



T.C.
MUĞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ŞİFF BAZI LİGANDLARI VE Ru(II), Pd(II) METAL
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK AKTİVİTELERİ

Metin ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2019
MUĞ
Her Hakkı Saklıdır



T.C.
MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE Ru(II), Pd(II) METAL
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK AKTİVİTELERİ**

Metin ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Kenan BULDURUN

**Eylül-2019
MUŞ
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Metin ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “Yeni Schiff Bazı Ligandları ve Ru(II), Pd(II) Metal Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Aktiviteleri” adlı tez çalışması 18/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Kenan BULDURUN
Muş Alparslan Üniversitesi,
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu,
Ulaştırma Hizmetleri Bölümü

Üye

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

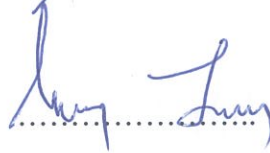
Üye

Dr. Öğretim Üyesi Kenan BULDURUN
Muş Alparslan Üniversitesi,
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu,
Ulaştırma Hizmetleri Bölümü

İmza


.....


.....


.....


.....

Yukarıdaki sonuç;
Enstitü Yönetim Kurulu 19./09./2019 Tarih ve 28./I..... nolu kararı
ile onaylanmıştır.


Doç. Dr. Sedat BOZARI
FBE Müdürü ✓

Bu tez çalışması Muş Alparslan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonu tarafından BAP-18-TBM-4902-01 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



Metin ÖZDEMİR
18/09/2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE Ru(II), Pd(II) METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİ

Metin ÖZDEMİR

Muğla Sıhırsan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Kenan BULDURUN

Yıl 2019, 77 Sayfa

Jüri

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Kenan BULDURUN

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

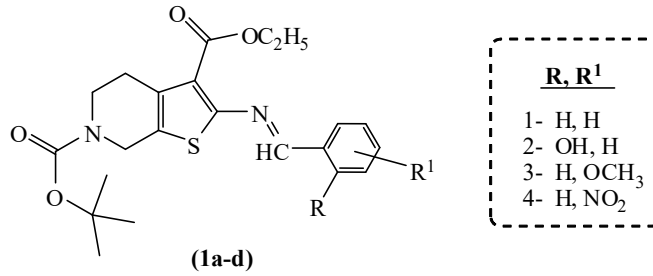
Jüri Üyesi: Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Kenan BULDURUN

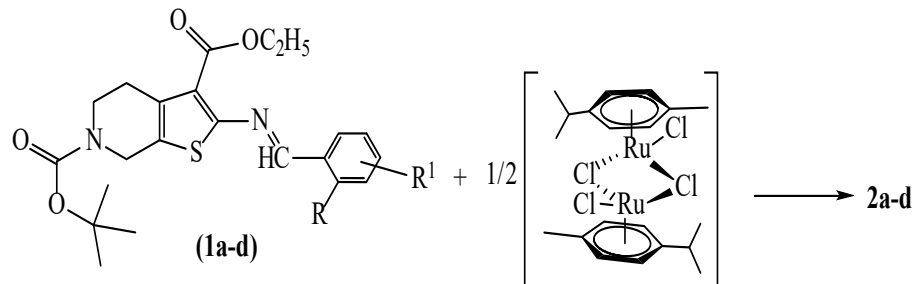
Önerilen çalışmada temel amacımız özgün Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezlenip karakterize edilmesi, ikinci aşamada ise Ru(II) ve Pd(II) metal komplekslerinin katalitik özelliklerinin incelenmesidir.

Bulunan sonuçlar 5 başlıkta özetlenebilir;

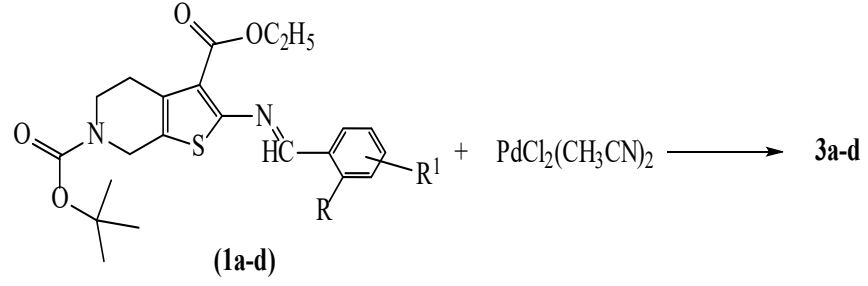
1. Schiff bazı ligandları (**1a-d**) sentezlendi, yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve UV-Vis teknikleri kullanılarak karakterize edildi.



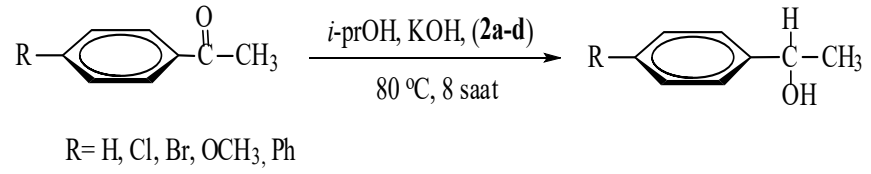
2. Schiff bazı ligandları [RuCl₂(p-simen)]₂ kompleksi ile etkileştirilerek bu liganların Ru(II) kompleksleri (**2a-d**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.



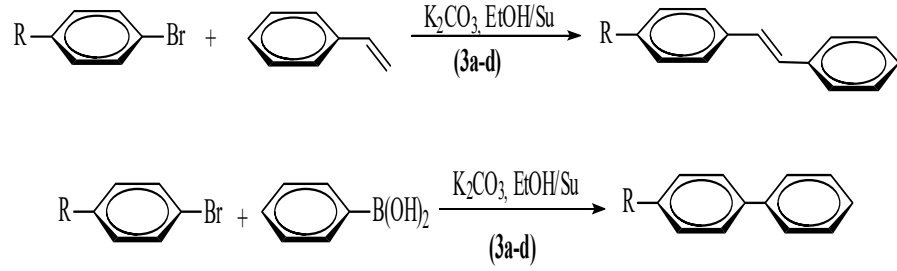
3. Schiff bazı ligandları (**1a-d**) $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ kompleksi ile etkileştirilerek Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (**3a-d**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.



4. Sentezlenen Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin (**2a-d**) ketonların hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi.



5. Sentezlenen Schiff bazı-Pd(II) komplekslerinin (**3a-d**) Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi.



Sonuçta Pd(II) komplekslerinin C-C eşleşme tepkimelerinde, Ru(II) komplekslerinin ise hidrojen transferinde etkili oldukları görüldü.

Anahtar Kelimeler: Katalitik etkinlik, Metal kompleksler, Mizoroki-Heck, Schiff bazı, Suzuki-Miyaura

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITIES OF THE NEW SCHIFF BASE LIGANDS AND THEIR Ru(II), Pd(II) METAL COMPLEXES

Metin ÖZDEMİR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF MUĞLA
ALPARSLAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY SCIENCE

Advisor: Asst. Prof. Kenan BULDURUN
2019, 77 Pages

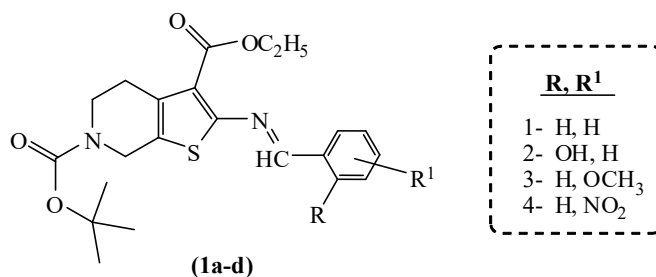
Jury

Advisor: Asst. Prof. Kenan BULDURUN
Jury Member: Assoc. Prof. Mehmet GÜLCAN
Jury Member: Assoc. Prof. Nevin TURAN ÖZEK
Jury Member: Asst. Prof. Kenan BULDURUN

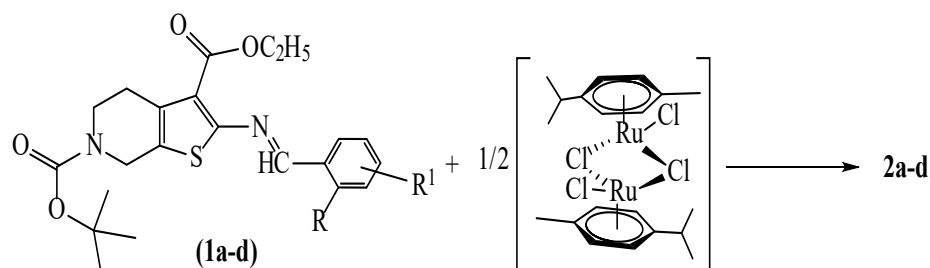
The aim of this study is to synthesize and characterize the original Schiff bases and their metal complexes Ru(II), Pd(II) and to examine their catalytic activity properties.

Results can be summarized in 5 headings;

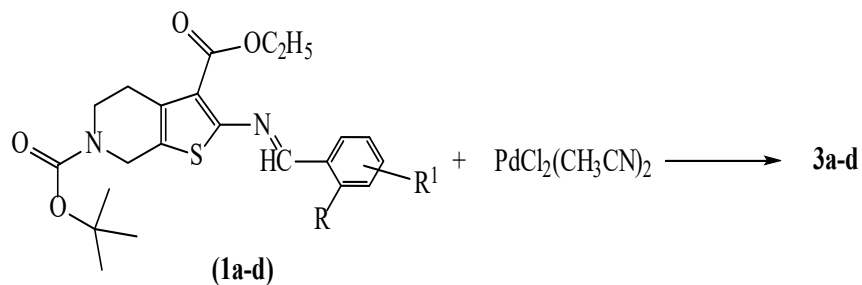
1. Schiff base ligands (**1a-d**) were synthesized and their structures were illuminated by appropriate spectroscopic methods, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, UV-Vis.



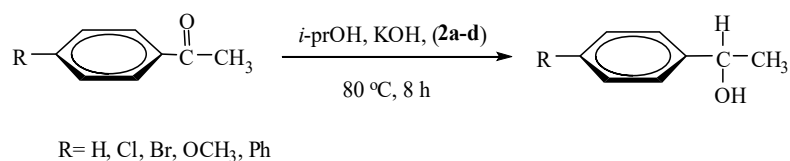
2. Schiff base ligands (**1a-d**) were interacted with $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ complex and the Ru(II) complexes of these ligands (**2a-d**) were synthesized and their structures were illuminated by appropriate spectroscopic methods.



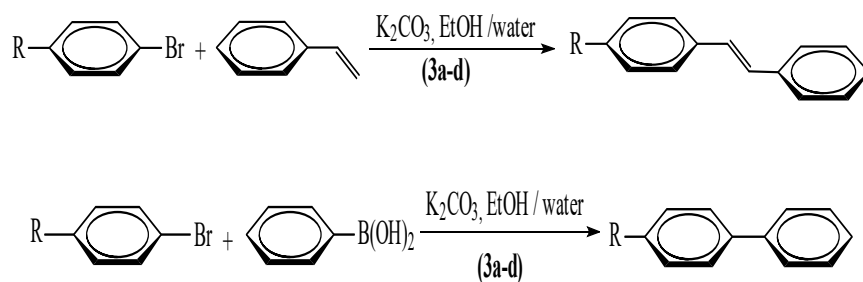
3. Schiff base-Pd(II) complexes (**3a-d**) were synthesized by interacting Schiff base ligands (**1a-d**) with $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ complex and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



4. The catalytic activity of synthesized Schiff base-Ru(II) complexes (**2a-d**) in hydrogen transfer reactions of ketones was investigated.



5. The catalytic activities of synthesized Schiff base-Pd(II) complexes (**3a-d**) in Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura coupling reactions were investigated.



As a result, Pd(II) complexes were found to be effective in C-C coupling reactions and Ru(II) complexes were effective in hydrogen transfer.

Keywords: Catalytic activity, Metal complexes, Mizoroki-Heck, Schiff base, Suzuki-Miyaura

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında göstermiş olduğu her türlü yardım, rehberlik ve katkılarından dolayı Sayın Hocam Dr. Öğretim Üyesi Kenan BULDURUN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın yürütülmesi sırasında her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK, Sayın Hocam Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Sedat YAŞAR'a ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmamda kullanmış olduğum başlangıç maddesinin elde edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Hitit Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Naki ÇOLAK'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Tez çalışmamı BAP-18-TBM-4902-01 proje numarasıyla maddi destek sağlayan Muş Alparslan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulamave Araştırma Merkezi'ne ve personeline teşekkür ederim.

Metin ÖZDEMİR
MUŞ-2019

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	2
1.2. Ketonların Hidrojen Transfer Tepkimesi.....	2
1.3. Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi	3
1.4. Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi.....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar	18
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.3. Sentez ve Karakterizasyonlar.....	19
3.3.1. (E)-6-tert-bütil 3-etil 2-(benzilidenamino)-4,5-dihidrotyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1a) sentez ve karakterizasyonu	19
3.3.2. (E)-6-tert-bütil 3-etil 2-(2-hidroksibenzilideneamino)-4,5-dihidrotyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1b) sentez ve karakterizasyonu	20
3.3.3. (E)-6-tert-bütil 3-etil 2-(3-nitrobenzilideneamino)-4,5-dihidrotyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1c) sentez ve karakterizasyonu	21
3.3.4. (E)-6-tert-bütil 3-etil 2-(2-metoksibenzilideneamino)-4,5-dihidrotyeno[2,3-c]pyridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1d) sentez ve karakterizasyonu	22
3.4. Schiff Bazı-Ru(II) Komplekslerinin Sentezi	23
3.4.1. Ru(II) kompleksinin (2a) sentez ve karakterizasyonu	24
3.4.2. Ru(II) kompleksinin (2b) sentez ve karakterizasyonu	25
3.4.3. Ru(II) kompleksinin (2c) sentez ve karakterizasyonu	26
3.4.4. Ru(II) kompleksinin (2d) sentez ve karakterizasyonu	27
3.5. Schiff Bazı-Pd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	28
3.5.1. Pd(II) kompleksinin (3a) sentez ve karakterizasyonu.....	28
3.5.2. Pd(II) kompleksinin (3b) sentez ve karakterizasyonu	29
3.5.3. Pd(II) kompleksinin (3c) sentezi ve karakterizasyonu	30
3.5.4. Pd(II) kompleksinin (3d) sentezi ve karakterizasyonu	31
3.6. Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transfer Tepkimesi	32
3.7. Schiff bazı-Pd(II) komplekslerinin Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi.....	34
3.8. Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimesinde Katalitik Etkinliklerin İncelenmesi	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	48
EKLER	51
ÖZGEÇMİŞİ	78

ġEKĠLER LĠSESĠ

ġekil 2.1. Salen tipi ligand ve kompleksleri	5
ġekil 2.2. Tiyosemikarbazon-Ru(II) komplekslerinin yapısı	6
ġekil 2.3. Schiff bazları Pd(II) komplekslerinin yapısı	6
ġekil 2.4. Piridoksal tiyosemikarbazon içeren Schiff bazı-Pd(II) kompleksinin sentezi .	7
ġekil 2.5. Tiyonileter içeren Schiff bazı komplekslerinin yapısı	7
ġekil 2.6. Pirazol içeren Schiff bazı metal(II) komplekslerinin yapısı.....	8
ġekil 2.7. Tiyofen içeren Schiff bazları Ru(II) komplekslerinin yapısı	8
ġekil 2.8. Schiff bazı ligandı ve katalitik aktivite Şeması.....	9
ġekil 2.9. N-(2-merkaptofenil)naftilidenimin) içeren Schiff bazı-palladyum komplekslerinin sentezi	10
ġekil 2.10. Etilendiamin içeren Schiff bazları (L ₁ , L ₂) ve Pd(II) komplekslerinin sentezi	11
ġekil 2.11. N,N-dimetiletilediamin içeren Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin yapısı .	12
ġekil 2.12. Schiff bazı ligandı ve Pd(II) kompleks bileşiklerinin yapısı	12
ġekil 2.13. Etil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino) içeren Schiff bazı-Ru(II) kompleksi.....	13
ġekil 2.14. Naftalin içeren Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin yapısı.....	13
ġekil 2.15. Ailtiyoire içeren Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin sentezi	14
ġekil 2.16. 4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1-H-pirazol-(2H)-on içeren Schiff bazı-Pd(II) kompleksi.....	15
ġekil 2.17. Salisilaldehit içeren Schiff bazları-M(II) komplekslerinin sentezi	16
ġekil 2.18. Piridin-2-tiyoamid içeren Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin sentezi.....	17
ġekil 3.1. Schiff bazı ligandlarının (1a-d) sentez Şeması	19
ġekil 3.2. 1a ligandının sentez Şeması	20
ġekil 3.3. 1b ligandının sentez Şeması.....	21
ġekil 3.4. 1c ligandının sentez Şeması	22
ġekil 3.5. 1d ligandının sentez Şeması.....	23
ġekil 3.6. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin (2a-d) genel gsterimi.....	23
ġekil 3.7. 2a kompleksinin sentez Şeması	24
ġekil 3.8. 2b kompleksinin sentez Şeması	25
ġekil 3.9. 2c kompleksinin sentez Şeması.....	26
ġekil 3.10. 2d kompleksinin sentez Şeması	27
ġekil 3.11. 3a kompleksinin sentez Şeması	29
ġekil 3.12. 3b kompleksinin sentez Şeması	30
ġekil 3.13. 3c kompleksinin sentez Şeması.....	31
ġekil 3.14. 3d kompleksinin sentez Şeması	32
ġekil 3.15. Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (3a-d) kullanılarak gerçekleştirilen Heck tepkimesi.....	34

TABLULAR LİSTESİ

Çizelge 2.1. Pd(II) kompleksinin Suzuki-Miyaura tepkimesindeki katalitik etkinliği.....	7
Çizelge 2.2. Ru(II) komplekslerinin hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri.....	9
Çizelge 2.3. Sentezlenen bileşiklerin Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri.....	10
Çizelge 3.1. Hidrojen transfer tepkimelerinde süre etkisi	32
Çizelge 3.2. Hidrojen transfer tepkimelerinde çözücü etkisi.....	33
Çizelge 3.3. Hidrojen transfer tepkimelerinde Ru(II) komplekslerinin (2a-d) katalitik etkinlikleri.....	33
Çizelge 3.4. Heck tepkimesi için kullanılan bazlar	35
Çizelge 3.5. Heck tepkimesi için çözücü etkisi	35
Çizelge 3.6. Pd(II) komplekslerinin Mizoroki-Heck tepkimesindeki katalitik etkinlikleri	36
Çizelge 3.7. Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerinde baz etkisi	36
Çizelge 3.8. Suzuki-Miyaura tepkimelerinde çözücü etkisi	37
Çizelge 3.9. Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (3a-d) kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura tepkimesi	38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

cm^{-1}	: Dalga sayısı
d	: Dublet
g	: Gram
m	: Multiplet
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
<i>o</i>	: Orto
<i>p</i>	: Para
ppm	: Milyonda bir
s	: Singlet
ν	: Gerilme frekansı
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
δ	: Kimyasal kayma

Kısaltmalar

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

1. GİRİŞ

Schiff bazları koordinasyon kimyasında en sık kullanılan ligandlardır. Primer aminlerin aldehitlerle kondenzasyonundan oluşan Schiff bazları, ilk defa 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından keşfedildiğinden beri Schiff bazı bileşikleri olarak bilinirler (Surve ark., 2019). Schiff bazları, sahip oldukları termal dayanıklılık, sıvı kristal özelliği, iletkenlik ve şelat oluşturma gibi birçok özelliğinin yanında, kolay hazırlanması, ucuz olması ve ulaşılabilirliğinden dolayı bilim çevrelerinde ilgi çekmekte ve pratik hayatımız açısından önemi günden güne artmaktadır.

Günümüzde enerji kaynakları hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu nedenle ham maddenin aşırı kullanımını engellemek ve minimum atık madde ile yeni ürünler sentezlemek için etkin katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle katalizörler sınırlı kaynakların etkin kullanımı ve çevreyi koruma için çok önemlidir. Birçok Schiff bazı kompleksinin yüksek sıcaklık ve neme karşı kararlı olması, onların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasına önemli katkı sağlamaktadır. Tepkimenin gerçekleşmesinde kullanılan katalizörün aktifliği, seçiciliği ve maliyetinin düşük olmasının yanı sıra, çevreye duyarlı çözücülerin kullanılması tercih edilmektedir.

Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi, boronik asit türevleri ile aril halojenürler arasında gerçekleşen ve C-C bağ oluşumu için tercih edilen yaygın bir tepkimedir. Suzuki eşleşme tepkimesi hassas kimyasalların hazırlanmasında önemli rol oynamaktadır. Toksik olmaması, nem ve havaya karşı kararlı olması ve çevre dostu çözücülerin kullanılması gibi üstün özelliklere sahiptir (Özdemir ve ark., 2005).

Palladyum katalizli Mizoroki-Heck tepkimesi Mizoroki ve Heck tarafından keşfedilmiştir. Bu katalitik yöntem çeşitli sübstitüentli olefinler, dienler ve diğer doymamış bileşikleri elde etmek için kullanılan yaygın metottur (Özdemir ve ark., 2005; Niakan ve ark., 2018).

Hidrojen transferi, ketonların indirgenmesinde kullanılan oldukça popüler bir metottur. Hidrojen transfer tepkimelerinde kullanılan çeşitli metal kompleksler arasında, homojen katalizörler olarak rutenyum komplekslerinin kullanılması eskilere dayanmaktadır. Rutenyum kompleksleri içeren siklometalatl ve *N*-heterosiklik karben ligandlar, Schiff bazı ligandları, tripodal ligandlar, aren ligandlar ve fosfin veya amin içeren ligandlar yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bunların katalitik dönüşümler için etkili

homojen katalizör oldukları tespit edilmiştir (Mizoroki ve ark., 1971; Buldurun ve Özdemir, 2019).

1.1. Schiff Bazları

Çeşitli amin ve aldehitlerin kullanılması ile hazırlanan imin bileşikleri, bu bileşiklerin ilkinin 1864 yılında sentezleyen Alman kimyacı H. Schiff'in adına istinaden Schiff bazları olarak adlandırılmaktadır. Schiff bazları 1950'li yıllardan itibaren koordinasyon kimyasında metalleri kompleksleştirmede kullanılan çok dişli ligandların önemli bir sınıfı haline gelmiştir. İlk yıllarda sadece "yeni Schiff bazı ligandlarının hazırlanması ve farklı metallerle oluşturdukları komplekslerin yapılarının araştırılması" şeklinde bilimsel araştırma çalışmaları yapılmıştır. İlerleyen yıllarda Schiff bazları ve komplekslerinin değişik kullanım alanları da araştırılmaya başlanmıştır. Sonuç olarak Schiff bazları ve metal kompleksleri bugün de koordinasyon kimyasının önemli bir ligand grubu olma özelliğini halen korumaktadır.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligand ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya aril sübstitüentlerdir.

1.2. Ketonların Hidrojen Transfer Tepkimesi

Hidrojen transferi, ketonların indirgenmesinde kullanılan oldukça popüler bir metottur. Çevre dostu, toksik olmayan, son derece seçici ve pahalı reaktifler gerektirmeyen veya ılıman koşullarda oluşan, geniş yelpazede alkollerin hazırlanması için kullanılan bir tepkimedir. Bu amaçla 2-propanol, formik asit, gliserol ve siklopentanol gibi kaynaklar keşfedilmiştir. 2-propanol, kolay elde edilmesi, ucuz olması, toksik olmaması ve çevre dostu olmasından dolayı en çok kullanılan çözücü ve hidrojen kaynağıdır.

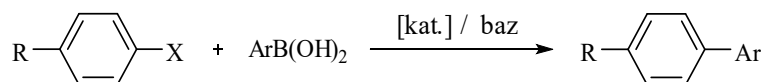
Hidrojen transfer tepkimelerinde çeşitli metal kompleksler arasında, homojen katalizör olarak Ru(II) komplekslerinin kullanılması eskilere dayanmaktadır. Ru(II) kompleksleri son zamanlarda katalitik hidrojen transferi tepkimeleri için oldukça ilgi çekmiştir. Rutenyum yarım sandviç komplekslerinde genellikle benzen ve *p*-simen

gruplarını içeren bileşiklerin katalitik hidrojen transferinde aktif oldukları tespit edilmiştir (Buldurun ve Özdemir, 2019).

Ru(II) komplekslerinin sentezi, antikanser, antiviral ve katalitik özellikleri nedeniyle oldukça ilgi görmüştür. Bu komplekslerin katalitik etkinlikleri, hidrojen transferinden çeşitli C-C bağ oluşum tepkimeleri yoluyla halka kapanış metatezine kadar değişir (Singh ve Kaminsky, 2014).

1.3. Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Suzuki-Miyaura tepkimesi; bir aril veya vinil boronik asit ile aril veya vinil halojenürün palladyum katalizörlüğünde eşleşme tepkimesidir.



Suzuki eşleşme tepkimesi, boronik asit türevleri ile çeşitli aril halojenürler arasında meydana gelen C-C bağ oluşum tepkimeleri için tercih edilen en güçlü ve yaygın bir tepkimedir. C-C ve karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri değişik yapıdaki palladyum katalizörleri tarafından katalizlenir. Suzuki eşleşme tepkimesi neme karşı kimyasalların hazırlanmasında önemli rol oynamaktadır. Toksik olmaması, nem ve havaya karşı duyarlı olması ve çevreye duyarlı çözücülerin kullanılması gibi üstün özelliklere sahiptir (Nandhini ve ark., 2019).

1.4. Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi

C-C bağ oluşum tepkimeleri için önemli bir metot olan Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi, aril halojenürler ile alkenlerin palladyum katalizörlüğünde oluşturulan etkili bir katalitik sistemdir. Palladyum katalizli Heck tepkimeleri, fonksiyonel grup uyumluluğu, kolay erişilebilirlik, hava ve neme karşı kararlı olması gibi özelliklerinden dolayı modern kimyasal dönüşümlerde olefinlerle aril veya alkil halojenürlerin C-C bağ oluşumu için önemli yöntemler olarak bilinmektedir. Mizoroki-Heck tepkimesinin yeni malzemelerin, ilaçların ve doğal ürünlerin sentezindeki önemli uygulamaları, araştırmacıları bu dönüşüm için oldukça aktif katalizörler ve verimli sentetik yöntemler

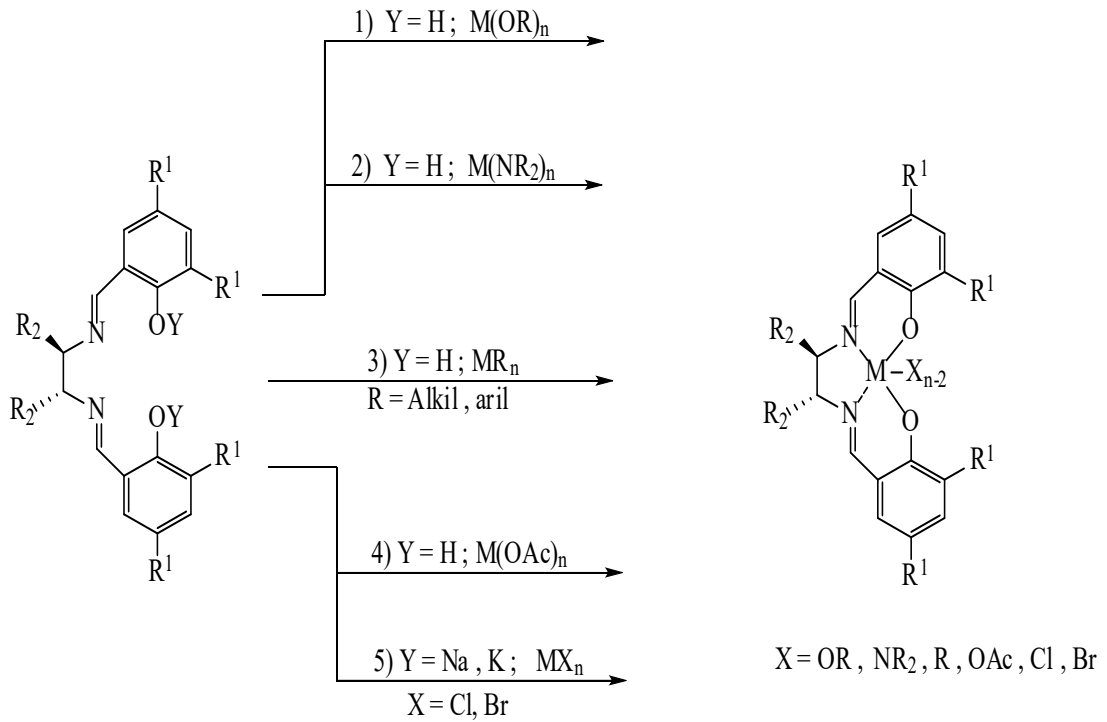
geliştirmeye teşvik etmektedir. Bu alanda önemli ilerleme kaydedilmiştir ve araştırmalar halen devam etmektedir (Ocansey ve ark., 2019; Takallou ve ark., 2019).

Son zamanlarda Pd(II) katalizörü çeşitli *N*-donör ligandlarla katalitik uygulamalar için oldukça dikkat çekmiştir. Çünkü bu güçlü σ -donör ligandlar hem oksidatif katılma hemde redüktif eliminasyon basamakları için katalitik döngüde oldukça önemlidir.

2. KAYNAK ARAĞTIRMASI

Sun ve ark. (2004), ta eterler ve salisilaldehit türevleri içeren Schiff bazlarının kobalt komplekslerinin, dioksijen ilgileri ile katalitik yükseltgenme etkinliklerini piridin ortamında ve farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. Daha sonra komplekslerin denge sabitleri ile termodinamik parametrelerini hesaplamışlardır. Sonuç olarak, Schiff bazlarındaki ta eter halkasının dioksijen ilgisini ve katalitik etkiyi arttırdığını gözlemlemişlerdir.

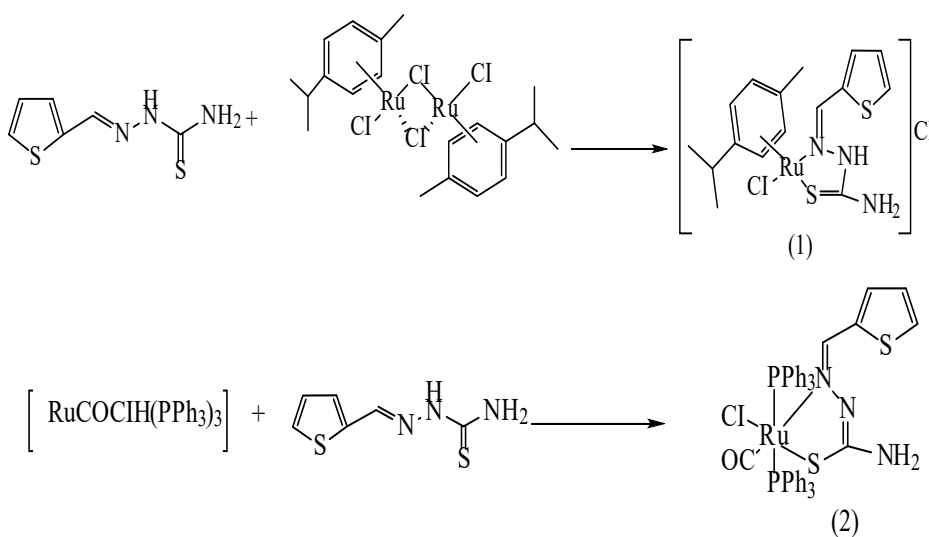
Cozzi (2004), çalışmasında salisilaldehitin diaminlerle tepkimesinden elde edilen ve salen tipi ligand olarak adlandırılan imin metal komplekslerinin oluşum tepkimelerini gerçekleştirdikten sonra bu komplekslerin birçok tepkimede katalizör olarak kullanıldığını bildirmiştir (şekil 2.1).



şekil 2.1. Salen tipi ligand ve kompleksleri

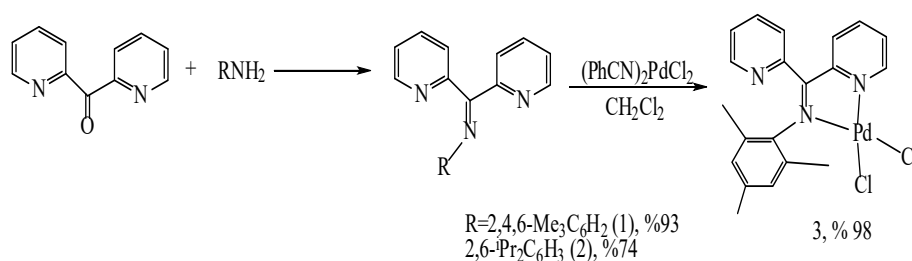
Yıldırım ve ark. (2014), [{ (η⁶-*p*-simen)RuCl }₂(μ-Cl)₂] ve [Ru(H)(Cl)(CO)(PPh₃)₃] ile tiyofen-2-karboksaldehid tiyosemikarbazonun tepkimeleri sonucu [(η⁶-*p*-simen)RuClTSC^{N-S}]Cl, (1) ve [Ru(CO)Cl(PPh₃)₂TSC^{N-S}] (2) komplekslerini elde etmişlerdir (şekil 2.2). Elde edilen yeni Ru(II) kompleksleri

elementel analiz, FT-IR ve NMR ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal özellikleri ve biyosensör uygulamaları araştırılmıştır.



Şekil 2.2. Tiyosemikarbazon-Ru(II) komplekslerinin yapısı

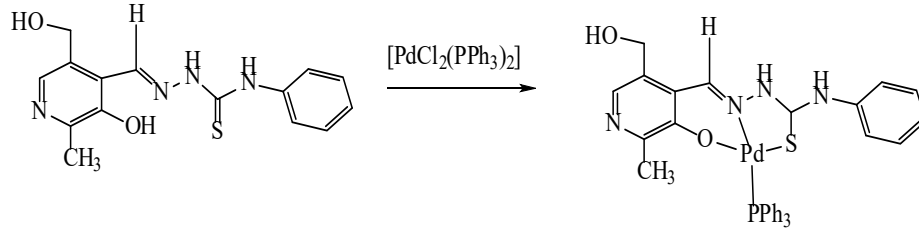
Yorke ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada 2,2'-dipiridil keton ve 2,4,6-trimetilanilin ve 2,6-di-izopropilanilin arasındaki kondenzasyon tepkimeleri sonucu iki yeni, di-2-piridilimin, 2,4,6-trimetil-(di-2-piridilmetilen)anilin (1) ve 2,6-di-izopropil-(di-2-piridilmetilen)anilin (2) bileşiklerini elde etmişlerdir. Elde edilen bu bileşikler bis(benzonitril)dikloropalladyum(II) bileşiği ile kolayca tepkimeye sokularak palladyum imin kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.3). Yeni ligandlar *p*-bromoanisol ve fenil boronik asitin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Schiff bazları Pd(II) komplekslerinin yapısı

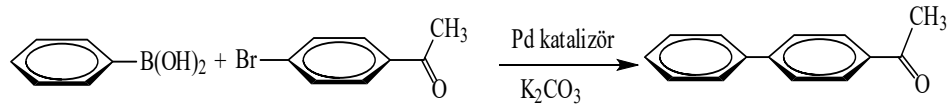
Pandiarajan ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada, piridoksal tiyosemikarbazon ligandı içeren hava ve neme karşı kararlı yeni bir palladyum(II) kompleksi sentezlemiştir,

analitik ve spektral yöntemlerle karakterize ederek yapısını aydınlatmışlardır. Ayrıca kompleksin moleküler yapısını tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile tespit etmişlerdir (Şekil 2.4, Çizelge 2.1).



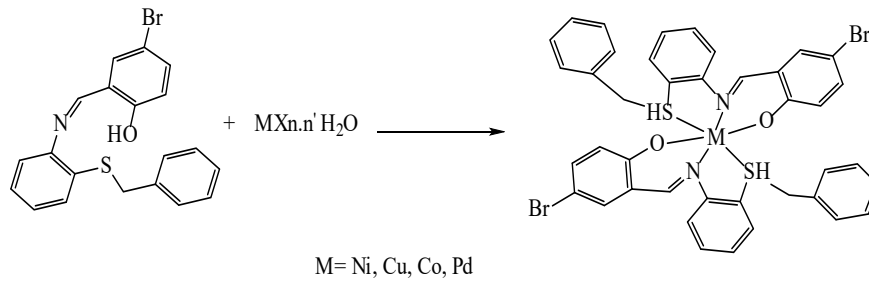
Şekil 2.4. Piridoksal tiyosemikarbazon içeren Schiff bazı-Pd(II) kompleksinin sentezi

Çizelge 2.1. Pd(II) kompleksinin Suzuki-Miyaura tepkimesindeki katalitik etkinliği



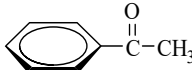
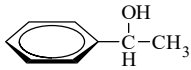
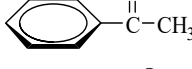
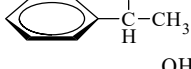
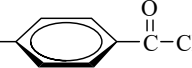



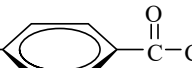







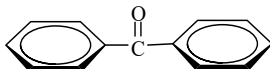
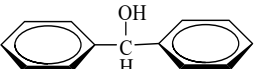
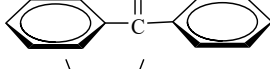
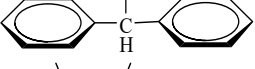
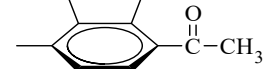
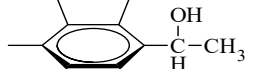


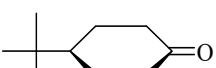
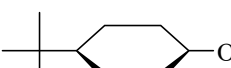
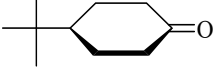
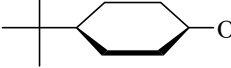
Deney no	Çözücü	Zaman (s)	Dönüşüm (%)
1	Su	24	-
2	Etanol	3	92
3	Metanol	3	99
4	DMF	3	89
5	Toluen	3	81
6	Dioksan	3	56
7	THF	3	42

Kalita ve ark. (2014), tiyonileter içeren Schiff bazları ve onların Ni, Co, Cu ve Pd komplekslerini sentezlemiş (Şekil 2.5) ve özellikle bakır kompleksinin katalitik etkinliğini incelemişlerdir.



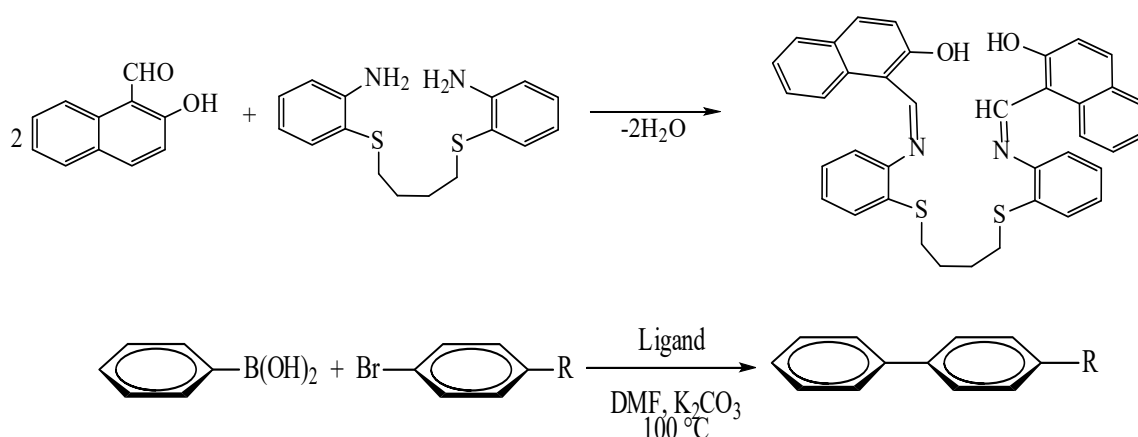
Şekil 2.5. Tiyonileter içeren Schiff bazı komplekslerinin yapısı

Çizelge 2.2. Ru(II) komplekslerinin hidrojen transfer tepkimlerindeki katalitik etkinlikleri

Deney	Substrat	Ürün	Katalizör	Baz	Verim (%)
1			1c	KOH	81
2			2c	KOH	70
3			1c	KOH	100
4			2c	KOH	84
5			1c	KOH	98
6			2c	KOH	98
7			1c	KOH	41
8			2c	KOH	44
9			1c	KOH	97
10			2c	KOH	98
11			1c	KOH	100
12			2c	KOH	100
13			1c	KOH	44
14			2c	KOH	40

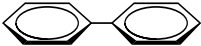

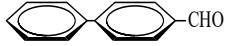
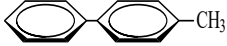

Tepkime koşulları: Keton (1.0 mmol), baz (4.0 mmol), Pd(II) komp. (1c, 2c) (0.01 mmol), *i*-propanol (5mL), 80 °C'de 8 saat reflaks. Verimler GC ile belirlendi.

Paşa ve ark. (2013), Schiff bazı ligandları ve onların Cu, Co, Ni, Pd komplekslerini sentezlemiş ve tüm bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 2.8, Çizelge 2.3). Daha sonra sentezlenen bu bileşiklerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki etkinliklerini incelemişlerdir.

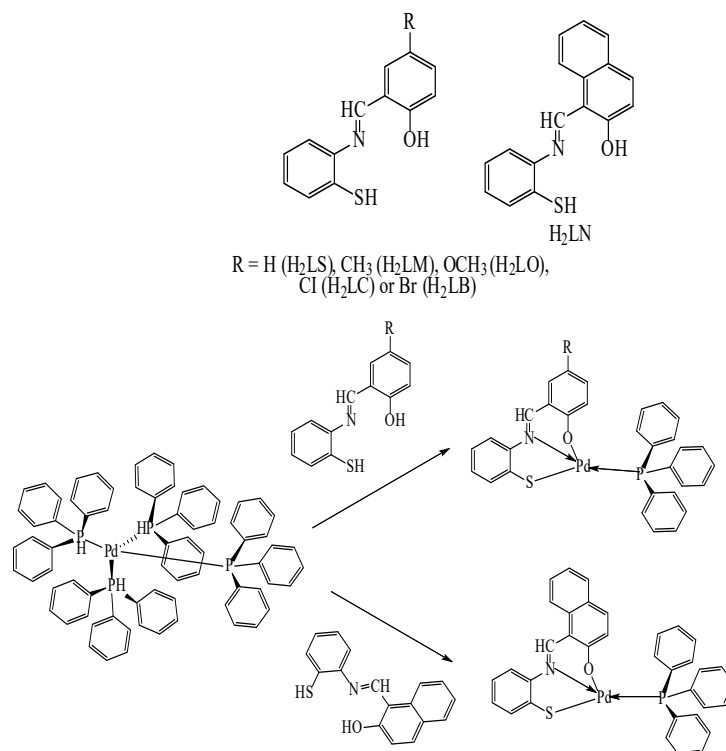


Şekil 2.8. Schiff bazı ligandı ve katalitik aktivite şeması

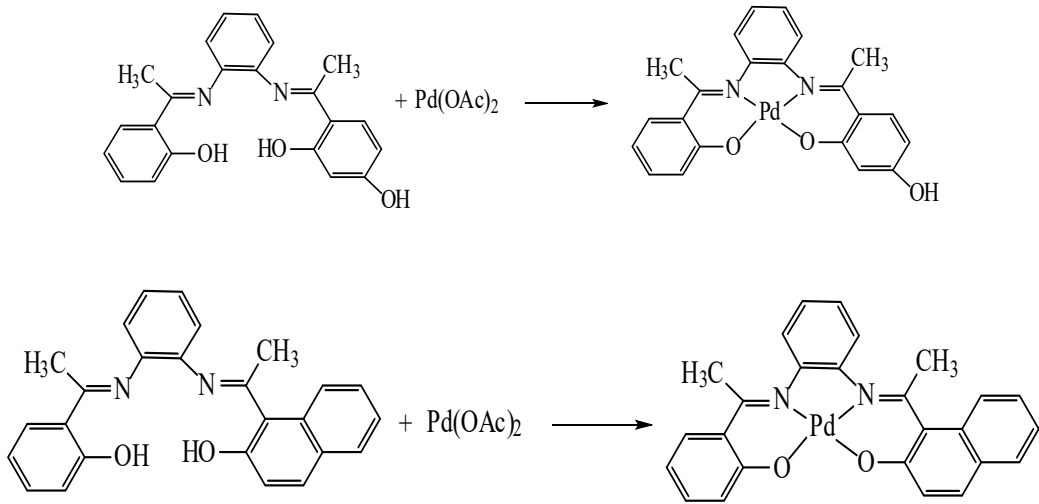
Çizelge 2.3. Sentezlenen bileşiklerin Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri

Ligand	R	Ürün	Verim(%)
L	H		47
L	COCH ₃		83
L	CHO		83
L	CH ₃		30
L	OCH ₃		35

Tamizh ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada [Pd(L)(PPh₃)] tipli kare düzlem Pd(II) komplekslerini (1-6) H₂L ile [Pd(PPh₃)₄] diklorometan-etanol karışımında sentezlemişlerdir (bileşikte L: *N*-(2-merkaptofenil)salisillideniminin ya da 5-sübstitüe-*N*-(2-merkaptofenil)salisillideniminin veya *N*-(2-merkaptofenil)naftilideniminin) (Şekil 2.9). Elde edilen kompleksler çeşitli spektroskopik ve analitik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca [Pd(L)(PPh₃)] komplekslerinin (1-6) Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelenmiş ve bu komplekslerin oldukça iyi katalitik etkinlik gösterdikleri görülmüştür.

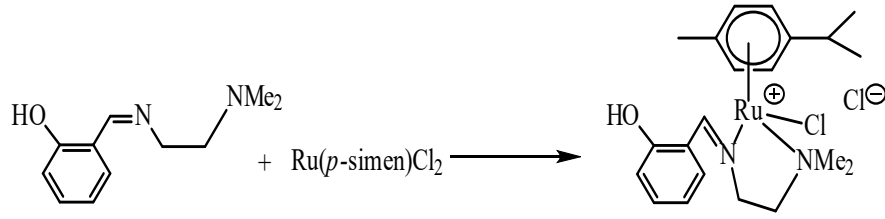
Şekil 2.9. *N*-(2-merkaptofenil)naftilideniminin) içeren Schiff bazı-palladyum komplekslerinin sentezi

Sedighipoor ve ark. (2018), tarafından yapılan bir çalışmada, Schiff bazlarının Pd(II) kompleksleri sentezlenmiş ve elementel analizi, FT-IR, ^1H NMR, UV-Vis ve X-ışını olmak üzere farklı spektroskopik analiz teknikleri ile yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.10). Yapı değerlendirildiğinde, Schiff bazlarının N, N, O, O-tetradentat ligandı olarak koordine edildiği ve fenolik oksijen ve imin nitrojen atomları aracılığıyla palladyum iyonuna bağlandığı görülmüştür. Bu bileşikler, Suzuki-Miyaura tepkimesinde katalizör olarak kullanılmışlardır. Yapılan katalitik aktivite sonuçlarına göre, PdL₁ ve PdL₂ komplekslerinin, aril halojenürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi için optimum koşullar altında, 70 °C sıcaklıkta, etanolde, baz olarak KOH kullanılarak yüksek verimli tepkimelerin gerçekleştiğini bildirmişlerdir.



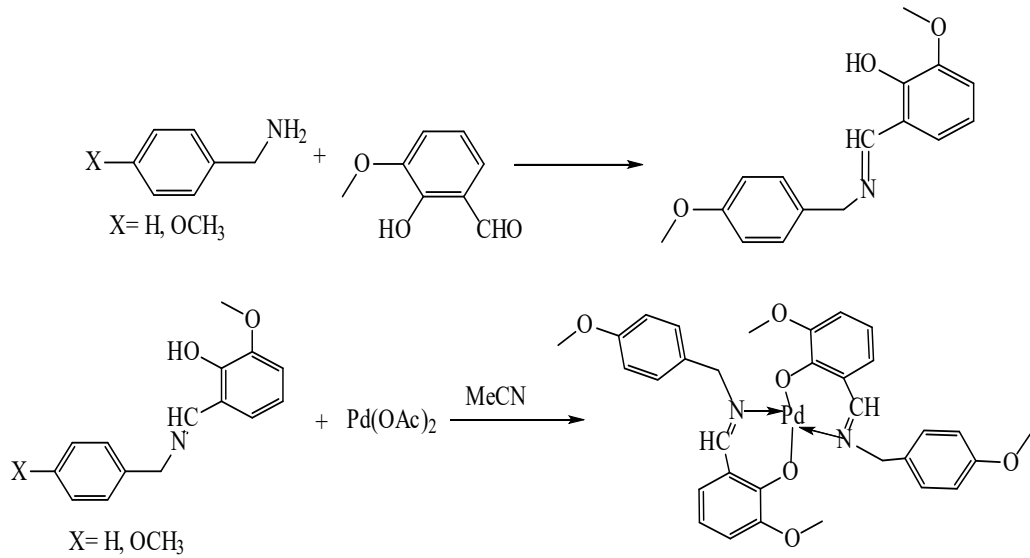
Şekil 2.10. Etilendiamin içeren Schiff bazları (L₁, L₂) ve Pd(II) komplekslerinin sentezi

Talouki ve ark. (2017), (3-formil-4-hidroksibenzil)trifenilfosfonyum ve 3-(3-formil-4-hidroksibenzil)-1-metil-1H-imidazolyum klorür ve *N,N*-dimetiletildiamin ile hekzafloro fosfat tuzları kullanarak yeni iyonik Schiff-bazı ligandlarını sentezlemişlerdir. Ligandların [(RuCl(μ-Cl)(η⁶-*p*-simen)₂] tuzları ile reaksiyonu sonucu suda çözünebilen kompleksler sentezlemişlerdir. Bu türevlerin transfer hidrojenasyonunda da etkili olduğu bildirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bazı komplekslerin, kullanılan ketonlar ve aldehitlerin indirgenmesinde de aktif olduğu kanıtlanmıştır.



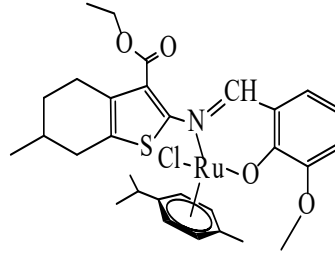
Şekil 2.11. *N,N*-dimetiletilendiamin içeren Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin yapısı

Amalina ve ark. (2014), tarafından yapılan bir çalışmada, *o*-vanilin içeren yeni iki farklı Schiff bazı ve onların Pd(II) kompleksleri sentezlenmiş, yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Daha sonra Pd(II) komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini incelenmiş, iyi derecede katalitik etkinlik gösterdikleri bildirilmiştir (Şekil 2.12).



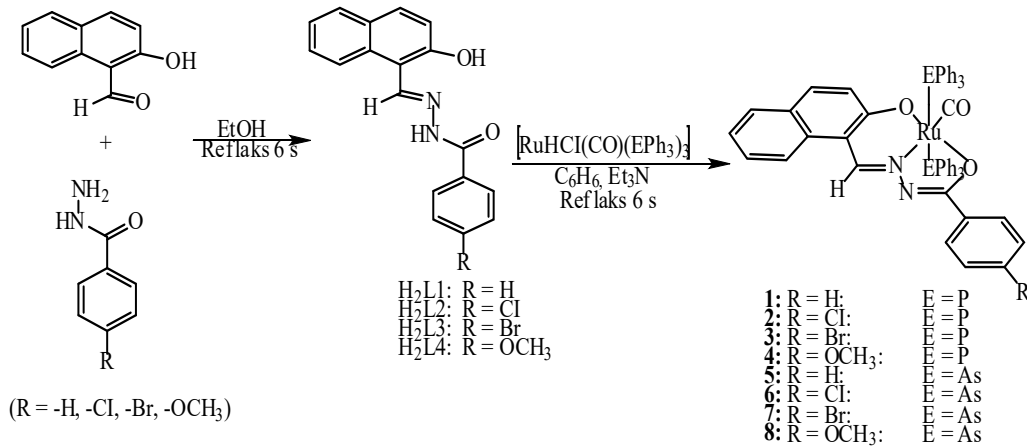
Şekil 2.12. Schiff bazı ligandı ve Pd(II) kompleks bileşiklerinin yapısı

Turan ve Buldurun (2018), tarafından etil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-6-metil-4,5,6-tetrahidrobenzo[*b*]tiyofen-3-karboksilat ligandı ve bunun demir(II), manganez(II), çinko(II) ve rutenyum(*p*-simen) metal kompleksleri sentezlenmiş, spektral, katalitik ve antioksidan özellikleri ilk kez incelenmiştir. Ayrıca Ru(II) bileşiklerinin hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Benzer çalışmalarla kıyaslandığında %100 varan dönüşümler ile oldukça iyi katalitik sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2.13).



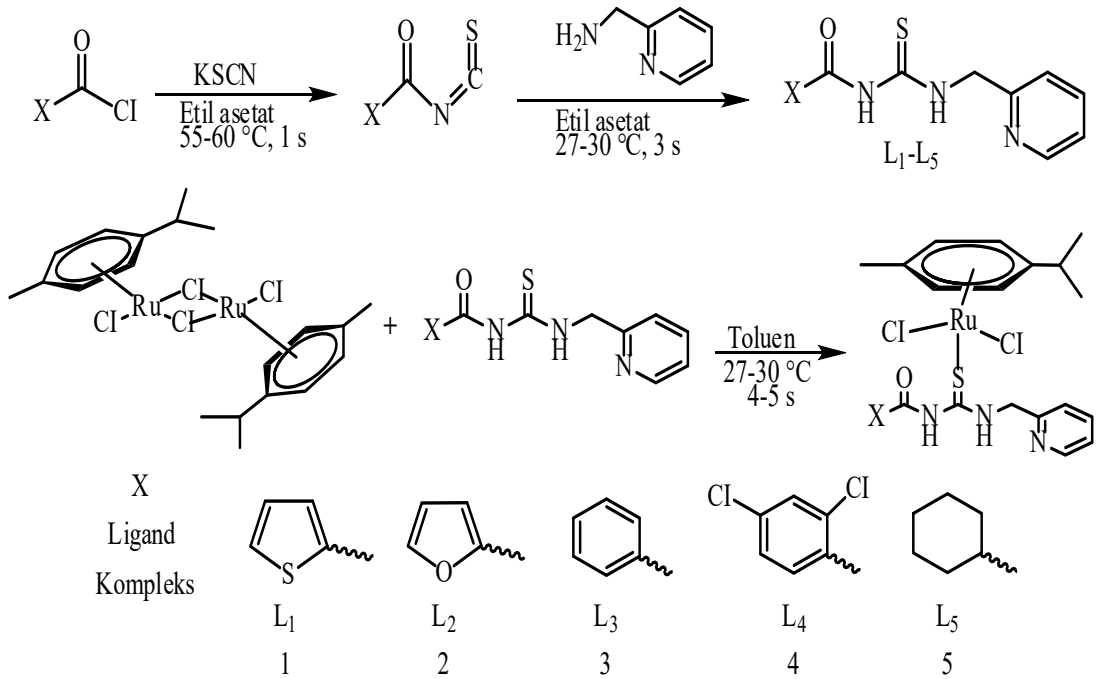
Şekil 2.13. Etil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino) içeren Schiff bazı-Ru(II) kompleksi

Prabhu ve Rames (2012), yaptıkları çalışmada tridentatbenzoilhidrazon ligandlarını içeren $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})(\text{EPh}_3)_2]$ genel formülüne sahip sekiz yeni oktahedral Ru(II) karbonil benzoilhidrazon kompleks bileşiklerini sentezlemişlerdir (Burada $\text{E} = \text{P}$ veya As ; $\text{H}_2\text{L} =$ benzoilhidrazon ligand). Çeşitli benzoilhidrazon ligandları, fenolat oksijen, azometin azot ve deprotonlanmış amid oksijen yoluyla rutenyum metale bağlanmıştır. Komplekslerin yapıları elementel analiz ve spektral yöntemler (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, ^{13}C NMR, UV-Vis) ile aydınlatılmıştır. Komplekslerden birinin, $[\text{Ru}(\text{L}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (2) kristal yapısı, tek kristal X ışını kristalografisi ile belirlenmiştir ve bozuk oktahedral geometrik yapıda olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, komplekslerin katalitik etkinliği, ketonların karşılık gelen sekonder alkollere transfer edilmesi durumu da araştırılmıştır. Çeşitli koşullar altında baz, tepkime sıcaklığı ve katalizör miktarı gibi önemli faktörlerin transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki etkisi de değerlendirilmiştir. Komplekslerin, *i*-propanol ve KOH bazı varlığında %99.5'e kadar dönüşüm sağlayan verimli katalizörler olduğu bulunmuştur (Şekil 2.14).



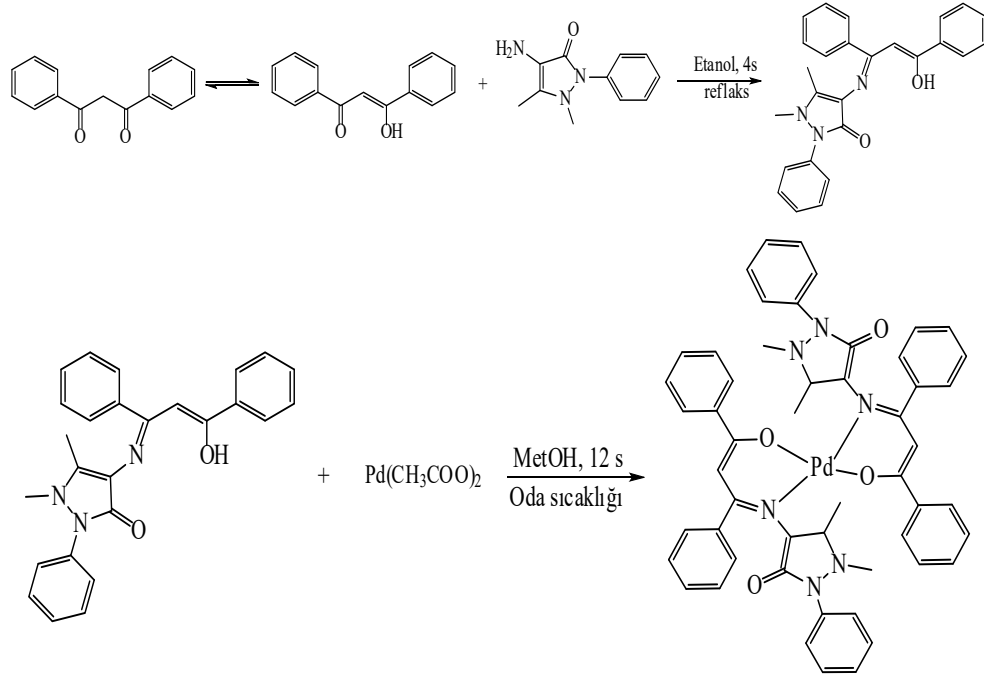
Şekil 2.14. Naftalin içeren Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin yapısı

Sathishkumar ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada açiltiyöre içeren piridin ligandları ve $[\text{Ru}(\text{II})(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ sentezinden yeni bir seri $\text{Ru}(\text{II})(\eta^6\text{-}p\text{-simen})$ kompleksleri (1-5) sentezlemişlerdir (Şekil 2.15). Tüm ligand ve komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle analiz edilmiş ve ligandların molekül yapıları (L_1 , L_2 , L_4 ve L_5) ve kompleks 1, tek kristalli X ışını kırınımı çalışması kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra $\text{Ru}(\text{II})(\eta^6\text{-}p\text{-simen})$ komplekslerinin (1-5) transfer hidrojenasyon tepkimelerinde oldukça etkili oldukları ve %100'e varan dönüşümler sağladıklarını rapor etmişlerdir.



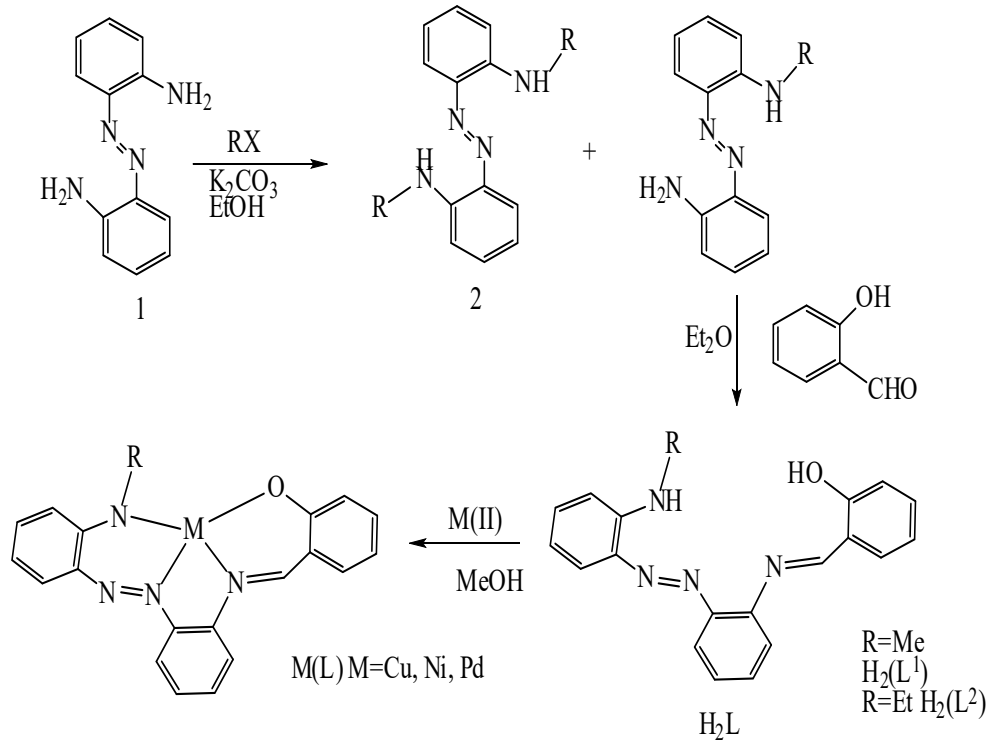
Şekil 2.15. Açiltiyöre içeren Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin sentezi

Layek ve ark. (2017), yeni bir Schiff baz ligandını ve bunun palladyum kompleksini sentezleyerek çeşitli fiziko-kimyasal ve spektral yöntemler (FT-IR, FESEM, EDX, elementel analiz ve kütle analizi) kullanarak yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 2.16). Sentez kolaylığı, kararlılığı ve geri dönüştürülebilir olması, sentezlenen katalizörün önemli özelliklerinden bazılarıdır. Kompleksin katalitik etkinliğini araştırmak için Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri denenmiştir. Bunun sonucunda kompleksin bu tepkimelerde etkili katalizör olduğu bildirilmiştir.



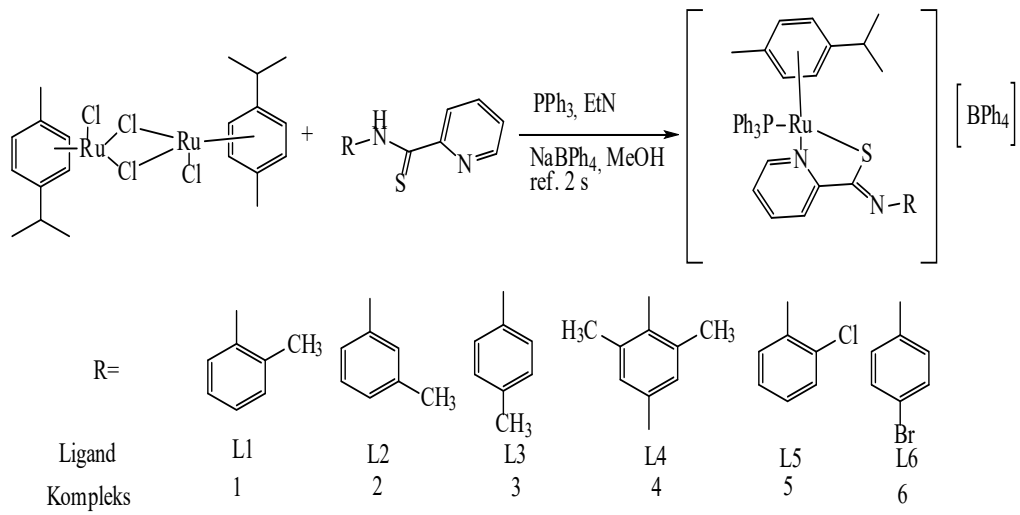
Şekil 2.16. 4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1-H-pirazol-(2H)-on içeren Schiff bazı-Pd(II) kompleksi

Pratihari ve ark. (2019), salisilaldehitin (2-((2-aminofenil)diazenil)-*N*-alkilanilin) ile reaksiyonu sonucu yeni Schiff baz ligandları (H₂L¹ ve H₂L²) sentezlemiş ve Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) metal iyonları ile komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 2.17). Sentezlenen bileşiklerin yapısal özellikleri UV-Vis, IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile incelenmiş Schiff bazı (H₂L¹) ve iki metal kompleksinin Cu(L¹) ve Ni(L²) kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. alışmalar, sentezlenen Schiff bazlarının tetradentat (N, N, N, O) ligandlar olduğunu ve amido azotu, azo azotu, azometin azotu ve fenolik oksijen atomunun donör atomları vasıtasıyla metal iyonlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Pd(L¹) kompleksinin Suzuki-Miyaura apraz eşleşme tepkimesinde uygun tepkime şartlarında yüksek verimle katalitik etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.17. Salisilaldehit içeren Schiff bazları-M(II) komplekslerinin sentezi

Kanchanadevi ve ark. (2016), $[\text{Ru(II)}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ 'nin tiyoamid ligandları ve PPh_3 ile tepkimesinden, altı katyonik Ru(II) kompleks bileşiklerini sentezlemiştir (Şekil 2.18) (Molekül formülü $[\text{Ru(II)}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2](\text{PPh}_3)(\text{L})^+$ [burada, L = piridin-2-tiyoamid ve türevleri]). Elde edilen bileşiklerin yapılarını analitik ve spektral (FT-IR, UV-Vis ve $^1\text{H-NMR}$) yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Ru(II) komplekslerinin çeşitli süstitüe ketonların ilgili alkollere indirgenmesinde oldukça etkili olduğu ve hatta %100'e varan dönüşümler sergilediklerini bildirmişlerdir. Bu katalizörlerin kolayca geri kazanılabildiğini ve dönüşümün belirli bir kayıp olmaksızın birden fazla tekrar edildiğini bulmuşlardır.



gekil 2.18. Piridin-2-tiyoamid içeren Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin sentezi

3. MATERYAL VE METOT

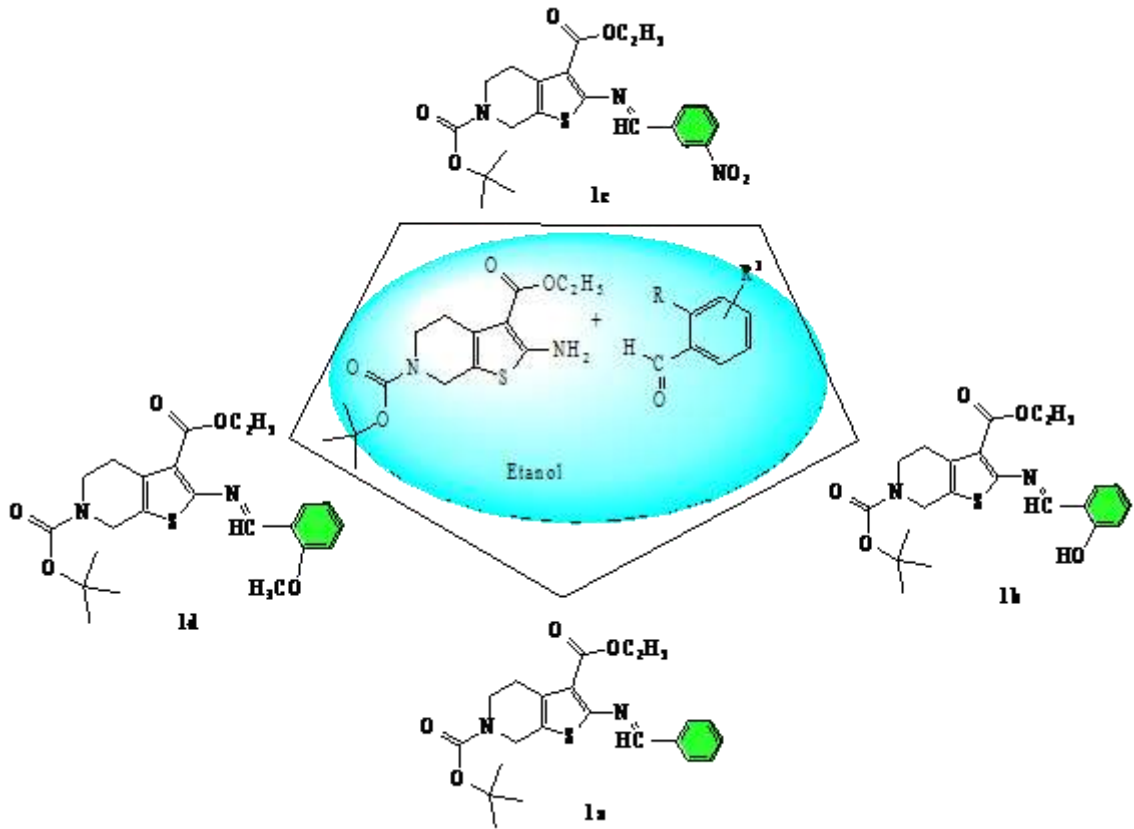
3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

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

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tezde kullanılan kimyasallar: Benzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 3-nitrobenzaldehyit, 2-metoksibenzaldehit, glasiyel asetik asit, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ metal tuzları. Kullanılan çözücüler, bazlar ve diğerk kimyasallar: etil alkol, toluen, *i*-propanol, trietilamin, DCM, DMSO, DMF, kloroform, aseton, metanol, hekzan, su, dietil eter, KOH, fenil boronik asit, stiren, NaOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOBU^\dagger , Cs_2CO_3 .

3.3. Sentez ve Karakterizasyonlar

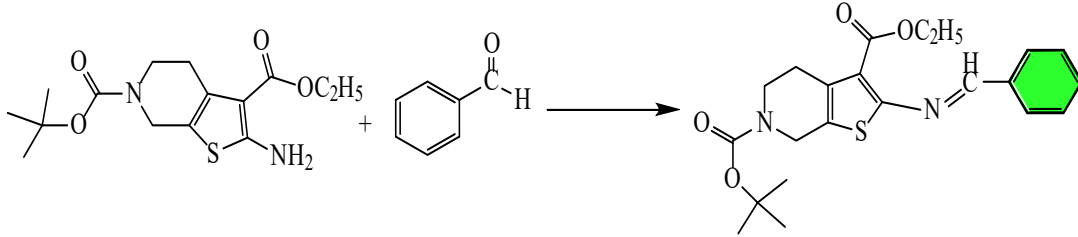


ğekil 3.1. Schiff bazı ligandlarının (1a-d) sentez şeması

3.3.1. (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(benzilidenamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1a) sentez ve karakterizasyonu

Başlangıç maddesi (6-tert-bütül 3-etil 2-amino-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat), 1 g (3.0 mmol) etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.29 g (3.0 mmol) benzaldehit ilave edildi. Tepkime sonucu TLC ile takip edilerek tepkime sonlandırıldı. Elde edilen ürün çözücüden uzaklaştırılarak 2-3 defa eterle yıkandı. Ham

ürün etanol/kloroform karışımında kristallendirildi. Kristallendirme sonucu oluşan saf ürün oda sıcaklığında kurutuldu. **(1a)** Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. **1a** ligandının sentez şeması

Verim: %82

Renk: Açık turuncu

E.N: 248-250 °C

Molekül ağırlığı: 414.52 g/mol

Elementel analiz: (C₂₂H₂₆N₂O₄S) Hesaplanan: C, 63.75; H, 6.27; N, 6.76; S, 7.72.

Bulunan: C, 63.71; H, 6.29; N, 6.82; S, 7.76.

IR (KBr, v cm⁻¹): 3130, 3055 (-CH, Ar.), 2967, 2919 (-CH, Alif.), 1652 (C=O)_{yayvan}, 1585 (CH=N), 1577, 1491 (C=C, Ar.), 781 (C-S-C).

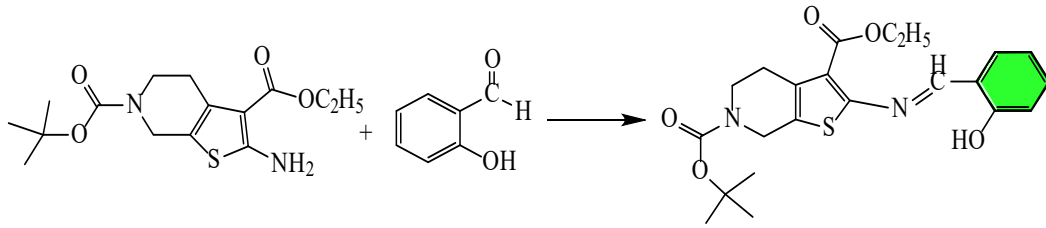
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 8.03 (s, H, CH=N), 7.81-7.53 (m, 5H, Ar. -CH), 4.55, 4.40 (m, 4H, -2CH₂), 3.94-3.02 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.62-1.30 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 160.00, 159.12 (2C=O), 159.00 (CH=N), 145.00-130.00 (tiyonil), 130.00-107.00 (benzen), 78.88 (tersiyer bütül karbonu), 58.96, 14.11 (-OC₂H₅), 44.50, 18.80 (piridin), 28.40 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): π→π*, 213, 227, 231, 262, 271, 277; n→π*, 294, 308, 318, 403.

3.3.2. (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(2-hidroksibenzilideneamino)-4,5-dihidrothiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (**1b**) sentez ve karakterizasyonu

1b bileşiği, 6-tert-bütül 3-etil 2-amino-4,5-dihidrothiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat ve 2-hidroksibenzaldehyt (0.374 g; 3.0 mmol) etanol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi. (**1b**) Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. 1b ligandının sentez şeması

Verim: %82

Renk: Kirli sarı

E.N: 149-152 °C

Molekül ağırlığı: 430.16 g/mol

Elementel analiz: (C₂₂H₂₆N₂O₅S) Hesaplanan: C, 61.38; H, 6.04; N, 6.51; S, 7.44.
Bulunan: C, 61.41; H, 6.07; N, 6.62; S, 7.46.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3385 (-OH), 3058, 3013 (-CH, Ar.), 2972, 2925 (-CH, Alif.), 1685 (C=O)_{yayvan}, 1601 (CH=N), 1562, 1546 (C=C, Ar.), 1167 (C-O), 760 (C-S-C).

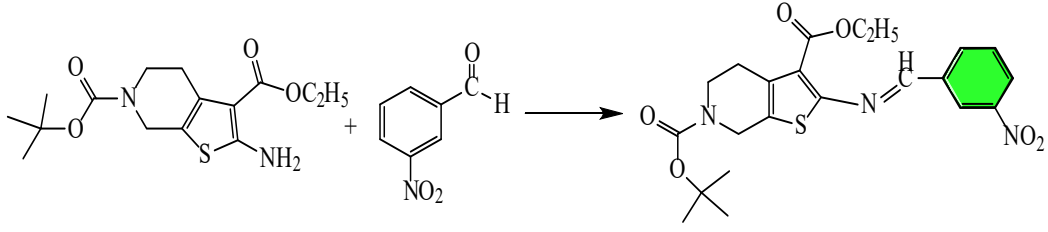
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 12.79 (s, 1H, -OH), 8.52 (s, 1H, CH=N), 7.38-6.89 (m, 4H, Ar. -CH), 4.57, 4.40 (m, 4H, -2CH₂), 3.68-2.92 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.62-1.41 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163.00, 154.56 (2C=O), 159.00 (CH=N), 133.00-132.00 (tiyonil), 130.00-117.00 (benzen), 80.34 (tersiyer bütül karbonu), 61.03, 14.37 (-OC₂H₅), 44.50, 18.80 (piridin), 28.43 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): π→π*, 213, 244; n→π*, 290, 385, 394.

3.3.3. (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(3-nitrobenzilideneamino)-4,5-dihidrotyieno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1c) sentez ve karakterizasyonu

1c bileşiği, 6-tert-bütül 3-etil 2-amino-4,5-dihidrotyieno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat ve 3-nitro benzaldehit (0.46 g; 3.0 mmol) etanol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi. (**1c**) Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. 1c ligandının sentez şeması

Verim: %86

Renk: Krem

E.N: 236-240 °C

Molekül ağırlığı: 459.15 g/mol

Elementel analiz: (C₂₂H₂₅N₃O₆S) Hesaplanan: C, 57.50; H, 5.484; N, 9.14; S, 6.96.
Bulunan: C, 57.49; H, 5.51; N, 9.19; S, 6.93.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3130, 3020 (-CH, Ar.), 2974, 2890 (-CH, Alif.), 1662 (C=O)_{yayvan}, 1584 (CH=N)_{yayvan}, 1528, 1486 (C=C, Ar.), 1384 (C-NO₂), 781 (C-S-C).

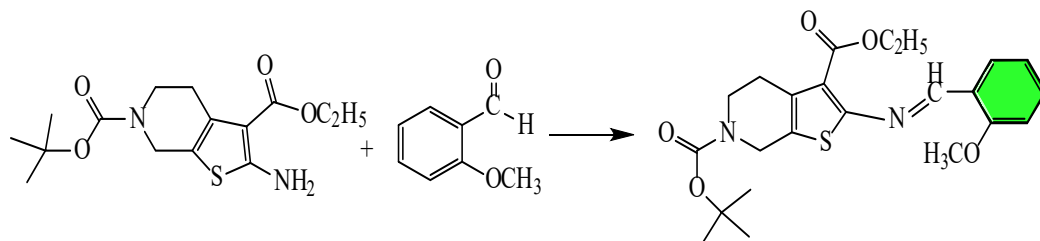
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8.73 (s, 1H, CH=N), 8.30-7.26 (m, 4H, Ar. -CH), 5.32, 4.27 (m, 4H, -2CH₂), 3.48-2.90 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.69-1.21 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 164.00, 162.00 (2C=O), 158.00 (CH=N), 134.00-130.00 (tiyonil), 124.00-118.00 (benzen), 94.47 (tersiyer bütül), 59.50, 14.04 (-OC₂H₅), 47.46, 15.10 (piridin), 29.16 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): π→π*, 220, 239, 258, 273, 283; n→π*, 295, 302, 308, 398.

3.3.4. (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(2-metoksibenzilideneamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat Schiff bazı ligandının (1d) sentez ve karakterizasyonu

1d bileşiği, 6-tert-bütül 3-etil 2-amino-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat ve 2-metoksi benzaldehit (0.42 g; 3.0 mmol) etanol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi. **(1d)** Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.5'te verilmiştir.



ğekil 3.5. 1d ligandının sentez şeması

Verim: %80

Renk: Kirli sarı

E.N: 220-222 °C

Molekül ağırlığı: 444.17 g/mol

Elementel analiz: (C₂₃H₂₈N₂O₅S) Hesaplanan: C, 62.14; H, 6.30; N, 6.30; S, 7.20.
Bulunan: C, 62.11; H, 6.67; N, 6.32; S, 7.23.

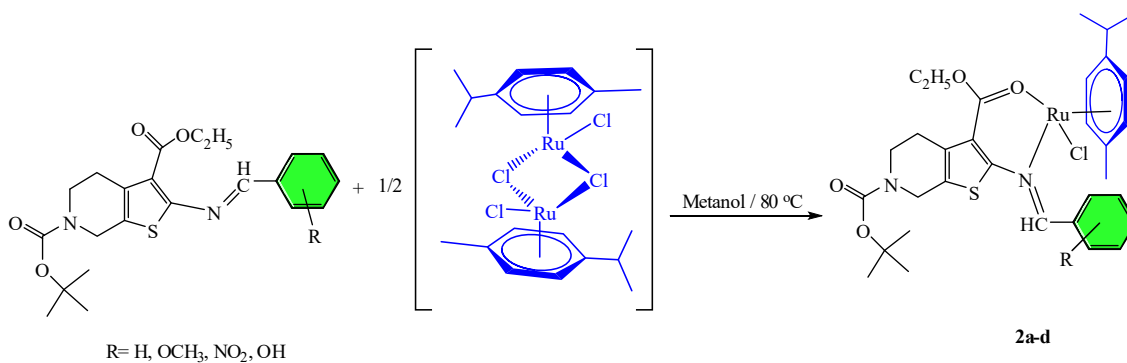
IR (KBr, ν cm⁻¹): 3150 (-CH, Ar.), 2973, 2870 (-CH, Alif.), 1684 (C=O), 1599 (CH=N), 1532 (C=C, Ar.), 1247 (-OCH₃), 757 (C-S-C).

¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 8.60 (s, H, CH=N), 7.88-6.95 (m, 4H, Ar. -CH), 5.35, 4.18 (m, 4H, -2CH₂), 3.94-2.22 (m, 7H, OCH₃, CH₂ (piridin)), 1.28-1.24 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 165.00, 161.00 (2C=O), 156.00 (CH=N), 135.00-128.00 (tiyonil), 128.00-111.00 (benzen), 77.36 (tersiyer bütül karbonu), 55.75, 55.64, 14.47 (-OCH₃, -OC₂H₅), 53.44 (piridin), 28.56 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{max}, nm): π→π*, 219, 233, 274; n→π*, 307, 413.

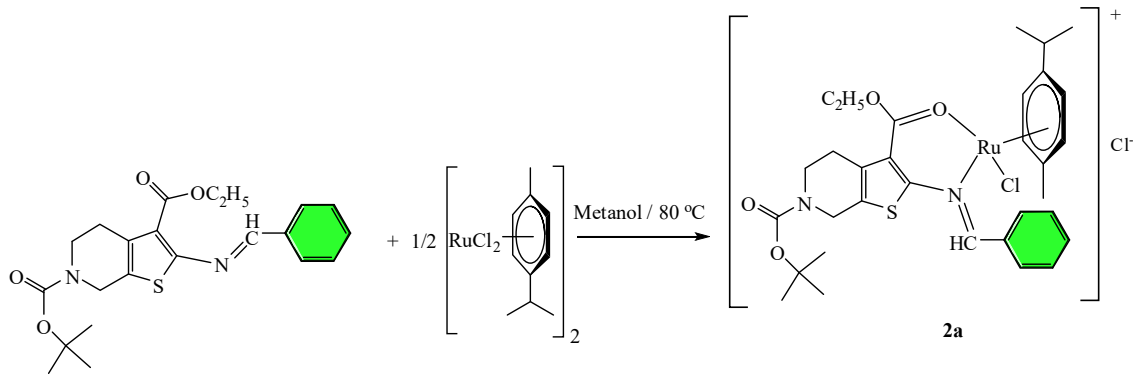
3.4. Schiff Bazı-Ru(II) Komplekslerinin Sentezi



ğekil 3.6. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin (2a-d) genel gösterimi

3.4.1. Ru(II) kompleksinin (2a) sentez ve karakterizasyonu

(E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(benzilidenamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat ligandı (**1a**) (0.50 g; 1.2 mmol) metanolde (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği (0.37g; 0.6 mmol) ilave edildi. Metanolün kaynama sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp kahve renkli ham ürün eterle yıkandı. Ürün DCM/Et₂O karışımında kristallendirildi. Süzülen ürün dietileter ile tekrardan yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Ru(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. 2a kompleksinin sentez şeması

Verim: %78

Renk: Açık kahverengi

E.N: 240-242 °C

Molekül ağırlığı: 719.90 g/mol

Elementel analiz: (C₃₂H₄₀N₂O₄SRuCl₂) Hesaplanan: C, 53.34; H, 5.55; N, 5.88; S, 4.44. Bulunan: C, 53.40; H, 5.68; N, 3.90; S, 4.50.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3094, 3047 (-CH, Ar.), 2960, 2925 (-CH, Alif.), 1670 (C=O)_{yayvan}, 1577 (CH=N), 1549, 1490 (C=C, Ar.), 780 (C-S-C), 554, 525 (M-O), 500 (M-N), 463 (Ru-Cl).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 9.51 (s, 1H, CH=N), 7.47-6.77 (m, 5H, Ar. -CH), 5.77-4.19 (m, 6H, -2CH₂, *p*-simen halkası), 4.02-3.14 (m, 6H, *p*-simen halkası, CH₂ (piridin)), 1.28-1.21 (d, 12H, -OC(CH₃)₃), 2.58-2.60 (m, 1H, -HC(CH₃)₂), 2.30 (s, 3H, -CH₃), 1.28-1.21 (d, 6H, -HC(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 165.00, 164.00 (2C=O), 163.00 (CH=N), 137.00-129.00 (tiyonil), 130.00-107.00, 78.88 (benzen, *p*-simen halkası, tersiyerbütül),

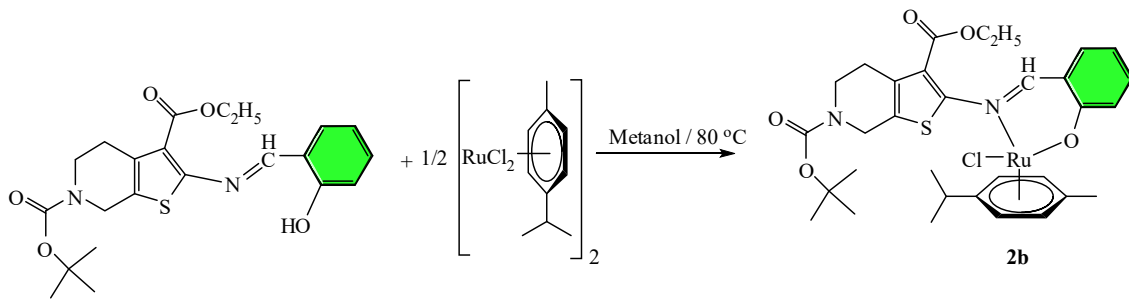
58.96, 14.11 (-OC₂H₅), 44.50, 18.34 (*p*-simen, piridin), 28.40 (-OC(CH₃)₃), 30.40 (*p*-simen, HC(CH₃)₂), 24.40 (*p*-simen, HC(CH₃)₂).

UV-Vis. (λ_{\max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 213, 222, 233, 265; $n \rightarrow \pi^*$, 304, 397.

LC-MS: m/z: 720.90 (Hesaplanan), 720.97 (Bulunan) [M+H]⁺.

3.4.2. Ru(II) kompleksinin (2b) sentez ve karakterizasyonu

2b kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(2-hidroksibenzilideneamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilatın (**1b**) (0.50 g, 1.2 mmol) metanolde (10 mL) [RuCl₂(*p*-simen)]₂ bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Ru(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. **2b** kompleksinin sentez şeması

Verim: %72

Renk: Kahverengi

E.N: 272-274 °C

Molekül ağırlığı: 699.45 g/mol

Elementel analiz: (C₃₂H₃₉N₂O₅SRuCl) Hesaplanan: C, 54.90; H, 5.57; N, 4.03; S, 4.57. Bulunan: C, 54.81; H, 5.53; N, 4.22; S, 4.76.

IR (KBr, ν cm⁻¹): 3055, 3028 (-CH, Ar.), 2925, 2869 (-CH, Alif.), 1686 (C=O)_{yayvan}, 1672 (CH=N), 1560, 1548, (C=C, Ar.), 1160 (C-O), 755 (C-S-C), 552, 525 (M-O), 499 (M-N), 463 (Ru-Cl).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.83 (s, H, CH=N), 7.33-6.97 (m, 4H, Ar. -CH), 4.56-4.30 (m, 6H, *p*-simen halkası, -2CH₂), 3.35-2.87 (m, 6H, *p*-simen halkası, CH₂ (piridin)), 1.93-1.36 (d, 12H, -OC(CH₃)₃), 2.81-2.79 (m, 1H, -HC(CH₃)₂), 2.29 (s, 3H, -CH₃), 1.20-1.25 (d, 6H, -HC(CH₃)₂).

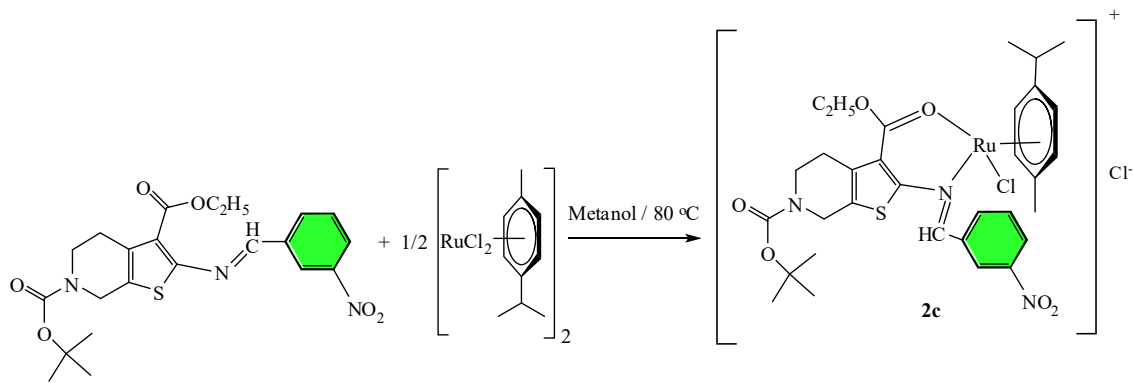
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 163.00, 155.00 (2C=O), 162.00 (CH=N), 139.00-87.00 (benzen, *p*-simen halkası, tiyonil, -OC(CH₃)₃ tersiyer bütül), 60.00, 18.00 (-OC₂H₅), 41.00, 17.00 (piridin), 29.00 (-OC(CH₃)₃), 30.40 (*p*-simen, HC(CH₃)₂), 22.00-18.16 (*p*-simen, HC(CH₃)₂).

UV-Vis. (λ_{\max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 204, 209, 287; $n \rightarrow \pi^*$, 416.

LC-MS: m/z: 699.45 (Hesaplanan), 699.49 (Bulunan) $[M]^+$.

3.4.3. Ru(II) kompleksinin (2c) sentez ve karakterizasyonu

2c kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(3-nitrobenzilidenamino)-4,5-dihidrotyieno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilatın (**1c**) (0.50 g, 1.1 mmol) metanolde (10 mL) $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Ru(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. **2c** kompleksinin sentez şeması

Verim: %76

Renk: Koyu kahverengi

E.N: 245-248 °C

Molekül ağırlığı: 764.90 g/mol

Elementel analiz: ($C_{32}H_{39}N_3O_6SRuCl_2$) Hesaplanan: C, 50.20; H, 5.09; N, 5.49; S, 4.18. Bulunan: C, 50.22; H, 5.13; N, 5.58; S, 4.26.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3093, 3047 (-CH, Ar.), 2970, 2955 (-CH, Alif.), 1669 (C=O)_{yayvan}, 1578 (CH=N)_{yayvan}, 1525, 1491 (C=C, Ar.), 1385 (C-NO₂), 781 (C-S-C), 558 (M-O), 501 (M-N), 465 (Ru-Cl).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.32 (s, H, CH=N), 7.46-6.80 (m, 4H, Ar. -CH), 4.20-4.01 (m, 6H, *p*-simen halkası, -2CH₂), 3.35-3.25 (m, 6H, *p*-simen halkası, CH₂ piridin), 2.09-1.26 (d, 12H, -OC(CH₃)₃), 2.29-2.31 (m, 1H, -HC(CH₃)₂), 2.27 (s, 3H, -CH₃), 1.20-1.26 (d, 6H, -HC(CH₃)₂).

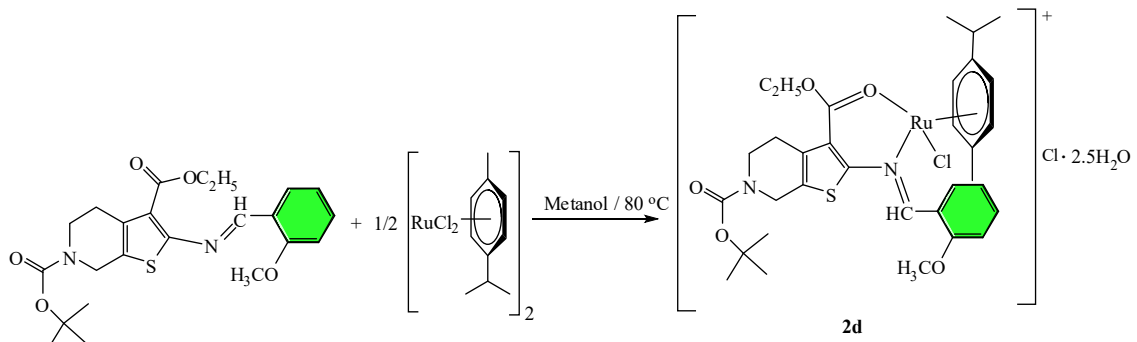
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 165.00, 163.00 (2C=O), 159.00 (CH=N), 136.00-132.00, 129.00-108.00, 90.00 (benzen, *p*-simen halkası, tiyonil, -OC(CH₃)₃ tersiyer bütül), 49.00, 14.84 (-OC₂H₅), 41.00, 18.00 (piridin), 30.44 (-OC(CH₃)₃), 30.00 (*p*-simen, HC(CH₃)₂), 22.08-18.24 (*p*-simen, HC(CH₃)₂).

UV-Vis. (λ_{\max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 216, 220, 239, 258, 266, 283; $n \rightarrow \pi^*$, 295, 302, 308, 398.

LC-MS: m/z: 762.90 (Hesaplanan), 762.63 (Bulunan) $[M-2H]^-$.

3.4.4. Ru(II) kompleksinin (2d) sentez ve karakterizasyonu

2d kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(2-metoksibenzilideneamino)-4,5-dihidrotyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilatın (**1d**) (0.50 g, 1.1 mmol) metanolde (10 mL) $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Ru(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. **2d** kompleksinin sentez şeması

Verim: %74

Renk: Koyu kahverengi

E.N: 212-215 °C

Molekül ağırlığı: 794.90 g/mol

Elementel analiz: ($C_{33}H_{47}N_2O_{7.5}SRuCl_2$) Hesaplanan: C, 49.81; H, 5.91; N, 3.52; S, 4.02. Bulunan: C, 49.90; H, 6.01; N, 3.41; S, 4.16.

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3411 (-OH), 3058 (-CH, Ar.), 2963, 2954 (-CH, Alif.), 1668 (C=O), 1585 (CH=N), 1531, 1492 (C=C, Ar.), 1247 (-OCH₃), 781 (C-S-C), 571, 510 (M-O), 486 (M-N), 461 (Ru-Cl).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.89 (s, 1H, CH=N), 7.27-6.82 (m, 4H, Ar. -CH), 5.81, 4.51 (m, 6H, *p*-simen halkası, -2CH₂), 3.82-2.50 (m, 6H, *p*-simen halkası, CH₂ (piridin)), 1.33-1.44 (d, 12H, -OC(CH₃)₃), 2.28-2.09 (m, 1H, -HC(CH₃)₂), 2.26 (s, 3H, -CH₃), 1.22-1.19 (d, 6H, -HC(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 164.00, 163.00 (2C=O), 159.00 (CH=N), 133.00-132.00, 132.00-117.00, 77.23 (benzen, *p*-simen halkası, tiyonil, -OC(CH₃)₃ tersiyer bütül), 56.00, 14.37 (-OC₂H₅), 61.00, 18.00 (piridin), 28.43 (-OC(CH₃)₃), 29.00 (*p*-simen, HC(CH₃)₂), 21.08-18.21 (*p*-simen, -CH₃, HC(CH₃)₂).

UV-Vis. (λ_{\max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 223, 239, 250, 269, 283; $n \rightarrow \pi^*$, 300, 333, 354, 380, 392, 403, 411, 438.

LC-MS: m/z: 794.90 (Hesaplanan), 794.95 (Bulunan) $[M]^+$.

3.5. Schiff Bazı-Pd(II) Komplekslerinin Sentezi

3.5.1. Pd(II) kompleksinin (3a) sentez ve karakterizasyonu

3a kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(benzilidenamino)-4,5-dihidrotyieno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat (**1a**) (0.5 g; 1.2 mmol) ve $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0.31 g; 1.2 mmol) reaksiyon kabına konularak üzerine 20 mL metanol ilave edilerek, kaynama sıcaklığında bir gün karıştırıldıktan sonra çözücü tamamen vakumda uzaklaştırıldı. Ürün DCM/Et₂O karışımında kristallendirildi. Tamamen çözücünden uzaklaştırılan ürün kurutuldu. Pd(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.11'de verilmiştir.

Verim: %75

Renk: Koyu kahverengi

E.N: 198-202 °C

Molekül ağırlığı: 608.90 g/mol

Elementel analiz: (C₂₂H₂₈N₂O₅SPdCl₂) Hesaplanan: C, 43.35; H, 4.59; N, 4.59; S, 5.25. Bulunan: C, 43.40; H, 4.66; N, 4.65; S, 5.32.

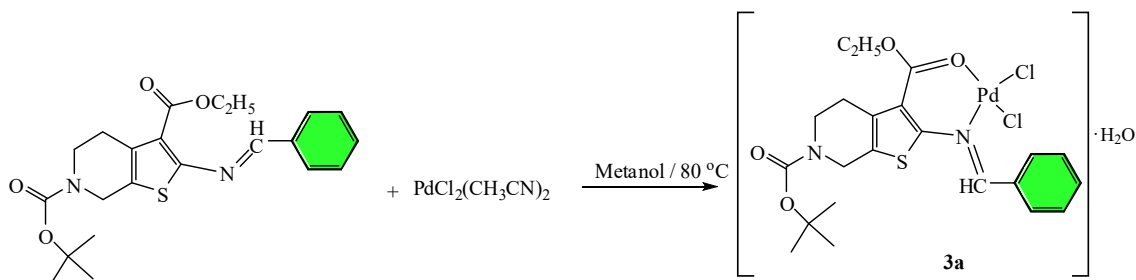
IR (KBr, ν cm⁻¹): 3426 (-OH), 3043 (-CH, Ar.), 2979 (-CH, Alif.), 1679 (C=O)_{yayvan}, 1578 (CH=N), 1577, 1491 (C=C, Ar.), 781 (C-S-C), 554, 525 (M-O), 503, 491 (M-N).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.10 (s, 1H, CH=N), 7.81-7.49 (m, 5H, Ar. -CH), 4.35, 4.20 (m, 4H, -2CH₂), 3.80-3.11 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.36, 1.20 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 158.00, 155.00 (2C=O), 163.00 (CH=N), 136.00-130.00 (tiyonil), 134.00-127.00 (benzen), 79.80 (tersiyer bütül), 58.96, 14.00 (-OC₂H₅), 43.00, 18.00 (piridin), 24.01 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{\max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 217, 225, 233; $n \rightarrow \pi^*$, 302, 384.

LC-MS: m/z: 590.90 (Hesaplanan), 590.97 (Bulunan) $[M-H_2O]^+$.



Şekil 3.11. 3a kompleksinin sentez şeması

3.5.2. Pd(II) kompleksinin (3b) sentez ve karakterizasyonu

3b kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat (**1b**) (0.5 g; 1.12 mmol) ve metanol içerisinde $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Pd(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.12’de verilmiştir.

Verim: %68

Renk: Koyu kahverengi

E.N: 221-227 °C

Molekül ağırlığı: 588.45 g/mol

Elementel Analiz: ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6\text{SPdCl}$) Hesaplanan: C, 44.86; H, 4.58; N, 4.75; S, 5.43. Bulunan: C, 44.71; H, 4.56; N, 4.62; S, 5.46.

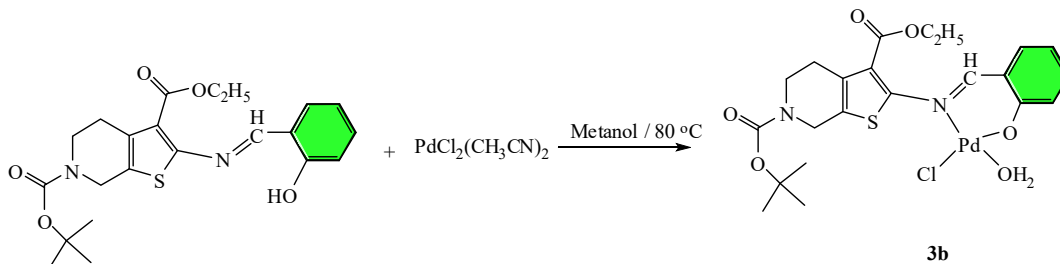
IR (KBr, ν cm^{-1}): 3506, 3442 (-OH), 3020 (-CH, Ar.), 2977 (-CH, Alif.), 1685 ($\text{C}=\text{O}$)_{yayvan}, 1605 (CH=N), 1572, 1521 (C=C, Ar.), 1151 (C-O), 760 (C-S-C), 565, 550 (M-O), 463 (M-N).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.80 (s, 1H, CH=N), 7.69-6.97 (m, 4H, Ar. -CH), 4.54, 4.40 (m, 4H, -2CH₂), 3.35-2.51 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.46-1.26 (d, 12H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 162.70, 154.24 (2C=O), 161.61 (CH=N), 133.00-129.00 (tiyonil), 136.00, 117.00 (benzen), 80.00 (tersiyer bütül), 61.07, 14.59 (-OC₂H₅), 44.02, 18.00 (piridin), 28.51 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 221; $n \rightarrow \pi^*$, 301, 391, 504.

LC-MS: m/z: 553.00 (Hesaplanan), 553.17 (Bulunan) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.



Şekil 3.12. 3b kompleksinin sentez şeması

3.5.3. Pd(II) kompleksinin (3c) sentezi ve karakterizasyonu

3c kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(3-nitrobenzilidenamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat (1c) (0.5 g; 1.11 mmol) ve metanol içerisinde $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ile etkileştirilerek 3a bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Pd(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.13'te verilmiştir.

Verim: %80

Renk: Açık kahverengi

E.N: 211-213 °C

Molekül ağırlığı: 653.90 g/mol

Elementel analiz: ($C_{22}H_{27}N_3O_7SPdCl_2$) Hesaplanan: C, 40.37; H, 4.12; N, 6.42; S, 4.89. Bulunan: C, 40.39; H, 4.17; N, 6.49; S, 5.01.

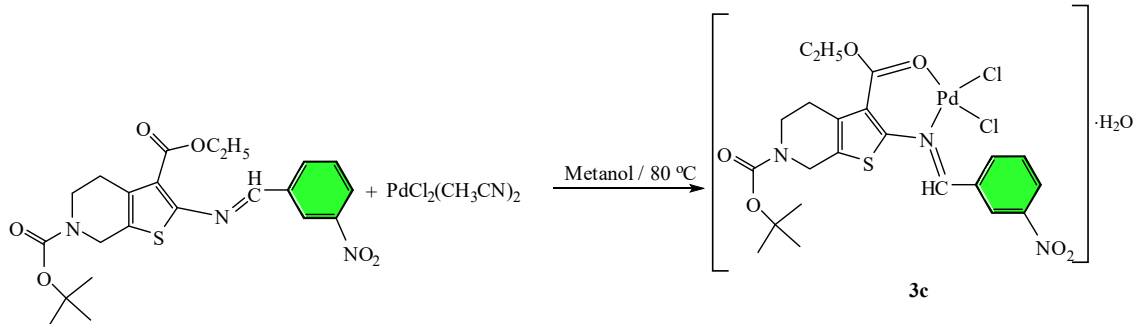
IR (KBr, ν cm^{-1}): 3434 (-OH), 3051 (-CH, Ar.), 2982 (-CH, Alif.), 1682 (C=O)_{yayvan}, 1580 (CH=N)_{yayvan}, 1531, 1467 (C=C, Ar.), 1385 (C-NO₂), 781 (C-S-C), 556, 516 (M-O), 493, 467 (M-N).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.32 (s, 1H, CH=N), 7.50-7.01 (m, 4H, Ar. -CH), 5.76, 4.19 (m, 4H, -2CH₂), 3.35-2.80 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.69-1.21 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 165.00, 163.00 (2C=O), 159.30 (CH=N), 134.00-129.94 (tiyonil), 129.00, 108.00 (benzen), 94.47 (tersiyer bütül), 59.50, 14.84 (-OC₂H₅), 47.00, 15.16 (piridin), 29.16 (C(CH₃)₃).

UV-Vis. (λ_{max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 226; $n \rightarrow \pi^*$, 309, 343, 362.

LC-MS: m/z: 652.90 (Hesaplanan), 652.73 (Bulunan) [M-H]⁻.



Şekil 3.13. 3c kompleksinin sentez şeması

3.5.4. Pd(II) kompleksinin (3d) sentezi ve karakterizasyonu

3d kompleksi, (E)-6-tert-bütül 3-etil 2-(2-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat (**1d**) (0.5 g; 1.10 mmol) ve metanol içerisinde $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Pd(II) kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.14'te verilmiştir.

Verim: %82

Renk: Kahverengi

E.N: 230-232 °C

Molekül ağırlığı: 639.89 g/mol

Elementel analiz: ($C_{23}H_{30}N_2O_6SPdCl_2$) Hesaplanan: C, 43.13; H, 4.68; N, 4.37; S, 5.00. Bulunan: C, 43.10; H, 4.70; N, 4.38; S, 5.16.

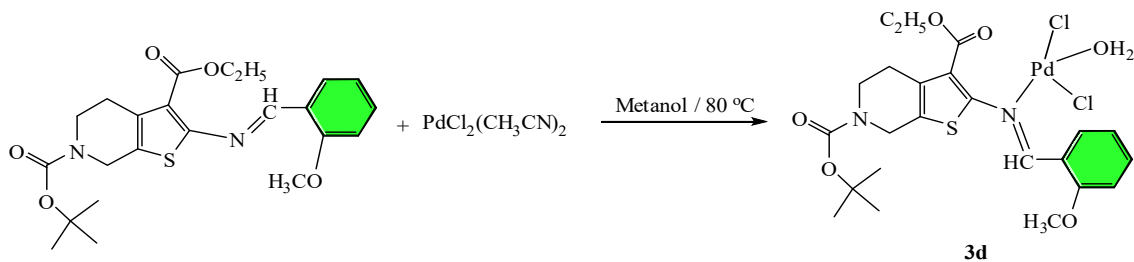
IR (KBr, $v\text{ cm}^{-1}$): 3445 (-OH), 3060 (-CH, Ar.), 2978 (-CH, Alif.), 1683 (C=O), 1583 (CH=N), 1533 (C=C, Ar.), 1247 (-OCH₃), 757 (C-S-C), 573, 510 (M-O), 487 (M-N).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 8.68 (s, 1H, CH=N), 7.95-6.90 (m, 4H, Ar. -CH), 5.37, 4.32 (m, 4H, -2CH₂), 3.97-2.42 (m, 4H, CH₂ (piridin)), 1.28-1.22 (d, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 165.00, 161.00 (2C=O), 157.20 (CH=N), 134.00-120.10 (tiyonil), 128.70-111.00 (benzen), 77.24 (tersiyer bütül), 55.60, 14.47 (-OC₂H₅), 53.44 (piridin), 28.70 (C(CH₃)₃).

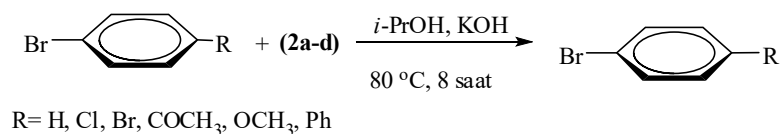
UV-Vis. (λ_{max} , nm): $\pi \rightarrow \pi^*$, 205, 215, 251; $n \rightarrow \pi^*$, 315, 398.

LC-MS: m/z: 550.89 (Hesaplanan), 550.99 (Bulunan) $[M - Cl_2, H_2O]^{2+}$.



Şekil 3.14. 3d kompleksinin sentez şeması

3.6. Schiff bazı-Ru(II) komplekslerinin Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transfer Tepkimesi



Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin (**2a-d**) atmosferik ortamda ketonların hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Schiff bazı-Ru(II) kompleksleri (0.01 mmol), üzerine keton (2.0 mmol), KOH (4.0 mmol), *i*-propanol (5 mL) eklenerek 80 °C'de 8 saat ısıtıldı. Çözücü vakumda çekilerek etilasetat/hekzan karışımında kolon yapıldı. Ürün kontrolü NMR spektroskopisi GC-MS ve GC ile yapıldı. Çizelge 3.1'de ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Bu çalışmada transfer hidrojenasyon yöntemiyle Schiff bazı içeren Ru(II) komplekslerinin katalizörlüğünde ketonların (asetofenon, *p*-kloroasetofenon, *m*-metoksiasetofenon, *p*-bromoasetofenon, *p*-metoksiasetofenon ve benzofenon) hidrojen transfer tepkimesi ile sekonder alkollere indirgenmesi incelendi. Hidrojen verici olarak toksik olmayan, çevre dostu ve ekonomik olan *i*-propanol kullanıldı.

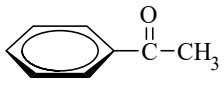
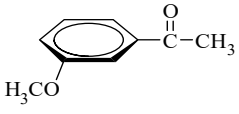
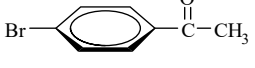

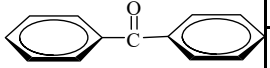
Çizelge 3.1. Hidrojen transfer tepkimelerinde süre etkisi

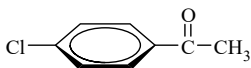
Deney	Baz	Süre (s)	Dönüşüm (%)
1	KOH	10	95
2	Cs ₂ CO ₃	10	51
3	Na ₂ CO ₃	10	27
4	K ₂ CO ₃	10	85
5	NaOH	10	61
6	KOBu ^t	10	68
7	KOH	8	95
8	-	10	-

Çizelge 3.2. Hidrojen transfer tepkimelerinde çözücü etkisi

Deney	Çözücü	Süre (s)	Dönüşüm (%)
1	<i>i</i> -PrOH	12	95
2	<i>i</i> -PrOH	10	95
3	<i>i</i> -PrOH	8	86

Çizelge 3.3. Hidrojen transfer tepkimelerinde Ru(II) komplekslerinin (2a-d) katalitik etkinlikleri

Deney	Substrat	Baz	Katalizör	Verim(%)
1		KOH	2a	95
2		KOH	2b	90
3		KOH	2c	83
4		KOH	2d	81
5		KOH	2a	86
6		KOH	2b	90
7		KOH	2c	79
8		KOH	2d	85
9		KOH	2a	84
10		KOH	2b	70
11		KOH	2c	75
12		KOH	2d	87
13		KOH	2a	73
14		KOH	2b	86
15		KOH	2c	71
16		KOH	2d	88
17		KOH	2a	80
18		KOH	2b	85
19		KOH	2c	100
20		KOH	2d	100

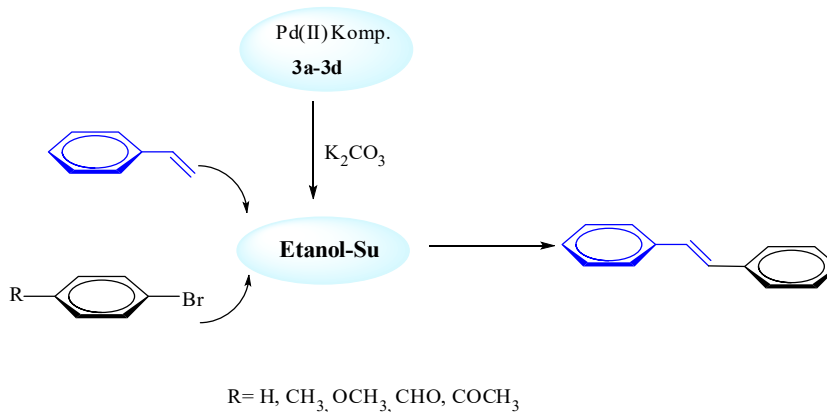
21		KOH	2a	70
22		KOH	2b	65
23		KOH	2c	72
24		KOH	2d	67

Tepkime koşulları: Keton (2.0 mmol), rutenyum kompleksleri (**2a-d**) (0.01 mmol), KOH (4.0 mmol), *i*-PrOH (5 mL), 8 saat, 80 °C.

3.7. Schiff bazı-Pd(II) komplekslerinin Mizoroki-Heck EĞleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (**3a-d**) kararlı olmaları, kolay elde edilmeleri ve çözünürlüklerinin iyi olmasından dolayı katalitik sistemlerde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Organik sentezlerde C-C bağ oluşum tepkimeleri için önemli bir metot olan Mizoroki-Heck eşleşmesi, aril halojenürler ile alkenlerin palladyum katalizörlüğünde gerçekleşen etkili bir yöntemdir. Sentezlenen Schiff bazı-Pd(II) komplekslerinin (**3a-d**) atmosferik ortamda uygun baz ve çözücüler ile oluşturulan optimum şartlarda, Heck tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (**3a-d**) kullanılarak gerçekleştirilen Heck tepkimesi

Deneysel çalışmalarda öncelikle optimizasyon koşulları belirlenmektedir. Bu amaçla Heck eşleşme tepkimesindeki optimum şartlar, 4-bromoasetofenon ile stirenin, 80 °C’de etanol/su karışımında gerçekleşen tepkimesinde katalizör olarak **3a** kompleksi ve baz olarak da KOH, NaOH, KOBu^t, K₂CO₃, Cs₂CO₃ gibi çeşitli bazlar kullanılarak tespit edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4, 3.5 ve 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.4. Heck tepkimesi için kullanılan bazlar

Deney	Pd(II)	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Verim (%)
1	3a	Cs ₂ CO ₃	80	6	31
2	3a	KOBu ^t	80	6	55
3	3a	KOH	80	6	61
4	3a	NaOH	80	6	67
5	3a	K ₂ CO ₃	80	6	90
6	3a	KOH	60	4	85
7	3a	K ₂ CO ₃	80	1	84
8	-	K ₂ CO ₃	80	12	14

Tepkime koşulları: Stiren (1.5 mmol), 4-bromoasetofenon (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), Pd(II) (0.001 mmol), etanol/su (5 mL), 80 °C, ürünlerin dönüşümü GC’de kontrol edildi.






Çizelge 3.5. Heck tepkimesi için çözücü etkisi

Deney	Çözücü	Süre (s)	Dönüşüm (%)
1	H ₂ O	12	-
2	Etanol	10	72
3	Metanol	10	68
4	DMF	10	52
5	Toluen	10	41
6	Dioksan	10	51
7	DMF+H ₂ O	10	16
8	Etanol-Su	3	84

Bulunan sonuçlara göre KOH, NaOH ve KOBu^t bazlarının ürüne dönüşümü K₂CO₃ bazına göre oldukça düşük oranlarda gerçekleştiği görülmüştür. Optimum şartlar sağlandıktan sonra en iyi verimlerin K₂CO₃ bazı kullanılırken elde edildiği görülmüş bundan dolayıda yapılan diğer deneyler için K₂CO₃ bazı tercih edilmiştir. Farklı çözücüler denendiğinde en iyi sonucun atmosferik şartlarda, etilalkol-su karışımında olduğu görülmüştür. Reaksiyonun tamamlanması için en uygun zaman aralığının ise 3 saat olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Bu katalitik sistem için optimizasyon koşulları belirlendikten sonra, farklı aril halojenürler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6’da verilmiştir.

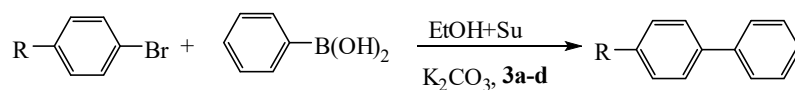
Çizelge 3.6. Pd(II) komplekslerinin Mizoroki-Heck tepkimesindeki katalitik etkinlikleri

Deney	Pd(II)	Aril Halojenür	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	3a		3	80	84
2	3b				83
3	3c				88
4	3d				80
5	3a		3	80	79
6	3b				78
7	3c				80
8	3d				96
9	3a		3	80	85
10	3b				70
11	3c				94
12	3d				58
13	3a		3	80	63
14	3b				84
15	3c				89
16	3d				75
17	3a		3	80	81
18	3b				51
19	3c				83
20	3d				100

Tepkime koşulları: Stiren (1.5 mmol), aril halojenür (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), Pd(II) kompleksi (0.001 mmol), etanol+su (5 mL), ürünlerin dönüşümü GC’de kontrol edildi.

3.8. Suzuki-Miyaura C-C EĞleşme Tepkimesinde Katalitik Etkinliklerin İncelenmesi

Suzuki tepkimesi; palladyum katalizörlüğünde aril veya vinil halojenür içeren bir aril veya vinil boronik asitin eşleşme tepkimesidir.

**Çizelge 3.7.** Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerinde baz etkisi

Deney	Baz	Süre (s)	Dönüşüm (%)
1	NaOH	10	64
2	CS ₂ CO ₃	10	51
3	KOH	10	67
4	K ₂ CO ₃	10	95
5	KOBu ^t	10	68
6	-	10	-
7	K ₂ CO ₃	1	95

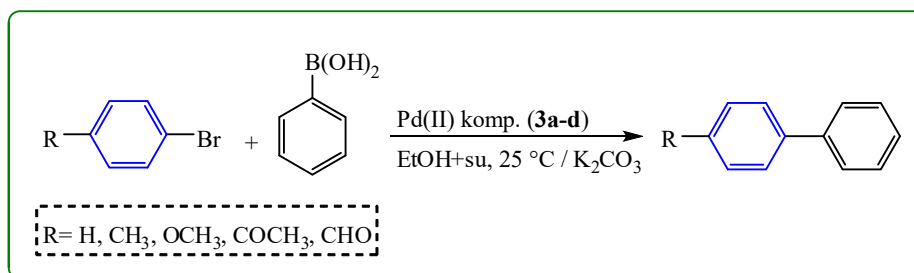
Tepkime koşulları: 4-Bromoasetofenon (1.0 mmol), fenil boronik asit (1.5 mmol), Pd(II) kompleksi (0.001 mmol) ve baz (2 .0 mmol), çözücü (5 mL) ve oda şartları

Çizelge 3.8. Suzuki-Miyaura tepkimelerinde çözücü etkisi






Deney	Çözücü	Süre (s)	Dönüşüm (%)
1	H ₂ O	10	-
2	Etanol	10	72
3	Metanol	10	66
4	DMF	10	52
5	Toluen	10	41
6	Dioksan	10	70
7	THF	10	25
8	DMF+H ₂ O	10	76
9	Etanol +Su	1	95

Tepkime koşulları: 4-Bromoasetofenon (1.0 mmol), fenil boronik asit (1.5 mmol), Pd(II) kompleksi (0.001 mmol) ve baz (2.0 mmol), çözücü (5 mL) ve oda şartları

Deneysel çalışmalar, öncelikle optimizasyon koşullarının belirlenmesiyle başlamaktadır. Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde kullanılacak uygun bazın belirlenmesi için, 4-bromoasetofenon ile fenil boronik asitin 25 °C’de, atmosferik ortamda ve etanol/su karışımında reaksiyon gerçekleştirildi. Katalizör olarakta **3a** kompleksi kullanılarak optimum şartlar oluşturuldu. KOH, NaOH, KOBu^t, K₂CO₃, Cs₂CO₃ gibi çeşitli bazlar denendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.7 ve 3.8’de verilmiştir.



Çizelge 3.9. Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (**3a-d**) kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura tepkimesi

Deney	Pd(II)	Aril Halojenür	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	3a				95
2	3b	Br-  -COCH ₃	1	25	96
3	3c				98
4	3d				98
5	3a				66
6	3b	Br-  -CHO	3	25	97
7	3c				99
8	3d				98
9	3a				93
10	3b	Br-  -OCH ₃	1	25	95
11	3c				96
12	3d				96
13	3a				96
14	3b	Br-  -CH ₃	1	25	75
15	3c				89
16	3d				94
17	3a				100
18	3b	Br-  -H	1	25	100
19	3c				100
20	3d				73

Tepkime koşulları: 4-Bromoasetofenon (2.0 mmol), fenil boronik asit (3.0 mmol), Pd(II) kompleksi (0.001 mmol) ve baz (4.0 mmol), etanol+su (5 mL)

4. ARAĞTIRMA BULGULARI VE TARTIĞMA

Bu çalışmada 6-tert-bütıl 3-etıl 2-amino-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat başlangıç maddesinin sentezi yapıldıktan sonra benzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 3-nitrobenzaldehyt ve 2-metoksibenzaldehitlerle reaksiyonu sonucu Schiff bazları (**1a-d**) elde edildi. Elde edilen Schiff bazlarının [PdCl₂(CH₃CN)₂] ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ metal tuzları kullanılarak kompleksleri hazırlandı. Schiff bazları ve kompleksler elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin (**2a-d**) asetofenon türevleri kullanılarak hidrojen transferi tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Son olarak sentezlenen Pd(II) komplekslerinin (**3a-d**) Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri test edildi.

Ligandların çözünlüğü incelendiğinde etanol, metanol, toluen, kloroform, DCM, DMF ve DMSO'da çözüldükleri görüldü. Metal komplekslerinin çözünlüklerinin tetrahidrofur, *N,N*-dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte ligandan daha fazla olduğu tespit edildi. Sentezlenen ligandlar, Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri oda sıcaklığında kararlı olup, nem çekme özelliklerinin olmadığı görüldü. Elde edilen tüm bileşiklerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında, **1b** ligandında görülen 3385 cm⁻¹'deki yayvan bant, benzen halkasındaki fenolik -OH grubuna işaret etmektedir. Tüm ligandlarda (**1a-d**) 1652-1685 cm⁻¹ aralığındaki pikler karbonil gruplarını göstermektedir. Schiff bazlarının temel yapısını oluşturan azometin (-CH=N-) pikleri ligandlarda (**1a-d**) sırasıyla 1585, 1601, 1584 ve 1599 cm⁻¹'de görülmektedir (Jia ve ark., 2017). C-S-C grubuna ait pikler ise sırasıyla 781, 760, 781 ve 757 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir.

Tüm Ru(II) komplekslerinde (**2a-d**) C-S-C pikleri değişmeden kalmıştır. Bu, S atomunun Ru metali ile koordine olmadığını göstermektedir. Ru(II) komplekslerinde **1b** ligandı hariç diğer ligandlar tiyofen halkasına bağlı karbonil (-C=O) grubu üzerinden bağlanmaya katılmışlardır. **1b** ligandında 1167 cm⁻¹'de görülen kuvvetli bant fenolik C-O gerilmesini göstermektedir (Mohamed ve ark., 2019). Bu bant, komplekste 1160 cm⁻¹ değerine kaymıştır, bu kayma Ru(II) atomunun fenolik oksijen ile koordine olduğunu göstermektedir. (**2a-d**) komplekslerinde sırasıyla 1577, 1672, 1578 ve 1585 cm⁻¹'de görülen -CH=N- piklerindeki değişim koordinasyonun azometin azotu ile yapıldığına

işaret etmektedir. Bu nedenle IR verilerinden, **2b** kompleksi hariç diğer Ru(II) kompleks bileşiklerinde hem azometin, hem de karbonil oksijen atomları üzerinden bağlanmanın gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca tüm Ru(II) komplekslerinde Ru-O, Ru-N ve Ru-Cl piklerinin görülmesi Ru(II) metalinin oksijen, azot ve Cl atomları ile koordine olduklarını desteklemektedir. Tüm komplekslerde $461-465\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen bantlar Ru-Cl titreşimlerine aittir (Manikandan, 2011).

Pd(II) komplekslerinin (**3a-d**) IR spektrumlarına bakıldığında ligandlardan farklı olarak azometin piklerinin yüksek veya düşük alana kaydıkları görülmüştür. Bu durum Pd metalinin, ligandların azometin grubuna ait N atomu ile koordine olduklarını göstermektedir. **3a** ve **3c** komplekslerinde karbonil oksijeni ile bağlandığı yine bant kaymaları ile desteklenmektedir (Priyarega ve ark., 2012). **3b** kompleksinde ise ligandta görülen -OH grubuna ait pikin görülmemesi ve ligandan farklı olarak -C-O- pikindeki kayma koordinasyonun fenolik oksijen atomu ile bağlandığına işaret etmektedir (Nandhini ve Venkatachalam, 2019).

UV-Vis absorpsiyon spektrumları, oda sıcaklığında etanol çözücüsünde alınmıştır. Ligand bileşiklerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında 213-283 nm aralığındaki pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 290-413 nm aralığındaki pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ru(II) kompleksleri (**2a-d**), 213-287 nm aralığında absorpsiyon bandlarına sahiptir. Bunlar, ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. 295-438 nm aralığındaki absorpsiyon bantları ise metalden liganda yük transfer geçişlerine (MLCT) işaret etmektedir. Pd(II) komplekslerinde (**3a-d**), 205-251 nm aralığında görülen absorpsiyon bantları da ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir (Dayan ve İnan, 2015; İnan ve ark., 2018).

Schiff bazı ligandlarının (**1a-d**) ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 8.52, 8.73, 8.60 ve 8.79 ppm'de karakteristik azometin (-CH=N-) protonlarına ait pikler görülmektedir. Bu pikler tüm komplekslerde düşük veya yüksek alana kayma göstermiştir. Bu durum ligandlardaki azometin gruplarının metal atomları ile koordine olduklarını göstermektedir. Tüm Ru(II) komplekslerinde *p*-simen halkasına bağlı metin (-CH(CH₃)₂) ve metil (-CH(CH₃)₂) gruplarına ait proton sinyallerinin (2.09-2.58 ve 1.20-1.28 ppm) görülmesi Ru(II) komplekslerinin meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca **1b** ligandında 12.79 ppm'de görülen -OH grubuna ait piklerin **2b** ve **3b** kompleks bileşiklerinde görülmemesi, bağlanmanın azometin grubunun dışında hidroksil grubuna ait oksijen atomu üzerinden de gerçekleştiğini göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumlarında ise azometin ve karbonil grubu karbonlarına ait piklerin **2a**, **2c**,

2d, **3a** ve **3c** komplekslerinde değişimi, bağlanmanın azometin grubuna ait azot atomu ve karbonil grubuna ait oksijen atomu üzerinden gerekleştiniğini kanıtlamaktadır (Nandhini ve ark., 2019).

Sentezlenen Ru(II)-Schiff bazı komplekslerinin (**2a-d**) asetofenon türevleri kullanılarak ketonların hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Bu komplekslerin hidrojen transfer tepkimeleri için aktif katalizörler olduğu görölmüştür. Çizelge 3.3'teki veriler değerlendirildiğinde genel olarak katalizörlerin hidrojenasyon tepkimelerinde etkin olduğu görölmüştür. Sübstitüentler kıyaslandığında, keton olarak asetofenon kullanıldığında **2a-d** komplekslerinin %81-95 arasında değişen oranlarda katalitik etkinlik gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 3.3, Deney no: 1-4). Bu da katalizörlerin aktif olmasında Schiff bazı ligandlarında bulunan özellikle benzen halkasına bağlı grupların etkisinin olmadığını göstermektedir. Ayrıca kullanılan katalizörler karşılaştırıldığında aromatik halkaya herhangi bir grubun bağlı olmaması katalitik etkinliği oldukça verimli kılmıştır (Çizelge 3.3, Deney no: 1-4).

Keton olarak *m*-metoksiasetofenon kullanıldığında **2a-d** komplekslerinin %81-95 arasında değişen oranlarda yüksek katalitik etkinlik gösterdikleri bulunmuştur (Çizelge 3.3, Deney no: 5-8). Keton olarak elektron verici metoksi grubunun bulunması, katalizörlerin aktifliklerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Aynı zamanda, **2a-d** Ru(II) komplekslerinde bağlı grupların sayısı katalizörlerin aktifliklerini neredeyse etkilememiş, fakat **2b** kompleksine bağlı grupların elektronik etkisi katalizörlerin aktifliklerini bir miktar artırmıştır (Çizelge 3.3, Deney no: 6).

Keton olarak *p*-bromoasetofenon kullanıldığında, %70-87 oranlarında katalitik etkinlik gösterdikleri görölmüştür. Bu oranların *m*-metoksiasetofenon ve asetofenon ile karşılaştırıldığında nispeten düşük verimle gerekleştiniği görölmüş bunun sebebinin de kullanılan ketona bağlı elektron çekici (-Br, gibi) gruptan kaynaklandını tespit edilmiştir (Çizelge 3.3, Deney no: 9-12). **2b** kompleksinin düşük katalitik etkinlik gösterdiği görölmüştür (Çizelge 3.3, Deney no: 10). Düşük katalitik etkinlik, kullanılan katalizörün elektronik yapısından kaynaklanmaktadır.

Keton olarak *p*-metoksiasetofenon kullanıldığında %71-88 arasında değişen oranlarda katalitik etkinlik gösterdiği görölmüştür. Aromatik halkaya bağlı elektron verici grup (-OCH₃) içeren **2d** kompleksi ile %88 oranında bir verime ulaşılmıştır (Çizelge 3.3, Deney no: 16). Aromatik halkaya bağlı elektron çekici grup içeren **2c** kompleksi, %71 gibi nispeten düşük verimle katalitik etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.3, Deney no: 15).

Keton olarak benzofenon kullanıldığında (**2a-d**) komplekslerinin %80-100 arasında değişen oranlarda oldukça iyi katalitik etkinlik gösterdikleri görülmüştür (Çizelge 3.3, Deney no: 17-20). Aromatik halkaya bağlı elektron çekici/verici grup içeren **2c**, **2d** kompleksleri, %100 gibi verimle oldukça yüksek oranda katalitik etkinlik sergilemişlerdir (Çizelge 3.3, deney no: 19,20). Bu özellik, kullanılan Ru(II) komplekslerinin yapılarında bulunan grupların elektronik etkilerinden ziyade substrat olarak kullanılan ketonların yapısından kaynaklanmaktadır.

Keton olarak *p*-kloroasetofenon kullanıldığında **2a-d** kompleksleri, %65-72 arasında değişen oranlarda katalitik etkinlik sergilemişlerdir (Çizelge 3.3, Deney no: 20-24). Bu düzeyde katalitik dönüşüm, katalizör olarak kullanılan Ru(II) komplekslerinin yapılarında bulunan grupların elektronik etkilerinden ziyade substrat olarak kullanılan ketonun yapısında bulunan -Cl grubundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca aril bromürlerin transfer hidrojenasyon tepkimelerinin ürüne dönüşümü aynı şartlarda daha yüksek verimle gerçekleşirken, aril klorürlerde ise daha düşük verimle sonuçlanmaktadır. Bunun etkisi de güçlü C-Cl bağından ileri gelmektedir (Buldurun ve Özdemir, 2019).

Çizelge 3.6 incelendiğinde, **3a-d** katalizörlüğünde Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesinde, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromotoluen, *p*-bromoanisol, *p*-bromobenzaldehit, *p*-bromobenzen substratlarına karşı palladyum komplekslerinin (**3a-d**) %51-100 arasında değişen oranlarda etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Kullanılan substratlar değerlendirildiğinde, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehit substratları kullanılırken %78-96 oranlarda verimlerle en iyi sonucun elde edildiği görülmüştür. En düşük katalitik etkinliği *p*-bromotoluen, *p*-bromoanisol, *p*-bromobenzen substratlarına karşı **3a**, **3b**, **3d** kompleksleri göstermişlerdir (Çizelge 3.6, Deney no: 12, 13, 18).

Bu kompleksler incelendiğinde düşük katalitik etkinlik göstermelerinin nedeni, aromatik halkaya bağlı elektron çekici grupların varlığı, herhangi bir sübstitüe grup içermeyen ya da elektron verici gruplar taşıyan yapılar olduğu görülmektedir. En iyi katalitik etkinlik **3a**, **3c** ve **3d** (%85-100) komplekslerinde görülmüştür (Çizelge 3.6, Deney no: 3, 8, 9, 11, 15, 20). **3a**, **3c** ve **3d** komplekslerinin iyi derecede katalitik etkinlik göstermelerinin nedeni bağlı grupların elektronik etkilerinden ziyade komplekslerin sterik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, kullanılan substratların elektronik yapısı da komplekslerin katalitik etkinliklerini etkilemektedir.

Palladyum komplekslerinin katalitik etkinlikleri karşılaştırıldığında, **3a-d** komplekslerinin *p*-bromoasetofenon karşısında oldukça aktif olduğu, %80-88 arasında değişen oranlarda katalitik etki gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3.6, Deney no: 1-4).

Yapılan çalışmada **3a-d** komplekslerinin katalitik dönüşümlerinde ligandın sahip olduğu süstitüe grupların etkisinin önemli derecede olmadığı tespit edilmiştir. Başlangıç maddesinin elektronik etkilerinden dolayı **3a-d** kompleksleri oldukça iyi katalitik etkinlik göstermiştir. Diğer taraftan katalizörlerin etkinliklerinin hem kullanılan substratların hem de ligandların elektronik yapısından önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. Ayrıca, sterik yapı belirgin bir şekilde katalizörlerin etkinliklerini etkilemiştir.

Substrat olarak *p*-bromobenzaldehit kullanıldığında %78-96 arasında bir verim sağlanmıştır (Çizelge 3.6, Deney no: 5-8). **3d** kompleksi ile en yüksek verim (%96) elde edilmiştir (Çizelge 3.6, Deney no: 8). **3d** kompleksinde aromatik halkaya bağlı metoksi grubunun varlığı ve elektron verici olması **3d** katalizörün katalitik etkinliğini önemli derecede artırmıştır. Diğer taraftan, **3a**, **3b** ve **3c** kompleksleri birbirlerine yakın katalitik etkinlik göstermişlerdir. Bu etki hem elektron çekici grupların bağlı olması hem de benzen halkasına herhangi bir grubun bağlı olmamasının katalizörlerin aktifliğini önemli derecede etkilediği sonucunu çıkarmaktadır (Çizelge 3.6, Deney no: 5-7).

Substrat olarak *p*-bromoanisol kullanıldığında, %58-94 arasında değişen oranlarda verim elde edilmiştir. **3a**, **3c** komplekslerinde benzen halkasına bağlı elektron çekici grubun olması ve herhangi bir grubun bağlı olmaması komplekslerin katalitik etkinliklerini önemli derecede etkilemediği görülmüştür. **3d** katalizörü en düşük katalitik etkinliği göstermiştir. Kullanılan substratın elektronik etkisinin de katalizörlerin etkinliklerini önemli derecede etkilediği görülmüştür (Çizelge 3.6, Deney no: 9-12).

3b, **3c** kompleksleri elektron çekici grup taşımamasından dolayı (%84-89) iyi derecede katalitik etkinlik göstermiştir. Örneğin **3a** kompleksi benzen halkasına herhangi bir grubun bağlı olmamasından dolayı düşük katalitik etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.6, Deney no: 13-16). Bu kadar düşük bir etkinlik değerinin görülmesinin nedeni sterik etki ve herhangi bir grubun bağlı olmamasıdır.

Substrat olarak *p*-brombenzen kullanıldığında **3a-d** komplekslerinin %51-100 arasında değişen oranlarda katalitik etkinlik gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3.6, Deney no: 17-20).

3a, **3c** ve **3d** komplekslerinde aromatik halkaya bağlı grupların elektronik etkileri ve konumu katalitik dönüşümlerde etkili olmasına rağmen en iyi katalitik etkinliği **3d** kompleksi vermiştir. Çünkü **3d** kompleksinde elektron verici -OCH₃ grubu bulunmaktadır. **3b** kompleksi en düşük katalitik etkinlik göstermiştir. Bu da katalizörün yapısında bulunan elektron çekici -OH grubundan kaynaklanmaktadır (Çizelge 3.9, Deney no: 17-20). Yapılan çalışmada katalizörlerin etkin olabilmesinde sübstitüe grupların elektronik yapıları ve konumlarının fazla bir etkilerinin olmadığı görülmüştür. Ancak kullanılan substratın elektronik etkisinin katalitik etkinlikler üzerinde önemli derecede etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.9 incelendiğinde palladyum komplekslerinin (**3a-d**), Suzuki eşleşme tepkimesindeki etkinliklerinin genel olarak iyi olduğu, komplekslerin etkinlikleri arasında kesin bir sıralamanın olmadığı görülmektedir. Kullanılan substratlara bağlı olarak bazı komplekslerin etkinliklerinin %66-100 oranlarında değiştiği görülmüştür (Çizelge 3.9, Deney no: 1-20). Aromatik halkaya bağlı sübstitüe grupları taşıyan halojenli substratlarla %100'e varan verim elde edilmiştir. Substrat olarak kullanılan bromoarillerin etkinliğinin *p*-bromoasetofenon > *p*-bromoanisol > *p*-brombenzen > *p*-brombenzenaldehit > *p*-bromotoluen şeklinde değiştiği görülmektedir.

Palladyum komplekslerinin katalitik etkinlikleri karşılaştırıldığında, **3a**, **3b**, **3c** ve **3d** komplekslerinin *p*-bromoasetofenon karşısında oldukça aktif olduğu, %95-98 arasında bir dönüşüm sağladığı görülmüştür (Çizelge 3.9, Deney no: 1-4). Hem katalizör hem de substratlar değerlendirildiğinde yapı ve etkinlik bakımından aktif oldukları tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada tüm kompleksler için katalitik dönüşümlerin etkinliği Schiff bazı-palladyum komplekslerinin sahip olduğu sübstitüe gruplara bağlı olarak değişmediği ve birbirlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmamasına rağmen, Schiff bazı yapısında bulunan grupların sterik etkisi belirgin bir şekilde komplekslerin etkinliğini değiştirmiştir.

Substrat olarak *p*-bromoaldehit kullanıldığında, %66-98 arasında bir dönüşüm sağladığı belirlenmiştir (Çizelge 3.9, Deney no: 5-8). Yapılan çalışmada tüm kompleksler için katalitik dönüşümlerin etkinliği Schiff bazı-palladyum komplekslerinin sahip olduğu sübstitüe gruplara bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Schiff bazı ligandlarının sahip oldukları elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmuştur. Ligandın sahip olduğu benzen halkasına herhangi bir grubun bağlı

olmaması **3a** kompleksinde %66 gibi düşük bir verimle sonuçlanmıştır. Böylelikle katalizörlerin elektronik yapılarının aktifliklerini önemli derecede etkilediği sonucuna varılmıştır.

Substrat olarak *p*-bromoanisol kullanıldığında, **3a-d** komplekslerinin katalizörlüğünde %93-96 arasında değişen oranlarda katalitik dönüşümler elde edilmiştir (Çizelge 3.9, Deney no: 9-12). Yapılan çalışmada **3a-d** komplekslerinin katalitik dönüşümleri değerlendirildiğinde Schiff bazı-palladyum komplekslerinin sahip olduğu süstitüe gruplara bağlı olarak katalizörlerin etkinliklerinin değişmediği ve birbirlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmamasına rağmen sterik etki belirgin bir şekilde komplekslerin etkinliklerini değiştirmiştir. Dolayısıyla, Schiff bazı yapısında bulunan grupların katalizörlerin aktifliklerini önemli derecede etkilediği tespit edilmiştir.

Substrat olarak *p*-bromotoluen kullanıldığında, **3a-d** komplekslerinin katalizörlüğünde %75-96 arasında değişen oranlarda katalitik dönüşümler elde edilmiştir (Çizelge 3.9, Deney no: 13-16). Yapılan çalışmada **3a-d** komplekslerinin katalitik dönüşümleri değerlendirildiğinde, Schiff bazı-palladyum komplekslerinin sahip olduğu süstitüe gruplara bağlı olarak katalizörlerin etkinliklerinin değişmediği ve birbirlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmamasına rağmen sterik etki belirgin bir şekilde komplekslerin etkinliklerini değiştirmiştir. **3b** kompleksinin *p*-bromotoluen ile en düşük oranda katalitik etkinlik gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 3.9, Deney no: 14). Bu da **3b** kompleksinin yapısında bulunan elektron çekici –OH grubundan kaynaklanmaktadır.

Substrat olarak *p*-brombenzen kullanıldığında, %73-100 oranlarında oldukça iyi katalitik dönüşümler sağlanmıştır (Çizelge 3.9, Deney no: 17-20). Yapılan çalışmada **3a-d** komplekslerinin katalitik dönüşümleri değerlendirildiğinde, Schiff bazı-palladyum komplekslerinin (**3a-d**) sahip olduğu süstitüe gruplara bağlı olarak katalizörlerin etkinliklerinin değişmediği ve birbirlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmamasına rağmen sterik etki belirgin bir şekilde komplekslerin etkinliklerini etkilemiştir. **3d** kompleksinin *p*-brombenzen ile nispeten düşük oranda katalitik etkinlik gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 3.9, Deney no: 20). Bu da **3d** kompleksinin yapısında bulunan elektron sağlayıcı –OCH₃ grubundan kaynaklanmaktadır.

Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde kullanılan Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (**3a-d**) %66-100 arasında değişen oranlarda iyi derecede katalitik dönüşüm

sağlamıştır. Aynı zamanda liganda bağlı süstitüe grupların yapı ve konumları katalitik etkinliklerini arttırmıştır. Schiff bazına bağlı grupların elektronik yapılarının ve kullanılan substratın elektronik etkisinin katalizörlerin aktifliklerini önemli derecede etkilemediği görülmüştür.

Pd(II) komplekslerine ait katalitik sonuçlar incelendiğinde tüm komplekslerin Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri için aktif olduğu ve optimum şartlarda aktif katalitik sistemler oluşturduğu görülmüştür. **3a-d** palladyum komplekslerinin oldukça iyi katalitik etki sergiledikleri bulunmuştur. Suzuki eşleşme tepkimeleri için aril bromürlerin eşleşme tepkimelerinin ürüne dönüşümü 1 saatte, oda şartlarında ve çevre dostu etanol/su karışımında gerçekleştiği görülmüştür. Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleri ise nispeten daha uzun süreyi ve yüksek sıcaklıkları tercih ettiği tespit edilmiştir. Palladyum kompleksleri (**3a-d**) Suzuki eşleşme tepkimelerinde kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken, Heck eşleşme tepkimeleri ise yüksek sıcaklık ve daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

N, S, O donör atomlar içeren aromatik grupların yanı sıra, piridin halkasına bağlı tersiyer grup içeren primer aminin farklı aldehit türevleri ile tepkimesinden literatürde olmayan dört farklı Schiff bazı ligandı (**1a-d**) ve bu ligandların Ru(II) (**2a-d**), Pd(II) (**3a-d**) metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen ligand ve kompleks bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, LC-MS ve UV-Vis teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon işlemleri sonucu Ru(II) kompleksleri için oktahedral, Pd(II) kompleksleri için kare düzlem yapı önerildi. Ayrıca farklı süstitüe gruplar içeren Schiff bazı Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin hidrojen transfer ve Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki C-C eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Böylece sentezi gerçekleştirilen kompleks bileşiklerin katalizör olarak etkisini belirlemek için literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslayarak daha etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli metodlar geliştirildi. Çizelge 3.1'deki verimler incelendiğinde katalizör olarak kullanılan Ru(II) (**2a-d**) komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonlarında etkin olduğu görüldü. Ayrıca kullanılan katalizörler karşılaştırıldığında da etkinliklerinin kullanılan keton türevlerine göre değişiklik gösterdiği tespit edildi. Pd(II) komplekslerine ait katalitik sonuçlar incelendiğinde tüm komplekslerin Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri için aktif olduğu ve optimum şartlarda aktif katalitik sistemler oluşturduğu görüldü. Pd(II) kompleksleri (**3a-d**) Suzuki eşleşme tepkimelerinde kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken, Heck eşleşme tepkimeleri ise yüksek sıcaklık ve daha uzun sürede gerçekleştirildi.

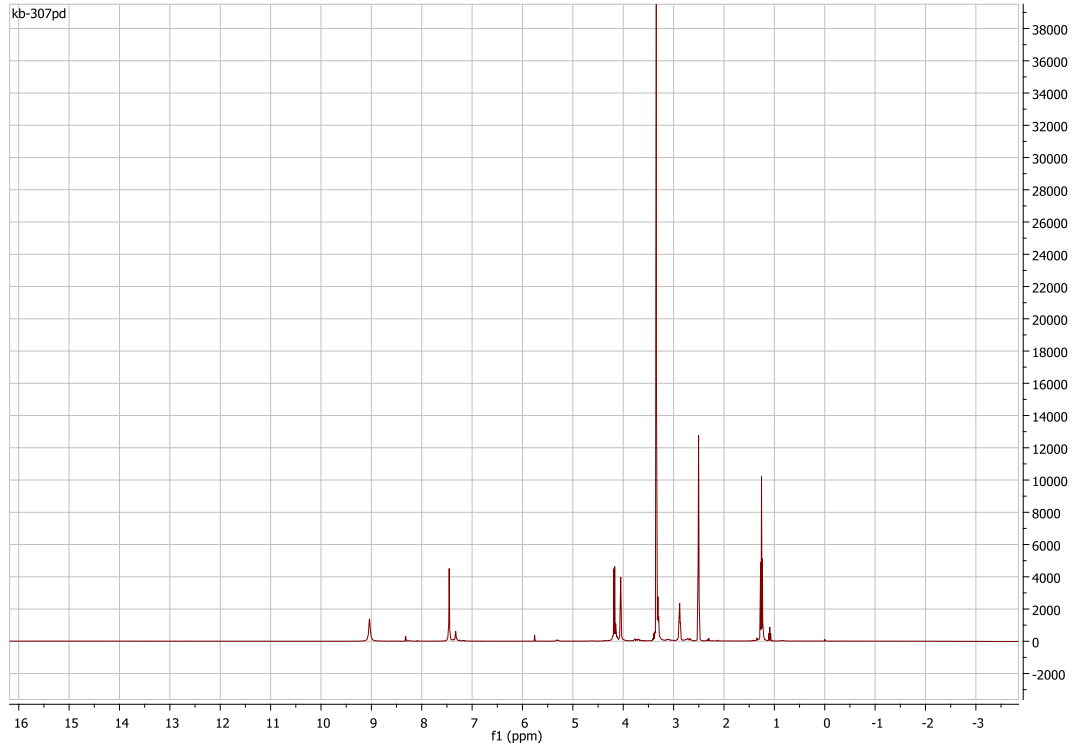
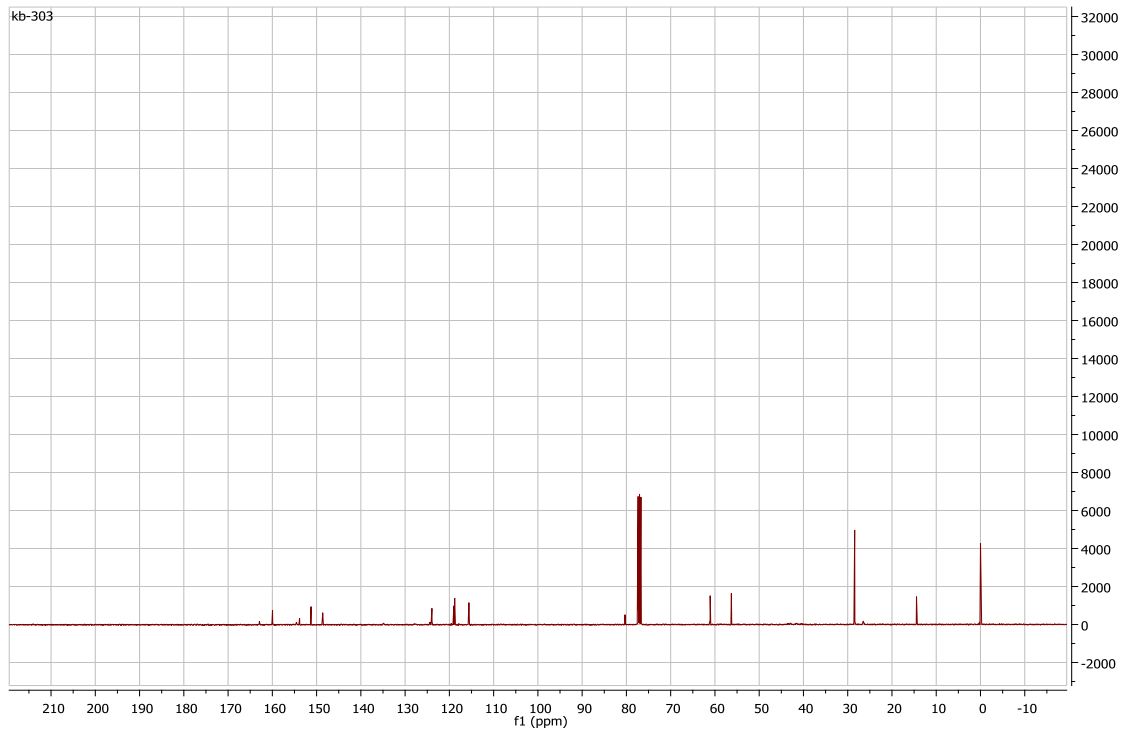
Bu çalışmanın kapsamı sadece mevcut bileşiklerin yapılarının belirlenmesi ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi ile sınırlı kalmayacaktır. Özellikle temel bileşimizde bulunan N, S, O donör atomlarını içeren amin grubunun farklı aldehit türevleri ile yeni Schiff bazları sentezlenecek farklı geçiş metalleri ile yeni kompleks bileşikler elde edilecektir. Sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktivite, optik özellik ve katalitik sistemlerdeki C-H aktivasyonu tepkimeleri de araştırılacak ve farklı alanlardaki çalışmalara zemin hazırlayacaktır.

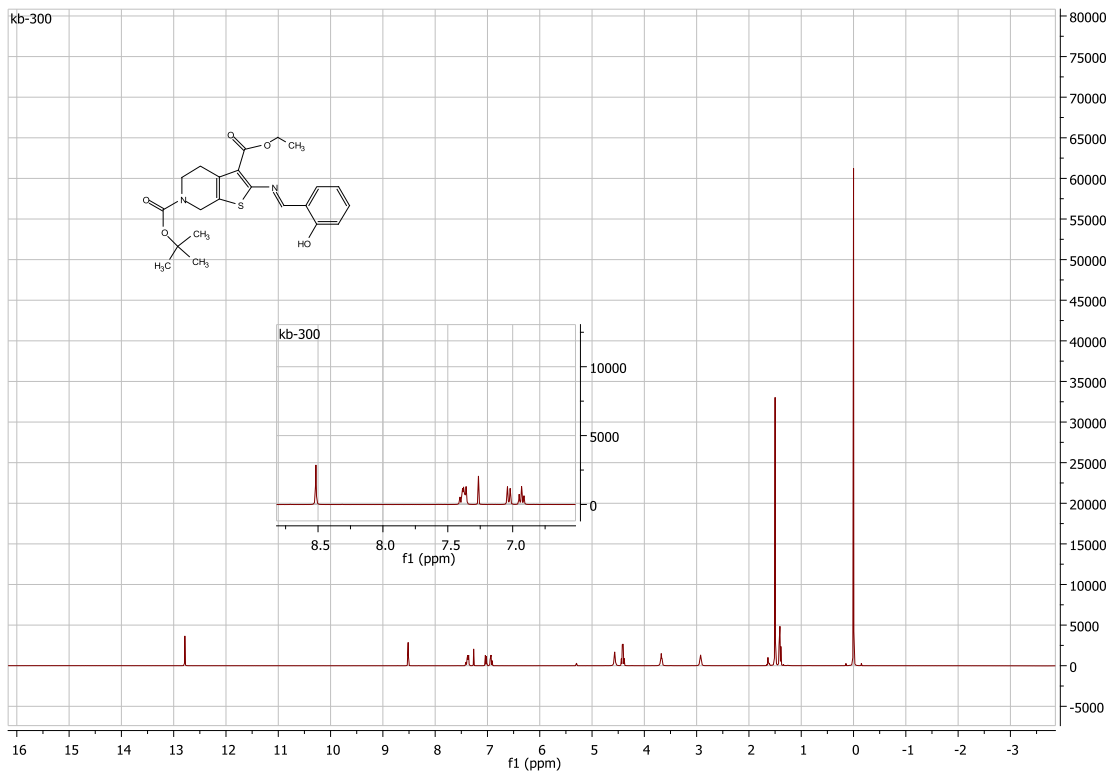
KAYNAKLAR

- Amalina, M.T., Hadariah, B., Karimah, K., Nazihah, W.I.W. 2014. Pd(II) Complexes with nitrogen-oxygen donor ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, 31(1), 15-23.
- Buldurun, K., Özdemir, İ. 2019. Ruthenium(II) half-sandwich complexes containing N-substituted 5-nitrobenzimidazole: Synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(7), 63-72.
- Buldurun, K., Turan, N., Alan, Y., Çolak, N. 2018. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of a new ligand and its Pd(II), Ru(II), Fe(II), Co(II) complexes, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 433-443.
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A., Çolak, N. 2019. Synthesis, structural characterization and biological activities of metal(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru(II) complexes transfer hydrogenation, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(2), 205-214.
- Cozzi, P.G. 2004. Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.
- Dayan, O. ve İnan, M.Y. 2015. Synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole ligands: For transfer hydrogenation catalysis, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45, 1018-1024.
- İnan, A., Sünbül, A.B., İkiz, M., Tayhan, S.E., Bilgin, S., Elmastaş, M., Sayın, K., Ceyhan, G., Köse, M., Ispir, E. 2018. Half-sandwich ruthenium(II) arene complexes bearing the azo-azomethine ligands: Electrochemical, computational, antiproliferative and antioxidant properties, *Journal of Organometallic Chemistry*, 870, 76-89.
- Jia, W.-G., Ling, S., Fang, S.J., Sheng, E.H. 2017. Half-sandwich ruthenium complexes with oxygen-nitrogen mixed ligands as efficient catalysts for nitrile hydration reaction, *Polyhedron*, 138, 1-6.
- Kalita, M., Gogoi, P., Barman, P., Sarma, B., Buragohain, A.K., Kalita, R.D. 2014. A new series of Ni(II), Cu(II), Co(II) and Pd(II) complexes with an ONS donor Schiff base: Synthesis, crystal structure, catalytic properties and bioactivities, *Polyhedron*, 74, 93-98.
- Kanchanadevi, A., Ramesh, R., Semeril, D. 2016. Efficient and recyclable Ru(II) arene thioamide catalysts for transfer hydrogenation of ketones: Influence of substituent on catalytic outcome, *Journal of Organometallic Chemistry*, 808, 68-77.
- Layek, S., Anuradha, Agrahari, B., Pathak, D.D. 2017. Synthesis and characterization of a new Pd(II)-Schiff base complex [Pd(APD)₂]: An efficient and recyclable catalyst for Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 846, 105-112.
- Li, X., Wu, Y., Gu, D., Gan, F. 2010. Spectral, thermal and optical properties of metal(II)-azo complexes for optical recording media, *Dyes and Pigments*, 86(2), 182-189.
- Manikandan, R., Viswanathamurthi, P., Muthukumar, M. 2011. Ruthenium(II) hydrazone Schiff base complexes: Synthesis, spectral study and catalytic applications, *Spectrochimica Acta Part A*, 83, 297-303.
- Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A. 1971. Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44, 581.

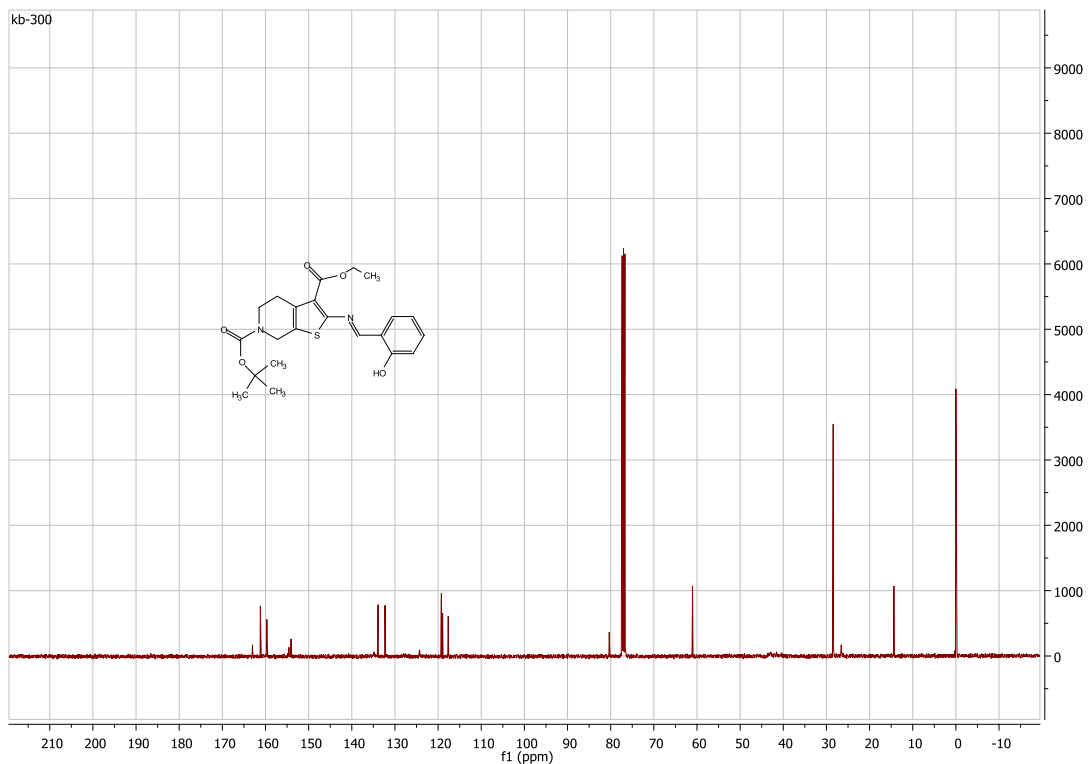
- Mohamed, G.R., Elantabli, M.F., Abdel Aziz, A.A., Moustafa, H., El-Medani, M.S. 2019. Synthesis, characterization, NLO properties, antimicrobial, CT-DNA binding and DFT modeling of Ni(II), Pd(II), Pt(II), Mo(IV) and Ru(II) complexes with NOS Schiff base, *Journal of Molecular Structure*, 1176, 501-514.
- Nandhini, R., Venkatachalam, G. 2019. Half-sandwich ruthenium(II) complexes containing O, N bidentate azoligands: Synthesis, structure and their catalytic activity towards one-pot conversion of aldehydes to primary amides and transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 895, 15-22.
- Nandhini, R., Venkatachalam, G., Kumar, D.M., Jaccob, M. 2019. Dinuclear Pd(II) complexes containing bis-O,N-bidentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization, DFT study and application as Suzuki-Miyaura coupling catalysts, *Polyhedron*, 158, 183-192.
- Niakan, N., Asadi, Z., Masteri-Farahani, M. 2018. A covalently anchored Pd(II)-Schiff base complex over a modified surface of mesoporous silica SBA-16: An efficient and reusable catalyst for the Heck-Mizoroki coupling reaction in water, *Colloids and Surfaces A*, 551, 117-127.
- Ocansey, E., James, D., Makhubela, B.C.E. 2019. Bis(pyrazolyl)palladium(II) complexes as catalysts for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions, *Polyhedron*, 166, 52-59.
- Özdemir, İ., Gök, Y., Gürbüz, N., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. 2005. In-situ preparation of palladium-*N*-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction, *Journal Heterocyclic Chemistry*, 42, 303-306.
- Özdemir, İ., Gürbüz, N., Gök, Y., Cetinkaya, E., Cetinkaya, B. 2005. Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands, *Synlett Journal*, 15, 2394-2396.
- Özdemir, Ü. 2000, Çeşitli mangan ve kobalt komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve yeşil bitkilerin fotosentezindeki katalizör rollerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-22.
- Pandiarajan, D., Ramesh, R., Liu, Y., Suresh, R. 2013. Palladium(II) thiosemicarbazone-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of aryl halides, *Inorganic Chemistry Communications*, 33, 33-37.
- Pasa, Y.S., Ocağ, H., Temel, T. 2013. Kilicoglu, Synthesis, characterization and catalytic behavior in the Suzuki reaction of Schiff base and its complexes and the optical properties of nickel complex used in the fabrication of a photodiode, *Inorganica Chimica Acta*, 405, 493-504.
- Prabhu, R.N., Ramesh, R. 2012. Synthesis, structural characterization, electrochemistry and catalytic transfer hydrogenation of ruthenium(II) carbonyl complexes containing tridentate benzoylhydrazone ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, 718, 43-51.
- Pratihari, L.J., Mandal, P., Lai, K.C., Chattopadhyay, T.S. 2019. Tetradentate amido azo Schiff base Cu(II), Ni(II) and Pd(II) complexes: Synthesis, characterization, spectral properties, and applications to catalysis in C-C coupling and oxidation reaction, *Polyhedron*, 161, 317-324.
- Priyarega, S., Raja, S.D., Babu, G.S., Karvembu, R., Hashimoto, T., Endo, A., Natarajan, K. 2012. Novel binuclear palladium(II) complexes of 2-oxoquinoline-3-carbaldehyde Schiff bases: Synthesis, structure and catalytic applications, *Polyhedron*, 34, 143-148.
- Sathishkumar, P.S., Raveendran, N., Bhuvanesh, N.S.P., Karvembu, R. 2018. Chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes, ketones and aldehydes

- using acylthiourea based Ru(II)(*p*-cymene) complexes as precatalysts, *Journal of Organometallic Chemistry*, 876, 57-65.
- Sedighpoor, M., Kianfar, A.H., Mohammadnezhad, G., Görls, H., Plass W. 2018. Unsymmetrical palladium(II) N,N,O,O-Schiff base complexes: Efficient catalysts for Suzuki coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 476, 20-26.
- Sun, B., Chen, J., Hu, J., Li, X. 2006. Dioxygen affinities and activities of cobalt complexes with Schiff bases containing crown ether, *Journal of Inorganic and Biorganic*, 100, 1308-1313.
- Surve, N.N., Shankar, R., Saud, K., Gupta, R., Pandey, S., Satu Chavhan, T., Chavan, R.P. 2019. Synthesis, Characterization of some Schiff's bases derived from phenylhydrazine, *International Journal of Chemical Studies*, 4(1), 109-111.
- Takallou, A., Habibi, A., Halimehjani, A.Z., Balalaie, Z. 2019. Bis(imidazolium) chloride based on 1,2-phenylenediamine as efficient ligand precursor for palladium-catalyzed Mizoroki-Heck cross-coupling reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 888, 24-28.
- Talouki, S.A., Grivani, G., Crochet, P., Cadierno V. 2017. Half-sandwich ruthenium(II) complexes with water-soluble Schiff base ligands: Synthesis and catalytic activity in transfer hydrogenation of carbonyl compounds, *Inorganica Chimica Acta*, 456, 142-148.
- Tamizh, M.M., Cooper, B.F.T., Macdonald, C.L.B., Karvembu, R. 2013. Palladium (II) complexes with salicylideneimine based tridentate ligand and triphenylphosphine: Synthesis, structure and catalytic activity in Suzuki-Miyaura cross coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 394, 391-400.
- Turan, N., Buldurun, K. 2018. Synthesis, characterization and antioxidant activity of Schiff base and its metalcomplexes with Fe(II), Mn(II), Zn(II), and Ru(II) ions: Catalytic activity of ruthenium(II) complex, *European Journal of Chemistry*, 9, 22-29.
- Yıldırım, H., Güler, E., Yavuz, M., Öztürk, N., Kose Yaman, P., Subaşı, E., Sahin, E., Timur, S. 2014. Ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazone: Synthesis, biosensor applications and evaluation as antimicrobial agents, *Materials Science and Engineering*, 44, 1-8.
- Yorke, J., Dent, C., Decken, A., Xia, A. 2010. Synthesis, characterization, and applications of novel di-2-pyridyl imine ligands, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 54-57.

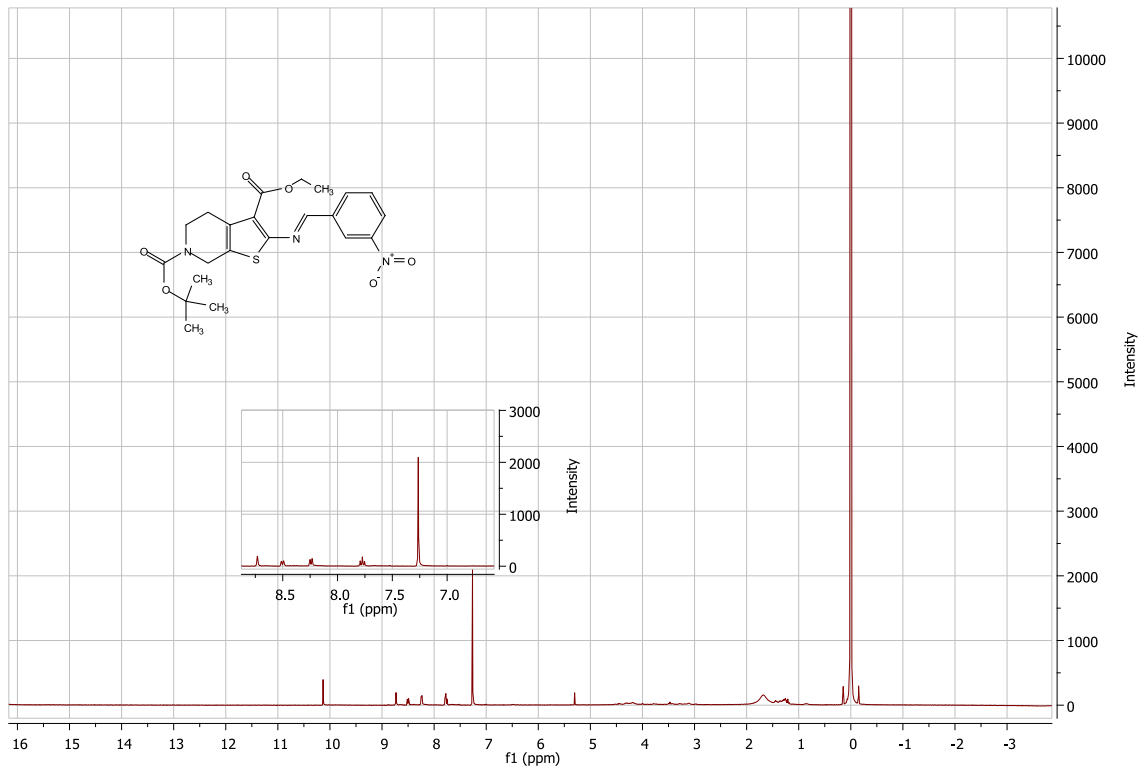
EKLER:**Ek-1. Ligand ve Komplekslerin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları****Spektrum 1. 1a Schiff bazının ^1H -NMR spektrumu****Spektrum 2. 1a Schiff bazının ^{13}C -NMR spektrumu**



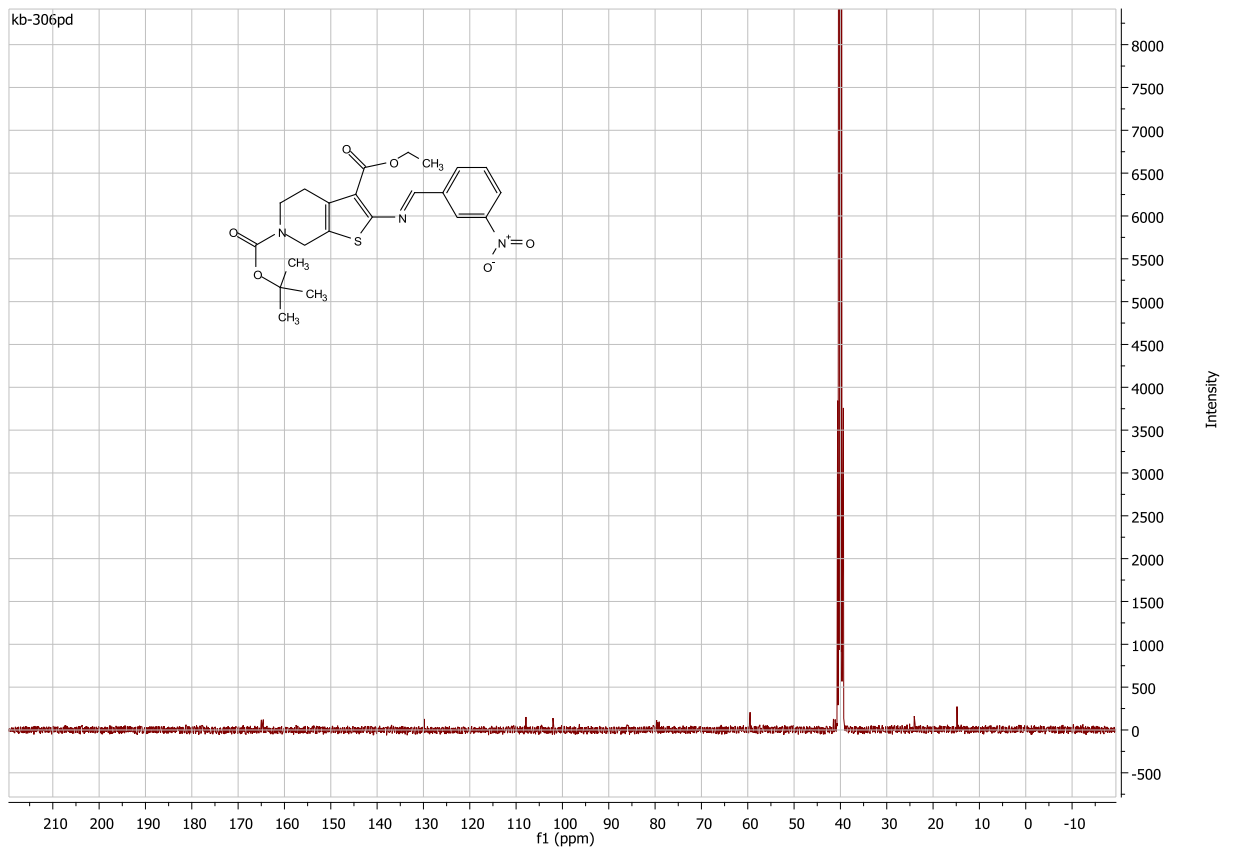
Spektrum 3. 1b Schiff bazının ^1H -NMR spektrumu



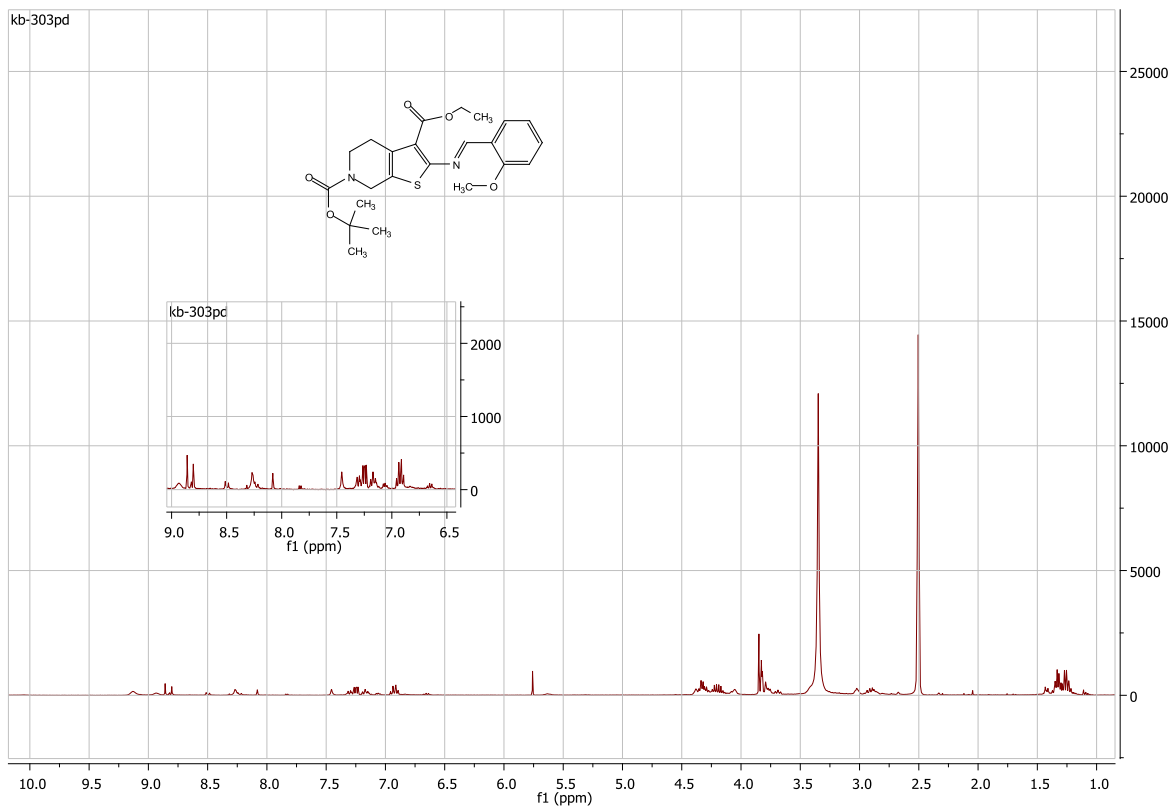
Spektrum 4. 1b Schiff bazının ^{13}C -NMR spektrumu



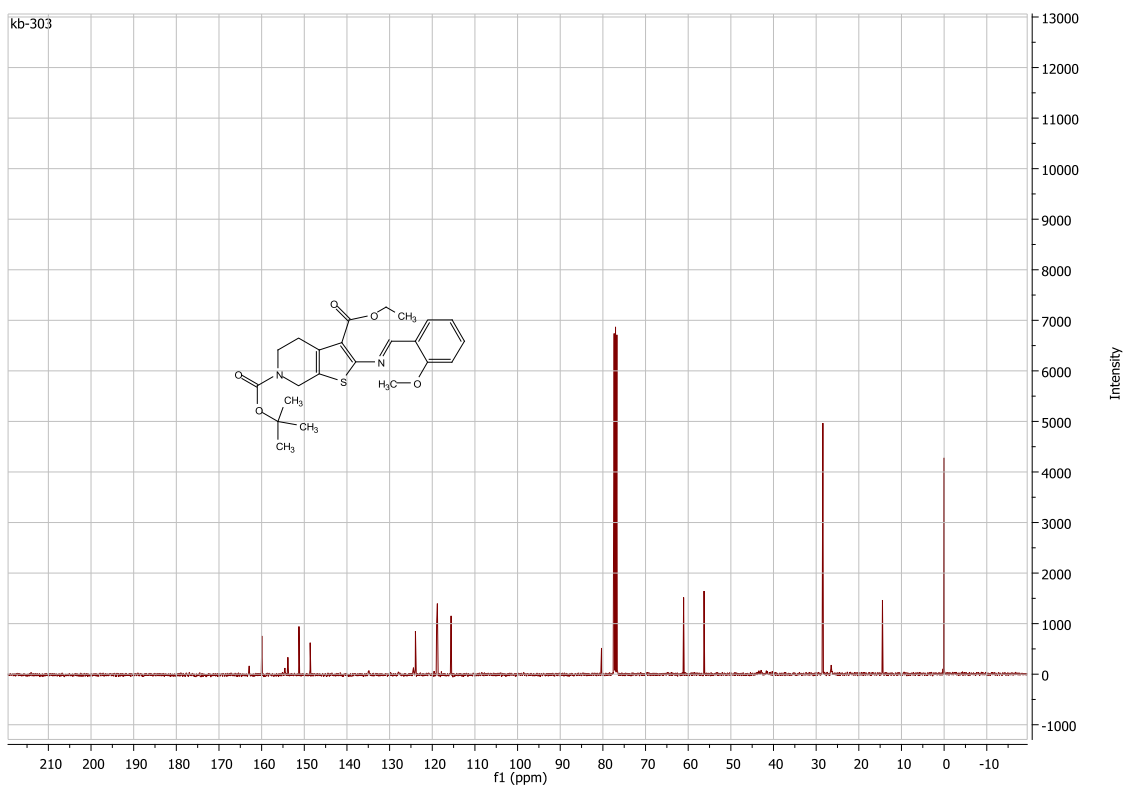
Spektrum 5. 1c Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



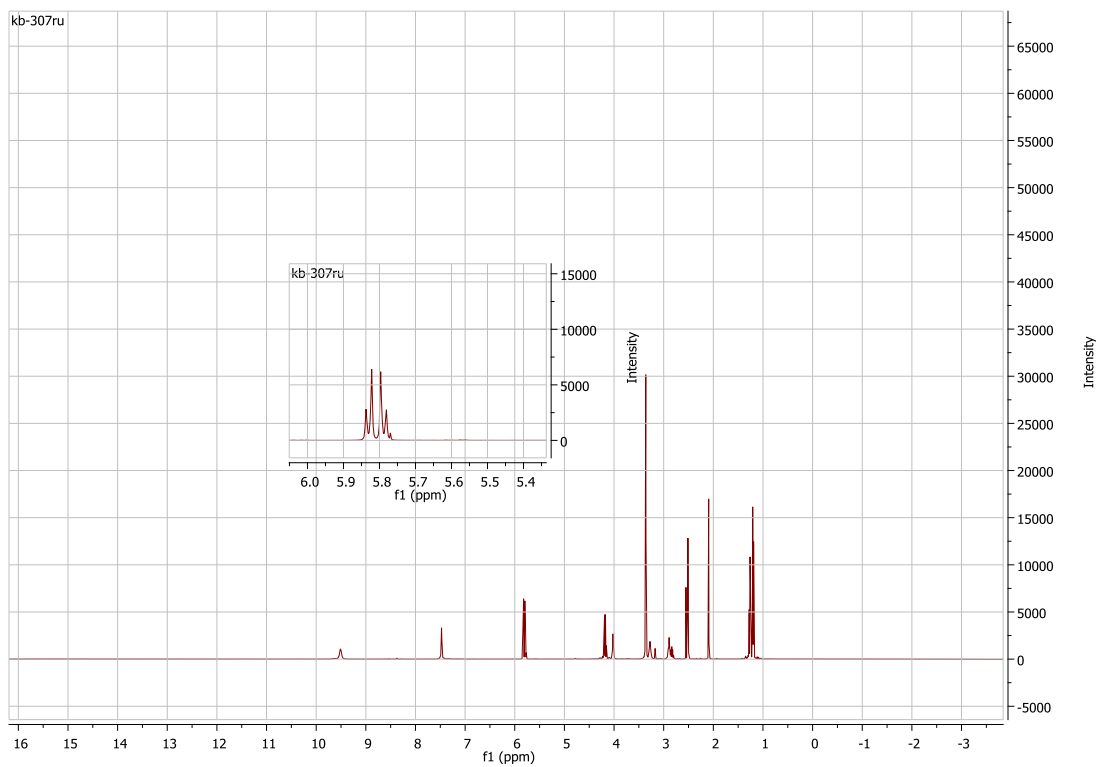
Spektrum 6. 1c Schiff bazının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



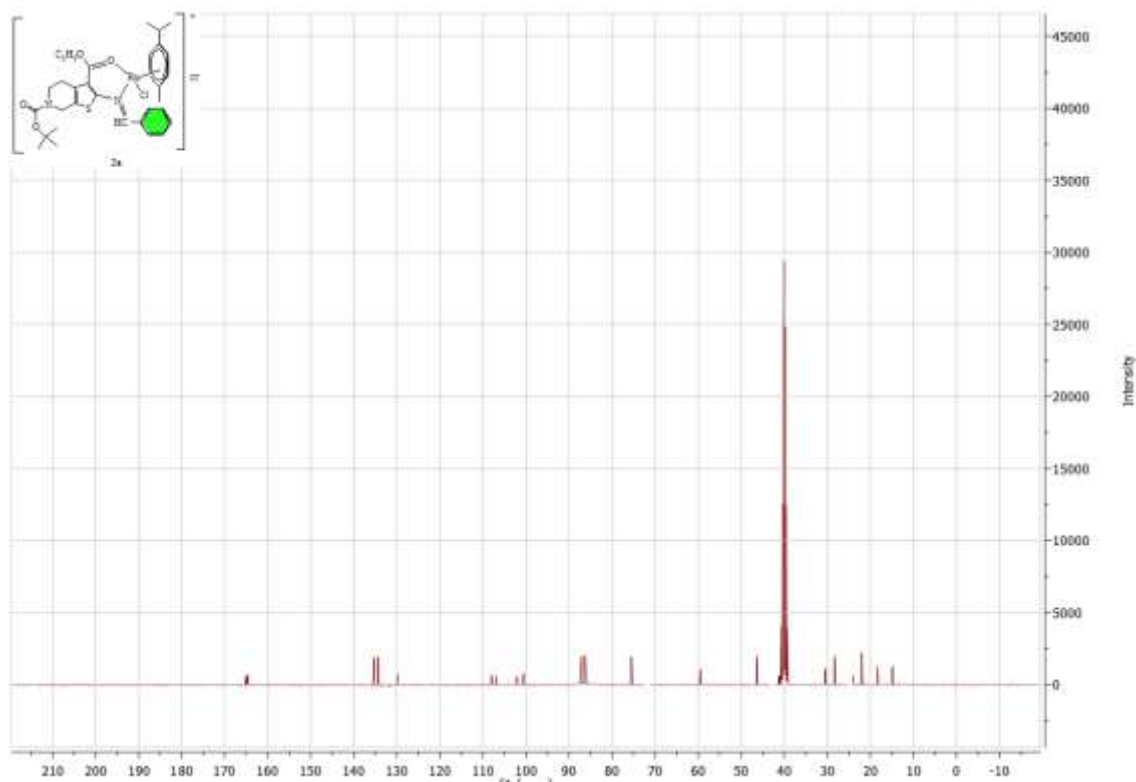
Spektrum 7. 1d kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



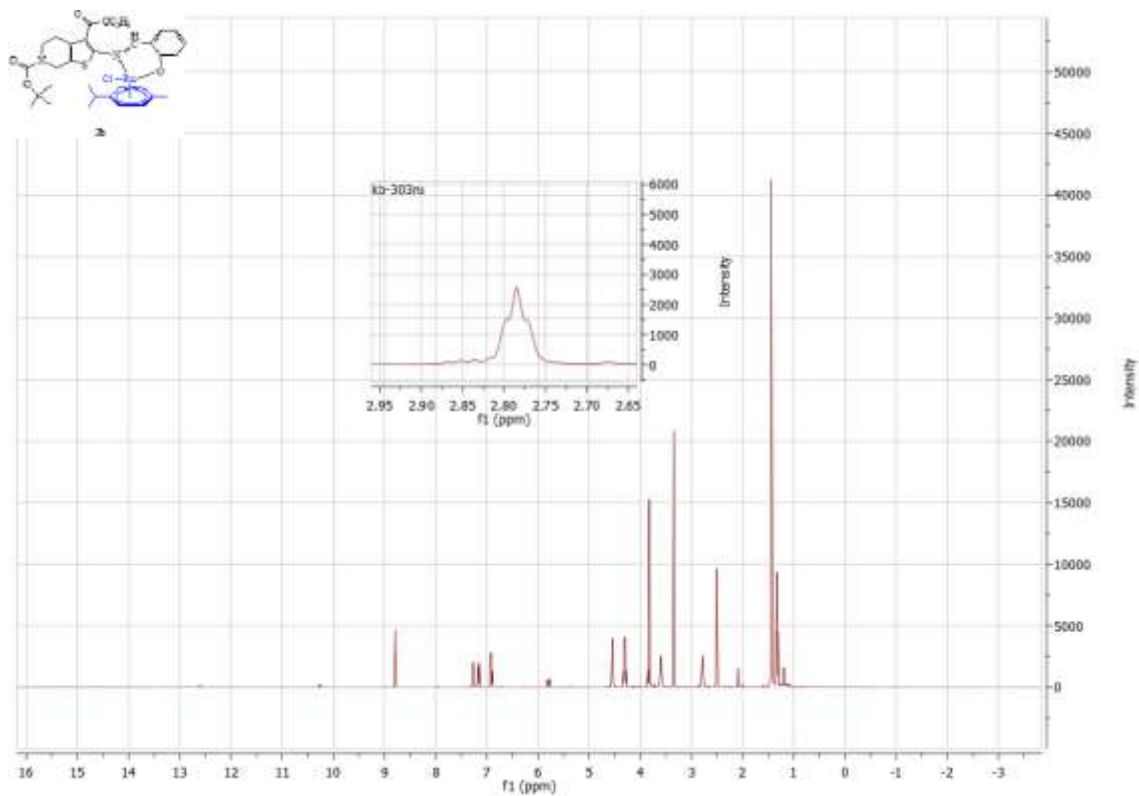
Spektrum 8. 1d kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



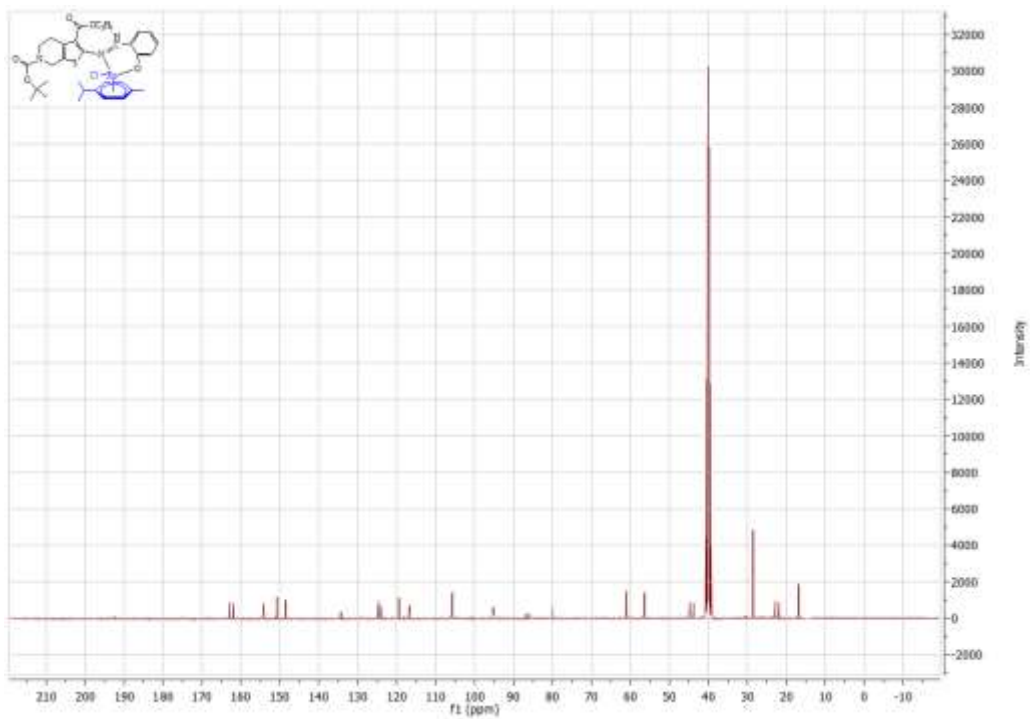
Spektrum 9. 2a kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



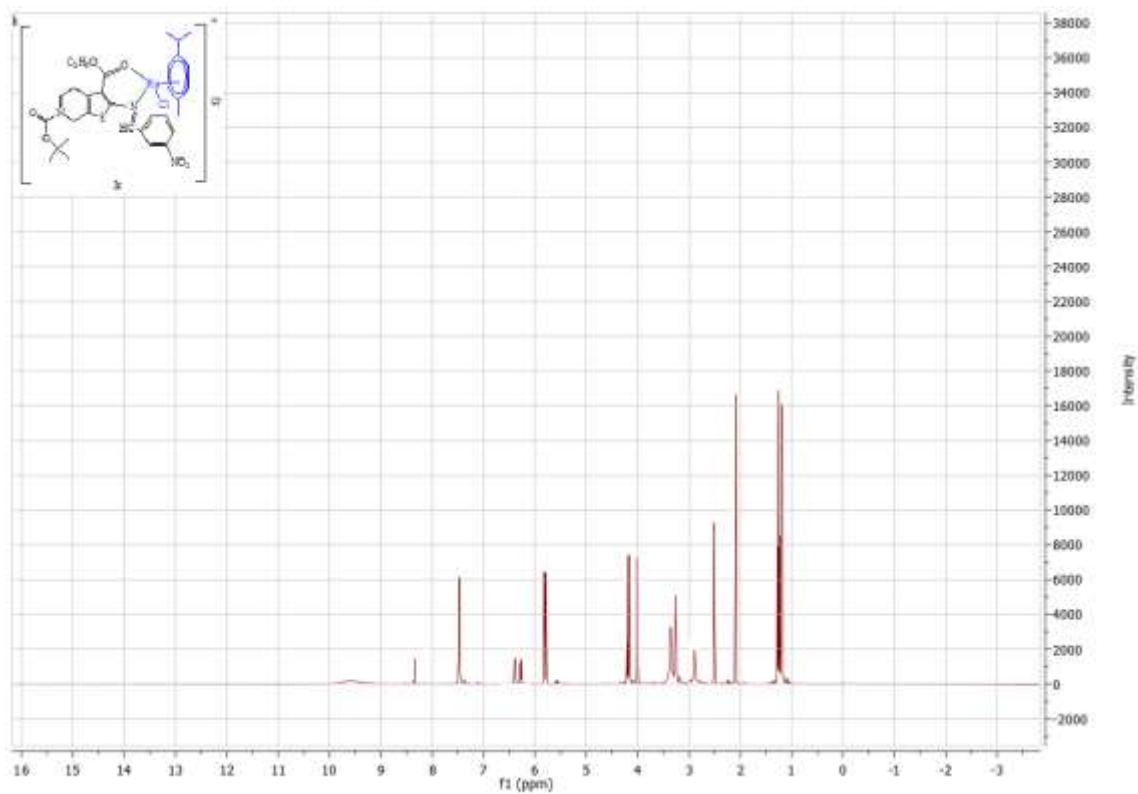
Spektrum 10. 2a kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



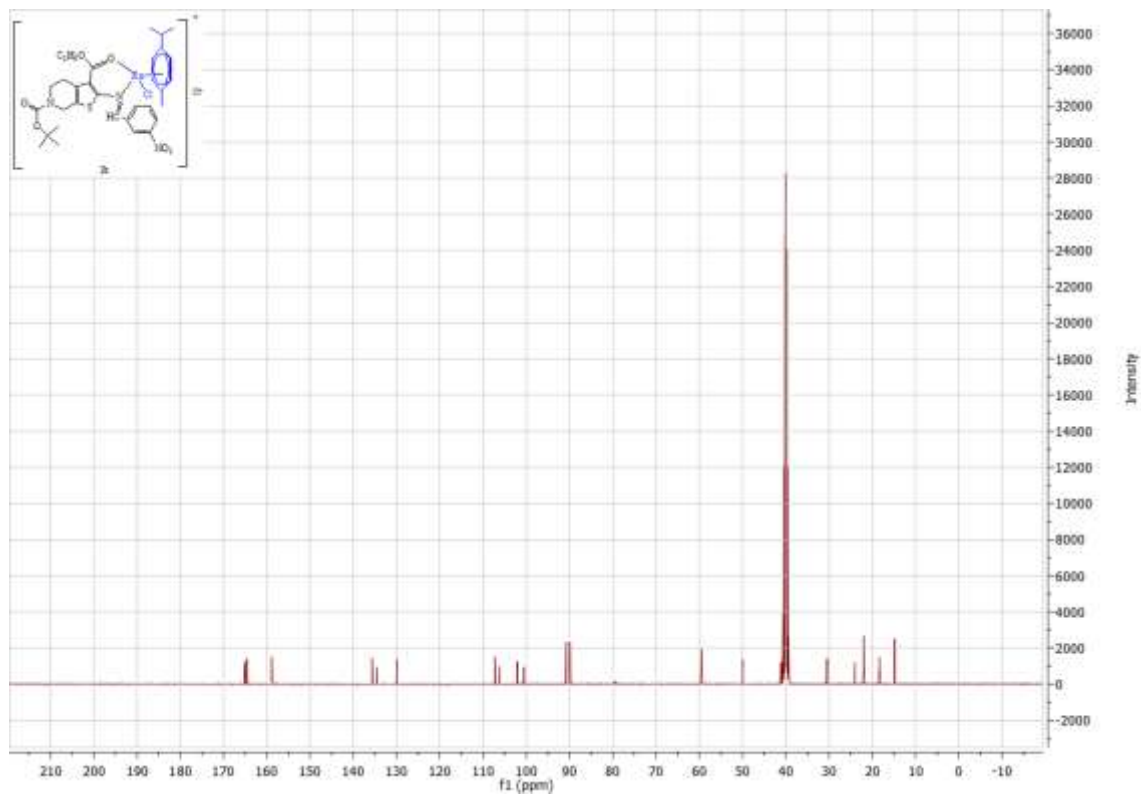
Spektrum 11. **2b** kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



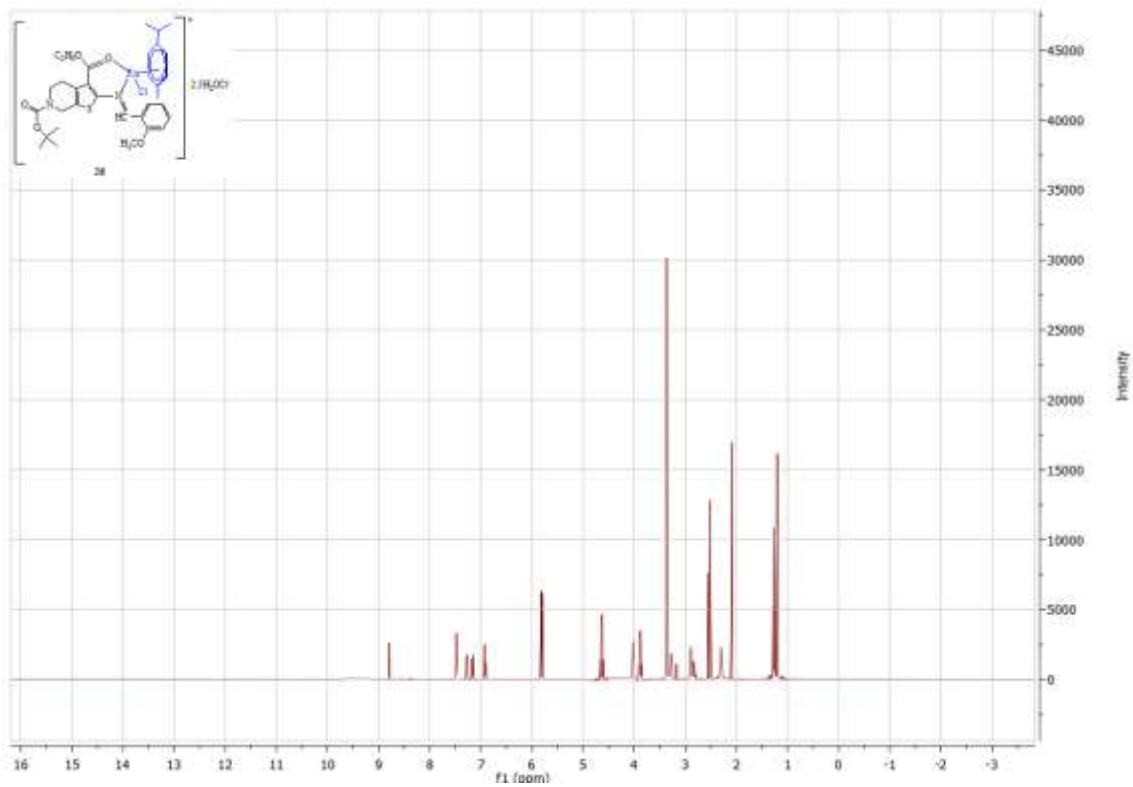
Spektrum 12. **2b** kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



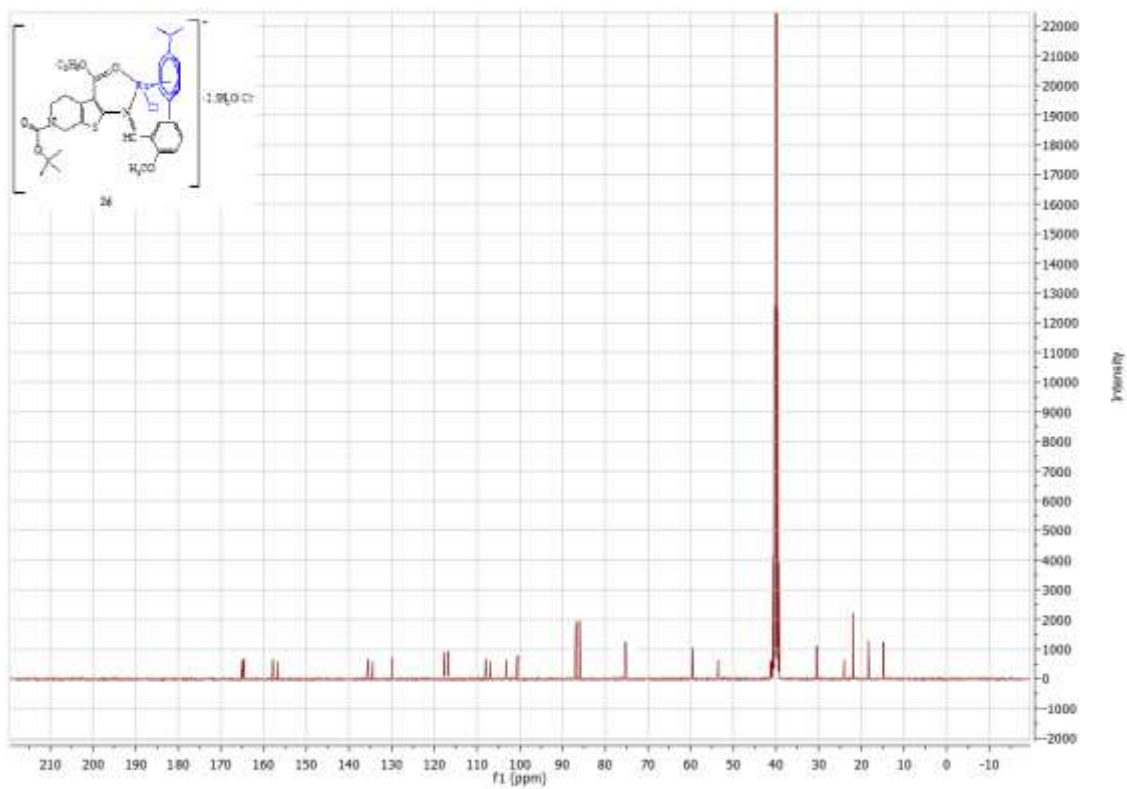
Spektrum 13. 2c kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



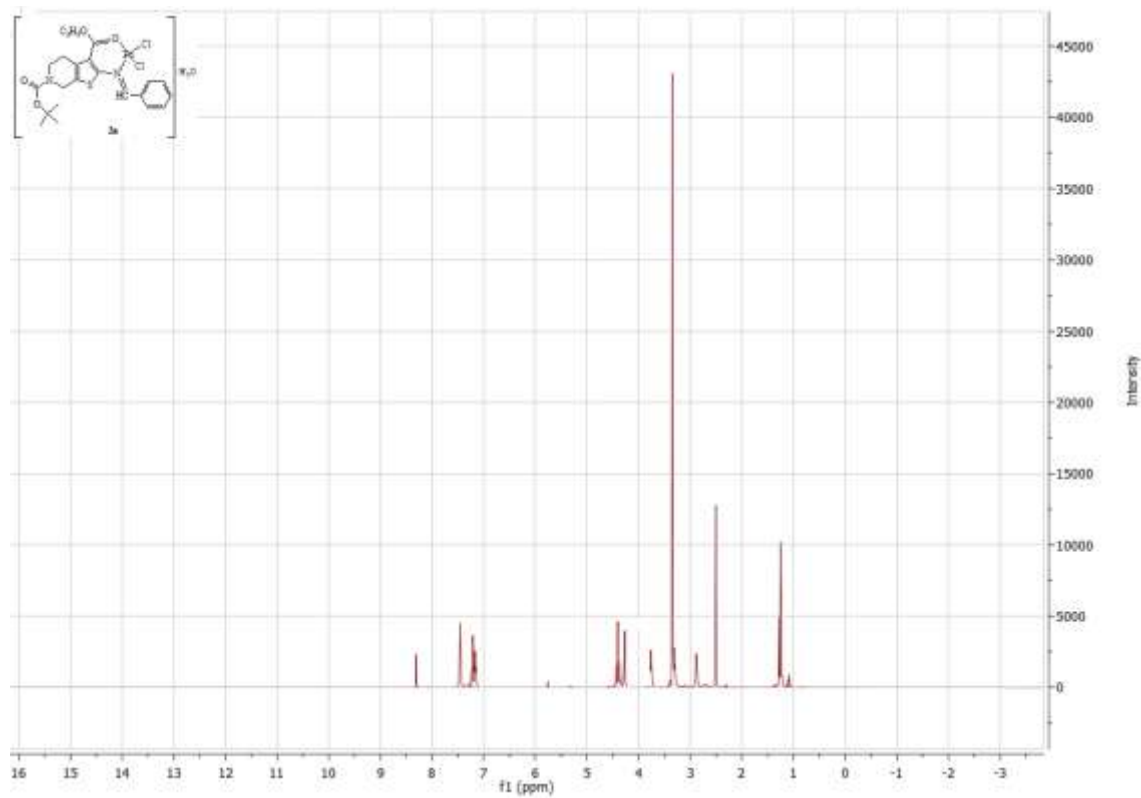
Spektrum 14. 2c kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



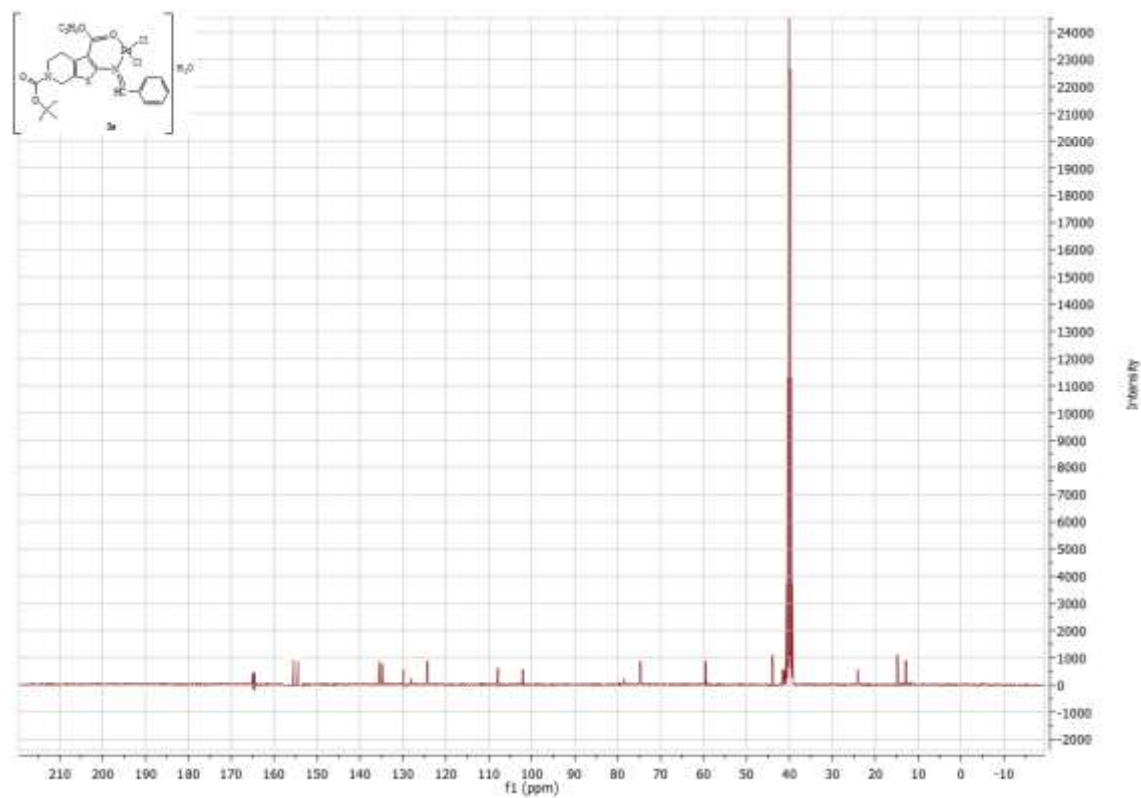
Spektrum 15. 2d kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



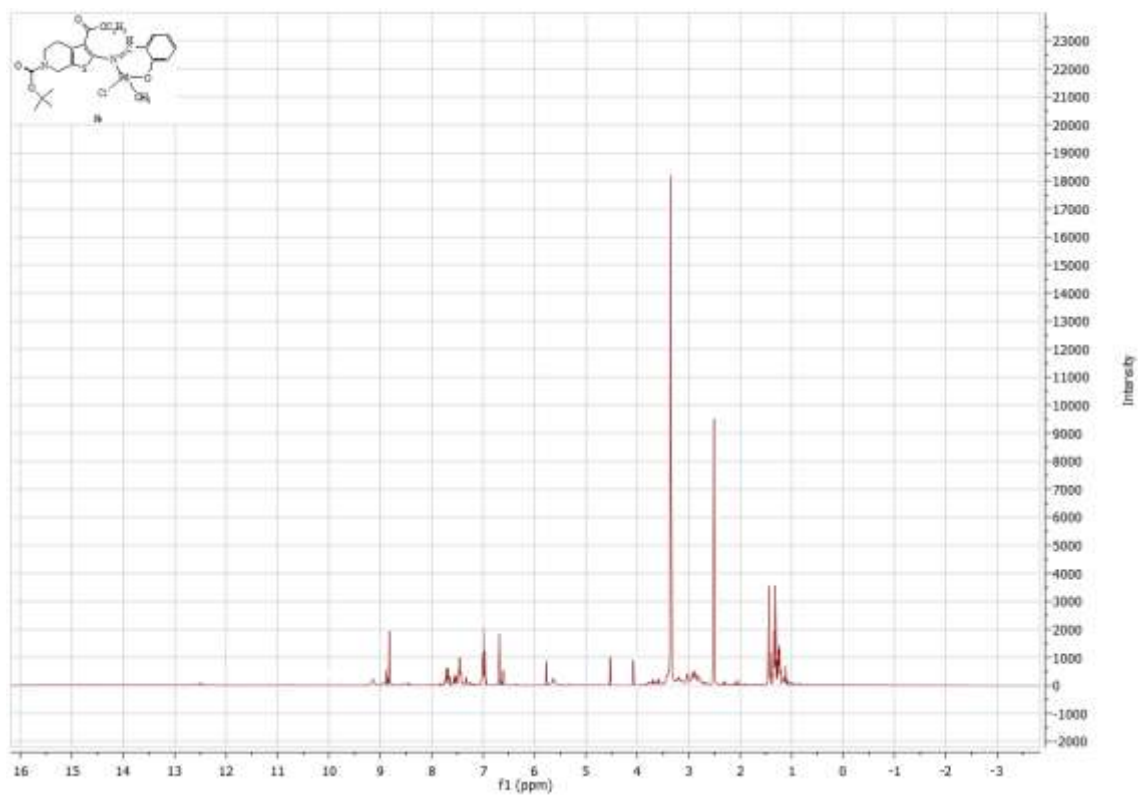
Spektrum 16. 2d kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



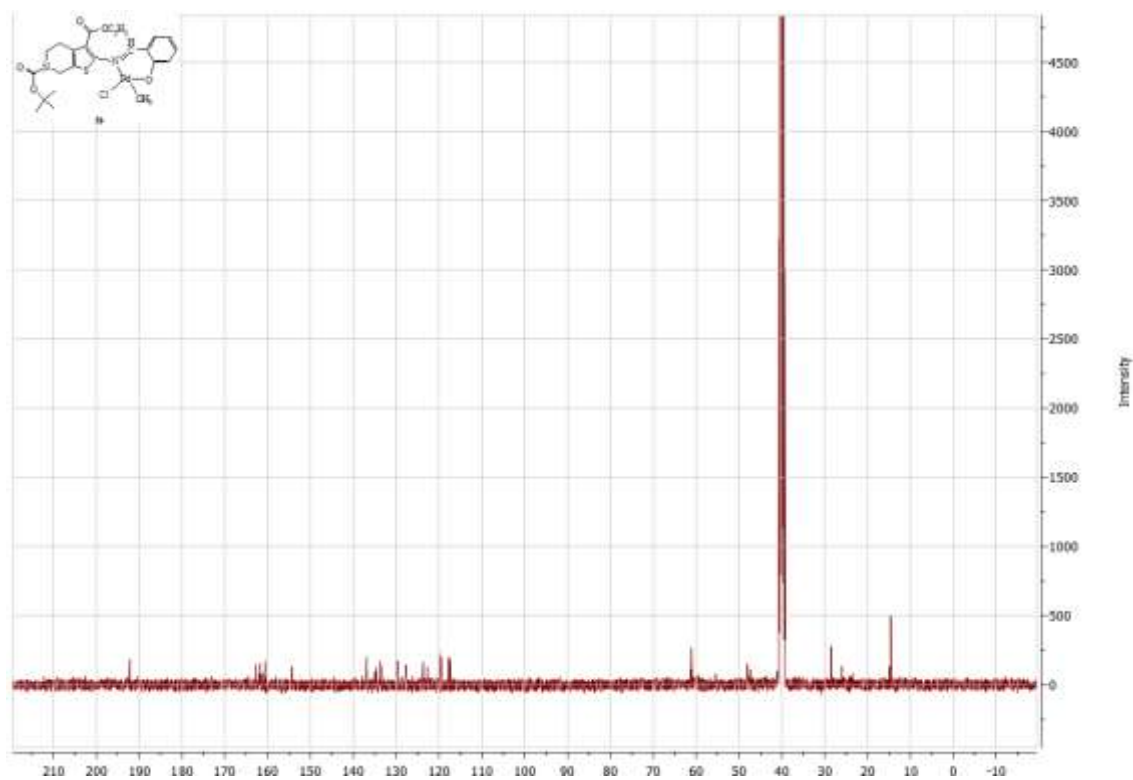
Spektrum 17. 3a kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



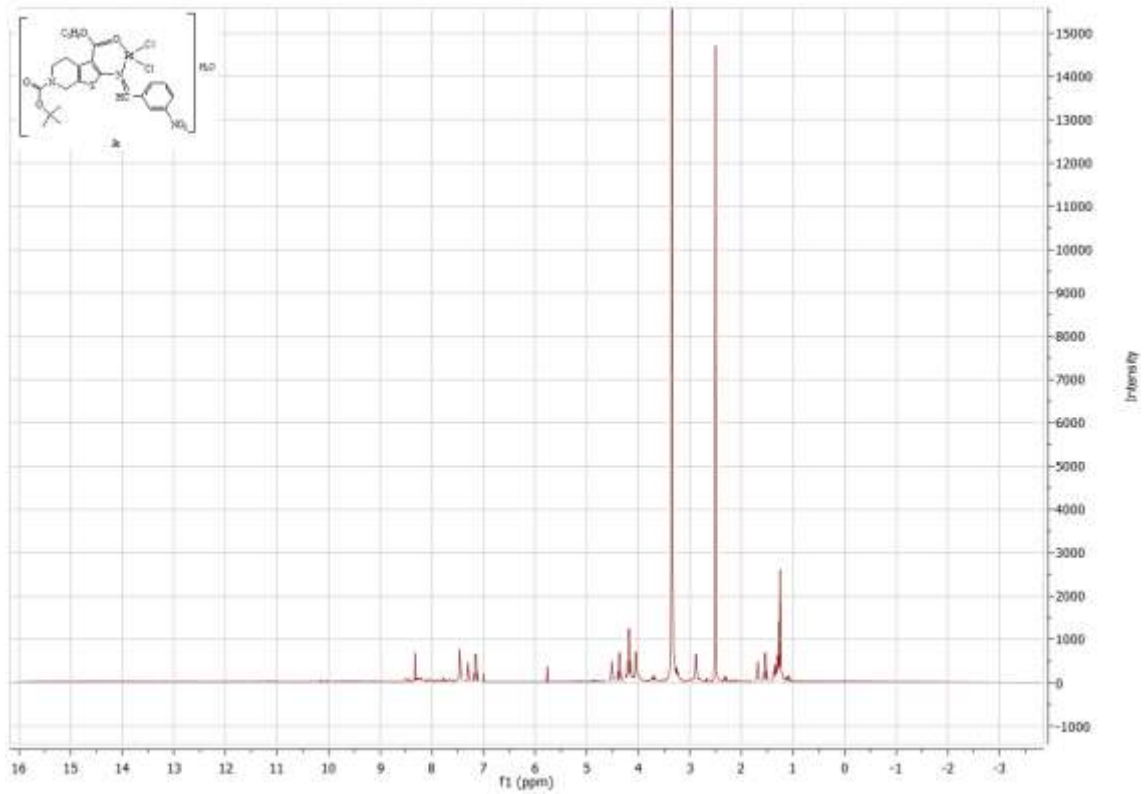
Spektrum 18. 3a kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



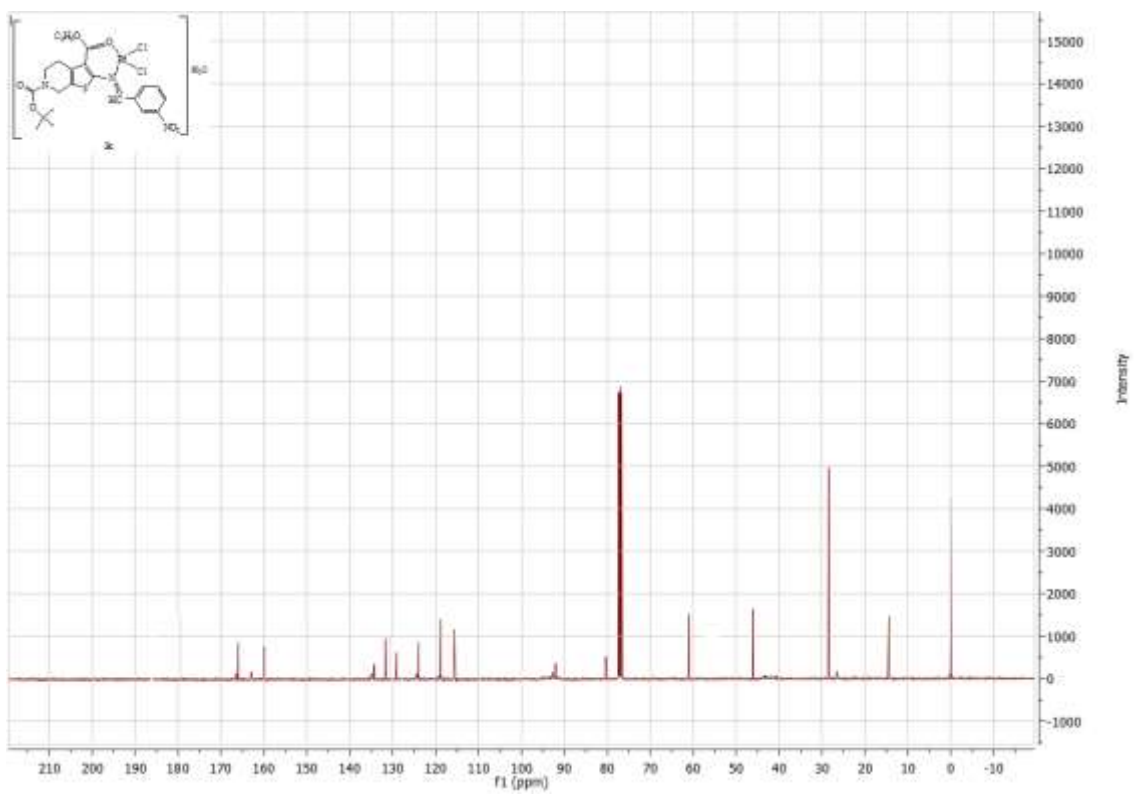
Spektrum 19. 3b kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



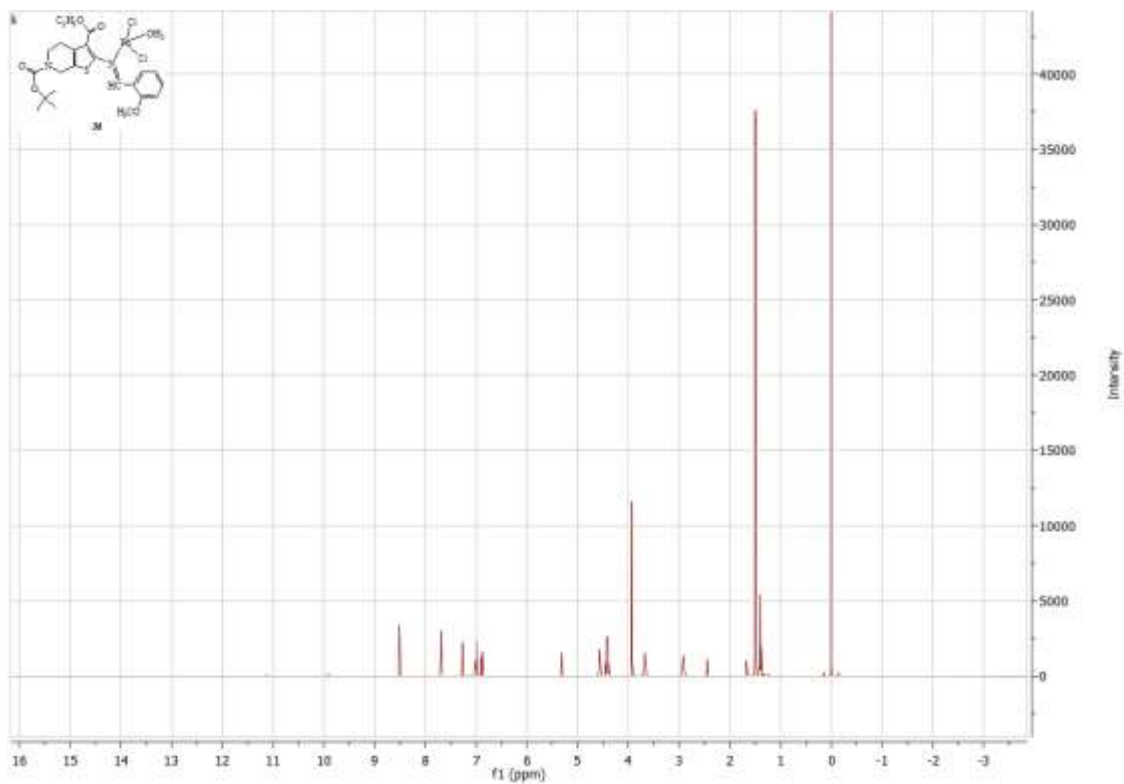
Spektrum 20. 3b kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



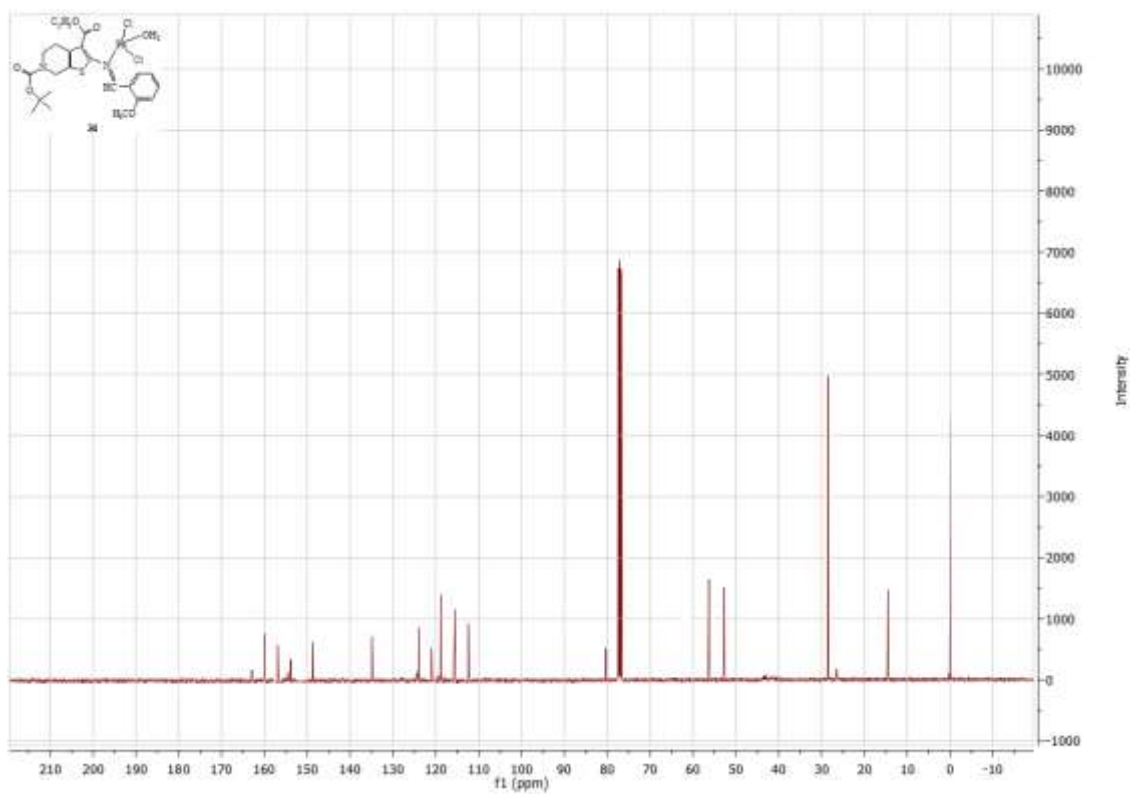
Spektrum 21. 3c kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Spektrum 22. 3c kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

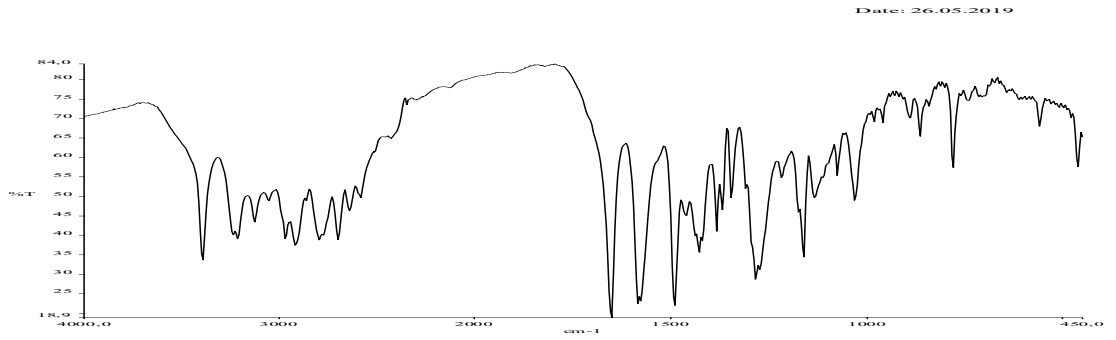


Spektrum 23. 3d kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

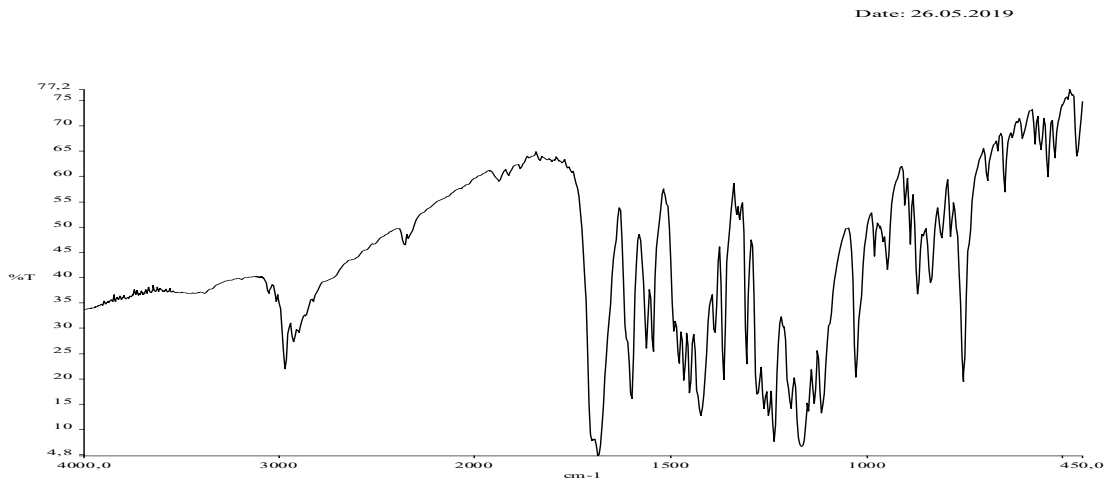


Spektrum 24. 3d kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

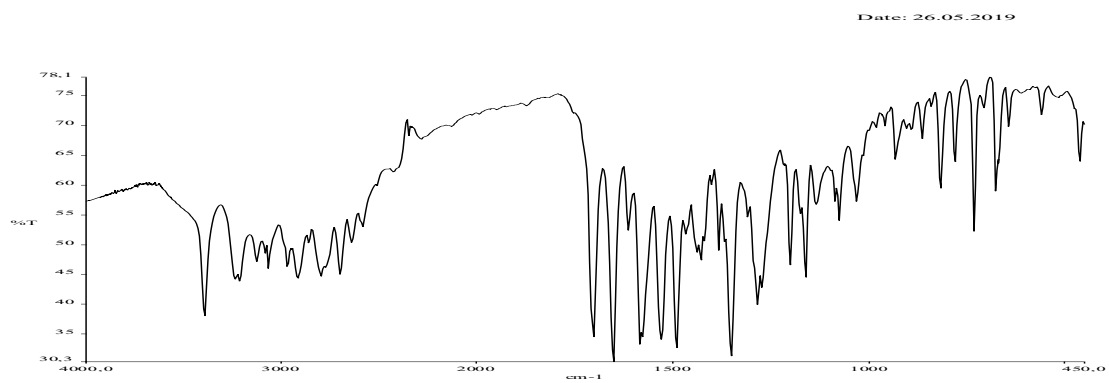
Ek-2. Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



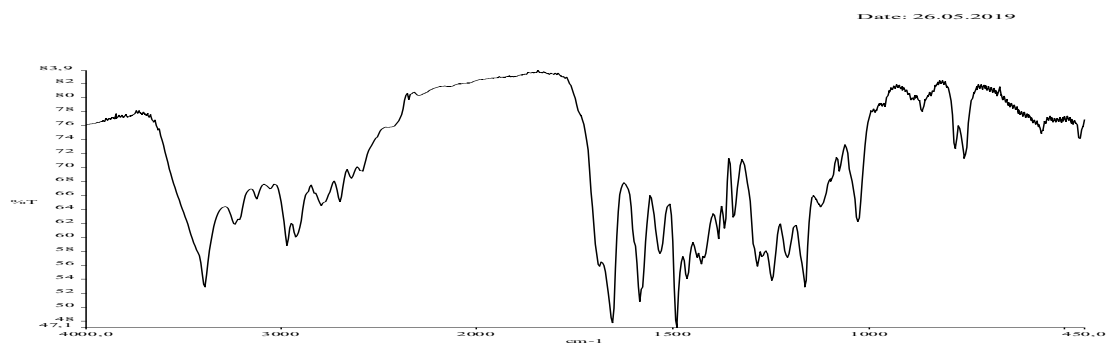
Spektrum 25. 1a ligandının FT-IR spektrumu



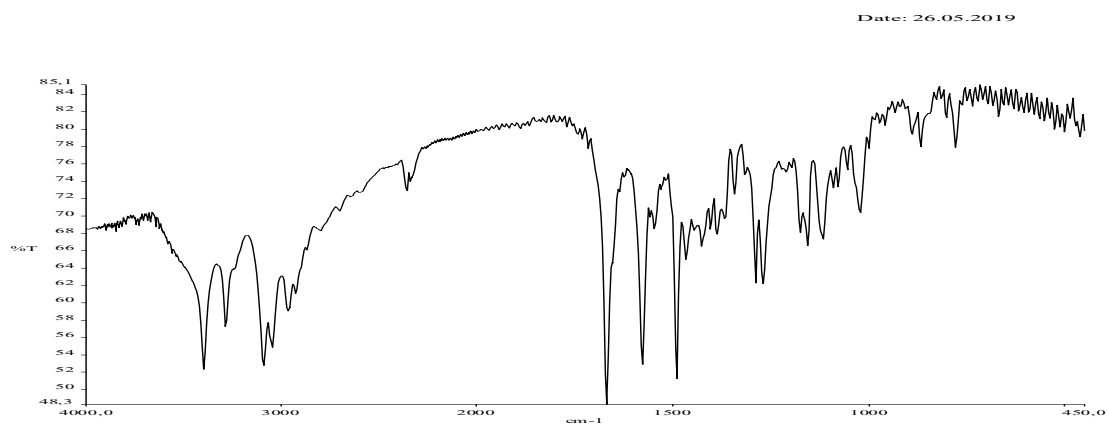
Spektrum 26. 1b ligandının FT-IR spektrumu



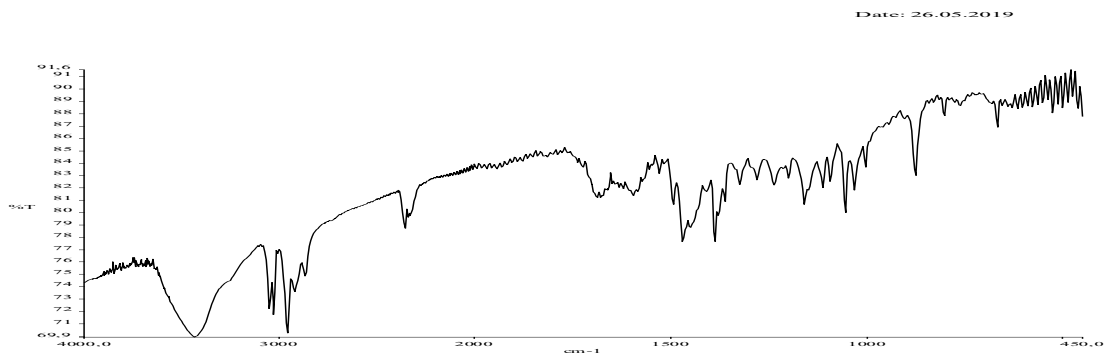
Spektrum 27. 1c ligandının FT-IR spektrumu



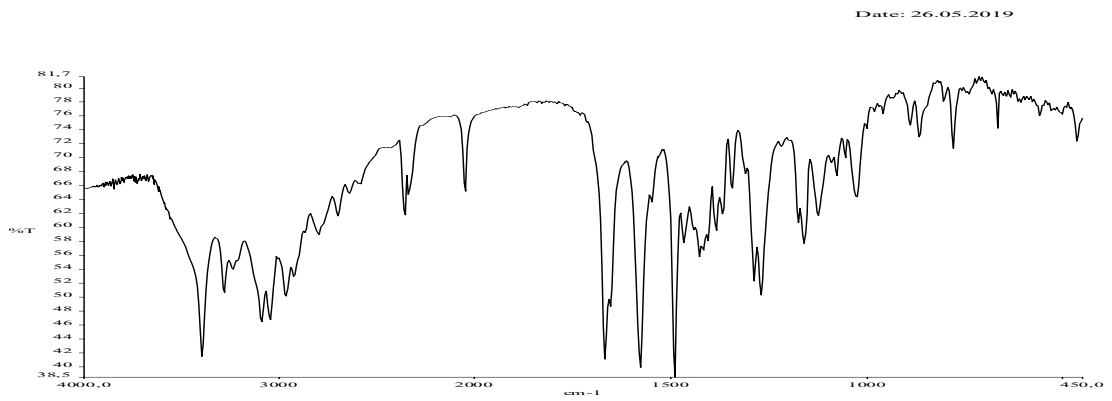
Spektrum 28. 1d ligandının FT-IR spektrumu



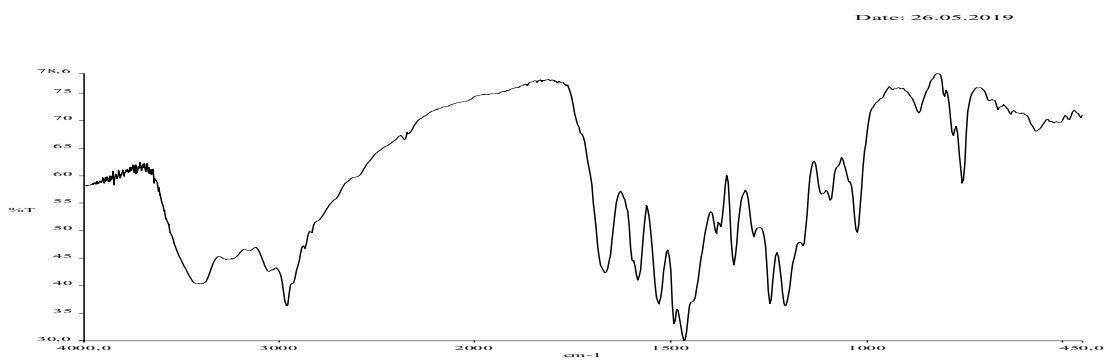
Spektrum 29. 2a kompleksinin FT-IR spektrumu



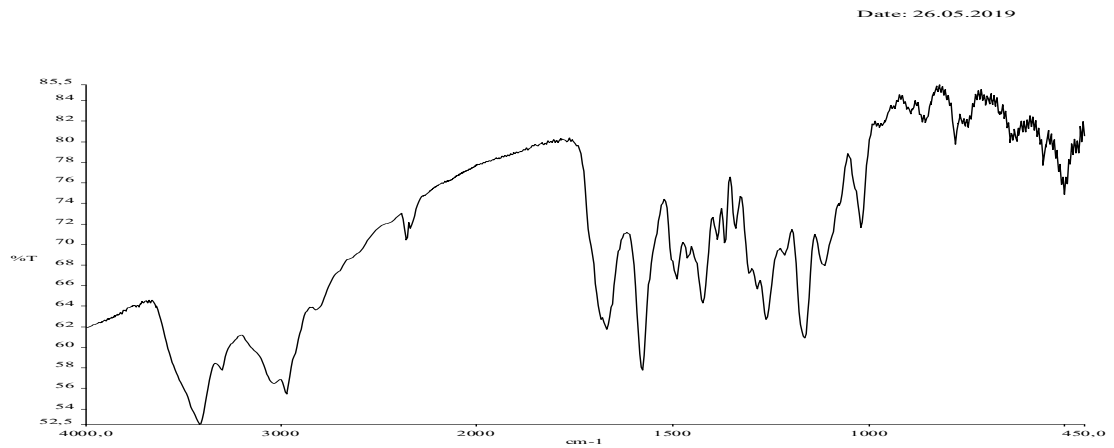
Spektrum 30. 2b kompleksinin FT-IR spektrumu



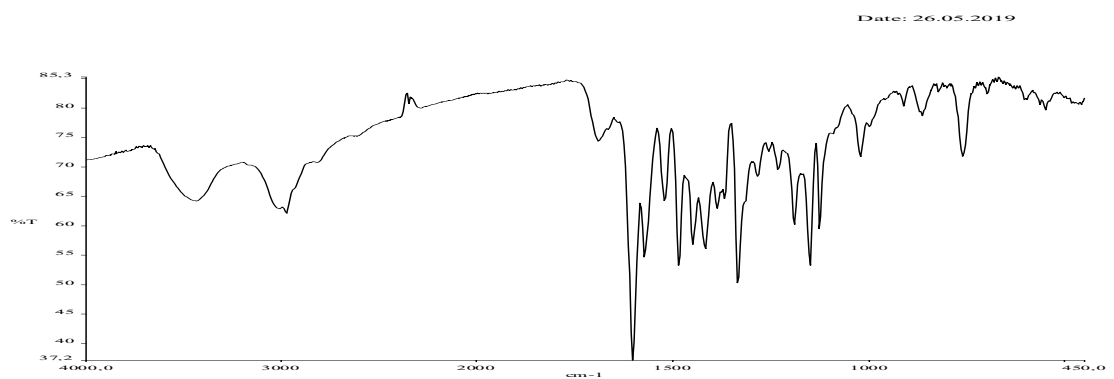
Spektrum 31. 2c kompleksinin FT-IR spektrumu



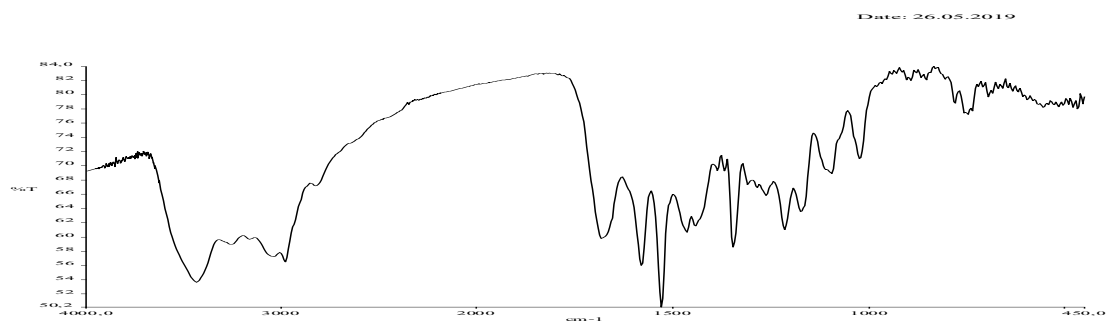
Spektrum 32. 2d kompleksinin FT-IR spektrumu



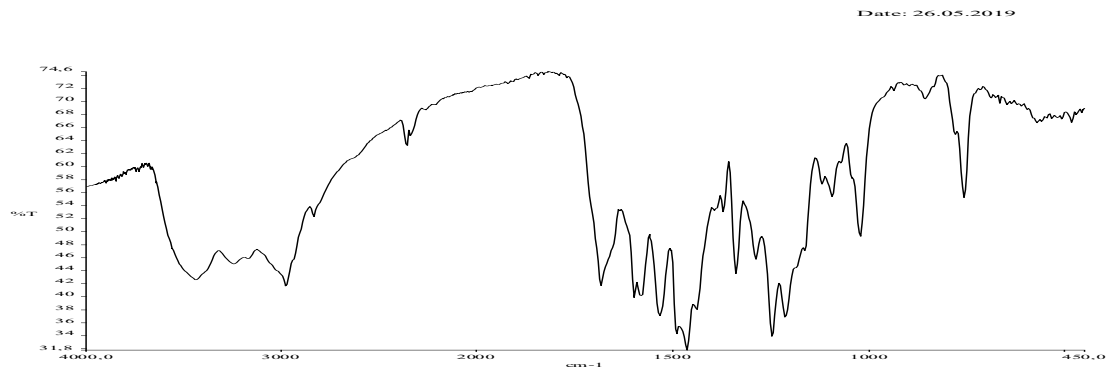
Spektrum 33. 3a kompleksinin FT-IR spektrumu



Spektrum 34. 3b kompleksinin FT-IR spektrumu

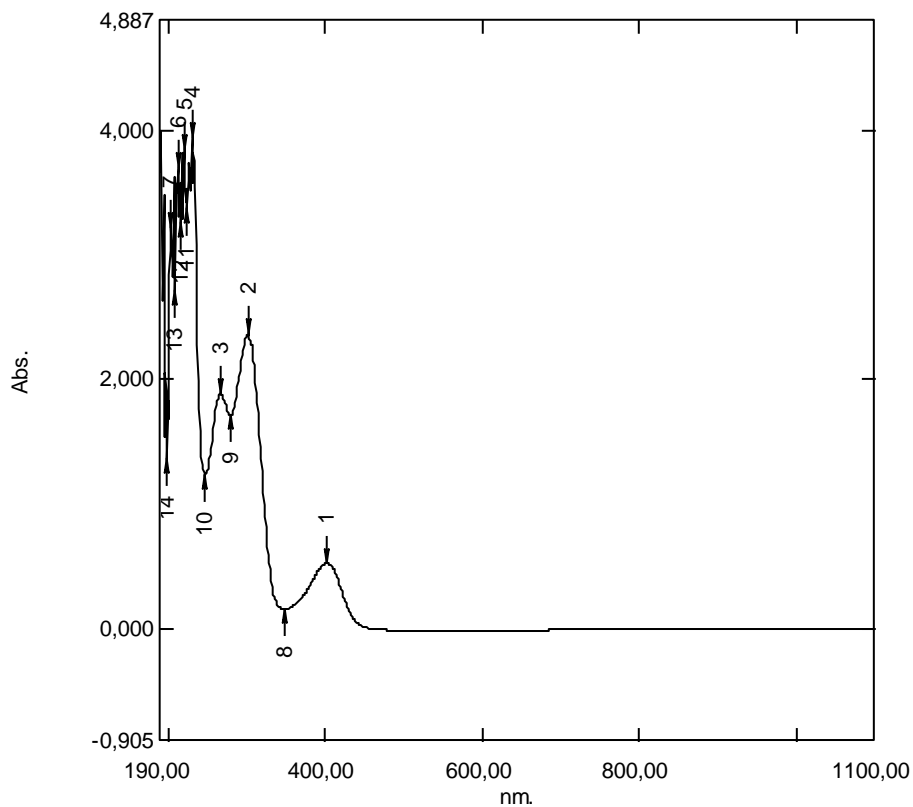


Spektrum 35. 3c kompleksinin FT-IR spektrumu

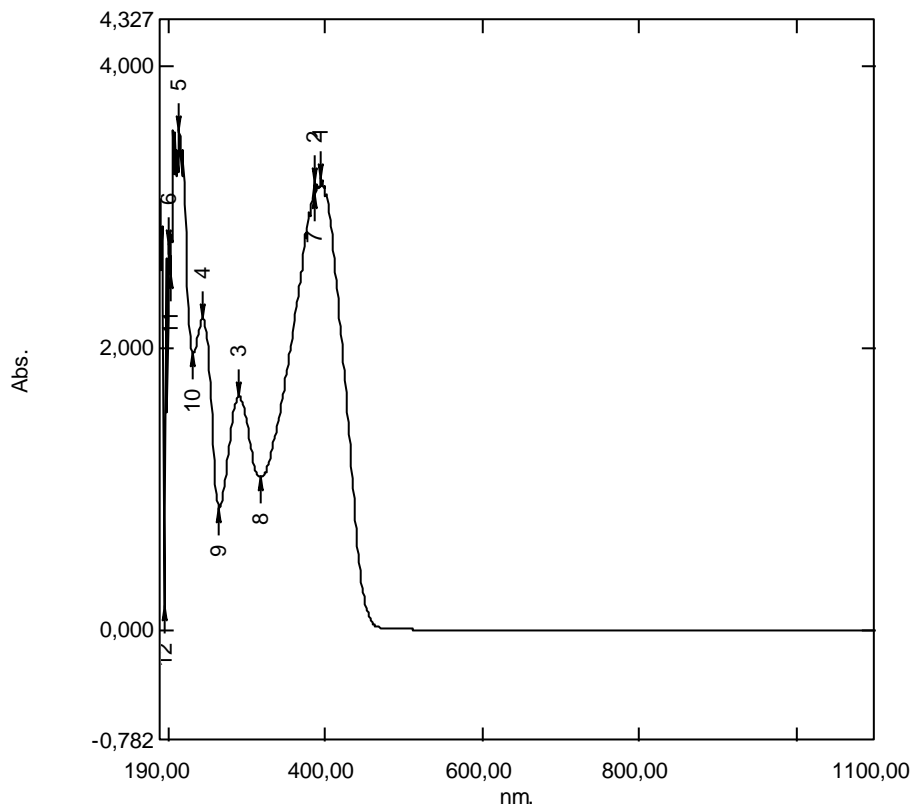


Spektrum 36. 3d kompleksinin FT-IR spektrumu

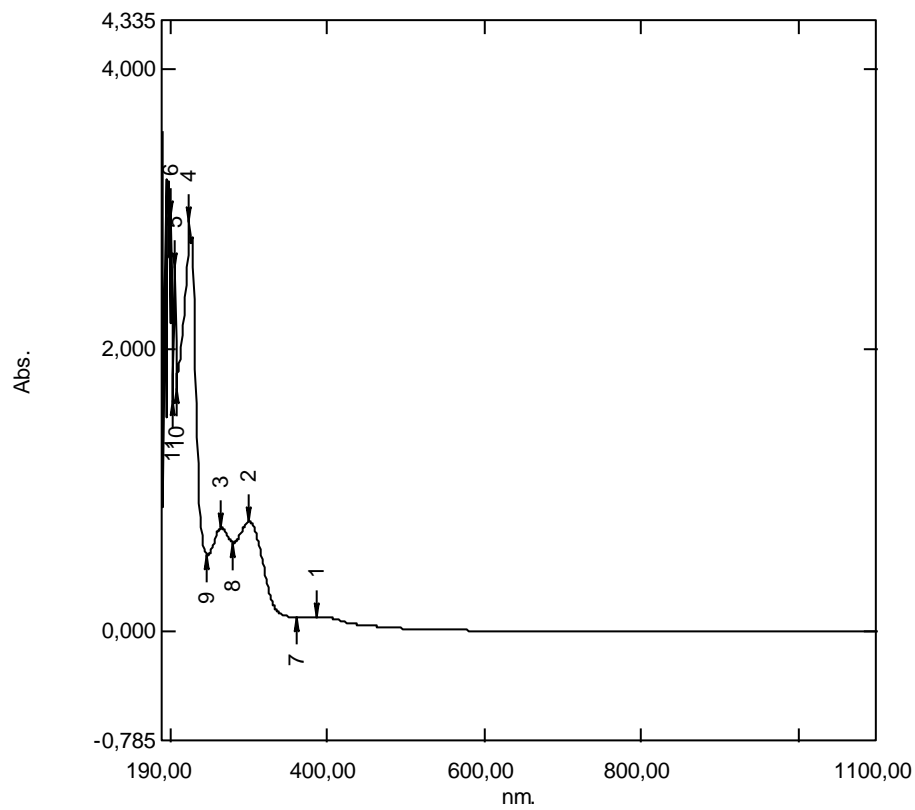
Ek-3. Ligand ve Komplekslerin UV-Görünür Bölge Spektrumları



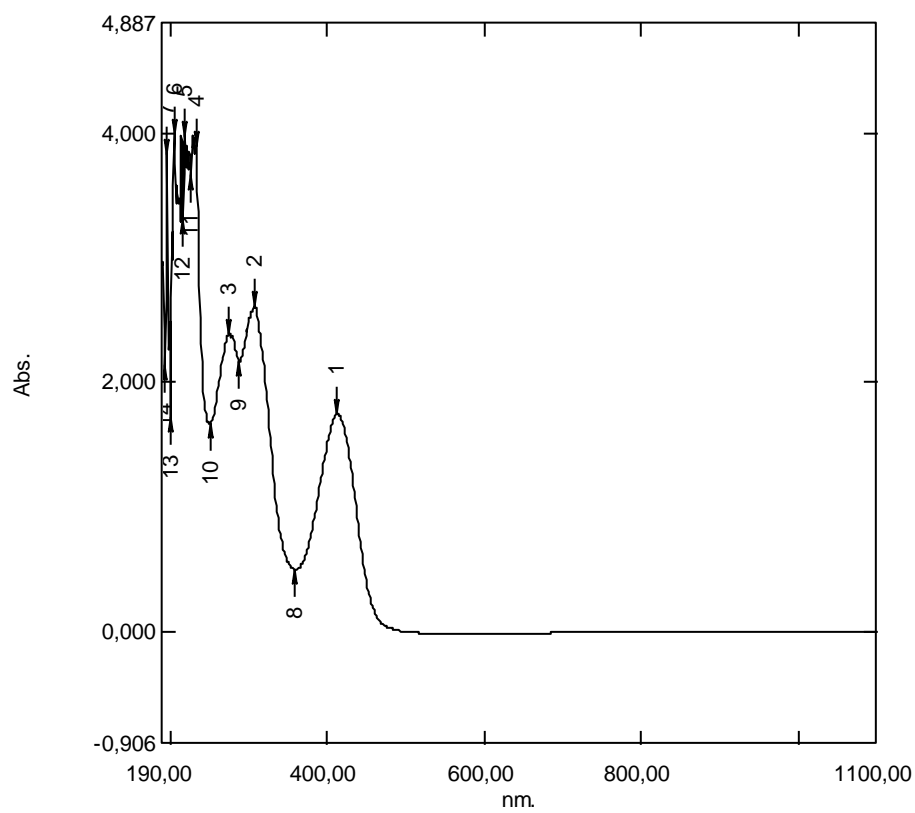
Spektrum 37. 1a kompleksinin UV-Vis. spektrumu



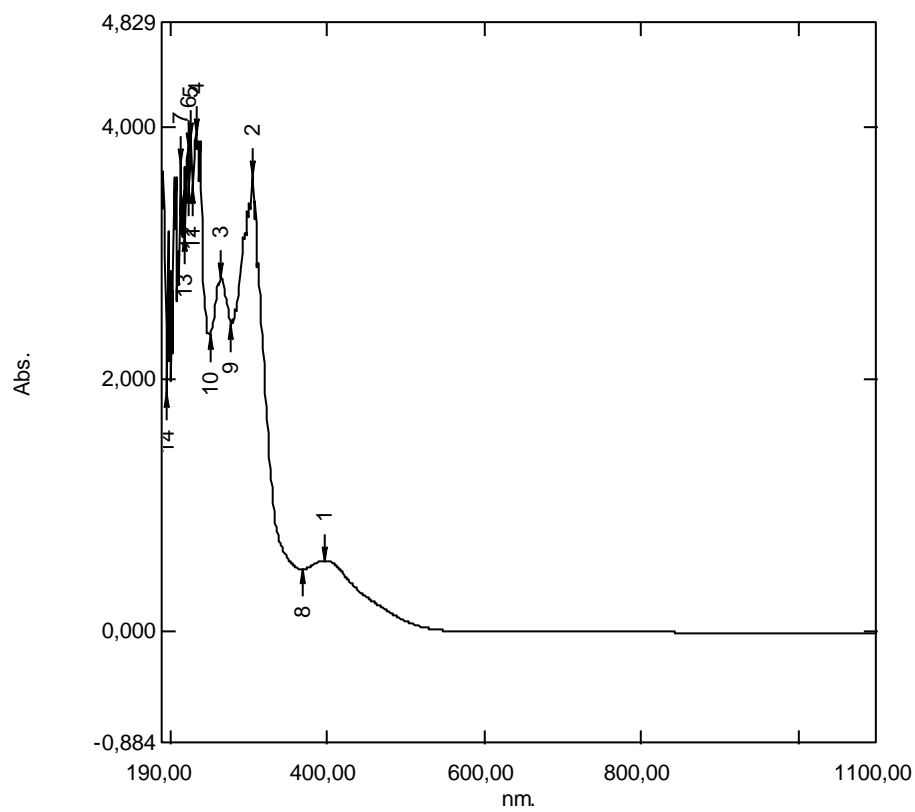
Spektrum 38. 1b ligandının UV-Vis. spektrumu



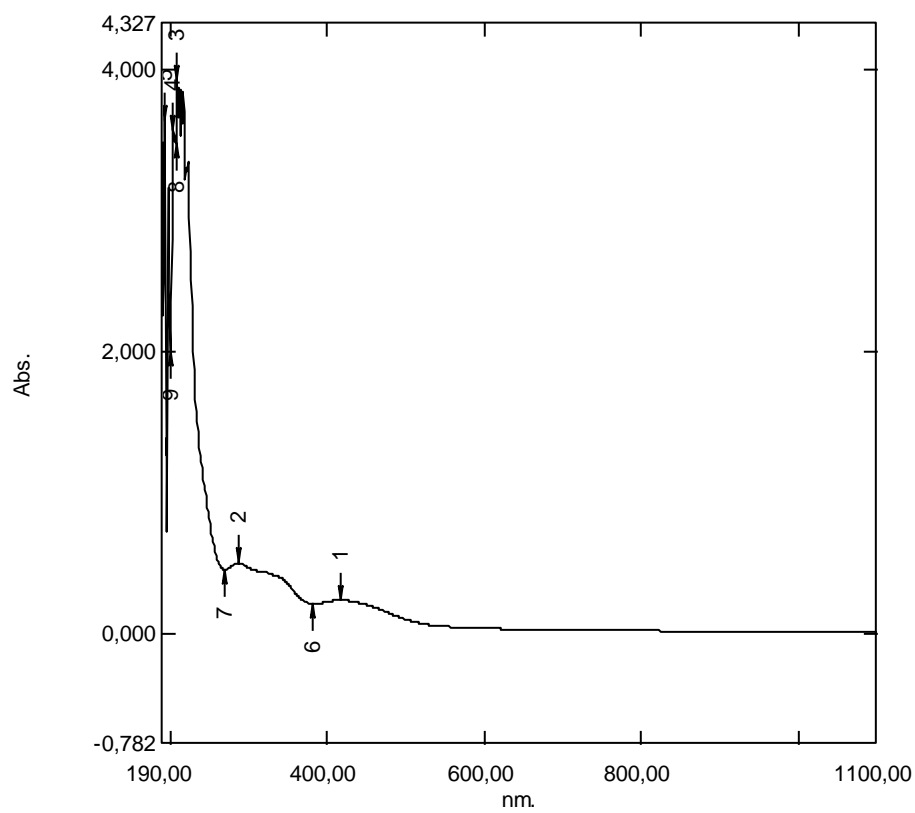
Spektrum 39. 1c ligandının UV-Vis. spektrumu



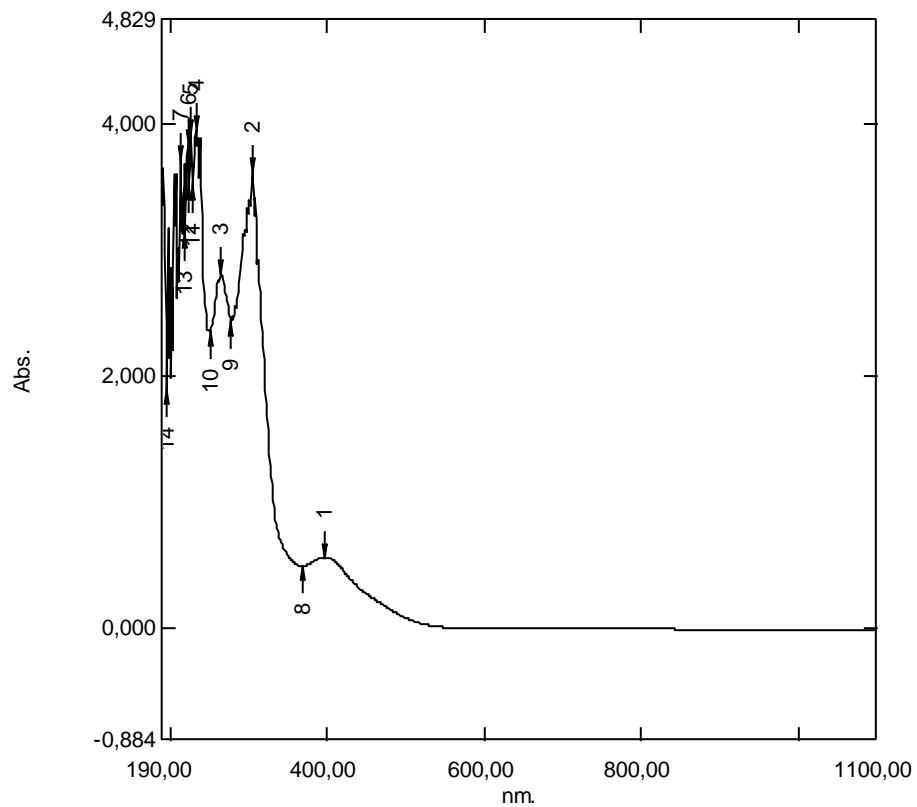
Spektrum 40. 1d ligandının UV-Vis. spektrumu



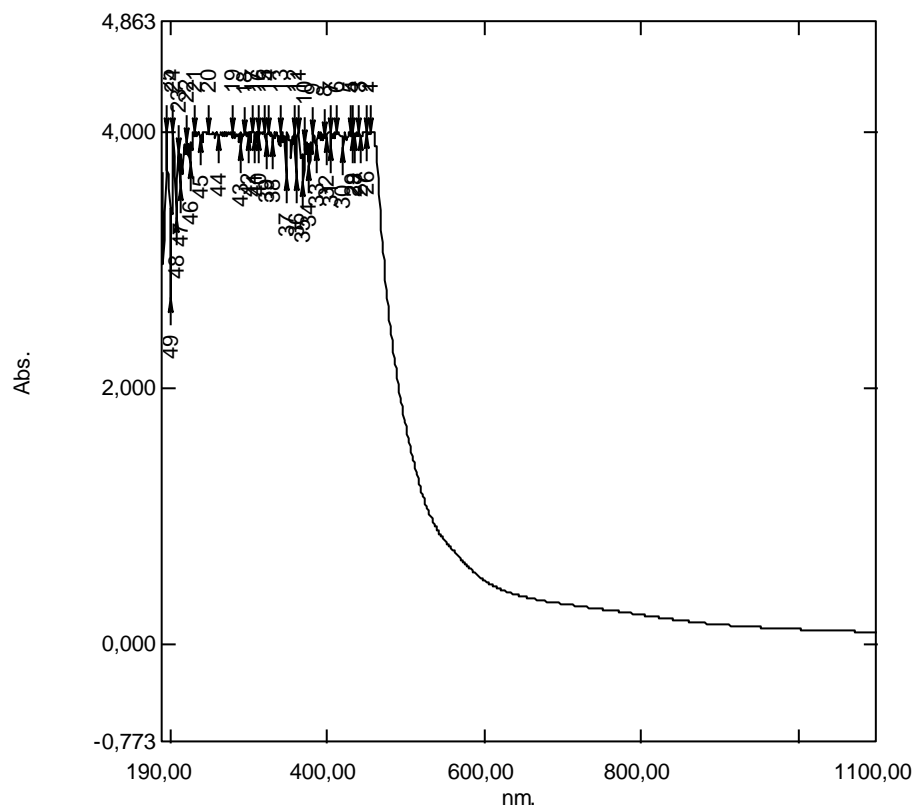
Spektrum 41. 2a kompleksinin UV-Vis. spektrumu



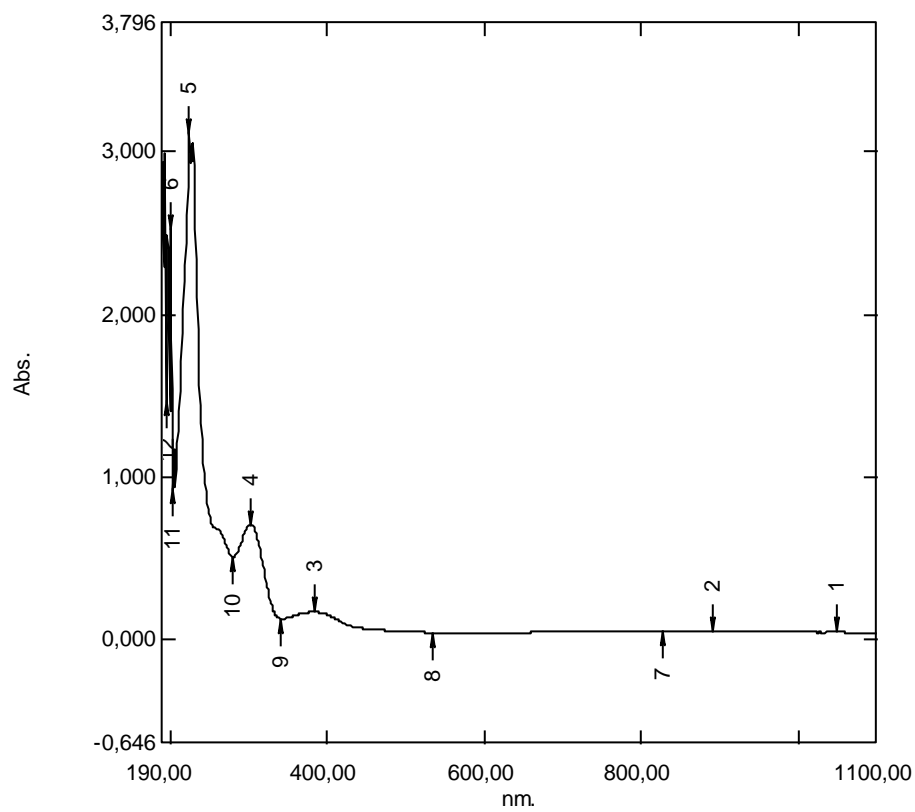
Spektrum 42. 2b kompleksinin UV-Vis. spektrumu



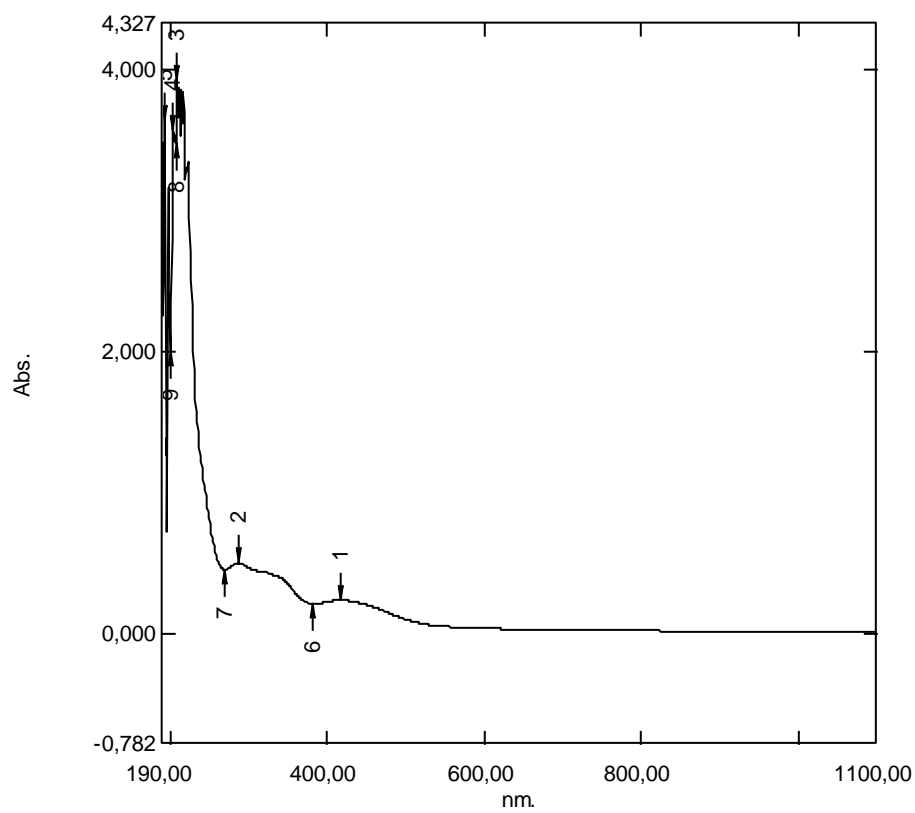
Spektrum 43. 2c kompleksinin UV-Vis. spektrumu



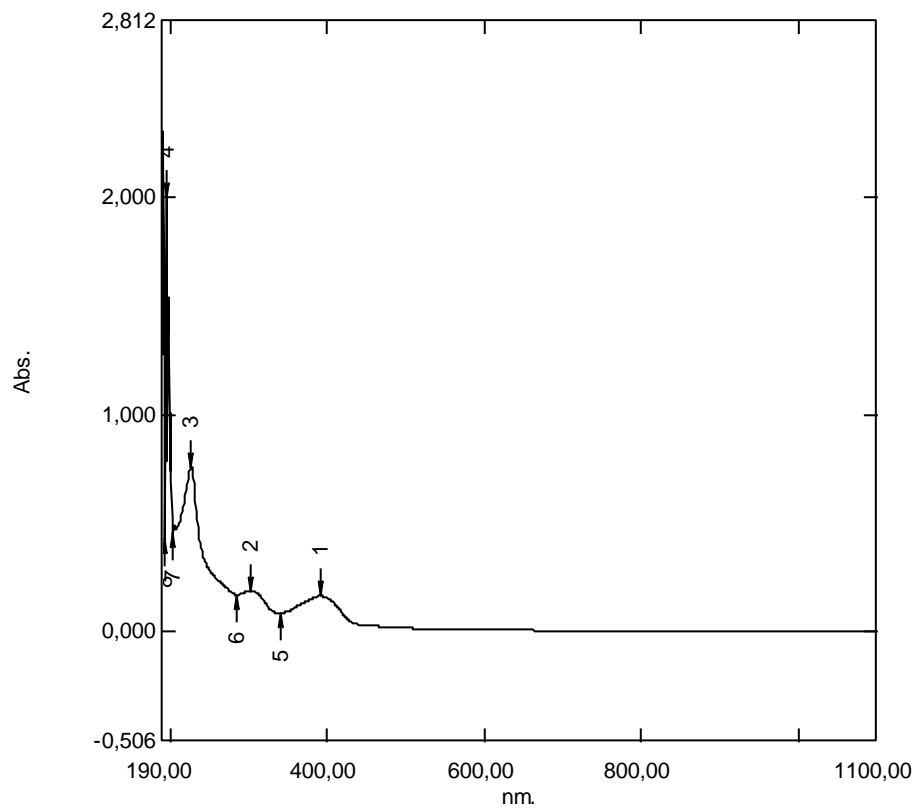
Spektrum 44. 2d kompleksinin UV-Vis. spektrumu



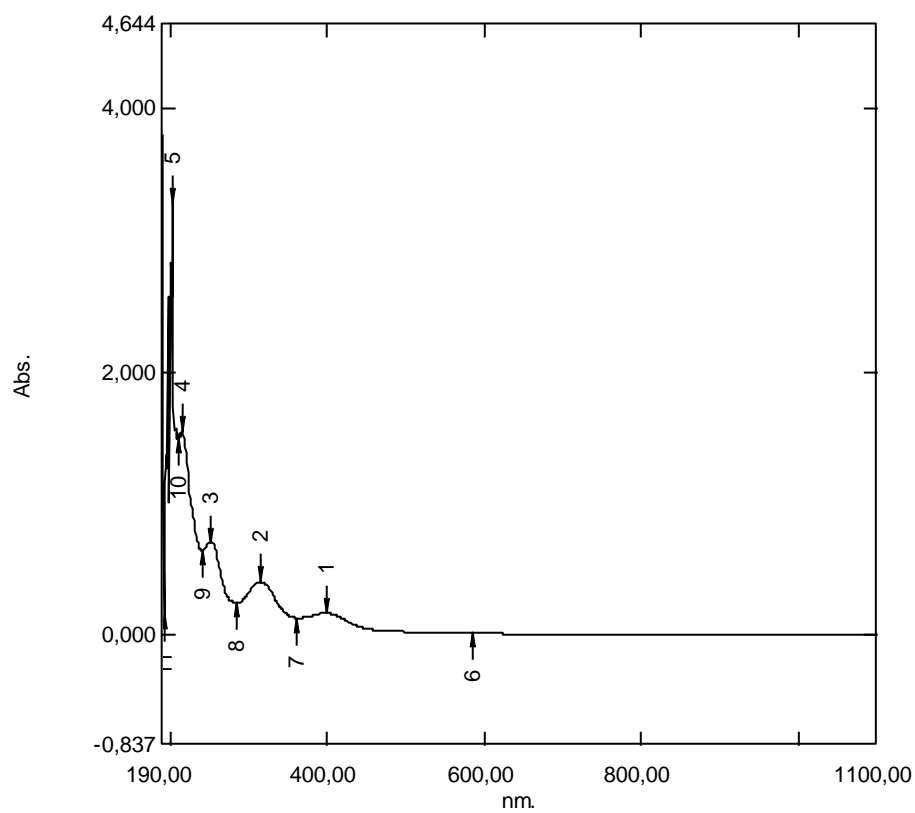
Spektrum 45. 3a kompleksinin UV-Vis. spektrumu



Spektrum 46. 3b kompleksinin UV-Vis. spektrumu

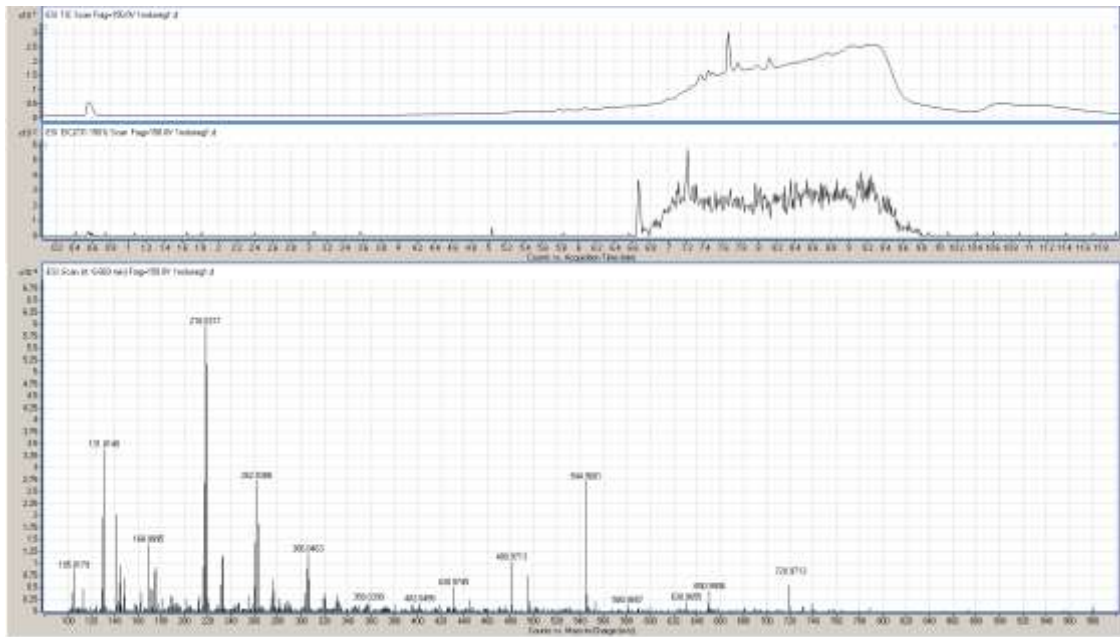


Spektrum 47. 3c kompleksinin UV-Vis. spektrumu

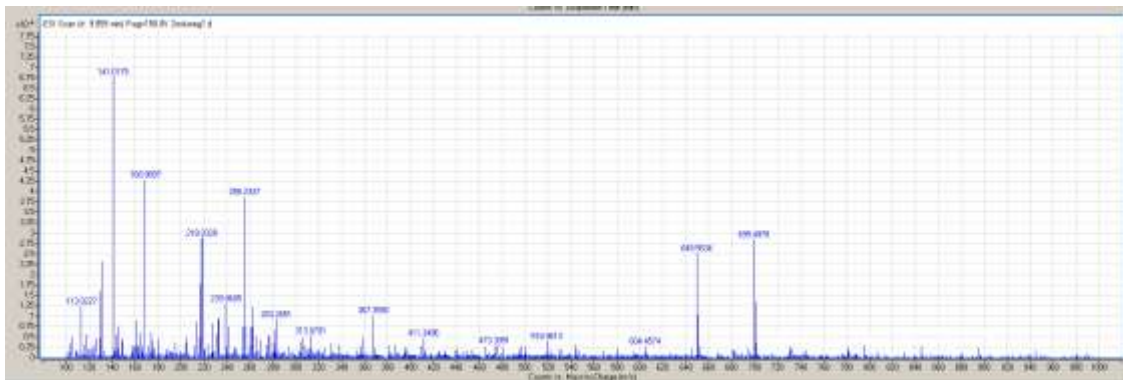


Spektrum 48. 3d kompleksinin UV-Vis. spektrumu

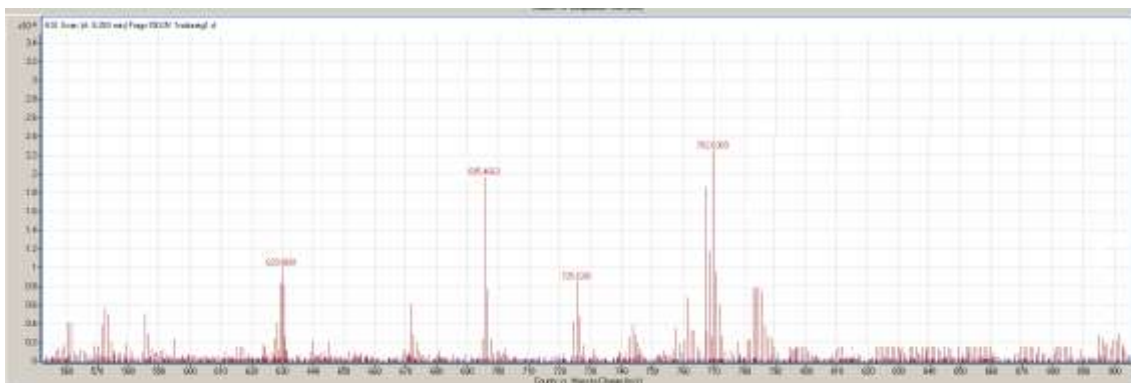
Ek-4. Pd(II) ve Ru(II) Komplekslerinin Kütle Spektrumları



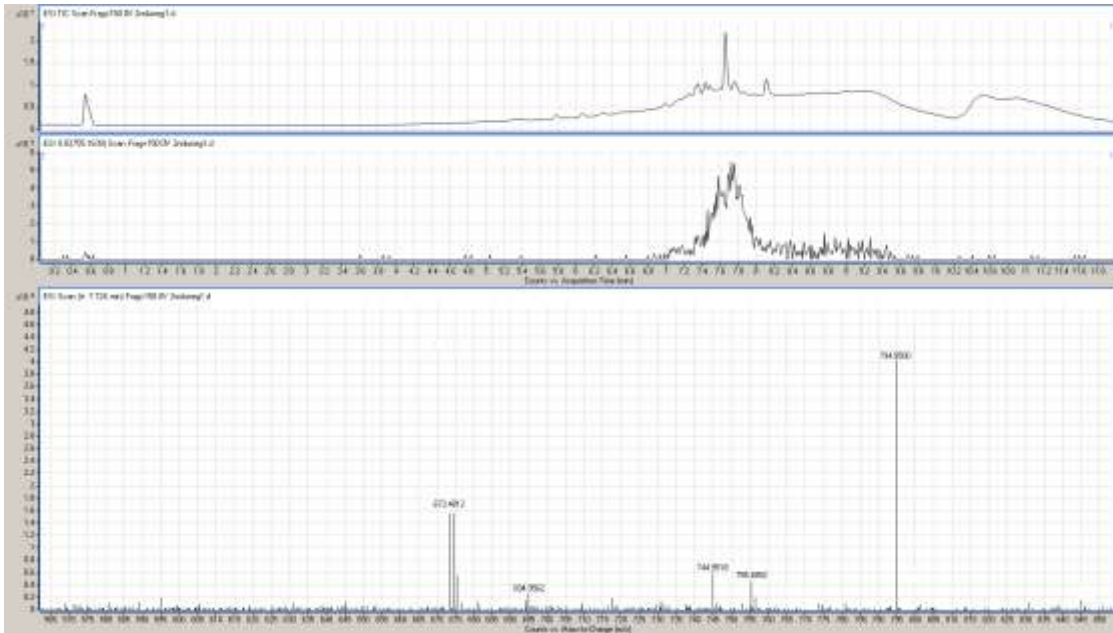
Spektrum 49. 2a kompleksinin kütle spektrumu



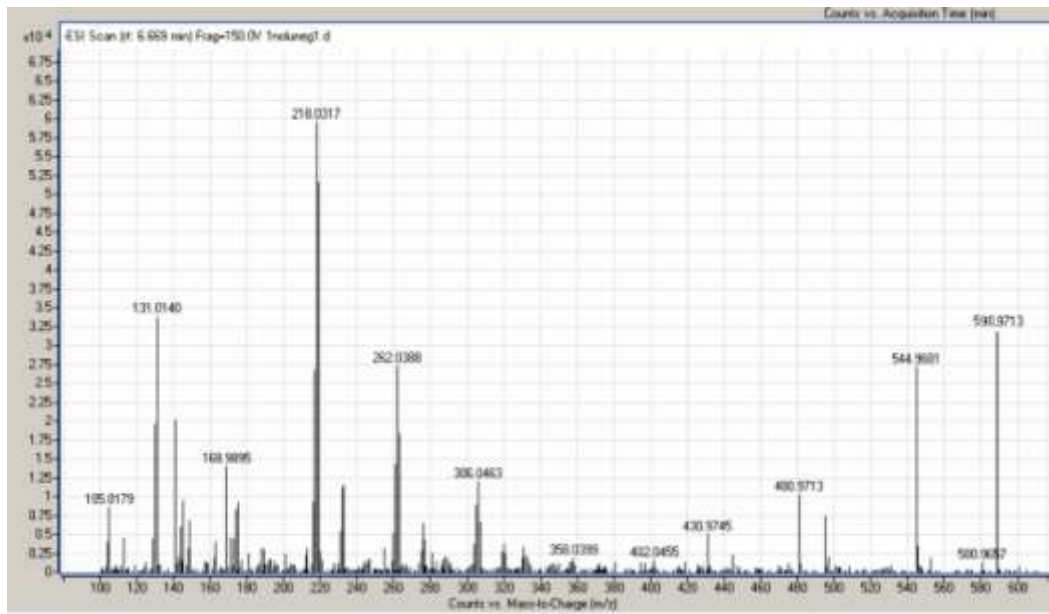
Spektrum 50. 2b kompleksinin kütle spektrumu



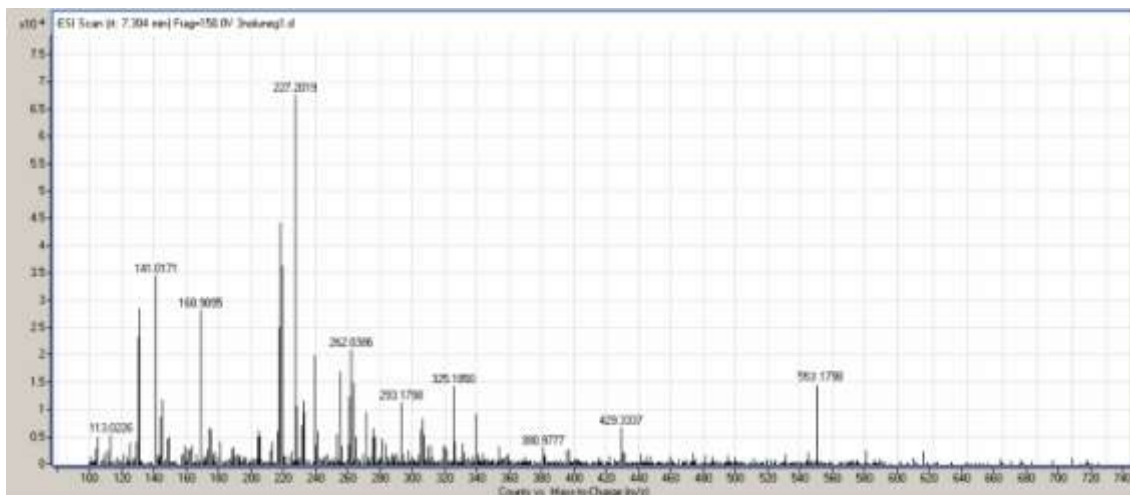
Spektrum 51. 2c kompleksinin kütle spektrumu



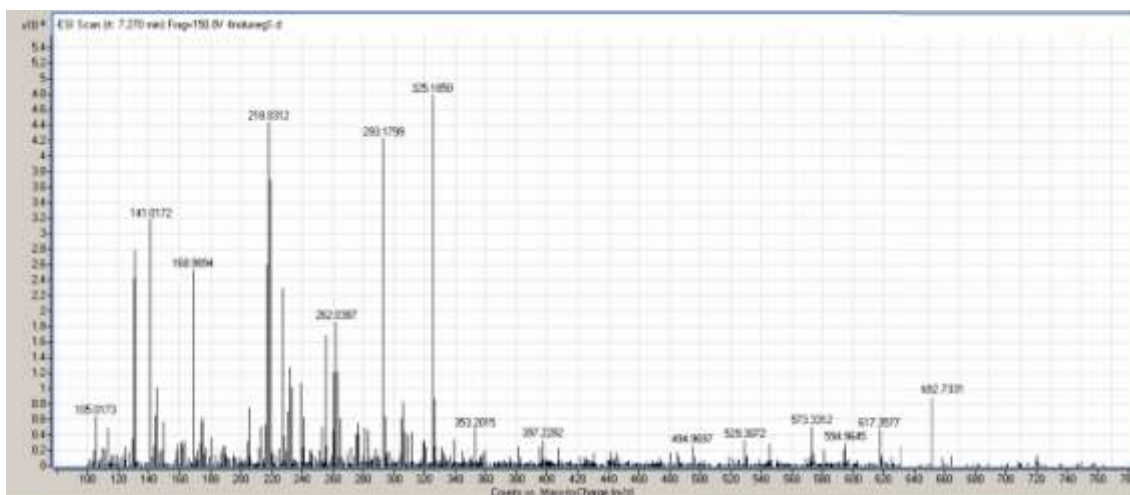
Spektrum 52. 2d kompleksinin kütle spektrumu



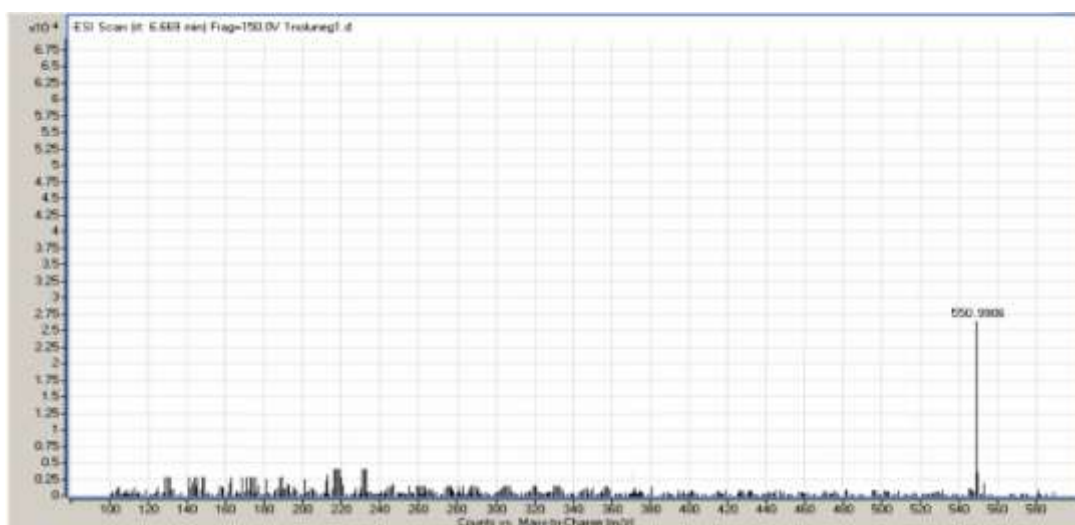
Spektrum 53. 3a kompleksinin kütle spektrumu



Spektrum 54. 3b kompleksinin kütle spektrumu



Spektrum 55. 3c kompleksinin kütle spektrumu



Spektrum 56. 3d kompleksinin kütle spektrumu

Ek-9

Kontrol Edilecek Hususlar	Evet	Hayır
Sayfa yapısı uygun mu?	X	
Şekil ve çizelge başlık ve içerikleri uygun mu?	X	
Denklem yazımları uygun mu?	X	
İç kapak, onay sayfası, tez bildirim, özet, abstract, önsöz ve/veya teşekkür uygun yazıldı mı?	X	
Tez yazımı; Giriş, Kaynak Araştırması, Materyal ve Yöntem (veya Teorik Esaslar), Araştırma Bulguları ve Tartışma, Sonuçlar ve Öneriler sıralamasında mıdır?	X	
Kaynaklar soyadı sırasına göre verildi mi?	X	
Kaynaklarda verilen her bir yayına tez içerisinde atıfta bulunuldu mu?	X	
Kaynaklar açıklanan yazım kuralına uygun olarak yazıldı mı?	X	
Tez içerisinde kullanılan şekil ve çizelgelerde kullanılan ifadeler Türkçe'ye çevrilmiş mi? (Latince ve Özel kelimeler hariçtir)	X	
Tezin içindekiler kısmı, tez içerisinde verilen başlıklara uygun hazırlanmış mı?	X	
*Tez Önerisi Formunun (FBE Form 22) ilk sayfası ile birlikte materyal ve yöntem kısımlarını içeren sayfaların fotokopisini tezinizin içindekiler sayfasından önce telli zımbalı formda koydunuz mu?	X	

Yukarıdaki verilen cevapların doğruluğunu kabul ediyorum.

Tez tesliminde tezimin tamamının enstitü web sayfası veri tabanında yayınlanmasına izin veriyorum

Öğrenci: Unvanı Adı SOYADI
Metin ÖZDEMİR

İmza
.....

Danışman: Dr. Öğrt. Üyesi Kenan BULDURUN

İmza
.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Bu tez MŞÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygundur.

Onaylayan Adı SOYADI
Dr. Öğretim Üyesi Harun ÖZCİ

Tarih
19.09.2019

İmza
.....

*Seminer, Yüksek Lisans ve doktora tezleri FBE tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır. Tezler FBE'ne teslim edilmeden önce yukarıdaki kontrol listesi öğrenci ve danışman tarafından imzalanmalıdır. Bu sayfa tez teslimi esnasında en üst sayfa olarak verilmelidir.

*Tez ilk savunmaya sunulduğunda spiral cilt veya clip dosya formunda FBE teslim edilmelidir.

†Bu bilgi Jüri Önerisi Formu (FBE Form 8) ile birlikte Enstitüye verilen nüshada da olmalıdır. Ayrıca, görevlendirilen Jüri Üyelerine de gönderilmelidir.

Ek-8

ÖZGEÇMİŞİ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Metin ÖZDEMİR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Muş-01/10/1980
Telefon : 5054381040
Faks : -
e-mail : mtnozdmr49@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe İl	Bitirme Yılı
Lise	: Muş Lisesi	1999
Üniversite	: Van YüzüncüYıl Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü	2007
Yüksek Lisans	:	
Doktora	:	

ÇALIŞTIĞI YERLER

Yıl	Kurum	Görevi
13 Aralık 2018	Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmeni

UZMANLIK ALANI

İngilizce

YABANCI DİLLER**BELİRTMEK İSTENİLEN ÖZELLİKLER****YAYINLAR***

BİLDİRİ: Ruthenium(II) Complexes with Pyridine-Based Schiff Base Ligands: Synthesis, Structural Characterization and Catalytic Hydrogenation of Ketones, (OP-80), VII. ULUSAL ANORGANİK KİMYA KONGRESİ, 19-21 Haziran 2019, Hitit Üniversitesi-Çorum (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).