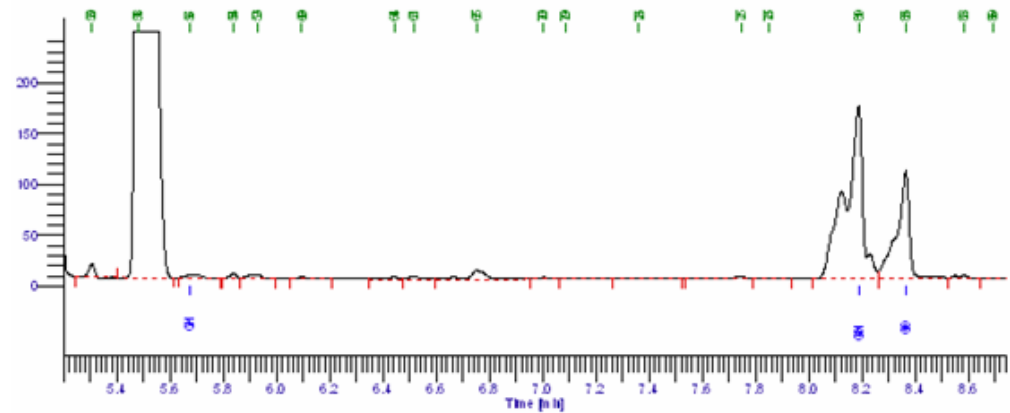
(Std.4.2)

Şekil 4.7.4. CyH, CyOH ve Cy=O için GC-MS standart spektrumları

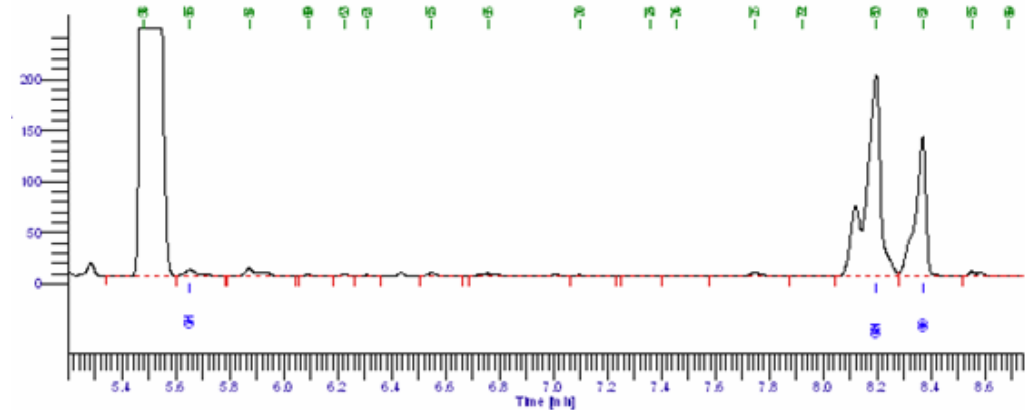
Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra daha önceden faz ayrımı oluşması için bekletilen 10 ayrı kataliz numunesinden, elektronik pipet vasıtasıyla 1µL örnekler alınıp GC-MS spektrumları alındı. Şekil 4.7.5 - 4.7.13’de her bir katalizörle gerçekleştirilmiş oksidasyon işleminin GC-MS spektrumları görülmektedir.



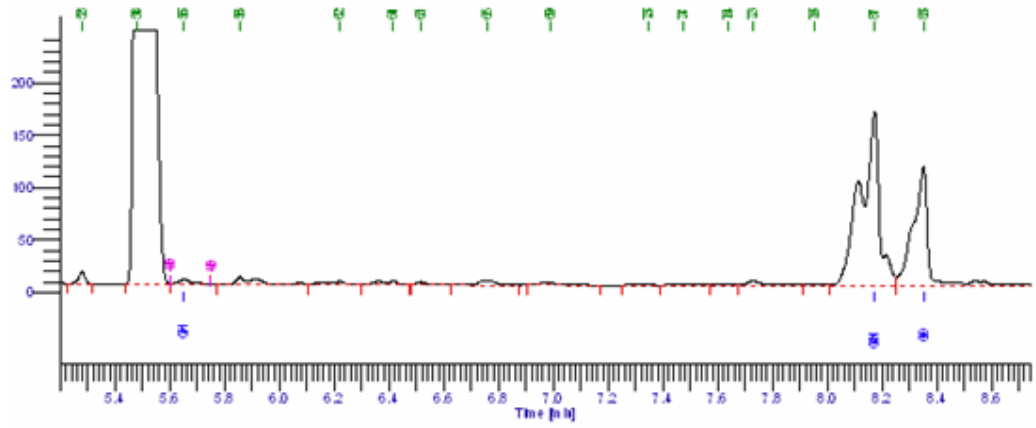
Şekil 4.7.5. GL¹-Co katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



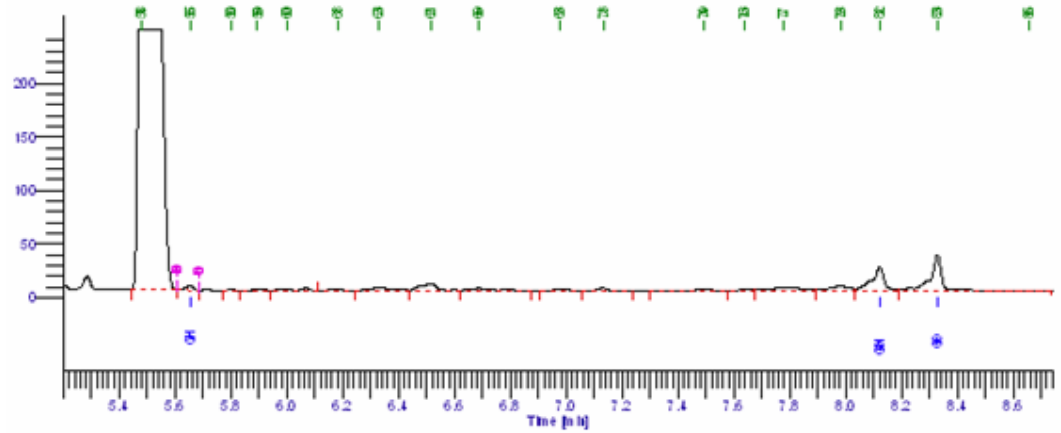
Şekil 4.7.6. GL²-Co katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



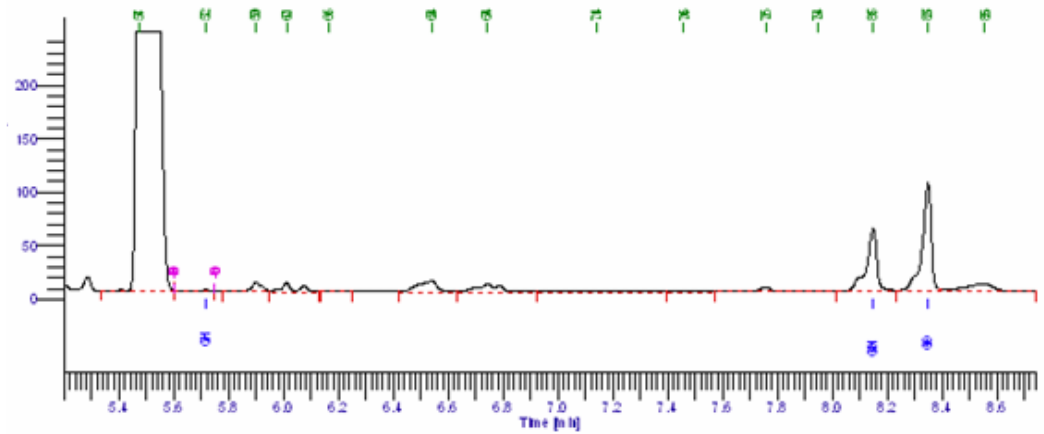
Şekil 4.7.7. GL¹-Cu katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



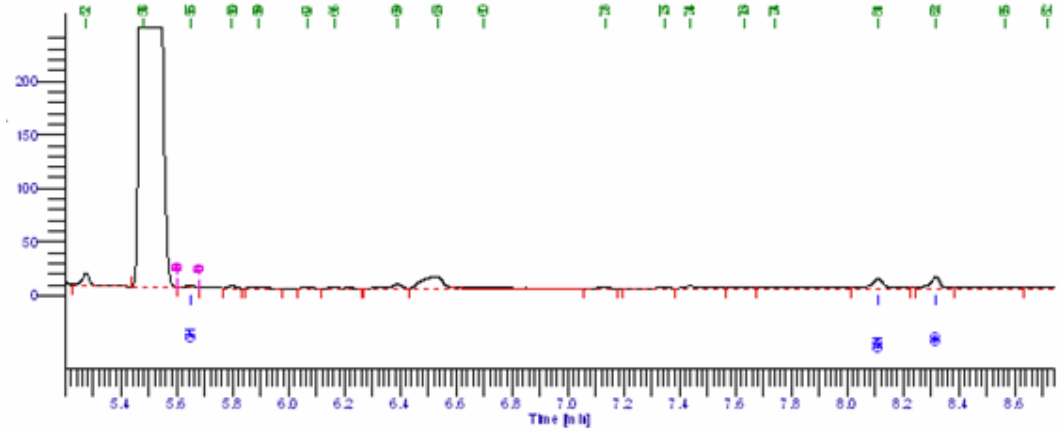
Şekil 4.7.8. GL²-Cu katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



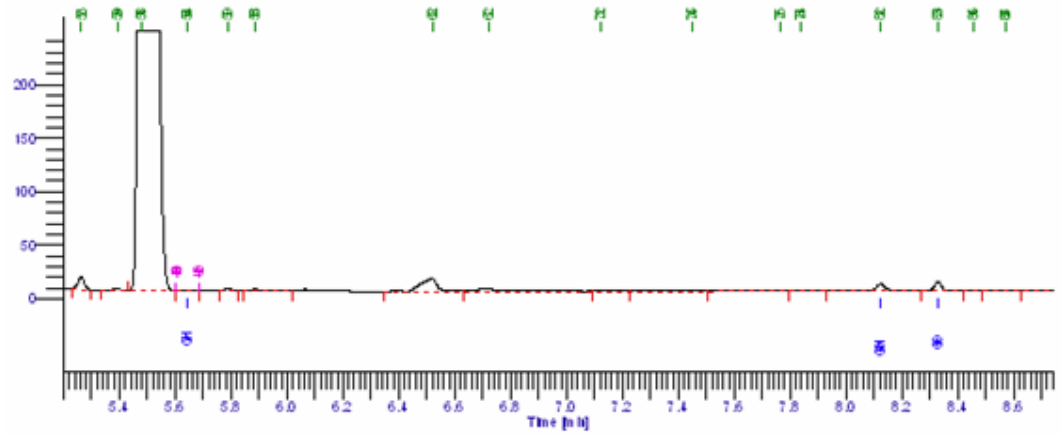
Şekil 4.7.9. GL¹-Ni katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



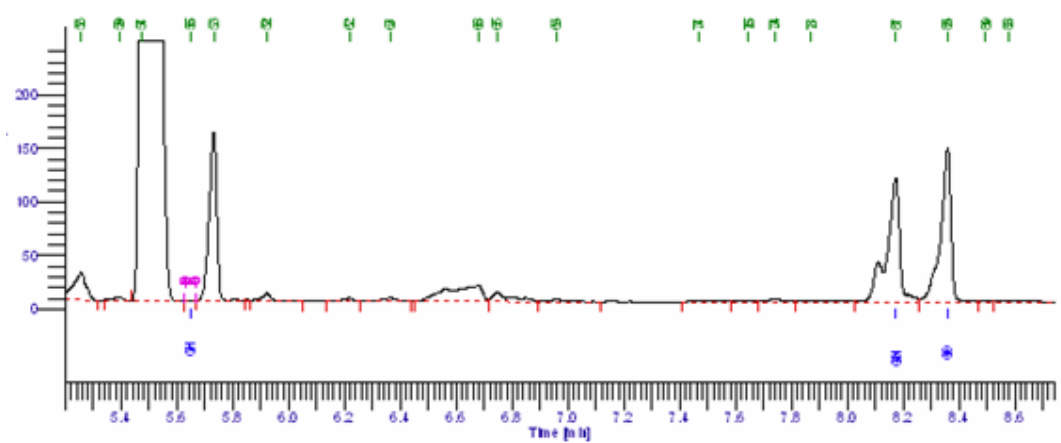
Şekil 4.7.10. GL²-Ni katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



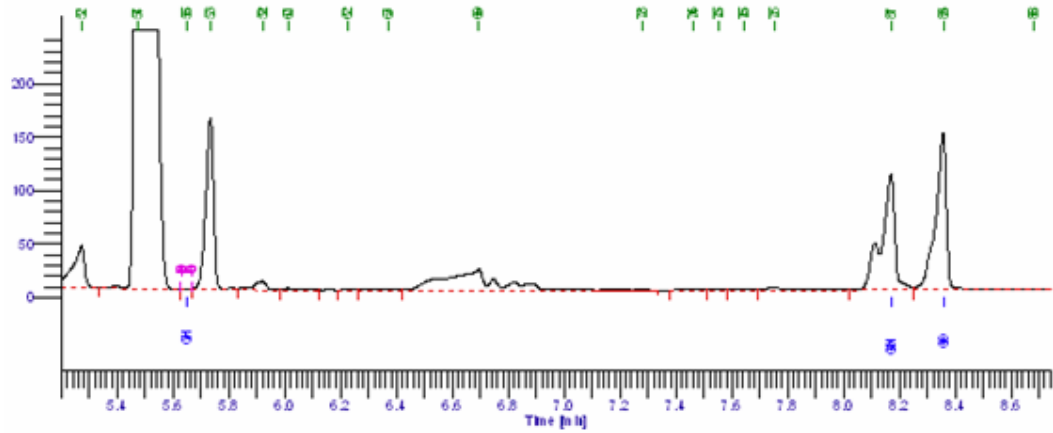
Şekil 4.7.11. GL¹-Ru katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



Şekil 4.7.12. GL²-Ru katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



Şekil 4.7.13. GL¹-Pd katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu



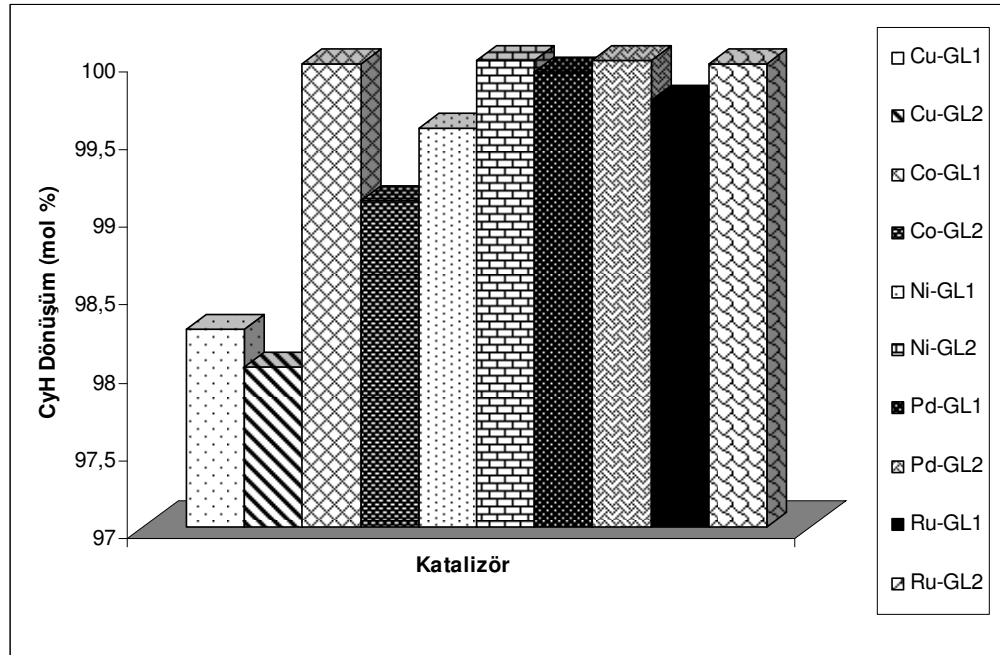
Şekil 4.7.14. GL²-Pd katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyonun GC-MS spektrumu

Alkan oksidasyon işleminde, sikloheksanın hidrojen peroksit ile mikrodalga ışınları altında, kullanılan katalizörlerin (Co(II), Cu(II), Ni(II), Ru(III) ve Pd(II)) % dönüşüm, % verim ve % yan ürün verileri Çizelge 4.6.1'de gösterilmektedir. Şekil 4.7.15'de farklı katalizörlerdeki sikloheksanın dönüşüm yüzdelerini gösteren grafik, Şekil 4.7.16 - 4.7.17'de sırasıyla CyOH ve Cy=O'nun seçicilik yüzdelerini gösteren grafik verilmektedir.

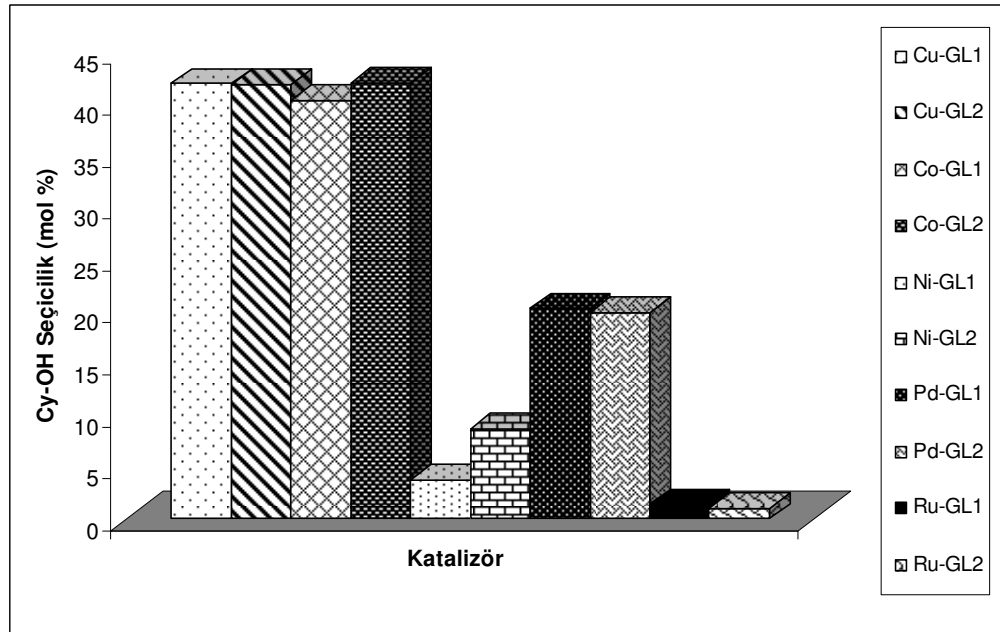
Çizelge 4.7.1. Sikloheksanın hidrojen peroksit ile ^bmikrodalga ışınları altındaki ^akatalitik oksidasyonu.

Sıra	Katalizör	CyH Dönüşüm (mol %)	Beklenen ürün (mol %)	ol:one	Yan ürün (mol %)
1	Blank	0.86	Cy-OH (0.54); Cy=O (0.32)	1.72	---
2	Cu-GL ¹	98.27	Cy-OH (41.94); Cy=O (21.03)	1.99	35.30
3	Cu-GL ²	98.03	Cy-OH (41.86); Cy=O (23.23)	1.80	32.94
4	Co-GL ¹	99.98	Cy-OH (40.27); Cy=O (20.01)	2.01	39.70
5	Co-GL ²	99.10	Cy-OH (42.03); Cy=O (19.73)	2.13	37.34
6	Ni-GL ¹	99.56	Cy-OH (3.80); Cy=O (5.38)	0.71	90.38
7	Ni-GL ²	100	Cy-OH (8.67); Cy=O (13.14)	0.66	78.19
8	Pd-GL ¹	99.92	Cy-OH (20.29); Cy=O (20.57)	0.99	59.06
9	Pd-GL ²	100	Cy-OH (19.85); Cy=O (22.12)	0.90	58.03
10	Ru-GL ¹	99.74	Cy-OH (1.39); Cy=O (1.38)	1.01	96.97
11	Ru-GL ²	99.98	Cy-OH (1.05); Cy=O (0.91)	1.15	98.02

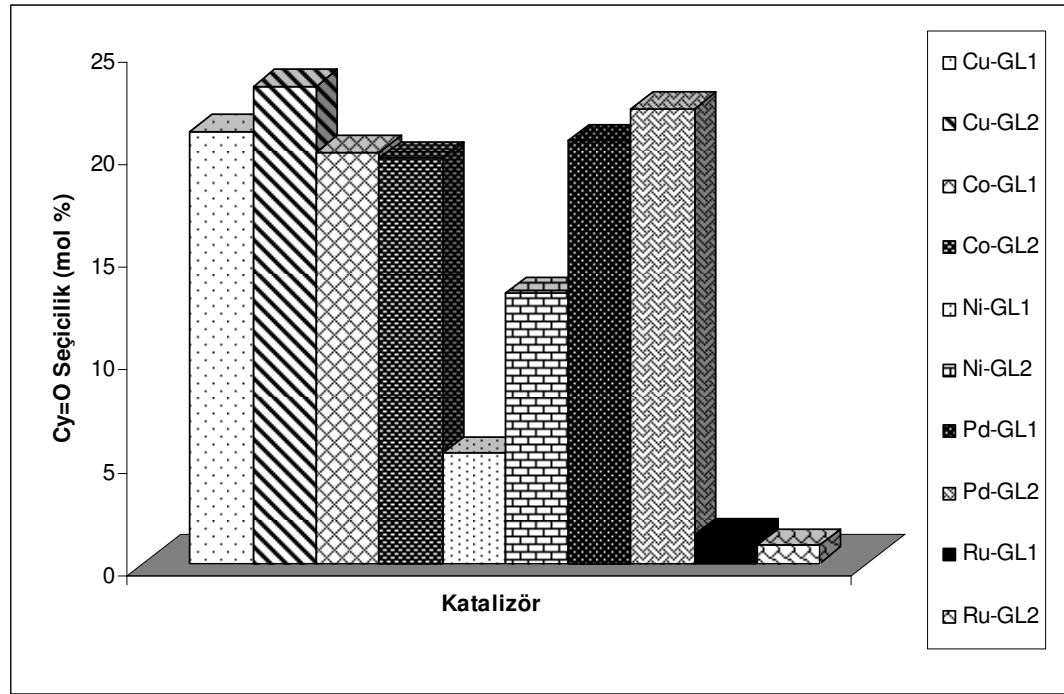
Her bir reaksiyon için 0.02 mmol katalizör:2 mmol sikloheksan:3 mmol hidrojen peroksit (1:100:150) ve 5 mL asetonitril kullanıldı. ^b25 dakika 300 watt güç kullanıldı. DAP60 kazanında reaksiyon sıcaklığı ve basınç 100 °C ve 30 bar'da tutuldu.



Şekil 4.7.15. Çeşitli katalizörlerdeki CyH dönüşüm yüzdeleri



Şekil 4.7.16. Çeşitli katalizörlerdeki CyOH seçicilik yüzdeleri



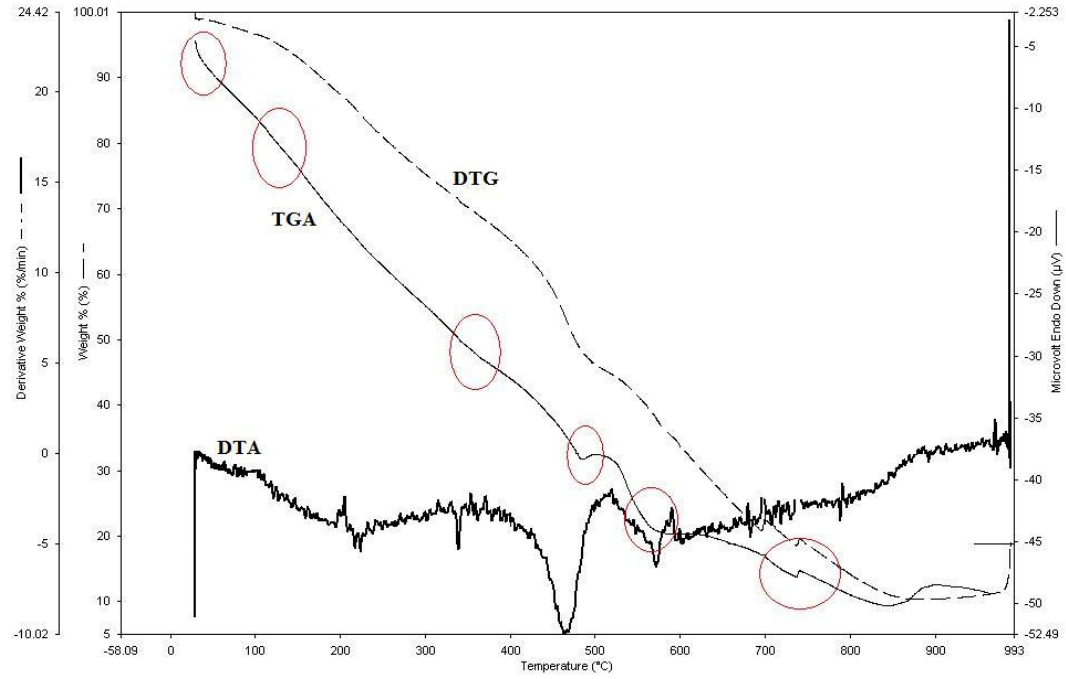
Şekil 4.7.17. Çeşitli katalizörlerdeki Cy=O seçicilik yüzdeleri

Şekil 4.6.15’de görüldüğü gibi GL¹-Cu katalizörüyle gerçekleştirilen oksidasyon işleminde sikloheksanın (CyH) % 98.5 oranında, GL²-Cu’da % 98, GL¹-Co’da % 100, GL²-Co’da % 99, GL¹-Ni’de % 99.5, GL²-Ni’de % 100, GL¹-Pd’da % 100, GL²-Pd’da % 100, GL¹-Ru’da % 99.7 ve GL²-Ru’da % 100 ürüne dönüştüğü görülmektedir.

Oluşan ürünler incelendiğinde yüzde sikloheksanol (CyOH) seçiciliği GL¹-Cu’da % 41.94, GL²-Cu’da % 41.86, GL¹-Co’da % 40.27, GL²-Co’da % 42.03, GL¹-Ni’de % 3.8, GL²-Ni’de % 8.67, GL¹-Pd’da % 20.29, GL²-Pd’da % 19.85, GL¹-Ru’da % 1.39 ve GL²-Ru’da % 1.05 olduğu Şekil 4.6.16’de görülmektedir. Bir başka ürün olan Sikloheksanonun (Cy=O) yüzde seçiciliği ise GL¹-Cu’da % 21.03, GL²-Cu’da % 23.23, GL¹-Co’da % 20.01, GL²-Co’da % 19.73, GL¹-Ni’de % 5.38, GL²-Ni’de % 13.14, GL¹-Pd’da % 20.57, GL²-Pd’da % 22.15, GL¹-Ru’da % 1.38 ve GL²-Ru’da % 0.91 olduğu Şekil 4.6.17’de görülmektedir.

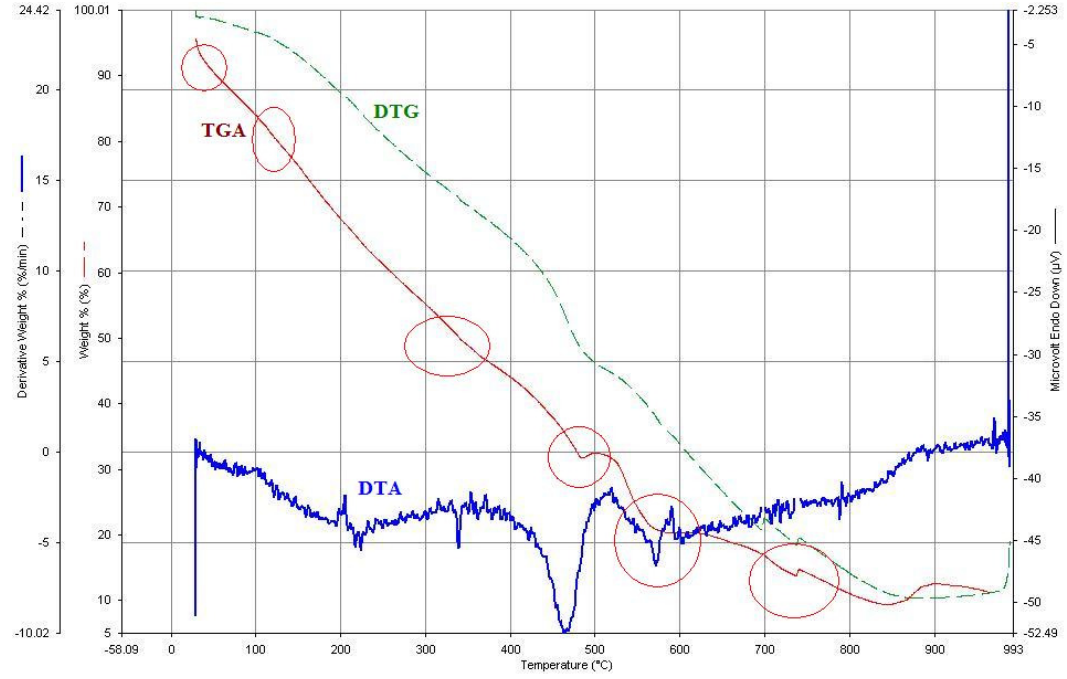
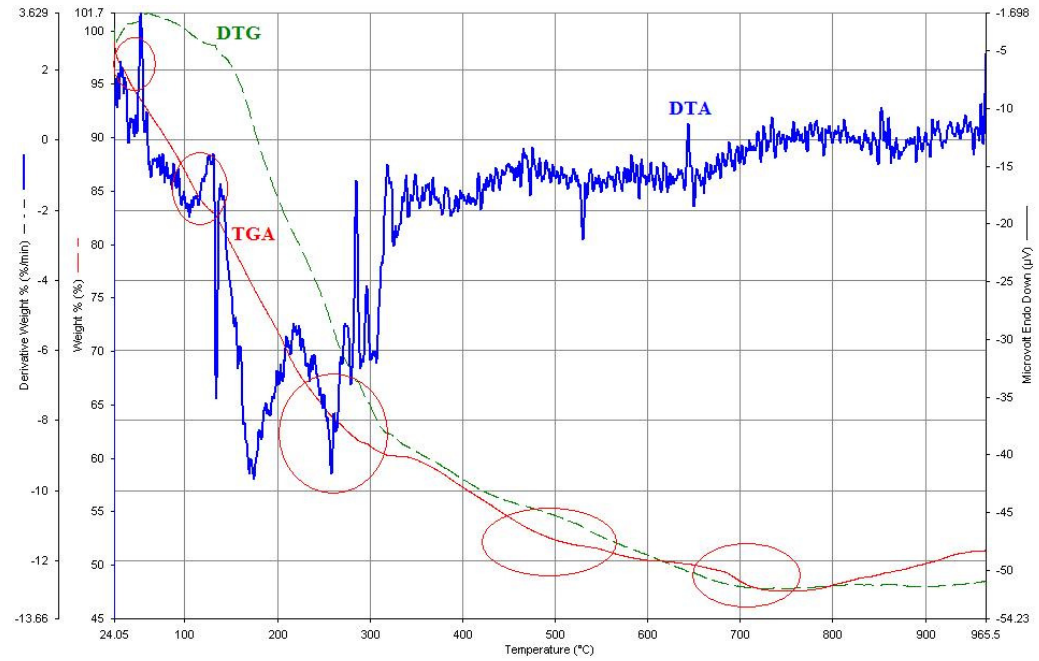
4.8. Komplekslerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

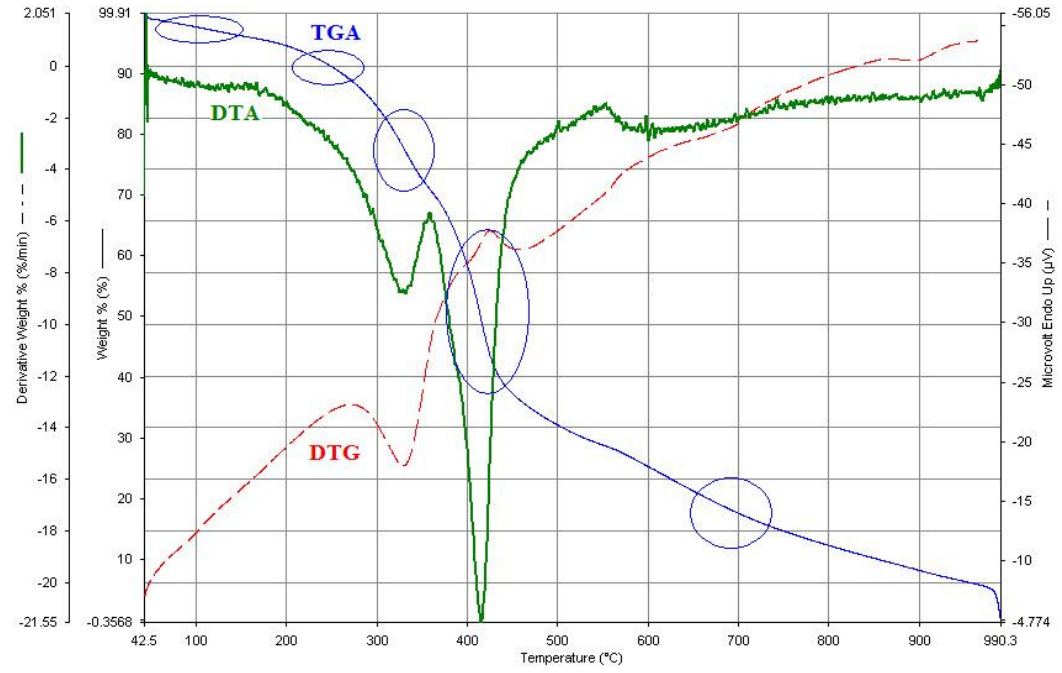
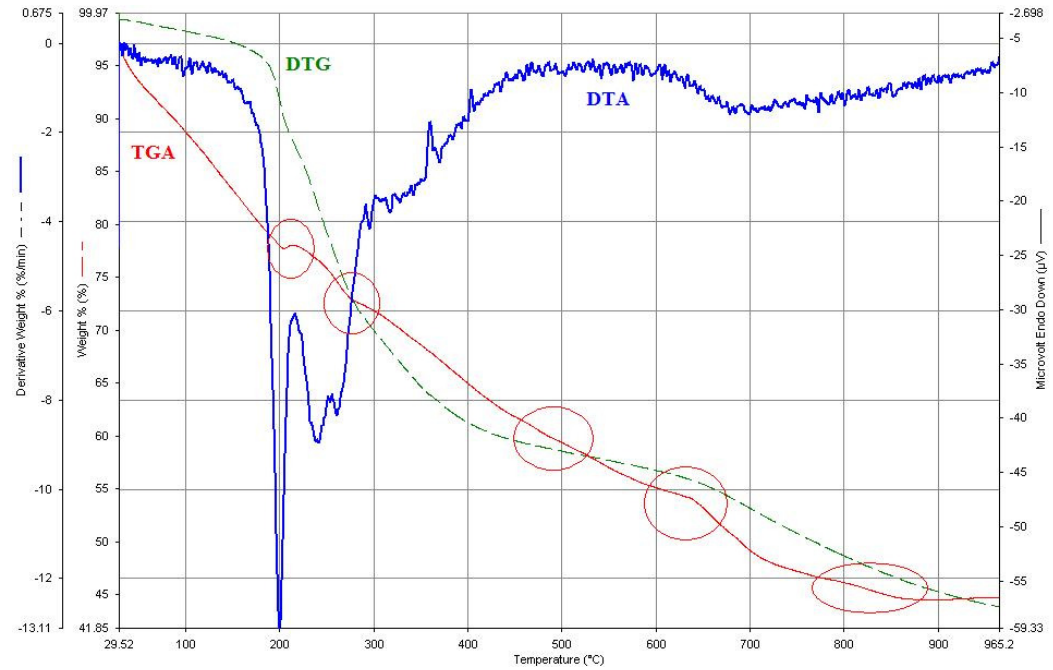
Komplekslerin termal özellikleri N₂ atmosferinde 20-1000 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Metal kompleksleri hidrate veya koordine H₂O molekülleri, koordine olmuş klorür (Cl⁻) veya asetat (CH₃COO⁻) iyonlarını içermektedir. GL₁-Co, GL₁-Co, GL₁-Ni, GL₁-Pd ve GL₁-Ru komplekslerinin DTA ve TGA eğrileri Şekil 4.8.1- 4.8.5’de verilmiştir.

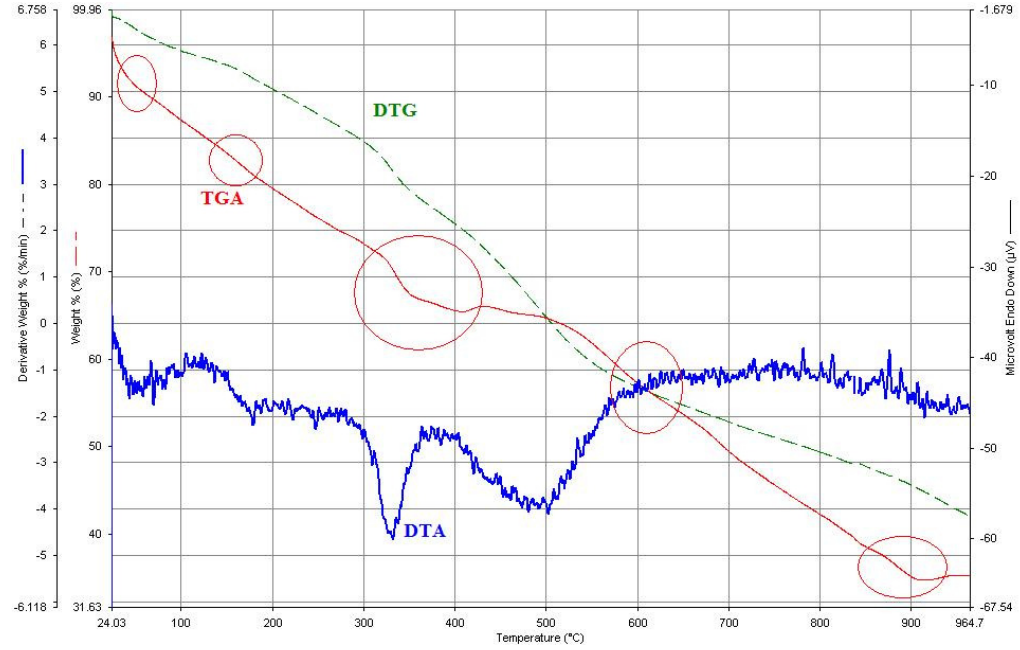


Şekil 4.8.1. GL₁-Co Kompleksine ait termal eğri

Termogravimetrik analizde sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı incelenmiş olduğundan kompleksler altı farklı basamakta kütle kayıplarına uğramışlardır. Birinci basamakta, 30-80 °C sıcaklık aralığında, hidrate olmuş H₂O moleküllerinin uzaklaşmasından ibaret bir kütle kaybı gözlenmektedir. İkinci basamakta; 100-200 °C sıcaklık aralığında, metale koordine olmuş H₂O moleküllerinin uzaklaşmasını gösteren bir kütle kaybı gözlenmiştir. Üçüncü basamakta, 200-300 °C sıcaklık aralığında Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Ru(III) iyonlarına koordine olmuş klorür(Cl⁻) iyonlarının uzaklaşmasını gösteren kütle kayıpları gözlenmiştir (Tumer ve ark. 1999). Pd(II) kompleksinde ise Pd iyonuna koordine olmuş asetat (CH₃COO⁻) ligandının uzaklaşmasına ait kütle kaybı yaklaşık 205 °C'de gözlenmiştir. Dördüncü basamakta, 350-450 °C sıcaklık aralığında komplekslerde aromatik halkalara bağlı süstitüe grupların (tert-butil ve izo-propil gibi) uzaklaşmasına atfedilebilecek kütle kayıpları gözlenmiştir. Beşinci basamakta ise 500-650 °C sıcaklık aralığında, komplekslerdeki ligandın organik kısmının bozulmasından ileri gelen kütle kaybı ve son basamakta ise metal oksit oluşumunu gösteren kütle kayıpları gözlenmiştir.

Şekil 4.8.1. GL₁-Co Kompleksine ait termal eğriŞekil 4.8.2. GL₁-Cu Kompleksine ait termal eğri

Şekil 4.8.3. GL₁-Ni Kompleksine ait termal eğriŞekil 4.8.4. GL₁-Pd Kompleksine ait termal eğri

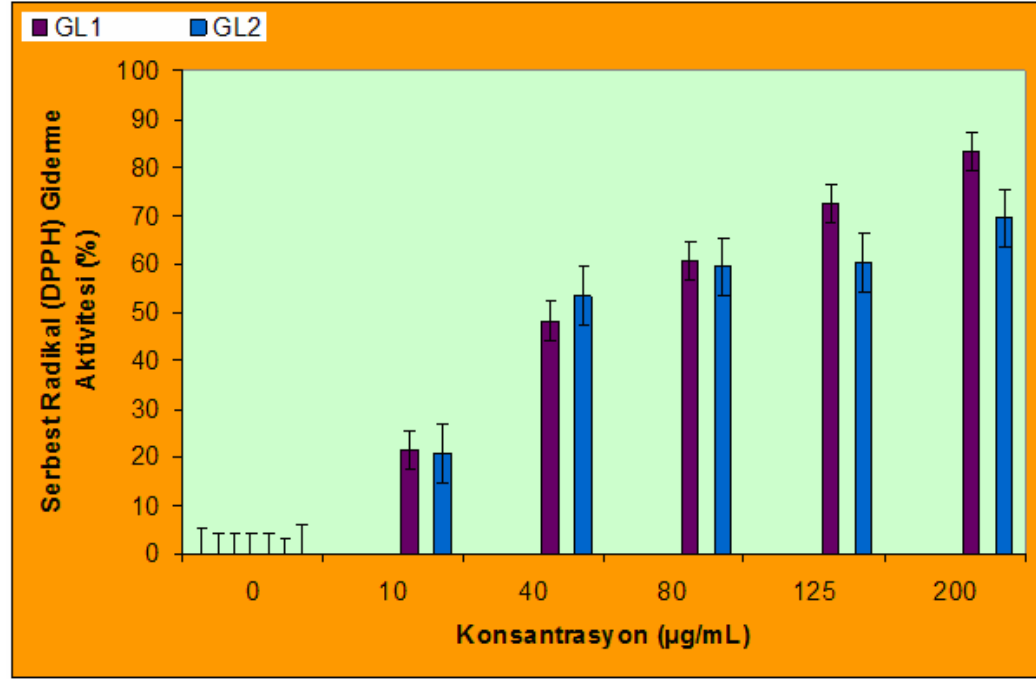


Şekil 4.8.4. GL₁-Ru Kompleksine ait termal eğri

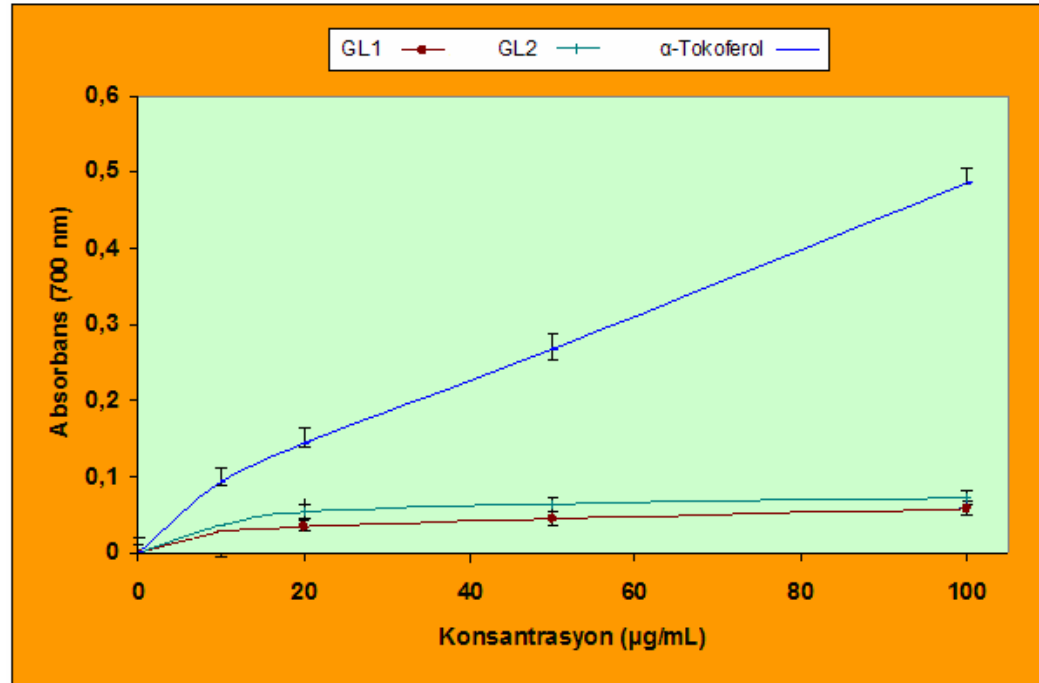
Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde kütle kayıplarına karşılık endotermik pikler gözlenmiştir. Komplekslerin kararlılıkları karşılaştırıldığında en kararsız kompleksler olarak Co(II) kompleksleri gözlenirken en kararlı kompleks ise Pd(II) kompleksleri olduğu belirlenmiştir.

4.9. Ligandların Antioksidan Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Bitki örneklerinin serbest radikal DPPH· (2,2-Difenil-1-pikril hidrazil) giderme aktivitelerinin tespiti Blois (1958) metoduna göre yapıldı. Her tüpe 0.1 mM DPPH çözeltisinden 1 ml alınarak üzerine stok çözeltiden 40, 160, 320, 500, 800 mikrolitre ilave edildi. Toplam hacmi 4ml olacak şekilde etil alkol ilave edildi. Işık görmeyen yerde 30 dakika inkübe edildikten sonra 517 nm’de absorbans okundu. Kör çözelti etil alkol, kontrol çözeltisi numunesiz çözeltidir. İndirgenme gücü aktivitesi yapılırken her bir ekstre 50, 100, 250, 500 mikrolitre alınır ve toplam hacim 2,5 ml olacak şekilde tamponla (ph 6.6, fosfat tamponu) tamamlanır. Daha sonra 2,5 ml K₃Fe(CN)₆ eklenir ve 50 C de 20 dk bekletilir. Sonrasında çıkarılarak oda sıcaklığına getirilir. 2,5 ml TCA eklenir ve 3000 rpm’de 10 dk santrifüj edilir. Süpernatant kısmından 2,5 ml alınır ve üzerine 2,5 ml deiyonize su eklenir. 0,5 ml FeCl₃ eklenir ve 700 nm’de ölçüm yapılır. Kontrol ekstre dışında kalan kısımdır (2,5 ml tampon ile başlanır ve sırayla işlemler devam eder) α - tokoferol (vitamin E), bütillenmiş hidroksi toluen (BHT), bütillenmiş hidroksi anisol (BHA) standartlarına da aynı işlemler yapılır. Kör: FeCl₃ + su + TCA/ FeCl₃ +su (Elmastaş ve ark., 2006). Şekil 4.9.1.’de GHL¹ ve GHL² ligandların serbest radikal (DPPH) giderme aktivitesi verilmiştir.



Şekil 4.9.1. Serbest Radikal (DPPH) Giderme Aktivitesi



Şekil 4.9.2. İndirgeme Gücü Aktivite Testi Sonuçları

Serbest Radikal Giderme Aktivite testi, antioksidan testleri içinde en yaygın olarak kullanılanıdır. Bu test canlı metabolizmasında oluşan serbest radikallerin giderilmesinin *in vitro* ortamda bir uygulamasıdır. Yüzde aktivite ne

kadar yüksek ise numunenin o kadar iyi bir serbest radikal giderme aktiviteye sahip olduğu söylenir. Şekil 4.9.1’de görüldüğü üzere GHL^1 bütün derişimler de oldukça iyi bir aktiviteye sahiptir ve derişimle orantılı bir şekilde aktivite artmıştır. GHL^2 ise GHL^1 ’e göre daha düşük serbest radikal giderme aktivitesine sahiptir.

İndirgeme Gücü Aktivite Testi, numunenin radikal oluşumunu engelleme kapasitesini belirlemek için yapılan bir testtir. Bu testte ölçülen absorbans indirgeme gücü aktivitesiyle doğru orantılıdır. Şekil 4.9.2’de görüldüğü üzere en yüksek aktivite α -Tokoferol sahiptir. Daha sonra sırası ile GHL^1 ve GHL^2 , α -Tokoferol’e göre daha düşük bir aktivite göstermiştir ve aktivitenin konsantrasyonla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. GHL^1 ve GHL^2 iyi bir indirgeme gücüne sahiptir.

$$\alpha\text{-Tokoferol} > GL2 > GL1$$

Bu testte pozitif kontrol olarak standart antioksidan bileşik olan α -Tokoferol kullanılmıştır. Elde edilen her iki antioksidan aktivite testlerine göre GHL^1 ve GHL^2 iyi bir antioksidan aktiviteye sahiptir ve 40 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonun üzerindeki konsantrasyonlarda çok iyi radikal giderme aktivitelerine sahiptir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, öncelikle GHL^1 ve GHL^2 Schiff bazı ligandları sentezlenmiştir. 4-tert-bütilfenol ve 4-izo-propilfenol sübtitüe gruplarını içeren fenoller bazik ortamda formaldehit ile formillenmiş ve oluşan sodyum formiyatın CH_3COOH ile asitlendirilmesiyle formil fenol türevleri sentezlenmiştir. MnO_2 ile toluen ortamında formil fenol türevlerinin reflüks edilmesiyle dikarbonil türevleri elde edilmiştir. Para-pozisyonundaki sübtitüe grupların reaksiyon üzerine etkileri bulunmaktadır. Elektron çekici gruplar kataliz reaksiyonunu yavaşlatırken elektron verici gruplar hızlandırmaktadır. Sentezlenen aldehitler bifonksiyonel özelliktedir. Primer monoamin bileşikleriyle reaksiyonunda karbonil ve amin oranı 1:2 (karbonil:Amin) oranında olmalıdır. Karbonil bileşikleri elde edildikten sonra, redoks aktif özelliğe sahip olan sterik hinderans özelliğe sahip olan amin bileşiği (2,6-di-tert-butil-4-hidroksi anilin) sentezlenmiştir. Karbonil bileşikleriyle amin bileşiği reaksiyona sokularak GHL^1 ve GHL^2 Schiff baz ligandları sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff baz ligandları spektroskopik ve analitiksel yöntemler ile karakterize edildikten sonra Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) ve Ru(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksler de karakterize edilmişlerdir.

GHL^1 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan da görüldüğü gibi 9.9-10.5 ppm'de gözlenen sinyal hidroksil grubunun protonuna aittir. 8.6 ppm'de gözlenen sinyal azometin grubuna ait singletler, 7-8 ppm aralığında görülen multipler aromatik hidrojen (Ar-H)'lerden kaynaklanmaktadır. 1.1-1.9 ppm'de görülen singlet $-\text{C}(\text{CH}_2)_3$ protonlarına aittir. GHL^2 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan da ise 9.8-10.1 ppm'de gözlenen sinyal hidroksil grubunun protonuna aittir. 8.6 ppm'de gözlenen sinyal azometin grubuna ait singletler, 7.4-8.2 ppm aralığında görülen multipler aromatik hidrojen (Ar-H)'lerden kaynaklanmaktadır. 1.1-1.9 ppm'de görülen singlet $-\text{C}(\text{CH}_2)_3$ protonlarına aittir.

Ligandların ve komplekslerin elektronik spektrumları 10^{-2} - 10^{-4} M etanol ortamında 200-700 nm aralığında incelenmiştir. GHL^1 ve GHL^2 ligandlarının UV spektrumunda 277-201 nm'de gözlenen bandlar benzenoid halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerini gösterirken 381-397 nm aralığındaki bandlar ise $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. GHL^1 ve GHL^2 ligandlarının Co(II) , Cu(II) , Ni(II) ve Ru(III) komplekslerinin UV spektrumlarında ise 630-576 nm aralığında gözlenen bandlar metallerin d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Pd(II) kompleksi diamağnetik olduğundan d-d geçişi gözlenmemiştir. Komplekslerin spektrumlarında 281-206 nm aralığındaki bandlar $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 401-313 nm aralığındaki bandlar $n-\pi^*$ geçişlerine atfedilmektedir. 410-494 nm aralığındaki bandlar ise $\text{L} \rightarrow \text{M}$ veya $\text{M} \rightarrow \text{L}$ (MLCT) yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen Schiff baz ligand komplekslerinin elementel analizleri incelendiğinde ligand ve metal arasındaki etkileşimin 1:2 oranında olduğu görülmektedir. Komplekslerin IR spektrumları ile ligandların IR spektrumları karşılaştırıldığında, pik değerlerinde kaymaların olduğu görülebilir. Bu durum kompleks reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Elde Ettiğimiz Ligandlar redoks aktif özellik gösterdiğinden yapılan antioksidan çalışmalarda yüksek aronda antioksidan oldukları belirlenmiştir. Bu tip sterik hinderedli fenolik bileşikler antioksidan olarak kullanılabilme kapasitesine sahiptirler. Bu sebepten sentezlediğimiz moleküllerin bu amaçla kullanılabilme potansiyeline sahip olduklarını düşünmekteyiz.

Yapılan antioksidan çalışmalarında $GL^1-Co(II)$, $GL^1-Cu(II)$ ve $GL^1-Pd(II)$ Schiff bazı metal komplekslerinin oldukça iyi birer katalizör olduğu belirlendiğinden alkan oksidasyonunda etkili bir katalizör olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz. Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda sentezlediğimiz Schiff bazı ve onların metal komplekslerinin çok yüksek anodik ve katodik pik potansiyellerine sahip olduğu belirlendiğinden redoks tepkimelerinde reaktif madde olarak kullanılabilme özelliğine sahiptir. Sentezlene Schiff bazı ve onların metal kompleksleriyle antimikrobiyal aktivite çalışmaları yapıldı. Fakat kayda değer antimikrobiyal aktivite gözlenmedi.

KAYNAKLAR

- ADHIKARY, C.; MAL, D.; OKAMOTO, K.I.; CHAUDHURI, S.; KONER, S. (2006); Synthesis, characterization, X-ray structure and magnetic study of the azido adducts of tridentate (NNO) schiff base copper (II) complexes. *Polyhedron* 25, 2197.
- ANDRUH, M.; TUNA, F.; CATO, M.A (Ed.). (2005). Synthesis, characterization and X-ray crystal structure of an allyloxo functionalized nonsymmetric nickel coordination complex based on N₂O₂ chelating ferrocenyl ligand. Focus on Organometallic Chemistry Research, Nova Publishers, Hauppauge; p. 144.
- ATKINS, A.J.; BLACK, D.; BLAKE, A.J.; MARIN-BOCERRA A.; PARSONS, S.; RAMIREZ, L. Ruiz, SCHRODER, M., (1996), Copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff-base ligands derived from salicylaldehyde and 3-methoxysalicylaldehyde: Synthesis, crystal structures, magnetic and luminescence properties. *Chem. Commun.* 457.
- BARKER, G. C. ;JENKINS, I. L., (1952), Determination of electrochemical kinetic parameters by square-wave polarography: Polarographic reduction of Zn(II) in 1 M KCl, KBr, and KNCS solutions. *Square Wave Polarography, Analyst*, 77; 685.
- BIAN, H.D.; XU, J.Y.; GU, W.; YAN, S.P.; CHENG, P., LIAO, D.Z.; JIANG, Z.H. (2003), Synthesis, X-ray structure and magnetic properties of trinuclear copper(II) tridentate Schiff base complexes containing a partial cubane Cu₃O₄ core. *Polyhedron* 22, 2927.
- BIANCHINI, C.; ZOELINER, R.W., (1997), Activation of dioxygen by cobalt group metal complexes *Adv. Inorg. Chem.* 44 263.
- BOTTCHER, A.; TAKEUCHI, T.; SIMON, M.I.; MEADE, T.J.; GRAY, H.B., (1995), *J. Inorg. Biochem.* 59 221.
- BRADSHAW, R. A.; RAFFIONI, S.; MICELI, C.; VALLESI, A. S.; CHOWDHURY, K.; CHAIT, B. T.; LUPORINI, P. 1992. Primary structure of *Euplotes raikovi* pheromones: Comparison of five sequences of pheromones with variable mating interactions. *Proceedings of the National Academy of Science* 89: 2071-2075.

- CANALI, L.; SHERRINGTON, D.C. (1998), Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 28, 85.
- CHICHAK, K.; JACQUEMBARD, U.; BRANDA, N.R., (2002), The Construction of (Salophen)ruthenium(II) Assemblies Using Axial Coordination. *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 357.
- CHRISTENSEN, A.; JENSEN, H.S.; McKee, V.; McKENZIE C.J.; MUNCH, M. (1997), Tsalen- and Tsalpn-Based Nickel Complexes with Two Aldehyde Functionalities as Potential Synthons for Thiophenolate-Containing Di- and Polynucleating Acyclic and Macrocyclic Ligands. *Inorg. Chem.* 36 6080.
- COSTES, J.P.; DAHAN, F.; DUPUIS, F. A.; LAURENT, J.P. (1996), Solid State and Solution Study of Trinuclear (Ni, Ba, Ni) Complexes: $(L^1_2Ni)_2Ba(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (1) and $(L^2_2Ni)_2Ba(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2) (L^1 = 3-Methoxysalicylaldiminato and L^2 = 3-(2-Methoxyethoxy)salicylaldiminato). *Crystal and Molecular Structure of 2. Inorg. Chem.* 35, 2401.
- COUGHLIN, P.K.; LIPPARD, S.J. (1984), Dimeric complexes containing the disulfidodiiron(2+) cores coordinated by non-sulfur containing terminal ligands. The crystal and molecular structures of the tetraethylammonium salts of the $[Fe_2S_2(o,o'-C_{12}H_8O_2)_2]^{2-}$ and $[Fe_2S_2(C_4H_4N)_4]^{2-}$ anions. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 2328.
- COZZI, P.G. ,(2004), Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical Aspects, *Chem . Soc . Rev.* 33,410–421.
- ERSHAD, S.; SAGATHFOROUSH, L.A.; NEZHAD, G. K.; KANGARI S. (2009), Electrochemical Behavior of N2SO Schiff-Base Co(II) Complexes in Non-Aqueous Media at the Surface of SolidElectrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4; 846 – 854.
- FRAUSTO DA SILVA, J.J.R.; WILLIAMS, R.J.P. (1991), *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford.
- GALLO, E.; FLORIANI,C.; MIYASAKA, H.; MATSUMOTO, N. (1996), Anomalous Magnetic Properties of $K[Mn(3-MeOsalen)]_2[Mn(CN)_6]$. A Metamagnet Exhibiting a Strong Negative Magnetization (3-MeOsalen=*N,N'*- Ethylenebis(3-methoxysalicylideneaminato), *Inorg. Chem.* 35, 5964.

- GHEORGHE, R.; CUCOS, P.; ANDRUH, M.; COSTES, J.P.; DONNADIEU, B.; SHOVA, S. (2006), Oligonuclear 3d-4f Complexes as Tectons in Designing Supramolecular Solid-State Architectures: Impact of the Nature of Linkers on the Structural Diversity Chem. Eur. J. 12, 187.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. (1990). Instrumental Methods In Electrochemistry by Ellis Horwood Limited ISBN 0-13-472093-8.
- GREENWAY, A.M.; O'CONNOR, C.J.; OVERMAN, J.W.; SINN, E. (1981), Synthesis, spectral characterization and magnetic properties of dicarboxylato-bridged dinuclear copper(II) complexes with *n*-pyridylsalicylidenaminato ligand Inorg. Chem. 20, 1508.
- HARTHMANN, M.; ERNST S., (2000), Selective Oxidations of Linear Alkanes with Molecular Oxygen on Molecular Sieve Catalysts Angew. Chem. Int. Ed. 39, 888.
- HAZRAA, S.; MAJUMDERA, S.; FLECKB, M.; KONERA, R.; MOHANTAA, S., (2009), Syntheses, structures, absorption and emission properties of a tetraimino diphenol macrocyclic ligand and its dinuclear Zn(II) and Pb(II) complexes Polyhedron 28: 2871–2878.
- HENSON, N.J.; HAY, P.J.; REDONDO, A., (1999), Computational Studies of Cobalt-Substituted Aluminophosphates. Inorg. Chem. 38, 1618.
- HOBDAV, M.D.; SMITH, T.D. (1972), *N,N'*-ethylenebis(salicylideneiminato) transition metal ion chelates. Coord. Chem. Rev. 9, 311.
- HUANGA, W.; GOUA, S.; HUA, D.; XUA, Y.; CHANTRAPROMMAB, S.; MENGA, Q., (2001), Crystal and molecular structures of dinuclear copper(II) and zinc(II) complexes of known macrocyclic tetraimine ligands, Journal of Molecular Structure 561 121-129.
- ITOH, S.; TAKI M.; NAKAO, H.; HOLLAND, P.L.; TOMAN, W.B.; QUE, L.; FUKUZUMI, S., (2000), Aliphatic Hydroxylation by a Bis(μ-oxo)dicopper(III) . Complex Angew. Chem. Int. Ed. 39, 398,

- JIANG, Y.B.; KOU, H.Z.; WANG, R.J.; CUI, A.L. (2004), Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of 1D Azido-bridged copper(II) complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4608.
- JIANG J.; CHU, Z.; HUANG, W., (2009), One trinuclear copper(II) complex derived from a new Schiff base ligand based on the dianion of 4-chloro-6-(hydroxymethyl)-2-((3-aminopropylimino)methyl)-phenol: Synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties, *Inorganica Chimica Acta* 362: 2933–2936.
- JONES, R.D.; SUMMERVILLE, D.A.; BASOLO, F. (1979), The infrared spectra of some dioxygen and carbon monoxide metallophyrin complexes. *Chem. Rev.* 79, 139.
- KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. (1996), *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, New York.
- KATSUKI, T., (1995), Metallocene catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 140 189.
- KULSRESTHA, G.N.; SHANKAR, U.; SHARMA, J.S., (1991), Polymer support with Schiff base functional group with cobaltous palmitate as oxidation catalyst for cyclohexane. *J. Chem. Tech. Biotech.* 57 50, 57.
- KUMAR, A.; ANISIA, K.S., (2008), Oxidation of cyclohexane with molecular oxygen in presence of characterized macrocyclic heteronuclear FeCu complex catalyst ionically bonded to zirconium pillared montmorillonite clay., *Can. J. Chem* Vol.86.
- KWIATKOWSKI, M.; KWIATKOWSKI, E.; OLECHNOWICZ, A., (1990), Mono- and Di-nuclear Nickel(ii) Complexes with Schiff Bases derived from 4-Substituted 2,6-Diformylphenol and 7-Amino-4-methyl-5-azahept-3-en-2-one; Crystal and Molecular Structure of [4-Chloro-2,6-bis(4-methyl-2-oxo-5,8-diazanona-3,8-dienyl) phenolate(3-)] dinickel(II) Bromide Hemihydrate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, Issue 1, pp. xix-xxii.
- LINDOY, L.Y. (1989), *The Chemistry of Microcyclic Liquids*, Cambridge University Press, Cambridge.

- LEE, N. H.; BYUN, J. C.; BAIK, J. S.; HAN, C.H.; HAN, S.B.,(2002), Development of Mn(III)(Schiff Base) Complexes for the Catalyst of Olefin Oxygenation to Alcohols in the Presence of NaBH₄; Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 23: 10 -1365.
- LOSADA, J.; DEL PESO, I.; BEYER, L.; HARTUNG, J.; FERNANDEZ, V.; MOBIUS, M., (1995), Electrocatalytic reduction of O₂ and CO₂ with electropolymerized films of polypyrrole cobalt(II) Schiff-base complexes. J. Electroanal. Chem. 398, 89
- MAO, L.; YAMAMATO, K.; ZHOU, W.; JIN, L. (2000), Electroanalysis 1272.
- MARGERUM, J.D.; MILLER, L.J., (1971), The liquid crystal light valve, an optical-to-optical interface device. Photochromism, Interscience, Wiley, p. 569.
- MOLINA, R. Hernández; MEDEROS, A. (2004), Acyclic and Macrocyclic Schiff Base Ligands. Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, p. 411.
- MUTO, Y.; TOKII, T. (1978), Magnetic and Spectral Properties of Copper(II) Chloride Complexes of Tridentate Salicylideneamines with ONN Set of Donors. Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 139.
- NIEDERHOFFER, E.C.; TIMMONS, J.H.; MARTEL, A.E.,(1984), Chem. Rev. 84 137.
- ODEA, J. J.; OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R. A., (1981). Theory of Square Wave Voltammetry for Kinetic System. Anal. Chem., 1981, 53 (4), pp 695–701.
- OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R. A., (1985). Square Wave Voltammetry, Anal. Chem., 57; 101A.
- PLETCHER, D.; THOMPSON, H., (1999), J. Electroanal. Chem. 464, 168.
- RAMAN, N.; KULANDAISAMY, A.; THANGARAJA, C.; JEYASUBRAMANIAN, K., (2003), Trans. Met. Chem. 28, 29.

- ROYA, P.; DHARAA, K.; MANASSEROB, M.; BANERJEEA, P., (2009), Synthesis, characterization and selective fluorescent zinc(II) sensing property of three Schiff-base compounds, *Inorganica Chimica Acta* 362: 2927–2932
- SACCONI, L.; BERTINI, I. (1966), Complexes of Copper(II) with Schiff Bases Formed from Salicylaldehydes and N-Substituted Ethylenediamines. *Inorg. Chem.* 5, 1520.
- SAKAMOTO, M.; MANESKI, K.; OKAWA, H. (2001), *Coord. Chem. Rev.* 219–221, 379.
- SAMSEL, E.G.; SRINIVASAN, K.; KOCHI, J.K.; AM J., (1985), *Chem. Soc.* 107, 7606.
- SAWONY, W.J.; RIEDERER, M., (1977) , *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16 859.
- SCHIFF, H. (1864), *Ann. Suppl.* 3, 343.
- SRINIVASAN, K.; MICHAUD, P.; KOCHI, J.K.; AM, J., (1986), *Chem. Soc.* 108 2309.
- SPODINEA, E.; MORENOA, Y.; GARLANDB, M. T.; PENAC, O.; BAGGIOD, R., (2000), Molecular structure and magnetic properties of $[\text{Gd}(\text{LH}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Sm}(\text{LH}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{CH}_3\text{OH})_{0.5}$ and $[\text{Cu}_2(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ complexes (LH₄: Schiff base ligand derived from 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,3-diaminopropanol), *Inorganica Chimica Acta* 309: 57–64.
- STAHL, S. S.; LABINGER, J. A.; BERCAW, J. E. , (1998), Homogeneous Oxidation of Alkanes by Electrophilic Late Transition Metals *Angew. Chem. Int. Ed.* 37:2180 -2192
- TANAKAA, K.; SHIMOURAA, R.; CAIRAB, M. R., (2009), Synthesis, crystal structures and photochromic properties of novel chiral Schiff base macrocycles, *Tetrahedron Lett.* doi: 10.1016/j.tetlet.2009.11.062.

- TOKII, T.; KANEKO, M.; YAMANAKA, K.; MUTO, Y.; KATO, M., (1979), Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 3651.
- TUMER, M.; EKİNCİ, D.; TUMER, F.; BULUT, A., (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.
- TUMER, M.; KOKSAL, H.; SERIN, S.; DIGRAK, M., antimicrobial activity studies of mononuclear and binuclear mixed-ligand copper(II) complexes derived from Schiff base ligands and 1,10-phenanthroline. Transition Metal Chemistry 24 (1), 13-17.
- VARGAS, J.; COSTAMAGN, J. A, LATORRE, R., ALVARDO, A., MENA, G., Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of a Dinuclear Nickel(II) Complex Bridged by an Alkoxide and a μ -Pyrazolate Ligand. Coord. Chem. Rev. 119 (1992) 67.
- VIGATO, P.A.; TAMBURINI, S.; BERTOLO, L. (2007), The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. Coordin. Chem. Rev. 251, 1311.
- VIGATO, P.A.; TAMBURINI S. (2004), Synthesis and electrochemical sensing behaviour of a new ferrocene functionalized tet "a" macrocyclic receptor towards transition metal ions. Coordin. Chem. Rev. 248, 1717 .
- VOGLER A.; KUNKELY H., (1998), Photochemistry induced by metal-to-ligand charge transfer excitation. Coord. Chem. Rev. 177 81.
- WANG, Z.; MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J., (1998), Chem. Commun.15,23 1523.
- YAMADA S.,(1999), Coord. Chem. Rev. 192 537.
- YAMAGUCHI, T.; SUNATSUKI, Y.; KOJIMA, M.; AKASHI, H.; TSUCHIMOTO, RE, M. N.; OSA, S.; MATSUMOTO, N. (2004), Chem. Commun. 1048.
- ZHANG, W.; LOEBACH, J.L.; WILSON, S.R.; JACOBSEN, E.N.; AM, J. ,(1990), Chem. Soc. 112, 2801.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Kahramanmaraş da doğdum. İlk öğrenimimi Kahramanmaraş Türkoğlu Akçalı ilköğretim okulunda tamamladıktan sonra orta öğrenimimi Kahramanmaraş Gazi Orta okulunda, lise eğitimimi ise Sütçü İmam Lisesinde tamamladım. 1998 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Elektronik bölümünü kazandım ve 2000 yılında elektronik teknikeri olarak mezun oldum. 2003 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım ve 2007 yılında buradan kimyager olarak mezun oldum. 2007 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladım.

Ek.1 GHL¹ Ligandının elektrokimyasal verileri

ileşik	özücü	Konsantrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$i_{1/2}$ (mV)	Ep(mV)
L ₁	N	1x10 ⁻³	00	-0.870, -0.280, 0.520	0.750, -0.240, -0.970	0.040	0.260
			50	-1.210, -0.540, 0.550	0.760, -0.990		0.765
			00	-1.190, -0.580, 0.490	0.730, -0.990		0.705
			50	-1.240, -0.540	0.780, -0.970		0.755
			00	-1.240, -0.310	-1.050	.740	0.680
		1x10 ⁻⁴	00	-0.470, 1.190	1.030, -0.070, -0.700	0.400	0.270
			50	-1.430, -0.550, 0.060	1.060, -0.100, -0.750		0.020
			00	-1.160, -0.520	1.090, -0.140, -0.810		0.330
			50	-1.270, -0.550	1.080, -0.120, -0.740		0.335
				-1.240,	1.070,		

			00	-0.600	0.160, -0.750		0.380
	CM	-3 1x10	00	-1.120, -0.460	-0.110, -0.740		0.640
			50	-1.430, -0.580	-0.100, -0.730		0.340
			00	-1.370, -0.500, 0.140	1.090, -0.070, -0.710		0.285
			50	-1.370, -0.500, 0.140	1.090, -0.070, -0.710		0.285
			00	-1.380, -0.620, 0.110	1.030, -0.030, -0.710		0.325
		-4 1x10	00	-0.570	-1.020		0.795
			50	-1.360, -0.500	-0.950		0.725
			00	-1.250, -0.590	-0.950		0.770
			50	-1.370, -0.670	-0.930		0.800
			00	-1.300, -0.620	-0.380, -1.030	0.24 0	0.500
		-3 1x10	00	-1.390, -0.470	1.090, -0.880		0.675
			50	-1.480, -0.450	1.140, -0.080, -0.760		0.265
			00	-1.200, -0.530	0.980, -0.090, -0.710, -1.170		0.310

	MF		50	-1.290, -0.970, -0.510	1.180, - 0.030, -0.760		0.270
			00	-1.230 -0.570	1.150, 0.030, -0.730		0.650
		1x10 ⁻⁴	00	-1.010 -0.560	1.110, - 0.100, -0.740	0.46 0	0.330
			50	-1.010 -0.600	1.100, - 0.150, -0.800, -1.270		0.375
			00	-1.170 -0.630	1.090, - 0.080, -0.740		0.355
			50	-1.210 -0.570	-0.080, - 0.770		0.325
			00	-1.300 -0.600	1.090, 0.020, -0.740		0.670

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camsı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.2 GL¹-Co Kompleksinin elektrokimyasal verileri

ileşik	özütü	Kon santrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(m V)	Epc(mV)	$E_{1/2}$ (mV)	Ep(mV)
		1x10 ⁻⁴	00	-0.690	-0.770	.080	0.730
				-0.580	-0.760		

L ₁ - Co	N	-3	50				0.670
			00	-0.640	-0.780		0.710
			50	-0.590, 0.770	1.130, -0.620, -1.570	-	.030 0.605
			00	-0.620, 0.720	1.190, -0.650, -1.530	-	.030 0.635
		-4 1x10	00	-0.720, -0.160, 0.840	1.210, -0.610, -0.840	-	0.385
			50	-0.690, -0.140, 0.790	1.480, -0.060, -0.840	-	0.100
			00	-0.700, -0.150, 1.080	1.030, -0.080, -0.830	-	0.115
			50	-0.680, -0.110, 0.930	1.160, -0.850, -1.610	-	0.480
	CM	-3 1x10	00	-0.700, -0.100, 1.120	1.000, -0.710	-	.610 0.405
			00	-0.640	0.280, -0.790	-	0.715
			50	-0.640	-0.760		0.700
			00	-0.580	-0.760		0.670
			50	-0.630	-0.820		0.725
			00	-0.600	-0.740		0.670
				1.140	1.050		

CX

		-4 1x10	00			.090	.095
			50	1.150	-0.670, 1.030, - 0.020, -0.820		0.345
			00	1.180	-0.670, 1.050, - 0.550	0.12 0	0.610
			50	1.180	-0.670, 1.050, - 0.550	0.12 0	0.610
			00	1.170	-0.740, 1.050, - 0.610, -1.270	0.13 0	0.675
	MF	-3 1x10	00	-1.470, -0.670 1.080	0.980, - 0.750, -1.360	.080	0.710
			50	-1.350, -0.630 1.110	1.060, - 0.780	.150	0.705
			00	-0.650, 1.160	0.960, 0.730	.080	0.690
			50	-0.640, 1.110	0.950, - 0.770		0.705
			00	-0.580, 1.150	1.010, - 0.750	.170	0.665
		-4 1x10	00	-0.700 0.850	1.020, - 0.850		0.775
			50	-0.700 0.800	1.070, - 0.800		0.750
			00	-0.670, 1.000	1.040, - 0.810	.140	0.740

CXI

			50	-0.650	1.050, -		0.725
			00	-0.670, 0.930	0.800 1.060, -	0.010	0.665

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camsı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek. 3 GL¹-Cu Kompleksinin elektrokimyasal verileri

Bileşik	Çözücü	Konsantrasyon (M)	Tarama Hızı (mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	E _{1/2} (mV)	ΔEp(mV)
L ₁ -	AN	1 x10 ⁻³	00	1.5 10, - 0.6 60	0.960 , - 1.270 , - 1.640	.300	0.810

Cu							
			50	1 1.5 50, - 1.0 40, 0.1 10, 1.0 10, 1.4 90	0.810 , - 0.840 , - 1.330	.850	0.415
			00	2 1.2 90, - 1.0 20, 0.1 10, 0.9 90	.290, 0.320 , - 0.850 , - 1.340		0.370
			50	2 0.6 50, 0.1 10,	.290, 0.380 , - 0.900		0.775

				0.9 80			
			00	1.6 90, - 1.2 90, 0.9 50	.230, - 0.800 , - 1.390		.075
		x10 ⁻⁴	00	1.8 60, - 1.5 90, - 1.1 10, - 0.6 40	0.900		0.770
			50	0.6 40, 0.9 00	.170, - 0.900		0.770

			00	2	0.6 60, 0.9 30	.320, - 0.920		0.790
			50	2	0.6 00, 0.8 90	.230, - 0.940		0.770
			00	5	0.6 50, 0.9 40	.220, - 0.860		0.755
	CM	$\times 10^{-3}$	00	1	0.6 20	.080, - 0.820		0.720
			50	1	0.6 20	.080, - 0.820		0.720
			00	2	0.6 80	.110, - 0.830		0.755
			50	2				

			00	4 0.6 20, 0.5 90	.010, 0.420 , - 0.900		0.760
			00	1	.160		
		x10 ⁻⁴	50	1 1.4 20, - 0.6 10	.060, - 1.100	.500	0.860
			00	2 1.8 00, - 1.2 60- 0.6 60	.090, - 0.980 , - 1.520		0.820
			50	2 1.4 50, - 0.6 20	.100, - 0.950		0.785
				5			

			00	0.7 00	.080, - 0.910		0.805
	MF	$\times 10^{-3}$	00	.54 0, 0.9 50	.250		.895
			50	1.5 40, - 0.6 20, 0.9 40	.150, - 0.890 , - 1.310 , - 1.530	.270	0.755
			00	0.6 80, 0.5 60	.150, - 0.850		0.765
			50	0.7 10, 0.5 80	.090, 0.260 - 0.810		0.760
			00	0.6	.150,		0.730

				70, 0.5 60	0.290 - 0.790		
		x10 ⁻⁴	00	1			
			50	1	0.6 20, 0.8 30	.200, - 0.810	0.705
			00	2	1.5 00, - 0.6 30 0.9 40	.130, - 0.810	0.720
			50	2	0.6 20, 0.9 50	.050, - 0.790	0.705
			00	5	0.6 20, 0.9 20	.300, - 0.790	0.705

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.4 GL¹-Ni Kompleksinin elektrokimyasal verileri

ileşik	özücü	Konsantrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$E_{1/2}$ (mV)	Ep(mV)
L ₁ -Ni	N	10 ⁻³	00	1.140	1.400, ,0.980		.060
			50	-1.440, - 0.660, 1.130	0.990, - 0.910-1.560		0.78 5
			00	-1.410, - 0.630, 1.140	1.600, 0.960, -0.830, - 1.560		0.73 0
			50	-1.110, - 0.680, 1.070	1.380, 0.990, -0.800, - 1.320		0.74 0
			00	-0.680	0.970, 0.230, -0.760	.08 0	0.72 0
		10 ⁻⁴	00	-	1.500, 1.020		
			50	-1.500, -0.640	1.010, - 0.870, -1.380		0.75

							5
			00	-1.590, -0.690	0.830 0.870, -		0.76 0
			50	-0.680, 1.150	0.810 1.020, -		0.74 5
			00	-1.550, - 0.680, 0.900	1.550, 0.900, -0.840		0.76 0
	C M	10^{-3} 1x	00	-1.380, -0.660	-		
			50	-1.380, -0.680	-1.360 -0.860,	.18 0	0.77 0
			00	-1.460, -0.680	-0.860		0.77 0
			50	-1.440, - 0.670, 1.420	1.320, - 0.840, -1.340		0.75 5
			00	-1.220, -0.710	0.920 1.010, -		0.81 5
		10^{-4} 1x	00	-1.310, -0.630	-0.970		0.80 0
				-1.350, -0.650	-0.800, -		

CXX

			50		1.320	.15 0	0.72 5
			00	-1.280, -0.660	-0.800, - 1.270	.14 0	0.73 0
			50	-1.290, -0.680	1.070, - 0.880, -1.300	.20 0	0.78 0
			00	-1.260, -0.700	0.230, - 0.870		0.78 5
	M F	10^{-3} 1x	00	-1.180, -0.670	1.040, - 0.890		0.78 0
			50	-0.700, 1.020	-0.820, - 1.800		0.76 0
			00	-1.310, -0.700	1.060, - 0.840		0.77 0
			50	-0.710	1.050, - 0.800		0.75 5
			00	-0.700, 0.980	0.980, - 0.830		0.76 5
			00	-0.650, 1.150	0.960, - 0.780		0.71

		10^{-4}	$1 \times$				5
				50	-1.570, - 0.640, 1.090	1.640, - 0.990, -0.870, - 1.490	0.75 5
				00	-1.530, - 1.020, -0.670 1.130	1.610, 0.970, -0.850	0.76 0
				50	-1.310, - 0.660, 1.080	1.430, 0.960, -0.830	0.74 5
				00	-0.700, 1.080	1.020, - 0.850	.15 0
							0.77 5

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camısı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.5 GL^1 -Pd Kompleksinin elektrokimyasal verileri

Bileşik	Çözücü	Konsantrasyon (M)	Tarama Hızı (mV/s)	Epa(mV)	pc(mV)	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)
		10^{-3}	10	- 0.660, 1.120	0.970, - 0.780		-0.720
			15	- 1.470, 0.640	.940, - 0.820		-0.730
			20	- 0.640,	.000, -		-0.725

L ₁ -Pd				0.870	0.810		
			25 0	- 0.680	.990, - 0.820		-0.750
			50 0	- 0.670	.980, 0.240, - 0.790		-0.730
		0 ⁻⁴ 1x1	10 0	- 0.660, 1.490	.030, - 0.790		-0.725
			15 0	- 1.370, 0.670	.990, - 0.810, - 1.660		-0.740
			20 0	- 1.420, 1.010, 0.670, 0.920	.610, - 0.990, - 0.830, - 1.310	.160	-0.750
			25 0	- 1.450, 0.670, 0.910	.010, - 0.770, - 1.520	.100	-0.720
			50 0	- 0.730, 0.910	.430, 0.940, 0.290, -	.100	-0.780

					0.830		
	CM	0^{-3} 1x1	10	-			-
			0				
			15	-			0.785
			0	1.520, 1.310, 0.530	1.040, - 1.350, - 1.540	.510	
			20	-			-1.120
			0	1.480, 1.200, 0.510	1.040, - 1.360		
			25	-			-1.280
			0	1.420, 1.160	1.400, - 1.640	.240	
			50	-			-0.725
			0	1.390, 0.610	0.840, - 1.640		
		0^{-4} 1x1	10	-			-0.750
			0	0.670, 1.100	0.990, - 0.830		
			15	-			-0.755
			0	0.670, 1.140	0.980, - 0.840		
			20	-			-0.740
			0	0.660, 1.160	0.960, - 0.820		
			25	-			-0.760
			0	0.680	.580,		

					1.010, - 0.800		
			50 0	- 0.710	.600, 1.040, - 0.840		-0.775
	MF	0 ⁻³ 1x1	10 0	- 0.600, 0.970	.930	.040	0.950
			15 0	- 1.760, 1.410, 1.020, 0.620, 0.870	0.980, - 0.790, - 1.080, - 1.580	.170	-0.705
			20 0	- 1.400, 1.170, 0.710, 0.890	0.980, - 0.960, - 1.220	.250	-0.835
			25 0	- 0.930, 0.660	.460, 1.050, - 0.840, - 1.520		-0.750
			50 0	- 1.510, 0.660	.010, - 0.780		-0.740

		10^{-4}	10	-			-0.790
			0	1.310, 0.680	- 0.980, - 0.900		
			15	-			-0.810
			0	0.740, 1.070	.940, - 0.880		
			20	-			-0.785
			0	0.690, 1.020	.980, - 0.880		
			25	-		1.690	0.125
			0	0.720, 1.070	.970, 0.890		
			50	-			-0.825
			0	0.750, 1.010	.950, - 0.900		

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.6 GL^1 -Ru Kompleksinin elektrokimyasal verileri

İleşi k	Öz üç ü	K onsantrasyo n (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(m V)	$\frac{1}{2}$ (mV)	Ep(mV)
L ₁ - Ru	N	10 ⁻³ 1x	00	-0.650, 1.150	1.290	1.9 40	.320
			50	-0.650, 0.790	1.160, -0.820		0.73 5
			00	-1.330, - 0.630, 0.790	1.200, -0.840, -1.370	.21 0	0.73 5
			50	-0.640, 1.130, 1.190, -0.830	0.210, ,0.140, 0.185,0.155	0.7 80	.250
			00	-0.680, 0.810	1.290 - 0.860	.18 0	0.77 0
		10 ⁻⁴ 1x	00	-	-		
			50	-0.660, 1.210	1.250, -0.810		0.73 5
			00	-0.690, 1.210	1.210, -0.800		0.74

							5	
			50	1.150	-0.590, 1.170,	-0.760	.17 0	0.67 5
			00	1.170	-0.670, 1.190,	-0.850	.18 0	0.76 0
	C M	10^{-3}	00	1.160	-0.700, -0.930			0.81 5
			50	0.640, 1.220	-1.270, - 1.220,	-0.920	.28 0	0.78 0
			00	0.660, 1.140	-1.270, - 1.210,	-0.770	.11 0	0.71 5
			50	0.670, 1.160	-1.330, - 1.220,	-0.790, -1.210	.12 0	0.73 0
			00	1.180	-0.720, 1.270,	-0.830	.11 0	0.77 5
		10^{-4}	00	1.160	-0.610, -0.780			0.69 5
			50	0.660, 1.160	-1.290, - 1.160,	-0.830	.17 0	0.74 5

			00	-0.620, 1.190	1.290, -0.820	.20 0	0.72 0
			50	-0.670, 1.130	1.270, -0.810	.14 0	0.74 0
			00	-1.240, - 0.640, 1.220	1.220, 0.180, -0.820	.18 0	0.72 0
	M F	10^{-3} 1_x	00	-0.640, 1.050	-0.810		0.72 5
			50	-0.630, 0.720	0.980, -0.770		0.70 0
			00	-1.480, - 0.660, 0.710	0.920, -0.800		0.73 0
			50	-1.550, - 0.650, 0.680	0.970, -0.780		0.71 5
			00	-1.510, - 0.690, 0.800	0.970, 0.160, -0.840		0.76 5
		10^{-4} 1_x	00	-	-		
			50	-1.440, - 0.700	1.110, -0.800, -1.310		0.75

						0
			00	-1.540, - 0.730	0.240, -0.760	.03 0
			50	-0.690	0.300, -0.810	0.74 5
			00	-0.680	0.290, -0.790	0.75 0
						0.73 5

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camsı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.7 GHL^2 Ligandının elektrokimyasal verileri

ileşik	özütü	Konsantrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$E_{1/2}$ (mV)	Ep(mV)
		1×10^{-3}	00	-0.600, 1.090	1.180, - 0.950	0.77 5	.350
			50	-1.110, -0.500	-0.760, - 1.140	0.63 0	.040
	N		00	-1.280, -0.610, 1.160	1.130, - 0.180, -0.700		.090

L ₂			50	-1.150, -0.640, 1.100	1.050, - 0.190, -0.830	0.73 5	.190
			00	-0.620, 0.130, 1.170	1.200, - 0.180, -0.770	0.69 5	.150
		4 1x10	00	-1.400, -0.630, 1.370	1.170, - 0.840		.210
			50	-0.600, 0.100	1.090, - 0.200, -0.730		.130
			00	-0.610, 0.130	1.160, - 0.110, -0.790		.180
			50	-0.600, 0.070	1.100, - 0.180, -0.760		.160
			00	-0.630, 0.070	1.190, 0.200, -0.780		.150
		-3 1x10	00	-1.220, -0.600	1.060, - 0.090, -0.770		.170
			50	-1.000, -0.580	1.110, - 0.010, -0.790, -1.260		.260
			00	-0.550	1.100, - 0.080, -0.760		.210
			50	-1.110, -0.570	1.120, - 0.090, -0.750		.180
			00	-0.600	-0.750		.150
	CM		00	-1.100, -0.520, 1.260	1.180, - 0.150, -0.740		

CXXXI

0.63 .220

		4 1x10				0	
			50	-1.600, -0.570, 1.260	1.170, - 0.150, -0.740	0.65 2	.170
			00	-1.120, -0.600, 1.350	1.190, - 0.020, -0.740		.140
			50	-0.560, 1.320	1.190, - 0.120, -0.770		.210
			00	-0.570, 1.370	1.210, - 0.150, -0.690		.110
	MF	-3 1x10	00	-1.390, -0.470	1.090, - 0.880		.410
			50	-1.480, -0.450	1.140, - 0.080, -0.760		.310
			00	-1.200, -0.530	0.980, - 0.090, -0.710, -1.170		.180
			50	-1.290, -0.970, -0.510	1.180, - 0.030, -0.760		.250
			00	-1.230, -0.570	1.150, 0.030, -0.730		.160
		4 1x10	00	-1.010, -0.560	1.110, - 0.100, -0.740		.180
			50	-1.010, -0.600	1.100, - 0.150, -0.800, -1.270		.200
			00	-1.170, -0.630	1.090, - 0.080, -0.740		.110
			50	-1.210, -0.570	-0.080, - 0.770		.200

			00	-1.300, -0.600	1.090, 0.020, -0.740		.160
--	--	--	----	-------------------	-------------------------	--	------

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camısı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.8 GL^2 -Co Kompleksinin elektrokimyasal verileri

ileşi k	öz ü c ü	K onsantrasyo n (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$E_{1/2}$ (mV)	Ep(mV)
L ₂ - Co	N	10 ⁻³ 1x	00	0.900	0.830	.07 0	.865
			50	0.930	0.920	.01 0	.925
			00	-1.630, -0.600	1.040, - 1.390	.44 0	.220
			50	-0.610, 0.960	-0.890		0.70 0
			00	1.420	1.030		.225
			00	-	-		

		$10^{-4} \text{ }^1\text{x}$	50	-	-		
			00	-	-		
			50	-	-		
			00	-1.410, -0.680	1.670 -0.840, -		0.76 0
	C M	$10^{-3} \text{ }^1\text{x}$	00	-	1.060		
			50	1.190	1.060	.13 0	.125
			00	-1.480, -0.700	1.620 1.040, -	.14 0	1.55 0
			50	-1.200, -0.700	1.330 1.020, -	.32 0	.160
			00	1.180 -1.630, -0.350,	1.140, -0.950, - -1.480		.300
		$10^{-4} \text{ }^1\text{x}$	00	1.210	1.050	.16 0	.130
			50	1.170, 1.550	1.00 1.600 ,	.17 0	.085

			00	-0.630, 1.100	1.010, - 1.350	1.6 40	.190
			50	-1.200, -0.570	1.020, - 1.170	.60 0	0.87 0
			00	1.150 -1.550, -0.640,	0.940, - 1.030		0.83 5
	M F	10^{-3} 1_x	00	1.120 -1.490, -0.530,	1.310, 0.950, -1.090		.210
			50	-0.650, 1.180	1.450, 0.980		.165
			00	1.130 -1.430, -0.690,	1.520, 0.960, -1.110		.135
			50	-0.600, 1.180	1.640, 0.980, -1.120		0.86 0
			00	-0.670, 1.180	1.600, 0.910, -1.170		0.92 0
		10^{-4} 1_x	00	-0.740, 1.410	1.570, 1.080	1.8 20	.170
			50	0.940 -1.100, -0.670	1.030, - 0.890, -1.540	.22 0	0.78 0
				-1.500, -1.090-	1.000, -		

			00	0.680	0.830, -1.470	.15 0	0.75 5
			50	-0.680	0.980, - 0.840		0.76 0
			00	-1.540, -0.710	1.010, - 0.790	.08 0	0.75 0

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camsı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.9 GL²-Cu Kompleksinin elektrokimyasal verileri

Çözücü	Konsantrasyon (M)	Tarama Hızı (mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	E _{1/2} (mV)	
AN	1x10 ⁻³	100	1.120, 1.390	1.410, 0.950	0.17	
		150	-1.280, - 0.610, 1.090, 1.360	1.440, 0.950, -0.780, - 1.290	0.170	
		200	-1.390, - 0.590, 1.160	1.450, 0.950, -0.900	-	
		250	-1.600, - 0.660, 1.180	1.380, 0.920, -0.890, - 1.240	-	
		500	-1.670, - 1.270, -0.610, 1.150	1.550, 0.930, -0.870, -		

					1.540		
		1×10^{-4}	100	-	-	-	
			150	-1.310, - 0.640	-0.870- 1.240	0.230	
			200	-1.810, - 1.210, -0.990, - 0.590, 0.940	1.010, - 0.820, -1.080, - 1.680	0.230	
			250	-1.550, - 1.200, -0.680	-0.910, - 1.460, -1.740	0.230	
			500	-1.550, - 1.200	-0.670, - 1.030	-0.530	
	DCM	1×10^{-3}	100	1.070, 1.470	1.480, 1.000	0.070	
			150	-1.630, - 1.150, -0.650, 1.110	0.970, - 0.850, -1.120, - 1.310, -1.530	0.200	
			200	-1.640, - 0.640, 1.070	1.420, 0.970, -0.960	0.320	
			250	-1.420, - 0.630, 1.120	0.980, - 0.940, -1.360	0.310	
			500	-1.270, - 0.640, 1.110	0.980, - 1.030, -1.460	-	
		1×10^{-4}	100	-	-	-	
			150	-1.260, - 0.640, 0.830	1.140, - 0.880, -1.290	0.240	
			200	-1.200, - 0.670	-0.870, - 1.220	0.200	
			250	-1.630, -	-0.880, -	0.250	

DMF				1.280, -0.630	1.430		
			500	-1.290, - 0.660	0.260, - 0.810, -1.210, 1.610	0.150	
	1×10^{-3}		100	0.530, 1.110	0.950, 0.450	0.080	
			150	-1.350, - 0.710 1.090	0.940, - 0.820, -1.490	-	
			200	-0.700, 1.090	0.910, - 0.920, -1.370	-	
			250	-1.560, - 1.160, -0.700, 1.100, 1.480	1.550, 1.420, 0.920, -0.920, -1.520	0.220	
			500	-0.750, 1.180 1.530	0.950, - 0.940	-	
	1×10^{-4}		100	-0.690, 1.120	1.500, 0.930	-	
			150	-0.680, 1.140	0.950, - 0.830	-	
			200	-0.690, 1.120	0.920, - 0.820	-	
			250	-1.580, - 0.640, 1.120	1.550, 0.960, -0.780	-	
			500	-1.470, - 0.720, 1.10	1.570, 0.930, -0.840, - 1.540	0.120	

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.10 GL^2-Ni Kompleksinin elektrokimyasal verileri

ileşik	özücü	Konsantrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$E_{1/2}$ (mV)	Ep(mV)
L_2-Ni	N	10^{-3}	00	-0.690	-0.770	.080	0.730
			50	-1.570, -1.290, -1.040, -0.690	-0.960, -1.400, -1.640	.300	0.840
			00	-1.400, -0.660, 0.930	1.340, -0.860, -1.350		0.760
			50	-1.590, -1.220, -0.670	0.800, -0.910, -1.540	.240	0.790
			00	-1.130, -0.630	0.930, -0.870		0.750
		10^{-4}	00	-1.350, -0.970, -0.660	-0.870, -1.070, -1.310	.210	0.765
				-1.350, -0.970,	-0.870, -1.070,		

			50	-0.660	-1.310	.21 0	0.76 5
			00	-1.450, -0.970, -0.620	-0.820, -1.320, -1.670		0.72 0
			50	-1.680, -1.390, -1.060-0.630	0.780, -0.890, - 1.210, -1.550	.26 0	0.76 0
			00	-1.310, -0.640	-0.840, -1.490		0.74 0
	C M	10^{-3} 1_x	00	-1.590, -1.350, -1.050, -0.700	-0.880, -1.130, -1.340	.18 0	0.79 0
			50	-1.370, -1.190, -0.680	-0.850, -1.150	.17 0	0.75 5
			00	-1.140, -0.590	-0.790, -1.450		0.69 0
			50	-1.530, -0.700	1.0630, -0.980		0.79 0
			00	-1.360, -0.670	0.150, -0.840		0.75 5
			00	-0.700	1.370		.335

CXL

		10^{-4} 1_x	50	0.940	-1.470, -0.690,	1.160	0.980, -0.850, -	.16 0	0.77 0
			00		-1.480, -0.730		0.960, -0.800	.07 0	0.76 5
			50		-1.480, -0.730		0.960, -0.800	.07 0	0.76 5
			00		-1.330, -0.690		1.010, -0.800	.11 0	0.74 5
	M F	10^{-3} 1_x	00		-0.570		-		
			50		-1.300, -0.660	1.180	1.100, -0.850, -		0.74 5
			00		-1.580, -1.320, -1.030, -0.610		-0.800, -1.280		0.69 5
			50		-1.520, -0.560		-0.770, -1.360		0.66 5
			00		-0.520		-0.250, -0.790		0.65 5
			00		-0.680		0.830		.075

		10^{-4} 1_x	50	-1.540, -0.680	-0.850, -1.230		0.765
			00	-0.670	-0.820		0.745
			50	-0.700	-0.790		0.745
			00	-0.690	0.310, -0.780		0.735

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camsı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5x(E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.11 GL^2 -Pd Kompleksinin elektrokimyasal verileri

ileşik	özücü	Konsantrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$1/2(E_{pa}+E_{pc})$ (mV)	Ep(mV)
		10^{-3} 1_x	00	-0.560	1.160		0.300
			50	-1.420, -0.670	-0.770, -1.450	.100	0.720

L ₂ - Pd	N		00	-0.660	-0.810		0.73 5
			50	-0.650	0.270, -0.800		0.72 5
			00	-0.690, 0.070	0.250, -0.840		0.76 5
		10 ⁻⁴ 1 _x	00	-0.700	1.600		.450
			50	0.960 -1.230, -0.660,	1.300 0.270, -0.880, -	.22 0	0.77 0
			00	-0.670, 0.900	0.990, -0.820	.15 0	0.74 5
			50	-0.670, 0.860	0.040, -0.860		0.76 5
			00	-	-		
		10 ⁻³ 1 _x	00	-0.670, 0.940	0.300, -0.840		0.75 5
			50	-1.490, -0.700	-0.530, -0.910		0.61 5

	C M		00	-0.660, 1.000	-0.560, -0.920		0.61 0
			50	-0.660, 1.000	-0.560, -0.920		0.61 0
			00	-0.660, 1.000	-0.560, -0.920		0.61 0
		10^{-4} 1_x	00	-	-		
			50	-0.650	-0.780		0.71 5
			00	-0.690	-0.820		0.75 5
			50	-0.700	-0.780	.08 0	0.74 0
			00	-0.660, 0.070	-0.280, -0.840		0.47 0
			00	-	-		
		10^{-3} 1_x	00	-	-		
			50	-0.500	-0.710		0.60 5

	M F		00	-0.620	-0.740		0.68 0
			50	-0.640	-0.750		0.69 5
			00	-1.110, 0.050	0.260, -0.810		.155
		10^{-4} $1x$	00	-0.720, 1.090	0.950	1.6 70	.115
			50	-0.700, 1.050	0.940, -0.840		0.77 0
			00	1.060 -1.550, -0.680,	1.430 0.930, -0.780, -		0.73 0
			50	-0.690, 1.110	0.950, -0.800		0.74 5
			00	-0.740, 1.090	0.950, -0.820	.08 0	0.78 0

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5x(E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.

Ek.12 GL^2 -Ru Kompleksinin elektrokimyasal verileri

ileşik	özücü	onsantrasyon (M)	arama Hızı mV/s)	Epa(mV)	Epc(mV)	$\frac{1}{2}(\text{mV})$	Ep(mV)
L ₂ -Ru	N	$\times 10^{-3}$	00	-0.620	1.270		.325
			50	-1.250, -0.610	0.880, -0.810		0.710
			00	-0.610, 1.210	-0.820, -1.090		0.715
			50	-1.420, -0.660	1.140, -0.830		0.745
			00	-1.240, -0.660	0.990, -0.870		0.765
		$\times 10^{-4}$	00	-	-		
			50	-0.640	-0.950		0.795
			00	-0.630	-0.890		0.760

			50	-0.670	-0.960		0.76 5
			00	-0.630	-0.930		0.78 0
	C M	$\times 10^{-3}$	00	-0.590	1.340, -0.800		0.69 5
			50	-1.130, -0.680	-0.840, -1.470		0.76 0
			00	-1.250, -0.650	-0.850, -1.100, -1.580	.20 0	0.75 0
			50	-1.280, -0.730	0.890, -0.860, - 1.550		0.79 5
			00	-0.680	-0.790		0.73 5
		$\times 10^{-4}$	00	-0.610	-0.080		0.34 5
			50	-1.450, -0.650	-0.830		0.74 0
				-1.420, -1.110,	1.210, -0.810		

			00	-0.600			0.70 5
			50	-1.150, -0.660	-0.800		0.73 0
			00	-0.660	-0.850		0.75 5
	M F	$\times 10^{-3}$	00	-	-		
			50	-0.630	-0.800		0.71 5
			00	-0.650	1.130, -0.790		0.72 0
			50	-0.620	-0.790		0.70 5
			00	-0.670	1.160, -0.780		0.72 5
		$\times 10^{-4}$	00	-0.690	1.280		.295
			50	-0.690	-0.850		0.77 0
				-0.710	-0.810		

			00				0.76 0
			50	-0.660	-0.830		0.74 5
			00	-0.700, 0.660	1.120, -0.820		0.76 0

Destek Elektrolit: TBAB, Referans elektrot: Ag/AgCl, Çalışma elektrot: Camısı karbon, Karşıt elektrot: Platin tel, Epa : Anodik potansiyel, Epc: Katodik potansiyel, $E_{1/2}=0.5 \times (E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p = E_{pa}-E_{pc}$.