



**T.C.**  
**MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SCHIFF BAZLARI VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN**  
**SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİZÖR ETKİSİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Abbas AKDENİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Şubat-2022**

**MUŞ**  
**Her Hakkı Saklıdır**



**T.C.**  
**MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SCHIFF BAZLARI VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN**  
**SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİZÖR ETKİSİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Abbas AKDENİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK**

**Şubat-2022**

**MUŞ**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL ve ONAYI

Abbas AKDENİZ tarafından hazırlanan “Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalizör Etkisinin Araştırılması” adlı tez çalışması 04/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ  
Harran Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Bölümü

.....

#### Danışman

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

.....

#### Üye

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

.....

#### Üye

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

.....

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

Doç. Dr. Sedat BOZARI  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Muş Alparslan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından BAP-20-FEF-4902-06 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

## **DECLARATION PAGE**

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

İmza

Abbas AKDENİZ  
04/02/2022

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## SCHIFF BAZLARI VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİZÖR ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Abbas AKDENİZ

Muş Alparslan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK

Bu çalışmadaki amacımız orijinal Schiff bazları ve bunların Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> metal komplekslerini sentezlemek, yapılarını karakterize etmek ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinin katalitik aktivitelerini incelemektir.

Bu çalışmada, etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat başlangıç maddesinin sentezi yapıldıktan sonra 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehytle reaksiyonu sonucu Schiff bazları (L<sup>1</sup> ve L<sup>2</sup>) elde edilmiştir. Daha sonra NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> ve [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşikleri kullanılarak metal kompleksleri sentezlenmiştir. Schiff bazları ve onların metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, magnetik süsseptibilite, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS, termogravimetrik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksleri için oktahedral, Pd<sup>II</sup> kompleksleri için kare düzlem yapılar önerilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra elde edilen Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin, hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri, asetofenon türevleri kullanılarak incelenmiştir. Son olarak sentezlenen Pd<sup>II</sup> kompleksler, katalizör olarak Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerinde test edilmiştir. Katalitik çalışmalar sonucu elde edilen ürün dönüşümleri GC-MS kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan hidrojen transfer reaksiyonlarında substrat olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında **1** ve **2** katalizörlerinin %93 ve %96 oranlarında iyi derecede katalitik aktivite sergiledikleri görülmüştür. Ayrıca paladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonları için orta ve iyi derecede katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir.

2022, 100 Sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, Metal(II) kompleksler, Spektroskopik yöntemler, Hidrojen transfer, C-C eşleşme reaksiyonu.

## ABSTRACT

## MS THESIS

# INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITIES OF SCHIFF BASE LIGANDS AND TRANSITION METAL COMPLEXES

Abbas AKDENİZ

Muş Alparslan University  
Natural and Applied Science  
Department of Chemistry

Advisor: Assoc. Prof. Nevin TURAN ÖZEK

Our aim in this study is to synthesis and characterize original Schiff bases and their Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>-*p*-cymene and Pd<sup>II</sup> metal complexes and to examine the catalytic activities of Ru<sup>II</sup>-*p*-cymene and Pd<sup>II</sup> complexes.

In this study, after the synthesis of ethyl 2-amino-5,5,7,7-tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno [2,3-*c*]pyridine-3-carboxylate starting material, Schiff bases were obtained as a result of the reaction with 2-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. Schiff base metal complexes were prepared using NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> and [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> compounds. The structures of Schiff bases and their metal complexes were elucidated using elemental analysis, magnetic susceptibility, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS, thermogravimetric analysis techniques. Octahedral structures for the obtained Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> and Ru<sup>II</sup>-*p*-cymene complexes and square plane for Pd<sup>II</sup> complexes have been proposed. The catalytic activities of the Ru<sup>II</sup>-*p*-cymene complexes obtained after the characterization processes in the hydrogen transfer reactions were investigated by using acetophenone derivatives. Finally, synthesized Pd<sup>II</sup> complexes were tested in the Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck coupling reactions as catalyst. The product conversions obtained as a result of catalytic studies were determined using GC-MS. When 4-bromoacetophenone was used as a substrate in the hydrogen transfer reactions, catalysts **1** and **2** showed good catalytic activity of 93% and 96%. In addition, it was determined that palladium complexes showed moderate and good catalytic activity for Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck C-C coupling reactions.

2022, 100 Pages

**Key Words:** Schiff base, Metal(II) complexes, Spectroscopic methods, Hydrogen transfer, C-C coupling reaction.

## TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimin boyunca kıymetli bilgi birikiminden ve deneyimlerinden istifade ettiğim, tezin hazırlanmasının her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, beni yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nevin TURAN ÖZEK'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki ilgi ve desteğinden dolayı hocam Sayın Doç. Dr. Kenan BULDURUN'a ve tez çalışmamda kullandığım başlangıç maddesinin sentezinde yardımlarını esirgemeyen Hitit Üniversitesinden Sayın Prof. Dr. Naki ÇOLAK'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Muş Alparslan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (Proje No: BAP-20-FEF-4902-06) ve personeline teşekkür ederim.

Abbas AKDENİZ  
MUŞ-2022

## İÇİNDEKİLER

|  |            |
|--|------------|
| <b>ÖZET</b> .....  | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>v</b>   |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....  | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....   | <b>vii</b> |
| <b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....  | <b>ix</b>  |
| <b>TABLolar LİSTESİ</b> .....  | <b>x</b>   |
| <b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....   | <b>xi</b>  |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....  | <b>1</b>   |
| 1.1 Schiff Bazları .....   | 3          |
| 1.2 Schiff Bazı Metal Kompleksleri.....  | 4          |
| 1.3 Katalitik Özellikler.....  | 6          |
| <b>2.KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....  | <b>10</b>  |
| <b>3. MATERYAL ve METOT</b> .....  | <b>37</b>  |
| 3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....   | 38         |
| 3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....   | 39         |
| 3.3 Etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-<br>karboksilat başlangıç maddesinin sentez ve karakterizasyonu .....   | 39         |
| 3.4 ( <i>E</i> )-etil 2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-<br>tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat Schiff bazı ligandının ( $L^1$ ) sentez ve<br>karakterizasyonu .....           | 40         |
| 3.4.1 $L^1$ -Co <sup>II</sup> kompleksinin sentezi .....   | 41         |
| 3.4.2 $L^1$ -Ni <sup>II</sup> kompleksinin sentezi .....   | 42         |
| 3.4.3 $L^1$ -Ru <sup>II</sup> - <i>p</i> -simen kompleksinin sentezi .....   | 43         |
| 3.4.4 $L^1$ -Pd <sup>II</sup> kompleksinin sentezi .....   | 44         |
| 3.5 ( <i>E</i> )-etil 2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-<br>tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat Schiff bazı ligandının ( $L^2$ ) sentez ve<br>karakterizasyonu ..... | 45         |
| 3.5.1 $L^2$ -Co <sup>II</sup> kompleksinin sentezi .....   | 46         |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.5.2 L <sup>2</sup> -Ni <sup>II</sup> kompleksinin sentezi .....                   | 47        |
| 3.5.3 L <sup>2</sup> -Ru <sup>II</sup> - <i>p</i> -simen kompleksinin sentezi ..... | 48        |
| 3.5.4 L <sup>2</sup> -Pd <sup>II</sup> kompleksinin sentezi .....                   | 49        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>                                     | <b>51</b> |
| 4.1 Spektroskopik Çalışmalar .....  | 51        |
| 4.2 Katalitik Çalışmalar .....  | 61        |
| 4.2.1 Hidrojen transfer tepkimesi.....  | 61        |
| 4.2.2 Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi.....   | 63        |
| 4.2.3 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi.....  | 65        |
| <b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>   | <b>67</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>  | <b>69</b> |
| <b>EKLER .....</b>  | <b>78</b> |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1 Schiff bazının reaksiyon mekanizması.....  | 3  |
| Şekil 1.2 Ketoamin ve enolimin .....   | 4  |
| Şekil 1.3 Kuvvetli ligand özelliği gösteren Schiff bazlarında fonksiyonel grup pozisyonları (a, b: aromatik Schiff bazları; c, d: alifatik Schiff bazları; X, Y fonksiyonel gruplar) ..... | 5  |
| Şekil 2.1 Paladyum komplekslerinin (2 ve 3) sentezi .....  | 10 |
| Şekil 2.2 Ir-NHC kompleksleri (2a-2c) tarafından katalize edilen ketonların hidrojen transfer reaksiyonu .....   | 11 |
| Şekil 2.3 RuCl <sub>2</sub> (NHC) (heksametilbenzen) (3-6) komplekslerinin hazırlanması .....  | 12 |
| Şekil 2.4 N-5-nitrobenzimidazol paladyum(II) komplekslerinin sentezi .....   | 13 |
| Şekil 2.5 Schiff bazı ve komplekslerinin sentezi.....  | 14 |
| Şekil 2.6 Pd(II) komplekslerinin sentezi (1a-3a).....  | 14 |
| Şekil 2.7 Ligandların Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları .....   | 16 |
| Şekil 2.8 Sentezlenen paladyum kompleksler .....   | 17 |
| Şekil 2.9 Simetrik olmayan Schiff bazı ligandının suda çözünür Pd(II) kompleksinin sentezi.....  | 18 |
| Şekil 2.10 Cu-PST kompleksinin hazırlanması.....   | 19 |
| Şekil 2.11 Bileşiklerin sentezi .....  | 20 |
| Şekil 2.12 İki çekirdekli [Pd <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] ve [Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L)] Schiff baz komplekslerinin sentezi.....            | 22 |
| Şekil 2.13 NHC köprülü L1, L2 ve L3 ligandları ve Pd(NHC) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> komplekslerinin sentezi.....  | 24 |
| Şekil 2.14 Kiral pinan ligandları (2 ve 3) ve paladyum kompleksinin sentezi.....   | 25 |
| Şekil 2.15 Komplekslerin sentezi ve yapıları .....   | 27 |
| Şekil 2.16 Ru(III) Schiff bazı komplekslerinin sentezi .....   | 28 |
| Şekil 2.17 (1) ve (2) Sentetik şemalar ve sentezlenmiş şelat ligandların ürünleri (iii)...   | 29 |
| Şekil 2.18 Boron içeren kirial Schiff bazı bileşiklerinin sentezi .....  | 31 |
| Şekil 2.19 Bis(fosfinit) ligandlarından (1-3) ve C <sub>2</sub> -simetrik yarım sandviç η <sup>6</sup> -p-simen-Ru(II) komplekslerinin (4-6) sentezi.....                                  | 32 |
| Şekil 2.20 Nano-[Mg-4MSMP]Cl <sub>2</sub> tarafından katalize edilen 1-(α-aminoalkil)-2-naftollerin hazırlanması.....  | 33 |
| Şekil 2.21 Heck reaksiyonuna (a) çözücü ve (b) bazların etkileri.....  | 33 |
| Şekil 2.22 Paladyum katalizli Suzuki reaksiyonu için genel reaksiyon .....   | 35 |
| Şekil 2.23 2-(metiltiofenil)-salisilaldimin (ONS-L) ligandları ile rutenyum komplekslerinin sentezi ve reaktivitesi .....  | 36 |
| Şekil 2.24 Köprülü çift çekirdekli bakır(II) Schiff bazı kompleksi.....  | 37 |
| Şekil 3.1 Etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat maddesinin sentezi.....   | 39 |
| Şekil 3.2 L <sup>1</sup> ligandının sentezi.....   | 40 |
| Şekil 3.3 L <sup>1</sup> -Co <sup>II</sup> kompleksinin yapısı .....   | 41 |
| Şekil 3.4 L <sup>1</sup> -Ni <sup>II</sup> kompleksinin yapısı.....  | 42 |
| Şekil 3.5 L <sup>1</sup> -Ru <sup>II</sup> -p-simen kompleksinin yapısı .....  | 43 |
| Şekil 3.6 L <sup>1</sup> -Pd <sup>II</sup> kompleksinin yapısı.....  | 44 |
| Şekil 3.7 L <sup>2</sup> ligandının sentezi.....   | 45 |
| Şekil 3.8 L <sup>2</sup> -Co <sup>II</sup> kompleksinin yapısı .....   | 46 |
| Şekil 3.9 L <sup>2</sup> -Ni <sup>II</sup> kompleksinin yapısı.....  | 47 |
| Şekil 3.10 L <sup>2</sup> -Ru <sup>II</sup> -p-simen kompleksinin yapısı .....   | 48 |
| Şekil 3.11 L <sup>2</sup> -Pd <sup>II</sup> kompleksinin yapısı.....   | 49 |

## TABLULAR LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| <b>Tablo 2.1</b> $[\text{Pd}_2(\text{L})_2]$ (1-4) <sup>a</sup> ile aril halojenürlerin katalitik Suzuki C-C eşleşme reaksiyonları .....                         | 22 |
| <b>Tablo 2.2</b> $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$ (5-8) <sup>a</sup> ile aril halojenürlerin katalitik Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu ..... | 23 |
| <b>Tablo 4.1</b> $\text{L}^1$ ligandı metal komplekslerinin TGA analiz sonuçları .....   | 56 |
| <b>Tablo 4.2</b> $\text{L}^2$ ligandı metal komplekslerinin TGA analiz sonuçları .....   | 61 |
| <b>Tablo 4.3</b> Hidrojen transfer tepkimesi için optimizasyon şartları .....  | 62 |
| <b>Tablo 4.4</b> Hidrojen transfer tepkimesinde $\text{Ru}^{\text{II}}$ - <i>p</i> -simeen komplekslerinin katalitik etkinlikleri .....                          | 63 |
| <b>Tablo 4.5</b> Suzuki-Miyaura tepkimesi için baz optimizasyon reaksiyon şartları .....   | 64 |
| <b>Tablo 4.6</b> Suzuki-Miyaura tepkimesi için çözücü optimizasyon reaksiyon şartları .....  | 64 |
| <b>Tablo 4.7</b> $\text{Pd}^{\text{II}}$ kompleksleri katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri....  | 64 |
| <b>Tablo 4.8</b> $\text{Pd}^{\text{II}}$ kompleksleri katalizörlüğünde Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleri .....   | 66 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

|                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| cm <sup>-1</sup> | : Dalga sayısı        |
| °C               | : Santigrat derece    |
| d                | : Dublet              |
| g                | : Gram                |
| mg               | : Miligram            |
| m                | : Multiplet           |
| mL               | : Mililitre           |
| mmol             | : Milimol             |
| nm               | : Nanometre           |
| o                | : Orto                |
| p                | : Para                |
| ppm              | : Milyonda bir        |
| s                | : Singlet             |
| v                | : Gerilme frekansı    |
| λ max            | : Maksimum dalga boyu |
| δ                | : Kimyasal kayma      |
| %                | : Yüzde               |

### Kısaltmalar

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| B.M.                            | : Bohr Magnetonu                                     |
| <sup>13</sup> C-NMR             | : Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi |
| Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | : Sezyum Karbonat                                    |
| DCM                             | : Diklorometan                                       |
| DMF                             | : Dimetilformamit                                    |
| DMSO                            | : Dimetil Sülfoksit                                  |
| DTA                             | : Diferansiyel Termogravimetrik Analiz               |
| EDS                             | : Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi             |
| Et <sub>2</sub> O               | : Dietil Eter  |
| E.N                             | : Erime Noktası                                      |
| FT-IR                           | : Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre        |
| GC-MS                           | : Gaz kromatografisi-Kütle Spektrometresi            |
| <sup>1</sup> H-NMR              | : Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi    |
| i-PrOH                          | : İzopropilalkol                                     |
| KBr                             | : Potasyum Bromür                                    |
| KOH                             | : Potasyum Hidroksit                                 |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | : Potasyum Karbonat                                  |
| KOBu <sup>t</sup>               | : Potasyum ter-bütoksit                              |
| MS                              | : Kütle Spektroskopisi                               |
| NaOH                            | : Sodyum Hidroksit                                   |
| SEM                             | : Taramalı Elektron Mikroskopu                       |
| TGA                             | : Termogravimetrik Analiz                            |
| THF                             | : Tetrahidrofur                                      |
| TLC                             | : İnce Tabaka Kromatografisi                         |
| UV-Vis.                         | : Ultraviyole-Görünür Bölge                          |
| XRD                             | : X-Işını Kırınım Yöntemi                            |

## 1. GİRİŞ

Kompleks bileşikler olarak da bilinen koordinasyon bileşiklerinin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Kimya ve anorganik kimya alanındaki araştırmaların büyük bir kısmı bu bileşiklerle ilgilidir. Bunların sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamdaki davranışları büyük önem taşımaktadır. Metallerin büyük bir kısmı bu bileşikleri oluşturabilir. Ancak ana grup elementlerinden farklı olarak daha çok d orbitallerinden kaynaklanan karakteristik özellikleri (oksidasyon basamağı, renk, magnetik özellikler ve katalitik etki) nedeniyle geçiş metalleri kompleks oluşumunda daha çok yer almaktadır. Bir metal katyonunun organik veya inorganik iyonlarla verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da koordinasyon kimyası denilmektedir (Gündüz, 2005). Bu bileşiklerdeki katyona bazen merkez atomu adı da verilir. Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan atomların sayısına, o bileşiğin koordinasyon sayısı denir (Bekaroğlu, 1972; Hopa, 2009). Koordinasyon sayıları 2 ile 12 arasında değişmektedir. En çok rastlanan koordinasyon sayısı altılı ve dörtlü koordinasyonlardır. Koordinasyon adı koordine kovalent bağdan gelmektedir (Miessler ve Tarr, 2002).

Schiff bazları yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan ligandlar arasında yer almaktadır. Schiff bazları son derece ilginç bileşikler olup, geometrik izomerlik gösterirler, kolaylıkla indirgenirler. Ancak kolay yükseltgenemezler ve geometrik yapılarına göre son derece kuvvetli ligandlardır. 2-hidroksi aldimin veya 2-hidroksi imin bileşikleri gibi özellikle üzerinde uygun durumda donör atom bulunduran Schiff bazları son derece güçlü kelatlaştırıcılardır.

Schiff bazları yapılarında bulunan azometin ( $\text{CH}=\text{N}$ ) grubundan dolayı ligand özelliği gösterirler. Azometin bağındaki azot atomunun ortaklanmamış veya bağ yapmamış elektron çifti taşıması bu grubun bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Bu bağın bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğunca yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir.

Schiff bazları kararlı ve kolay sentezlenebiliyor olmaları sebebiyle ilgi duyulan bileşikler arasına girmeyi başarmıştır. Bu ilgi değişik özelliklere sahip yeni Schiff bazı ve kompleks bileşiklerinin sentezlenmesini ve bunların uygulama alanlarının genişlemesini hızlandırmıştır. Başlangıçta yeni bileşiklerin sentezi doğrultusunda yoğunlaşmış çalışmalar bugün, daha çok kullanılma alanlarının genişletilmesine doğru kaymıştır. Schiff bazlarının yapılarındaki gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Scovill ve ark., 1984). Schiff bazı ve komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark. 1982; West ve Pannell, 1989; Köksal, 1999). Bazı Schiff bazlarının tümör yok edici ve bazı Schiff bazı komplekslerinin tümör büyümesini azalttığı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Jian ve ark., 2006). Ayrıca, Schiff bazları ve metal kompleksleri çeşitli nitel ve nicel analizlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç endüstrisinde, plastik sanayinde, tarım alanında, kozmetik ve polimer teknolojisinde, biyolojik olayların açıklanmasında ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılması bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da arttırmaktadır (Huili ve Chang, 1991; Birbiçer, 1998; Jianhua ve ark., 2003; Sarapuu ve ark., 2003). Bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliği; uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılmaktadır (Öztürk, 1998).

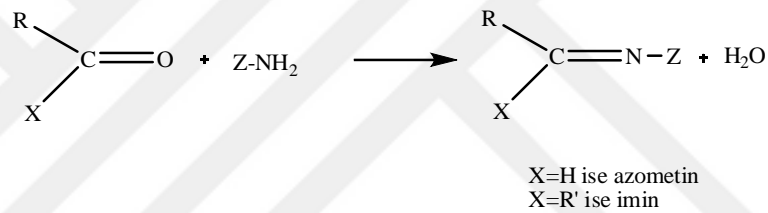
Günümüzde kimya alanında yapılan araştırmaların ana hedefi çevreye zarar vermeyen verimli sentetik yöntemlerin geliştirilmesidir. Kataliz ve organometalik kimya gelecekte daha yeşil bir kimyaya katkıda bulunmak ve bu hedeflere ulaşmak için kilit tekniklerdir. Birçok Schiff bazı kompleksinin yüksek sıcaklık ve neme karşı kararlı olması, onların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasına önemli katkı sağlamaktadır (Dalia ve ark., 2018). Hem araştırma laboratuvarlarında hem de endüstriyel işlemlerin çoğunda hidrojenasyon ve kenetlenme reaksiyonları kullanılmaktadır. Bu işlemlerden elde edilen yüksek seçicilik ve verim oldukça büyük önem taşımaktadır. Aktivasyon enerjisini azaltarak bir reaksiyonun hızını artıran katalizörler modern organik sentezde büyük öneme sahiptir. Çünkü etkili ve seçici bir katalizör, hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüler), yan ürünleri ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletme maliyetlerini en aza indirir. Artan çevre bilinci ve sınırlı hammadde kaynakları, yeşil teknolojiye yol açarak katalizörlerin önemini

artırmaktadır. Katalizörler, son yıllarda kimya endüstrisinin ekonomik başarısında çok önemli bir rol oynamıştır. Bu amaçla verimli, çevre dostu, alternatif katalizörlere ve katalitik sistemlere ihtiyaç vardır.

### 1.1 Schiff Bazları

İlk olarak 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, aldehit ve ketonların nükleofilik katılma tepkimesi sonucu elde edilen ve karbon azot çift bağı içeren bileşiklerdir (Schiff, 1869). Schiff bazlarının ligand olarak kullanılmaları ilk olarak 1930'larda Alman kimyacı P. Pfeifferin özellikle 2-hidroksi benzaldehitten hazırladığı Schiff bazları ile çeşitli renklerde onlarca kompleks hazırlamasıyla gerçekleşmiştir (Pfeiffer ve ark., 1933). 1930'lara kadar bilim adamları  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4$  ve  $\text{CN}$  gibi küçük moleküllü bileşikleri ligand olarak kullanmaktaydılar.

Schiff bazının reaksiyon mekanizması Şekil 1.1'de verilmiştir.

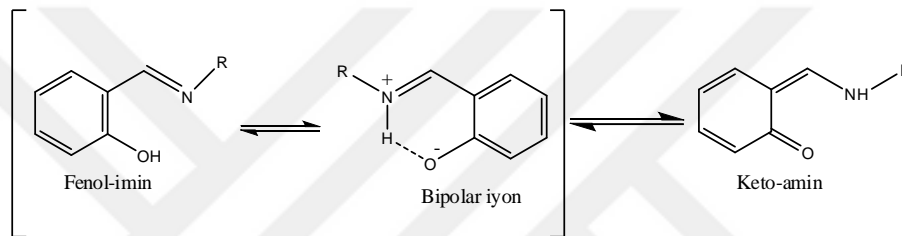


Şekil 1.1 Schiff bazının reaksiyon mekanizması

R, R' ve Z'nin elektron çekici gruplar olması azometin bileşiğinin kararlılığını artırmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürür ve azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'sına bağlıdır. Ketonlar çok kolay primer aminlerle reaksiyon vermezken aldehitlerin aminlerle reaksiyonu çok kolaydır. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için uygun pH aralığı, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Aldehitlerin aromatik aminler ile reaksiyonundan oluşan Schiff bazları, alifatik aminler ile oluşan Schiff bazlarından daha karardır. Sentezi gerçekleştirilen her Schiff bazının iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin  $\text{Ph-CH=N-Ph}$ ,  $\text{Ph-CH=N-R}$  gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto konumunda  $-\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  gibi gruplar bulunduran ligandlardır. Schiff bazları, yapılarında bulunan N, O ve S donör atomları yoluyla kompleks oluşturabilir. N, O ve S donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür. Bulundurdıkları donör atomların türüne ve

sayısına bağı olarak NO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ONO, ONS ve NS tipi olarak tanımlanabilen Schiff bazları mevcuttur (Cozzi, 2004).

Schiff bazları kuvvetli ligand olmakla beraber çözücünün polarlığına bağı olarak proton tautomerizasyonuna maruz kalabilmekte ve aynı zamanda cis-trans izomerleri halinde bulunabilmektedirler. Schiff bazlarının yapılarını, tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağıları belirlemektedir. Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyonu ile oluşan Schiff bazları farklı tautomerik yapılar meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarının ketoamin ve enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir (Metzler ve Christen, 1985). Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto formunda bulunmaktadır (Şekil 1.2).



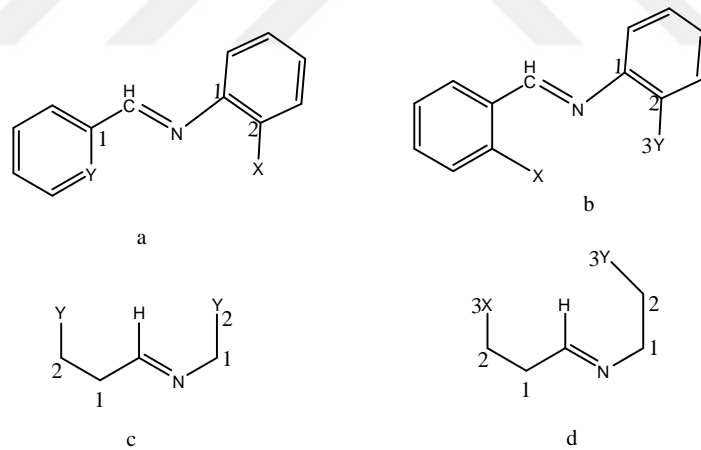
Şekil 1.2 Ketoamin ve enolimin

2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden (amonyak, metilamin ve fenilamin) hazırlanan Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda; kloroform gibi polar çözücülerde keto formun, apolar çözücülerde ise enol formun baskın olduğu gözlenmiştir (Dudek ve Dudek, 1966). Polar çözücüde keto formun baskın olduğu, UV-vis. spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boyunda yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile de gözlenmiştir (Fındık, 2014; Dudek ve Dudek, 1966). Su ve dimetilformamid gibi daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketoamin türleri baskındır (Yılmaz, 2009). Çözeltilerdeki tautomerizm çözücü polaritesine ve hidrojen bağı yapma kabiliyetine bağıdır. Örneğin etanolde keto-amin tautomer oranı, DMSO, CHCl<sub>3</sub> ve C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gibi çözeltilerindeki orandan daha fazladır. Bu etanolün diğer çözücülere göre daha fazla hidrojen bağı yapabilme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Çözelti polaritesinin azalmasıyla keto-amin konsantrasyonu da azalmaktadır (EtOH>CHCl<sub>3</sub>>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

## 1.2 Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazları birçok geçiş metali ile kolaylıkla kompleks oluşturabilmeleri ve çok dişli yapıda olmaları sebebiyle kimyada tercih edilen ligand sınıfındadırlar. Schiff

bazı ligandları kompleks oluşumunda metal iyonu ile kazandıkları formal kararlılık sayesinde dikkate değer bir öneme sahiptir. Azot atomunun bulunduğu azometin grubu, hem  $\sigma$ -donör hem de  $\pi$ -akseptör fonksiyonuna sahiptir. Bu durum Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılık göstermelerini sağlar. Schiff bazları beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun; büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığıının değişmesiyle, sübstitüentlere bağlı olarak ligand özelliği de değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları, yapılarındaki sübstitüentlerden az veya çok etkilenir. Çok dışı ligand olarak etkili bir şekilde metale bağlanabilmeleri için imin bağına yeterli mesafede bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Şekil 1.3 (a, b)'de gösterildiği gibi aromatik sübstitüentli Schiff bazlarında imin grubuna aromatik halkada orto pozisyonunda bir fonksiyonel grup, alkil sübstitüentlerde ise Şekil 1.3 (c, d)'de gösterildiği gibi imin grubuna göre 2 ya da 3 nolu pozisyonda bir fonksiyonel grup bağlı olması durumunda etkili koordinasyona girebilen kuvvetli ligandlar söz konusu olur (Demir, 2013).



**Şekil 1.3** Kuvvetli ligand özelliği gösteren Schiff bazlarında fonksiyonel grup pozisyonları (a, b: aromatik Schiff bazları; c, d: alifatik Schiff bazları; X, Y fonksiyonel gruplar)

Schiff bazı metal komplekslerini sentezlemek için farklı metotlar kullanılmaktadır. Örneğin  $MNO_2$  veya  $MNO_4$  tipi metal kompleksler elde etmek için Schiff bazı ile metal tuzunun direk etkileştirilmesi, aldehit, amin ve metal tuzu template etkisi ile reaksiyonu ve aldehido kompleksinin aminlerle reaksiyonu gibi yöntemler kullanılabilir. Ayrıca metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesi ile çeşitli elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması ile de sentezler gerçekleştirilebilir

(Küçükdumlu, 2010). Schiff bazı metal komplekslerini sentezlemek için kullanılan en yaygın yöntem Schiff bazı ve metal iyonunun geri soğutucu altında uygun çözücü kullanılarak reaksiyona sokulmasıdır. Metal iyonları olarak genellikle iki değerlikli asetat, nitrat ve klorürler kullanılır. Metal asetatlar zayıf asit tuzu olduklarından ve alkolde çözündüklerinden dolayı en uygun reaktiflerdir. Metal tuzu olarak nitrür ve klorürler kullanıldığı zaman sentezlenen ligand önce NaOH veya KOH gibi kuvvetli bir baz ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Daha sonra metal ile tepkimeye sokulur. Schiff bazının sentezinde çeşitli organik çözücü (alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofur, kloroform, DMF, DMSO) ve çözücü karışımları kullanılabilir.

### 1.3 Katalitik Özellikler

Kataliz, kimyasal dönüşümün anahtarıdır. Birçok endüstriyel sentez ve hemen hemen bütün biyolojik reaksiyonlar katalizörlere ihtiyaç duyarlar. Bunların daha da ötesinde kataliz, çevrenin korunmasında kullanılan en önemli teknolojidir. Bu konuda verilebilecek en iyi örnek, otomobillerde kullanılan katalitik dönüştürücülerdir (Hagen, 2000). Katalitik reaksiyonlar, antik çağlardan beri kullanılmasına rağmen o dönemlerde reaksiyonların işleyişi hakkında herhangi bir bilgi edinilememiştir. Örneğin, şekerin etanole fermantasyonu ve etanolün, enzimler yardımı ile asetik aside dönüşümü en çok kullanılmış olan reaksiyonlardır. Kataliz reaksiyonları hakkında sistematik bilimsel gelişim ise sadece 200 yıl önce başlamış ve günümüzde hızla ilerlemektedir (Busca, 2014; van Santen, 2012).

Günümüzdeki katalizör terimi ilk olarak 1895 yılında Ostwald tarafından kullanılmıştır. Katalizör bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getiremez katalizör yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Bir başka ifade ile katalizör bir tepkimede daha düşük enerjili yeni geçiş halleri oluşturarak, aktivasyon enerjisinin düşmesine dolayısıyla tepkime hızının artmasına neden olur. Yoksa katalizör tepkimeye giren maddelerin veya ürünlerin serbest enerjilerini değiştirmez. Katalitik tepkimelerde tepkimeye giren maddelerin katalizör olarak kullanılan bileşikteki metale koordine olduğu deneysel gözlemlerden bilinmektedir. Sonuç olarak reaksiyon bir katalitik çevrim üzerinde yürümektedir. Katalitik döngüde reaktantlar, katalizörün bir ucundan bağlanır ve ürünler de katalizörün diğer ucundan salınır. Kimyasal reaksiyon süresince, katalizör

çeşitli kimyasal değişikliklere uğradığı için zamanla etkinliğini yitirir. Katalizörler rekasyonları hızlandırmanın yanı sıra reaksiyonların seçiciliğini arttırabilirler. Bu da farklı katalizörler kullanıldığında aynı reaktant ile farklı ürünler elde edilebileceği anlamına gelmektedir (Hagen, 2000).

Katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Heterojen katalizörler, reaksiyon ortamında çözünmedikleri için reaksiyon, katalizörün yüzeyinde gerçekleşir. Homojen katalizörler ise reaksiyon ortamında çözündüklerinden bütün katalitik yüzeyler reaksiyonda kullanılır. Homojen katalizörler genellikle metal komplekslerden oluşurken heterojen katalizörler genellikle metal veya metal oksitlerden oluşur ve reaksiyonları genellikle seçimli değildir. Heterojen katalizörler yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirken homojen katalizörler ısıya karşı dayanıklı değildir. Homojen katalizörlerde metal komplekslerine bağlı ligandlar, kompleksin çözünürlüğü ve kararlılığı üzerinde etkili olduklarından katalitik reaksiyonun seçiciliğini arttırmaktadırlar. Ligandın hacmi, şekli ve elektronik yapısı değiştiğinde, substratın bağlanacağı aktif bölge de değişir ve sonuç olarak birçok farklı ürün elde edilebilir. Homojen katalizörler genellikle yüksek aktiviteye sahip olmalarına rağmen reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaları zordur bu nedenle birçok endüstriyel proseste heterojen katalizörler tercih edilir. Çünkü heterojen katalizde katalizörün reaksiyon ortamından ayrılması oldukça kolaydır. Genel olarak homojen katalizörler, heterojen katalizörlerin kullanılmadığı durumlarda endüstriyel olarak kullanılırlar. Günümüzde bilim adamları homojen katalizörlerin kullanılabilirliğini arttırabilmek amacıyla çeşitli araştırmalar yapmaktadırlar (Cole-Hamilton and Tooze, 2006).

Geçiş metal bileşiklerinin homojen katalizör olarak uygulanması 1930-1950 yılları arasında mekanizmaları anlaşılmadan geliştirilen üç işlem ile başlamıştır. Bu işlemler; alkenlerin ve alkinlerin karbonilasyonu, polietilen ve polipropilen üretimi ve asetaldehit üretimidir. Bu ticari işlemler geçiş metal bileşikleri tarafından katalize edilen diğer sentetik reaksiyonların gelişmesine önayak olmuştur. Geçiş metallerinin katalitik etkinlikleri kısmen dolmuş orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

Hidrojen transferi, katalizör varlığında bir hidrojen donörü (izopropanol, formik asit) yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi olarak tanımlanmaktadır. Hidrojen transfer tepkimelerinin en önemli dönüm noktası geçiş metal komplekslerinin ketonların hidrojen transferini kataliz edebilmesinin keşfidir. Hidrojen transferi reaksiyonlarında daha çok diamin ve fosfin ligandları içeren rutenyum rodyum ve iridyum kompleksleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu değerli metallerin az olması, mevcut katalizörlerin

pahalı ve karmaşık ligandlar içermelerinden dolayı daha basit ve ucuz katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Son yıllarda bol miktarda ucuz ve daha az toksik etkiye sahip birinci sıra geçiş metalleri ile yeni katalizörler geliştirilmeye başlanmıştır. Hidrojen transfer reaksiyonlarında çeşitli metal kompleksler arasında, homojen katalizör olarak Ru(II) komplekslerinin kullanılması eskilere dayanmaktadır. Yarım-sandviç rutenyum komplekslerinde genellikle benzen ve *p*-simen grupları içeren yapıların katalitik hidrojen transferinde aktif oldukları tespit edilmiştir. Rutenyum kompleksleri içeren siklometalatlı ve *N*-heterosiklik karben ligandlar, Schiff bazı ligandları, aren ligandlar ve fosfin veya amin içeren ligandlar yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bunların dönüşümler için etkili homojen katalizör oldukları tespit edilmiştir.

Paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları son derece güçlü sentetik araçlar arasındadır ve kapsamı her geçen yıl artmaya devam etmektedir. Genel olarak kabul edilmiş Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Kumada, Negishi, Sonogashira-Hagihara ve Stille reaksiyonları en sık kullanılanlar arasındadır. Aril halojenürlerin arilboronik asit (Suzuki-Miyaura reaksiyonu) ve olefinlerle (Heck-Mizoroki reaksiyonu) paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları, C (sp<sup>2</sup>)-C (sp<sup>2</sup>) bağları oluşturmak için güçlü bir yöntem sağlar. Suzuki eşleşme tepkimesi, karbon-karbon eşleşme tepkimeleri için tercih edilen en güçlü ve en yaygın tepkimedir. Toksik olmaması, nem ve havaya karşı duyarlı olması ve çevreye duyarlı çözücülerin kullanılması gibi üstün özelliklere sahiptir. C-C eşleşme reaksiyonlarının farmakolojik ajanlar, herbisitler ve doğal ürünlerin sentezi gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Sambamoorthy ve ark. 2019).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Schiff bazı metal komplekslerinin özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Schiff bazı metal kompleksleri; sülfidlerin, tiyoanisollerin, aldehitlerin, fenollerin ve stirenin oksidasyonunda önemli katalitik etkiye sahiptir. Aynı zamanda allilik akrilasyon, hidrosilasyon, izomerizasyon, halkalanma ve karbonilasyon reaksiyonlarının katalizinde dikkate değer bir aktiviteye sahip oldukları da bilinmektedir (URL-1, 2015). N ve O donör atomları ihtiva eden Schiff bazı kompleksleri; oksidasyon, indirgenme, hidroliz gibi organik ve inorganik dönüşümler için katalizör olarak kullanılmaktadır (Joseyphus ve ark., 2014). Dört koordinasyonlu kobalt(II) Schiff bazı kompleksleri, alkenlerin oksijenlenmesinde katalitik aktivite gösterirler. Amino asitlerden türetilen bazı Schiff bazı bakır kompleksleri, saf bakır(II) iyonuna göre hidroliz hızını (10-50 defa) arttırırlar. Demir(II) Schiff bazı kompleksleri, oksijenin

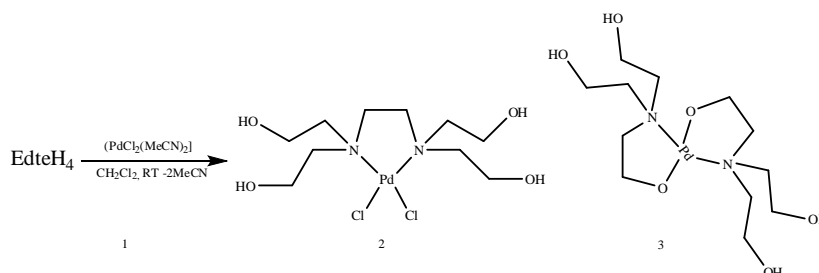
indirgenmesine yönelik katalitik aktivite sergilerler. Siyanohidrinlerin kobaltat kompleksleri de katalitik aktivite gösterirler. Bazı Schiff bazı metal kompleksleri ise; polimerleşme, askorbik asidin oksidasyonu ve hidrojen peroksidin ayrışmasında katalitik aktivite gösterirler (Kumar ve ark., 2009). Ayrıca bazı Schiff bazlarının mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği, demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Tüm bu çalışmalar neticesinde günümüzde araştırmacılar hem endüstriyel hem de bilimsel amaçlar için önemli olan bu alanlarda daha iyi katalizörler geliştirmek ve yüksek verimler elde etmek için araştırmalar yapmaya devam etmektedirler.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

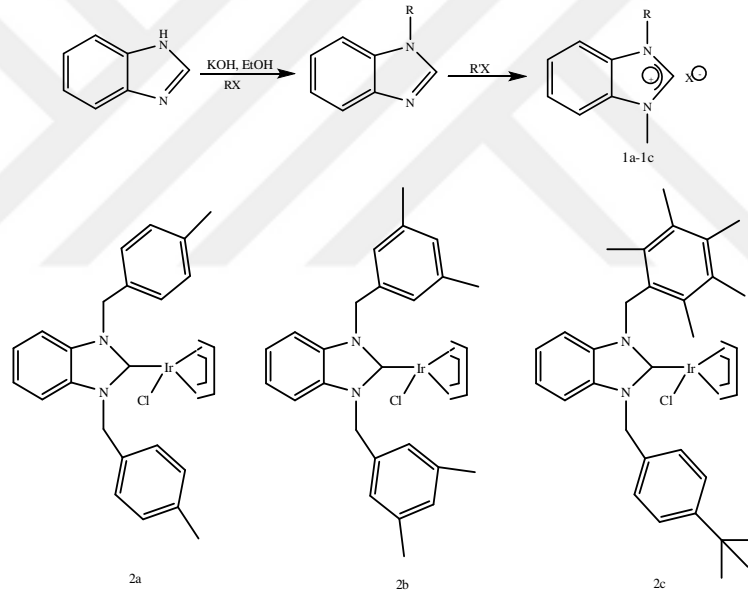
Schiff bazları ve kompleksleri üzerine literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatür özetlerimizi tezimizle yakından ilgili olan 27 adet çalışma ile sınırlandırdık. Bu çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları, aril boronik asitlerden ve aril halojenürlerden simetrik olmayan biaril bileşiklerinin sentezi için güçlü bir araçtır. Fosfin bazlı ligandlar genellikle paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için kullanılmıştır. Bununla birlikte, fosfin ligandlarının çoğu havaya ve neme duyarlıdır aynı zamanda pahalı ve toksiktir. Bu nedenle, *N*-heterosiklik karbenler, ariloksimler, ariliminler, guanidin, basit aminler ve ayrıca ligandsız Pd katalizörleri gibi çok sayıda fosfin içeren ve içermeyen ligandlar Suzuki-Miyaura reaksiyonu için çalışılmıştır. Suzuki-Miyaura reaksiyonları genellikle organik çözücüler içinde gerçekleştirilir. Bununla birlikte, organik çözücülerin suyla değiştirilmesi ekonomi, çevre ve güvenlik açısından avantajlı olduğundan, son zamanlarda suda çözünür katalizörlerin kullanımına ilgi gittikçe artmaktadır. Bu hususlara örnek teşkil edebilecek bir çalışma Gülcemal ve ark. (2010) tarafından yapılmıştır. Çalışmada *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin (edteH<sub>4</sub>) (1)'den elde edilen yeni bir suda çözünür paladyum(II) kompleksi (2), yüksek verimle elde edilmiş ve <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HMQC, COZY NMR spektroskopisi gibi yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.1). X-ışını kırınım çalışmaları cis kare düzlem geometriyi doğrulamıştır. Daha sonra bu yeni kompleks [PdCl<sub>2</sub>(edteH<sub>4</sub>)] (2) ve daha önce sentezlenmiş trietanolamin kompleksi [Pd(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)] (3), suda fenilboronik asitle çeşitli aril bromidlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu için katalizör olarak test edilmiştir. 4-bromoasetofenon ve 4-bromobenzaldehit gibi elektronik olarak aktive edilen aril bromidler, organik çözücü olmadan 1.00,000'e kadar çok yüksek geri dönüşüm sayıları ile çapraz bağlanmaya maruz kalmıştır.



Şekil 2.1 Paladyum komplekslerinin (2 ve 3) sentezi

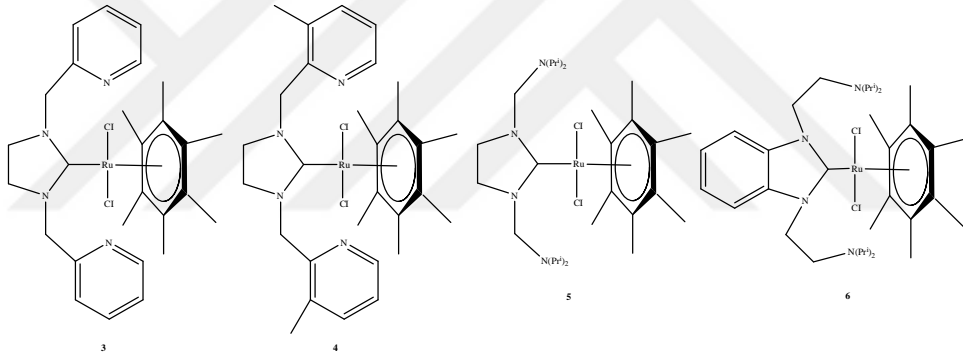
Karaca ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada Ir-NHC komplekslerini sentezlemiş, yapılarını aydınlatmış ve katalitik davranışlarını incelemişlerdir. Ir-NHC komplekslerinin kimyasal etkinliklerini ortaya çıkarmak için bir dizi hidrojen transfer reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Benzimidazol-2-ilidenin yeni Ir-NHC kompleksleri, farklı ketonların hidrojen transferi için etkili katalizörlerdir (Şekil 2.2). Reaksiyonlar, 1:0.001:2'lik substrat/katalizör/baz molar oranlarında gerçekleştirilmiştir. Tüm kompleksler ketonların hidrojen transferi için aktif katalizörler olmasına rağmen, asetil naftalin ile orta düzeyde verimler elde edilmiş ve 2', 3', 4', 5', 6'-pentametilasetofenon gibi çok sübstitüentli ketonlarda dönüşüm gözlenmemiştir. Hidrojen transfer reaksiyonları için Ir-NHC katalizörlerinin bu grup tarafından yapılan Ru-NHC katalizli çalışmalara göre daha aktif olduğu görülmüştür. Hidrojen transfer reaksiyonlarında kullanılan en aktif katalizörler, iridyum katalizörlerdir. Bu da, son yıllarda birçok araştırma grubunun bu konuyla ilgilenmesine neden olmuştur.



Şekil 2.2 Ir-NHC kompleksleri (2a-2c) tarafından katalize edilen ketonların hidrojen transfer reaksiyonu

Stabil bir hidrojen vericisinin yardımıyla katalitik hidrojen transferi, moleküler hidrojen ile katalitik hidrojenasyon için alternatif bir yöntemdir. Hidrojen transferinde, hidrojen kaynağı olarak birincil ve ikincil alkoller veya formik asit ve bunun tuzları gibi organik moleküller kullanılmaktadır. Donör hidrojenin kullanılması, hidrojen gazı ile bağlantılı riskleri, kısıtlamaları, ayrıca basınçlı kaplar ve diğer ekipman gerekliliğini ortadan kaldırdığı için moleküler hidrojen kullanımına göre birtakım avantajlara sahiptir. Kararlı bir H donör kullanılarak metal katalizli hidrojen transferinin güvenilir olduğu bulunmasına rağmen, kimyasal dönüşümler için daha temiz yöntemlere yapılan mevcut vurgu, yüksek seçicilik, düşük maliyet ve minimum atık üretimi gerektirir. Bir

hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanan geçiş metal katalizli hidrojen transferi, son yıllarda bildirilen birkaç faydalı uygulamada gösterildiği gibi organik sentezde etkili bir yöntem haline gelmiştir. Bu önemli işlemde ılımlı reaksiyon koşulları ve pahalı olmayan çevre dostu belirteçler kullanılmaktadır. Bu reaksiyon için en yaygın olarak kullanılan katalizörler rutenyum(II) kompleksleridir ancak bazı rodyum ve iridyum türevleri de kullanılmaktadır. Bu bilgiler ışığında 2006 yılında Yiğit ve ark. daha verimli ve kararlı katalizörler geliştirmek için rutenyum-imidazolidin-2-ilidin ve benzimidazolin-2-iliden komplekslerini sentezlemiş ve elde edilen komplekslerin katalizör özelliklerini doymamış karbonillerin hidrojen transfer tepkimelerinde incelemiştir. Bunun için dört rutenyum-*N*-heterosiklik karben kompleksi (3-6) hazırlanmış ve elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.3). Ketonların hidrojen transferi yoluyla alkollere indirgenmesi, t-BuOK varlığında komplekslerin (3-6) katalitik miktarlarıyla sağlanmıştır.

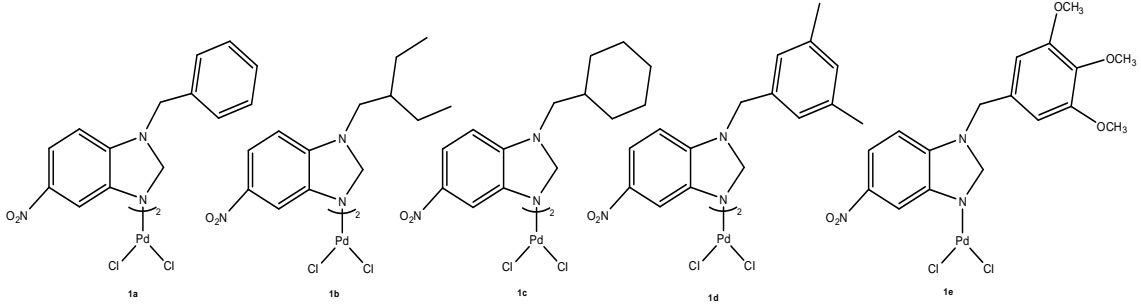


Şekil 2.3 RuCl<sub>2</sub>(NHC) (heksametilbenzen) (3-6) komplekslerinin hazırlanması

Hajjami ve ark. (2020), bu çalışmada inorganik kompleksler ve destek materyali arasındaki etkileşimi kontrol ederek, magnetik nanopartiküller ve katalizör olarak Pd-ninhidrin-sonlu kompleksin birleşiminden oluşan yüksek aktiviteye sahip bir nanoyapı tasarlamışlardır. Hazırlanan katalizör FT-IR, XRD, VSM, SEM, EDAX, ICP ve TGA teknikleriyle karakterize edilmiş ve Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonları için yeni, verimli ve yeşil bir heterojen katalizör olarak kullanılmışlardır. Bu katalizör, umut verici katalitik aktivite ve uygun reaksiyon koşullarında çeşitli arilyodidler ve arilbromidlere karşı mükemmel verimler göstermiştir. Paladyumun aktivitesinde önemli bir kayıp olmadan altı kez geri dönüştürülerek yeniden kullanılmışlardır.

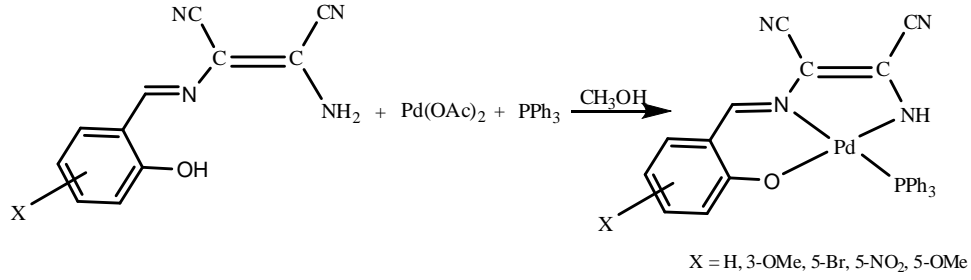
Buldurun ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada bir dizi Pd(II) kompleksi (1a-e) sentezlemiş ve bu katalizörlerin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme

reaksiyonları üzerine etkilerini incelemişlerdir (Şekil 2.4). Kompleks bileşikler elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak Pd(II) kompleksleri Mizoroki-Heck reaksiyonunda iyi katalitik aktivite sergilerken Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda nispeten iyi aktivite göstermişlerdir.



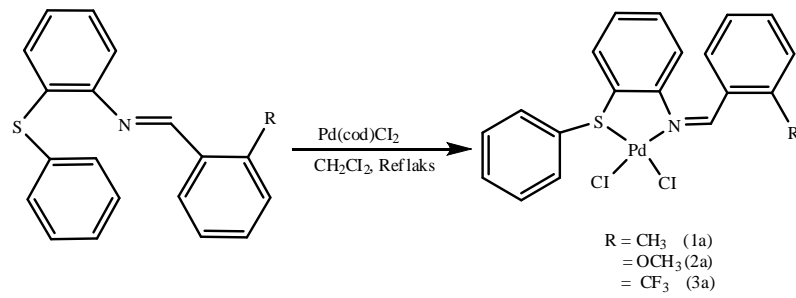
Şekil 2.4 *N*-5-nitrobenzimidazol paladyum(II) komplekslerinin sentezi

Schiff bazı bileşikleri, çeşitli organik reaksiyonlar için çok yönlü katalitik uygulamaya sahiptir. Schiff bazı ligandları içeren komplekslerin sentezi ve katalitik aktivitesi geniş çapta çalışılmıştır. Ayrıca Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında azot içeren Schiff bazı paladyum(II) komplekslerini kullanmak önemlidir. Hidrojenasyon, hidrosilasyon ve Suzuki/Heck C-C eşleşme reaksiyonları için aktif ve seçici katalizör olarak kullanılabilirler. Beigi ve ark. (2017), tarafından yapılan bu çalışmada  $L^1$ - $L^5$  ligandları elde edilerek bunların paladyum kompleksleri  $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)]$  ( $L^1$ =*N*-salisiliden-2,3-diamino-cis-2-butendinitril,  $L^2$ =3-metoksi-*N*-salisiliden-2,3-diamino-cis-2-butendinitril,  $L^3$ =5-bromo-*N*-salisiliden-2,3-diamino-cis-2-butendinitril,  $L^4$ =5-nitro-*N*-salisiliden-2,3-diamino-cis-2-butendinitril,  $L^5$ =5-metoksi-*N*-salisiliden-2,3-diamino-cis-2-butendinitril), sübstitüentlerin katalitik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sentezlenmiştir (Şekil 2.5). Kompleksler, çeşitli analitik ve spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve Suzuki reaksiyonu için tridentat Schiff bazı komplekslerinin katalitik aktiviteleri de incelenmiştir. Bu ligand sınıfı sadece fosfinlere kıyasla şelat oluşumunda değil, aynı zamanda metal iyonlarının farklı oksidasyon basamaklarının stabilizasyonunda da önemli bir stabilize edici etki göstermiştir. Ayrıca organometalik bileşiklere kıyasla hazırlanmaları için uygulanan sentetik prosedürler basit ve kolay uygulanmıştır. Sübstitüsyon örneklerinin elektronik ve sterik etkiler dâhil olmak üzere substratlar üzerindeki etkisi, hazırlanan komplekslerin katalitik aktiviteleri üzerinde araştırılmıştır.



Şekil 2.5 Schiff bazı ve komplekslerinin sentezi

Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında fosfin bileşikleri mükemmel donör kabiliyetleri nedeniyle aktiftir. Bununla birlikte, doğal toksisite, havaya duyarlılık, yüksek maliyet, sentetik zorluklar ve kullanım sınırlamaları gibi bazı dezavantajları vardır. Bu kapsam dâhilinde, nitrojen içeren ligandlar genellikle avantajlıdır çünkü bunlar havaya dayanıklıdır, ucuzdur ve fosfin muadillerine göre kullanımı daha kolaydır. Son zamanlarda, Schiff bazları ve bunların paladyum komplekslerinin, Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında fosfine alternatif olabilecek katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Araştırmacılar, daha etkili ve daha kolay oksidatif ekleme sağlayan bu tip ligandları ve bunların paladyum komplekslerini geliştirmektedirler. Keleş ve ark. (2015), bu çalışmada sert nitrojen ve yumuşak sülfür donör atomları içeren Schiff bazı ligandları (1-3) ve onların Pd(II) komplekslerini (1a-3a) hazırlamış ve Pd(II) komplekslerinin Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları üzerine etkilerini incelemiştir (Şekil 2.6). Sonuçlar, bu bileşiklerin C-C çapraz eşleşme reaksiyonu için ideal katalizörler ve yüksek verimli kompleksler olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.6 Pd(II) komplekslerinin sentezi (1a-3a)

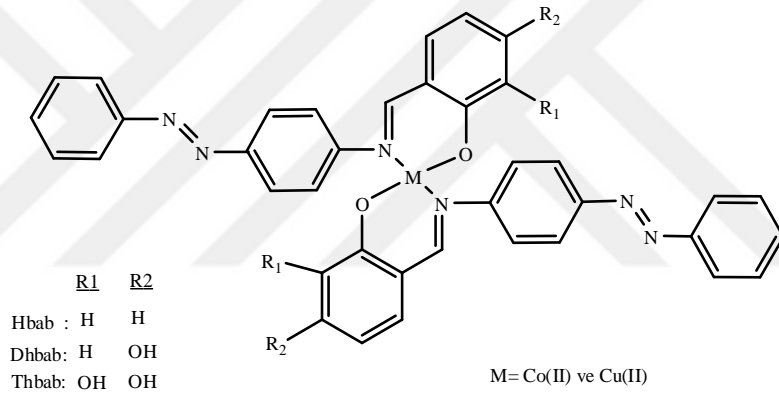
Paladyum(II), fosfor ve kükürt gibi yumuşak bazlarla sınırlı olmayan, aynı zamanda nitrojen ve oksijen gibi sert ligandlar için yumuşak metal (sınıf B) olarak kabul edilir. Paladyum(II) metal komplekslerinin iyi katalitik aktiviteye sahip oldukları keşfedildiğinden beri büyük ölçüde çalışılmaktadır. Pd(I) geçiş metali kompleksleri nadiren bulunur ve çoğunlukla organik sentezde ön katalizör olarak kullanılır.

Pd(III)'ün organometalik kimyası, Pd(0), Pd(II) ve Pd(IV) ile karşılaştırıldığında ilk aşamalarda bulunmaktadır. Sınırlı Pd(III) kompleksleri de iyi bilinmektedir. Paladyum birkaç farklı oksidasyon basamağında oluşabilir ancak yararlı organik yöntemlerine Pd(0) ve Pd(II)'nin kullanımı hâkimdir. Zafar ve ark. (2014), tarafından yapılan bu çalışma, 2014 yılına kadar sentezlenen önemli paladyum bileşiklerinin Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura eşleştirme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımı ve ligand modifikasyonu çalışmaları ile ilgilidir. Geniş uygulanabilirliğe sahip endüstriyel katalizörler, ligand tasarımının, geometrisinin ve işlevselliğinin modifikasyonu yoluyla sürekli katalizör geliştirme sürecine ihtiyaç duyar. Son zamanlarda katalizörler, özellikle reaksiyon ortamında çözünmeyen polimer desteğin yüzeyine aktive edilmiş paladyum komplekslerinin bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Uygun bir paladyum tuzu ve ligand karışımı, bazı durumlarda daha iyi sonuçlar elde etmek için önemli bir modifikasyon olarak da kullanılabilir.

Liu ve ark. (2018), tarafından yapılan bu review çalışma uygun kondense aldehitler veya ketonlar ve birincil aminler seçilerek sterik ve elektronik karakteristikleri kolayca manipüle edilebilen, asimetric süstitüentli çok dişli Schiff bazları ve bunların metal komplekslerindeki son gelişmelere odaklanmaktadır. Kısa bir tarihsel girişten sonra, çalışma üç ana bölüme ayrılmıştır. İlk iki bölümde, sırasıyla üç dişli Schiff bazlarının ve dört dişli Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi, reaktivitesi, fonksiyonları ve özellikleri, yazarların gruplarından araştırma örneklerini içeren bir literatür taraması yoluyla tartışılmaktadır. Daha spesifik olarak ikinci bölüm, asimetric süstitüentli tetradentat Schiff bazlarının ve bunların geçiş metallere (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd, Pt) ve uranil komplekslerinin senteziyle yedi alt bölümden oluşur. Ni(II) ve Cu(II)'nin çeşitli şekillerde süstitüe ferrosenil- $\beta$ -diketonlardan başlayarak üç ve dört dişli simetric olmayan Schiff bazı kompleksleri içeren ferrosenil temelinde araştırma çalışmalarına ağırlık verilmektedir. Asimetric süstitüentli Schiff bazı kompleksleri, yapısal, biyosidal, magnetik ve ikinci dereceden doğrusal olmayan optik özellikler dâhil olmak üzere bu makalede de özetlenen çok çeşitli dikkate değer özellikler sunar. Üçüncü bölüm, bakırla katalize edilmiş azid-alkin siklokatlama (CuAAC), Henry ve nitro-Mannich reaksiyonları, ketonların hidroksilasyonu, aldol, siklopropanasyon ve epoksidasyon reaksiyonları diğerleri arasındadır.

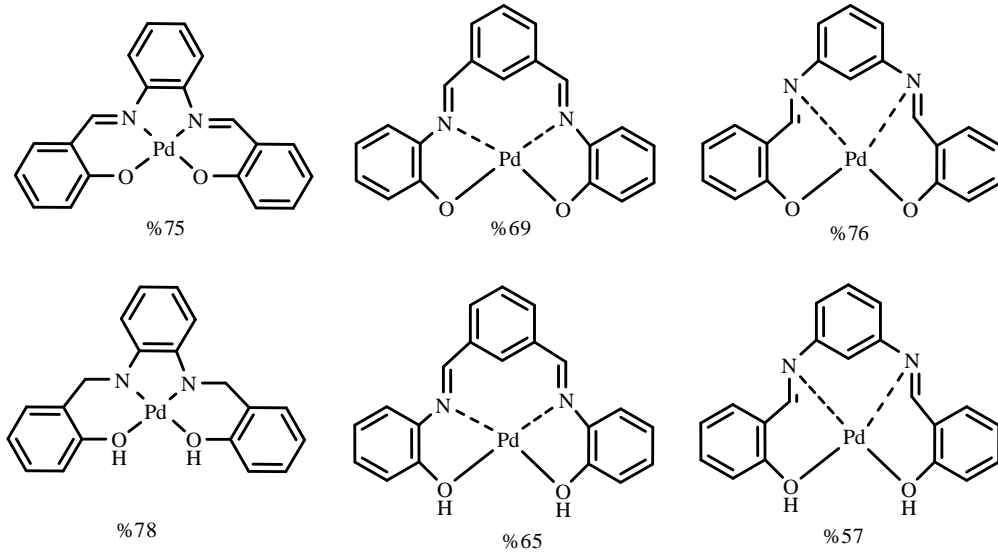
Schiff bazı bileşiklerinin önemi ve azo bazı bileşiklerin sentezlerine olan ilginin devam etmesi nedeniyle, İspir ve ark. (2009), tarafından yapılan çalışmada bir dizi azo

bağlı salisilidenik Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezleri ve karakterizasyonu yapılmıştır. Schiff bazı ligandları (2-((*E*)-(4-((*E*)-fenildiazenil)fenilimino)metil)fenol, 3-((*E*)-(4-((*E*)-fenildiazenil)fenilimino)metil)benzen-1,2-diol ve 4-((*E*)-(4-((*E*)-fenildiazenil)fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol sırasıyla salisilaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit ile *p*-aminoazobenzenin reaksiyonundan sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Daha sonra Schiff bazı ligandlarının mononükleer Co(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmış ve elementel analiz, IR, UV-görünür bölge spektroskopisi, magnetik süsebtibilite ve iletkenlik ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca ligandların <sup>1</sup>H-NMR ve kütle spektrumları da alınmıştır. Co(II) ve Cu(II) metal kompleksleri, ligandların N ve O atomlarının koordinasyonu ile oluşturulmuştur. Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin oksidatif C-C eşleşme reaksiyonundaki etkinliği sterik olarak engellenmiş 2,6-di-tert-butilfenol (DTBP) üzerinde araştırılmıştır.



Şekil 2.7 Ligandların Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları

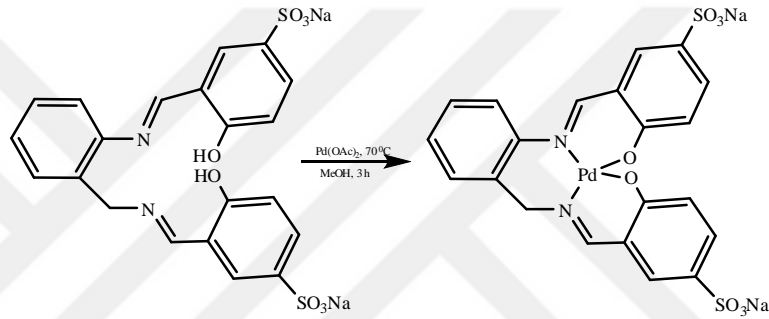
Andrade ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, üç bis-imin veya bunlara karşılık gelen aminlerden türetilen altı paladyum kompleksinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.8). Bu metal kompleksler Heck reaksiyonu için umut verici katalizörler olarak değerlendirilmiştir. Bu tür organometalik katalizörlerin potansiyeli, değişen bazların, farklı çözücülerin, reaksiyon sürelerinin ve paladyum katalizörünün miktarının değerlendirilmesini içeren, reaksiyon modeli olarak brombenzen ve stiren arasındaki eşleşme reaksiyonu kullanılarak araştırılmıştır. Bulgular, aminlerden elde edilen komplekslerin iminlerden elde edilenlerden daha iyi olduğunu göstermektedir. Dimetil asetamid (DMA) ve sodyum karbonatın Heck eşleşme reaksiyonunda en iyi çözücü ve baz olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.8 Sentezlenen paladyum kompleksler

Şimdiye kadar, çapraz eşleşme reaksiyonları için Schiff bazıyla ilgili çalışmaların çoğu, diaminlerin simetrik fonksiyonelleştirilmesiyle sınırlıydı. Ligandlar, simetrik bir diamin ile iki eşdeğer aldehit, çoğunlukla salisilaldehit arasındaki bir çift kondenzasyon reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Bununla birlikte, katalitik açıdan bakıldığında, simetrik olmayan Schiff bazları daha ilgi çekicidir ve en azından bazı durumlarda, simetrik olmayan Schiff bazlarının simetrik olanlara kıyasla üstün aktivite ve seçicilik sergilediği paladyum içermeyen sistemlerle ilgili literatür örneklerinde mevcuttur. Bununla birlikte, Pd katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarında simetrik olmayan Schiff bazı ligandlarının birkaç izole durumu da vardır ancak bu sistemler neredeyse tamamen susuz ortamlarda uygulama ile sınırlıdır. Suzuki reaksiyonunda seçilen aril bromürler/iyodürler ile orta ve iyi çapraz bağlama ürünleri elde edilmesine rağmen, sistem substrat olarak aril klorürlerle neredeyse etkisiz kalmıştır. Suzuki reaksiyonundaki önemli gelişmelere rağmen, kloroarenlerin sulu bir ortamda fosfin kullanılmadan aktivasyonunun hâlâ çok zor olduğunu belirtmek gerekir. Puzari ve ark. (2021), çalışmalarında Suzuki reaksiyonunda aril klorürleri aktive etmede etkileyici sonuç gösteren simetrik olmayan dört dişli  $N_2O_2$  tipi Schiff bazı ligandlarından oluşan bir katalitik sistem geliştirmişlerdir. Bununla birlikte, katalitik sistem ne yeniden kullanılabilir ne de aril klorürlü sulu bir ortamda uygulanabilirdi. Ekonomik ve çevresel ihtiyaçlardan dolayı, kloroarenler ile hidrofilik bir ortamda çalışan Suzuki reaksiyonu için yeni ve yeniden kullanılabilir katalitik sistemlerin geliştirilmesinin zorunlu hale geldiği belirtilebilir. Literatür örnekleri, homojen bir Schiff bazı sisteminin sulu faz verimliliğinin, kompleksin suda çözünür hale gelmesi için ligand parçasına –

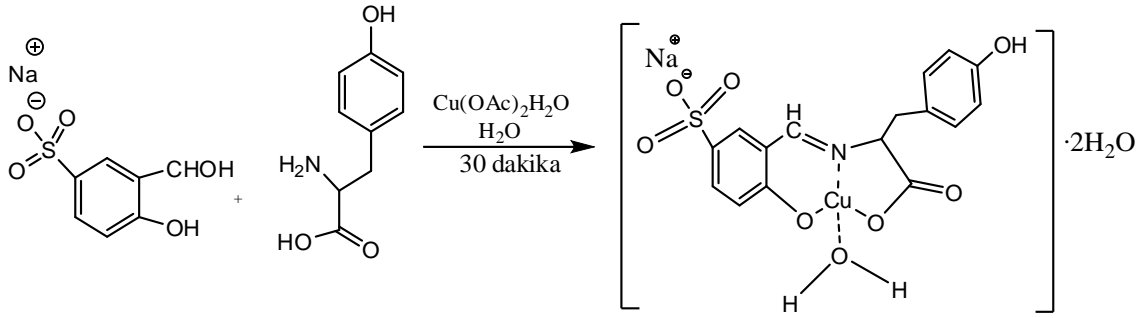
COO,  $-SO_3$  gibi bazı iyonik grupların dahil edilmesiyle artırılabilirliğini ileri sürmektedir. Ayrıca, bu tür katalizörler basit bir iki fazlı ekstraksiyon stratejisi ile reaksiyon sisteminden kolaylıkla ayrılabilir ve dolayısıyla geri dönüştürülebilirlik olasılığını artırır. Bu nedenle, Puzari ve ark. (2021), bu çalışmada Schiff bazı sistemi üzerindeki çalışmalarının devamı olarak sudaki kloroarenlerin Suzuki-Miyaura reaksiyonu için simetrik olmayan bir Schiff bazı ligandı içeren, geri dönüştürülebilir suda çözünür bir Pd-katalizörü elde etmişlerdir (Şekil 2.9). Nispeten ılıman koşullar altında daha az reaktif aril ve heteroaril klorürler ile Suzuki reaksiyonunda orta ile mükemmel biaril verimleri elde etmişlerdir. Hidrofilik doğasının yanı sıra reaksiyonların suda gerçekleşmesi, yüksek geri dönüştürülebilirlik, geniş fonksiyonel grup toleransı vb. sistemin diğer avantajlarıdır.



Şekil 2.9 Simetrik olmayan Schiff bazı ligandının suda çözünür Pd(II) kompleksinin sentezi

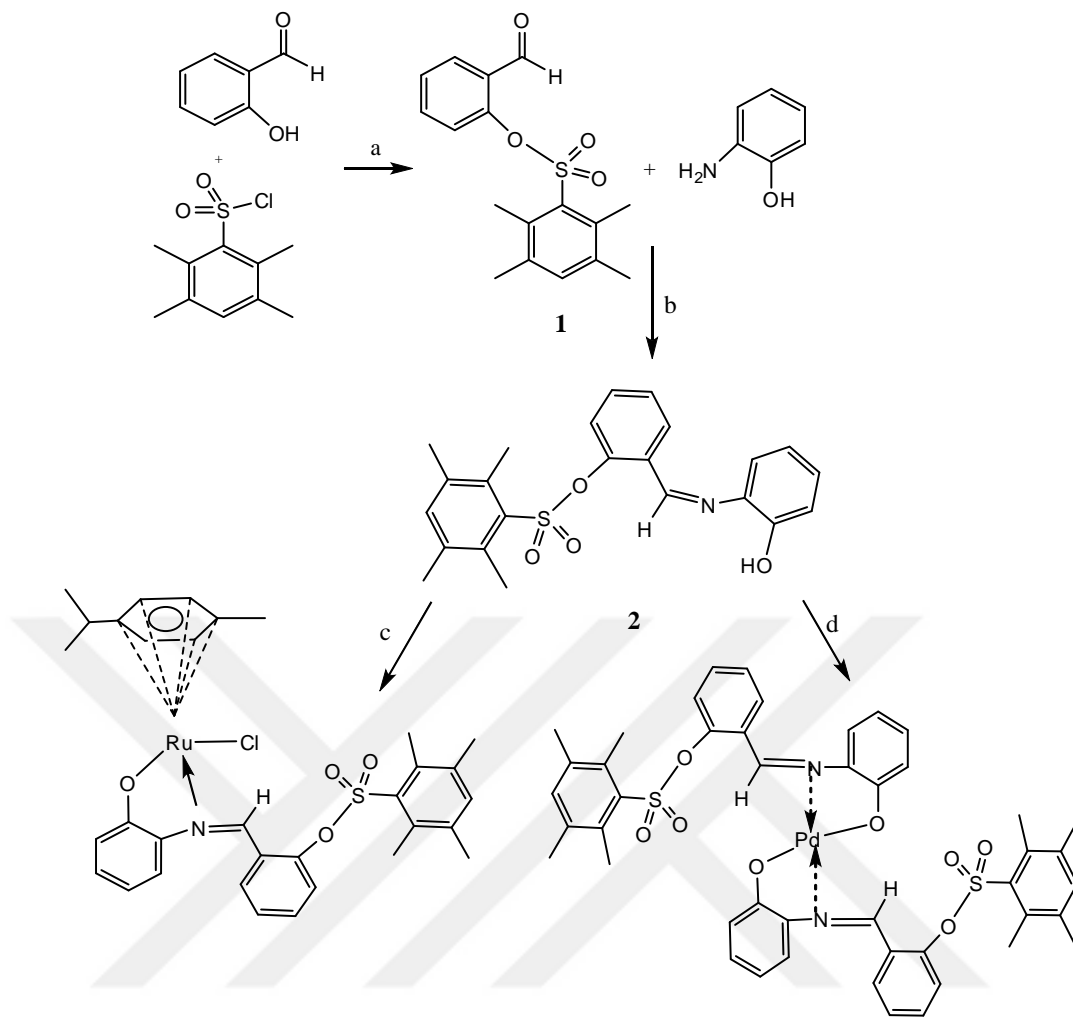
Al-Hussein ve ark. (2020), bir tridentat dibazik şelatlayıcı ligand olarak *N*-salisiliden amino asit Schiff bazı sodyum sülfonat tuzunu, salisilaldehit-5-sodyum sülfonat ve tirozin (HPST) bileşiğinin kondenzasyonundan elde etmişlerdir. Çeşitli fiziko-kimyasal metotlarla yapısı aydınlatılan yeni Cu(II)-kompleksi (Cu-PST), sulu ortamda  $Cu^{+2}$ 'nin ligandla koordinasyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.10). Mononükleer kompleks, 1,2-sikloktan ve benzil alkolün (ep)oksidasyon işlemlerinde homojen ve heterojen bir katalizör olarak değerlendirilmiştir. Heterojen olarak Cu-PST, nanopartiküller olarak  $Fe_3O_4-SiO_2$  üzerinde immobilize edilmiştir. Heterojen katalizör, kızılötesi (IR), X-ışını difraksiyon (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve manyetizma ile karakterize edilmiştir. Homojen olarak en iyi reaksiyon koşullarını belirlemek için katalitik reaksiyonlarda sıcaklık, çözücü ve oksidan etkiler incelenmiştir. Cu-katalizörü, (ep)oksidasyon işlemlerinde asetonitril içinde 2 saat boyunca  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de heterojen fazdakinden daha homojen bir şekilde daha iyi katalitik performans sergilemiştir. Homojen katalizörün yeniden kullanılabilirliği,

(ep)oksidasyon reaksiyonunda maksimum üç kat iken, heterojen katalizör altı kat aktiftir. Her iki katalizör için karşılaştırmalı olarak mekanik bir yol önerilmiştir.



Şekil 2.10 Cu-PST kompleksinin hazırlanması

Selvi ve ark. (2021), yaptıkları çalışmada NO-tipi iki dişli Schiff bazı ligandı ile yeni Ru(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve NMR, FT-IR, MS gibi spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 2.11). Ek olarak, Schiff bazı ligandının katı hal yapısı tek kristal-XRD tekniği ile belirlenmiştir. Ardından, sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel özellikleri ve *in vitro* sitotoksitesi araştırılmıştır. Ayrıca, Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri Eozin sarısının bozunması için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tıp, biyoloji, kozmetik, ilaçlar ve pigmentlerde kullanılan Eozin sarısının (EY) bozunması önemlidir. Literatürde EY'nin heterojen katalitik bozunması ile ilgili çok nadir çalışmalar bulunmaktadır. EY'nin bozunmasıyla ilgili katalitik çalışmalar, Pd(II) kompleksinin Ru(II) kompleksinden daha aktif olduğunu göstermektedir. Öte yandan Ru(II) kompleksinin insan nöroblastom kanser hücrelerine (SH-SY5Y) karşı sitotoksik etkisinin Pd(II) kompleksinkinden daha iyi olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, komplekslerin karşılaştırılmasında bakteri etkinlikleri için genel bir eğilim yoktur. Ayrıca ligandlar iyi sitotoksik ve antibakteriyel özellikler gösterir. Bileşiklerin konsantrasyonları sitotoksik etkinlikle yakından ilişkilidir.

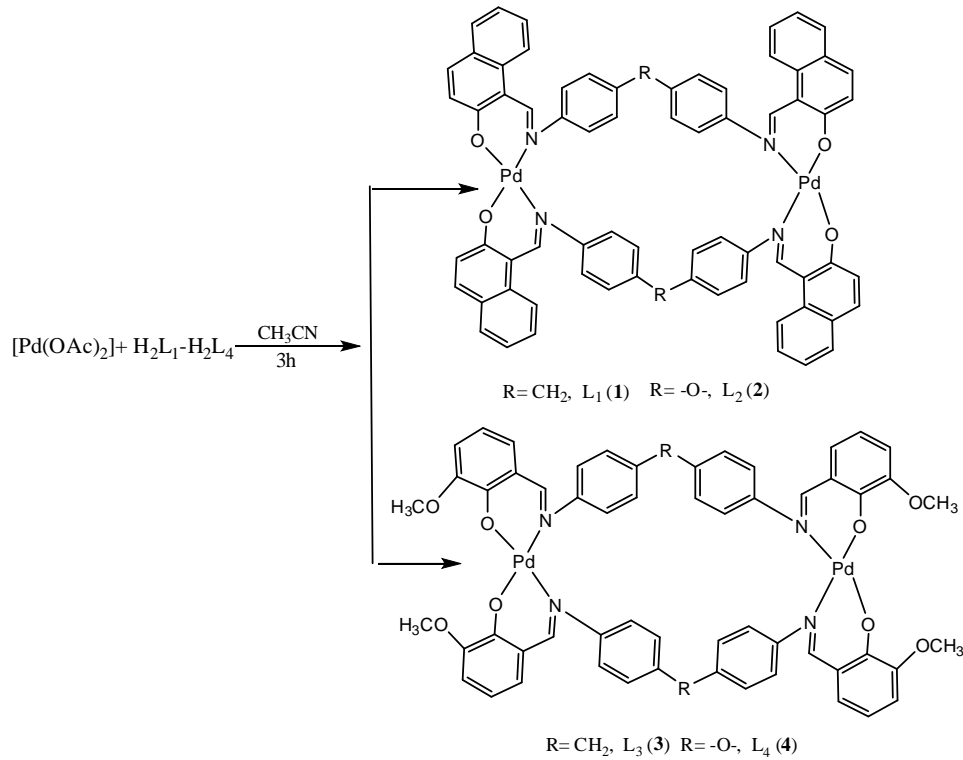


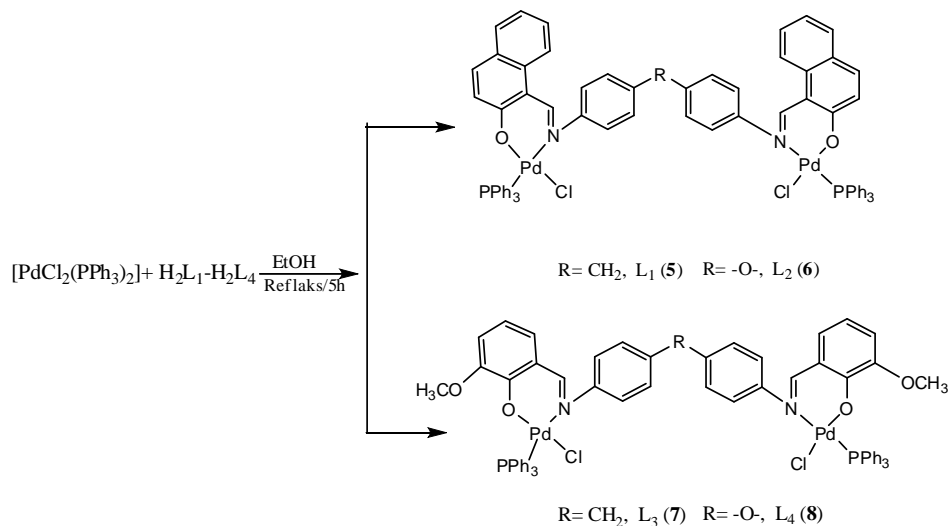
Reaksiyon koşulları: (a) TEA, DCM; (b) EtOH; (c) TEA,  $1/2[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ , DCM; (d)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , EtOH.

Şekil 2.11 Bileşiklerin sentezi

Birbirine yakın iki metal merkez birleştirildiğinde, iki metalli kompleksler, karşılık gelen mono nükleer komplekslerden daha verimli ve farklı kemo, bölge veya stereo seçicilikle katalize etme potansiyeline sahiptir. İmin bağının hidrolize karşı stabilitesi, bir aril halkası ile konjugasyon ile büyük ölçüde artırılır. Genellikle uygun ligandlarla ilişkili Pd(0) veya Pd(II) türevlerinden oluşan bu dönüşümler için katalitik sistemler ve katalitik sistem için verimlilik, paladyum merkezi etrafındaki ligand ortamının değiştirilmesiyle elde edilmiştir. Üçüncül fosfinler gibi yaygın olarak kullanılan fosfin bazlı ligandlar arasında, hemilabile tipi fosfinler, örneğin sterik olarak tıkanmış bifenil tipi fosfinler, bu transformasyonda bir ligand olarak mükemmel aktivite gösterirler. Son zamanlarda, *N*-heterosiklik karbenler, aminler, oksim bazlı paladyum halkaları vb. gibi farklı nitrojen içeren ligandlar, Suzuki-Miyaura reaksiyonu için yetkin ligandlar olarak büyük ilgi görmüştür. Son birkaç yılda, geleneksel ligandları

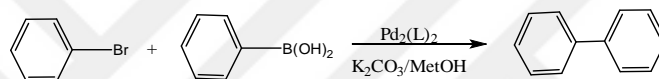
değiştirerek ve yeni sistemler keşfederek aktif ve verimli katalizörlerin geliştirilmesinde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Aril halojenürlerin C-C Suzuki eşleşme reaksiyonu için yeni ucuz bir Schiff bazı ligandı içeren paladyum(II) Schiff bazı kompleksleri kullanılmıştır. Bu hususlar doğrultusunda Nandhini ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada iki dişli Schiff bazı ligandlarının  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  ve  $[Pd(OAc)_2]$  ile reaksiyonu sonucu  $[Pd_2(L)_2]$  ve  $[Pd_2Cl_2(PPh_3)_2(L)]$  komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve  $^1H-NMR$  gibi spektral metotlar kullanarak karakterize etmişlerdir (Şekil 2.12). Paladyum(II) Schiff bazı komplekslerinin karakteristik metal-ligand yük transferi (MLCT) geçişleri sergilediği görülmüştür. Ayrıca yukarıdaki komplekslerin elektronik yapıları ve spektroskopik özellikleri DFT hesaplamalarıyla araştırılmıştır. Hesaplanan IR frekansları ve elektronik spektrumlar deneysel ile uyum içindedir. Paladyum(II) Schiff bazı kompleksleri, fenil boronik asit kullanılarak farklı aril halojenürlerin karbon-karbon Suzuki eşleşme reaksiyonunda iyi katalitik aktivite sergilemiştir (Tablo 2.1 ve 2.2). Kompleksler karşılaştırıldığında,  $[Pd_2Cl_2(PPh_3)_2(L)]$ 'de Schiff bazı ligandı ile bir trifenilfosfin ligand kullanmanın avantajı, katalitik reaksiyonlar için uygun ligand seçimi olan paladyum merkezi etrafındaki sterik ortamın modülasyonudur. Bu nedenle, trifenilfosfin ve Schiff bazı ligandlarının varlığı, bu komplekslerin katalitik aktivitesinde önemli bir rol oynamıştır.





Şekil 2.12 İki çekirdekli  $[\text{Pd}_2(\text{L})_2]$  ve  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  Schiff baz komplekslerinin sentezi

**Tablo 2.1**  $[\text{Pd}_2(\text{L})_2]$  (1-4)<sup>a</sup> ile aril halojenürlerin katalitik Suzuki C-C eşleşme reaksiyonları

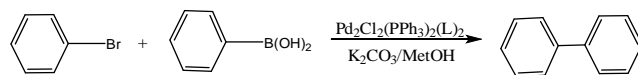


| Giriş | Substrat | Ürün | Verim(%) Kompleksler <sup>b</sup> |    |    |    |
|-------|----------|------|-----------------------------------|----|----|----|
|       |          |      | 1                                 | 2  | 3  | 4  |
| 1     |          |      | 66                                | 58 | 62 | 54 |
| 2     |          |      | 73                                | 59 | 57 | 30 |
| 3     |          |      | 70                                | 75 | 62 | 63 |
| 4     |          |      | 83                                | 60 | 56 | 67 |
| 5     |          |      | 42                                | 37 | 59 | 46 |
| 6     |          |      | 60                                | 50 | 48 | 35 |
| 7     |          |      | 63                                | 69 | 55 | 65 |
| 8     |          |      | 56                                | 60 | 50 | 30 |
| 9     |          |      | 30                                | 32 | 39 | 35 |

<sup>a</sup>Reaksiyon şartları: Arilhalojenürler (1 mmol), fenil boronik asit (1.2 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 mmol), katalizör (%1 mol), sıcaklık 80 °C.

<sup>b</sup>Kolon kromatografisinden sonra izole edilmiş verim.

**Tablo 2.2**  $[Pd_2Cl_2(PPh_3)_2(L)_2]$  (5-8)<sup>a</sup> ile aril halojenürlerin katalitik Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu



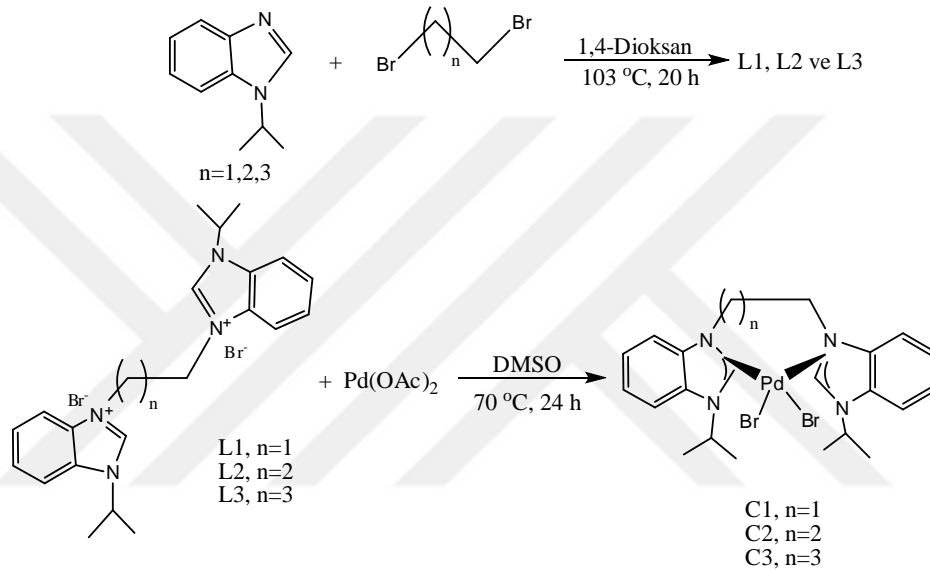
| Giriş | Substrat | Ürün | Verim(%) Kompleksler <sup>b</sup> |    |    |    |
|-------|----------|------|-----------------------------------|----|----|----|
|       |          |      | 5                                 | 6  | 7  | 8  |
| 1     |          |      | 71                                | 75 | 60 | 60 |
| 2     |          |      | 73                                | 59 | 57 | 58 |
| 3     |          |      | 83                                | 65 | 59 | 68 |
| 4     |          |      | 68                                | 62 | 56 | 67 |
| 5     |          |      | 70                                | 67 | 62 | 60 |
| 6     |          |      | 86                                | 89 | 86 | 92 |
| 7     |          |      | 78                                | 60 | 54 | 61 |
| 8     |          |      | 80                                | 75 | 60 | 85 |
| 9     |          |      | 30                                | 35 | 41 | 37 |

<sup>a</sup>Reaksiyon şartları: Arilhalojenürler (1 mmol), fenil boronik asit (1.2 mmol),  $K_2CO_3$  (1 mmol), katalizör (%1 mol), sıcaklık 80 °C.

<sup>b</sup>Kolon kromatografisinden sonra izole edilmiş verim.

Son yirmi yıldır, *N*-heterosiklik karben (NHC) metal komplekslerinin geliştirilmesi için ciddi çaba sarf edilmiş ve özellikle organometalik katalizör uygulamalarında bir devrim yaşanmıştır. NHC ligandlarının  $\sigma$  elektronları verme yeteneği, metallerle güçlü ve kararlı bağların oluşumuna yol açar ve katalitik dönüşümde inaktif paladyum siyahı oluşumunu engeller. Bu ligandların sterik ve elektronik özellikleri, katalizde hedeflenen uygulamalara uygun olacak şekilde ayarlanabilir. NHC ligandlarının bu yapısal modifikasyonlarından biri, stabil ve aktif paladyum katalizörlerine yol açan ön ligandlar olarak köprülü di-NHC'ler üretmek için bir şelatlayıcı alkil grubu aracılığıyla iki NHC'nin kombinasyonudur. Mansour ve ark. (2020), yeni köprülü bis(*N*-heterosiklik karben) paladyum(II) kompleksleri C1, C2 ve C3 başarıyla sentezlemiş ve farklı analitik ve fiziksel spektroskopik tekniklerle

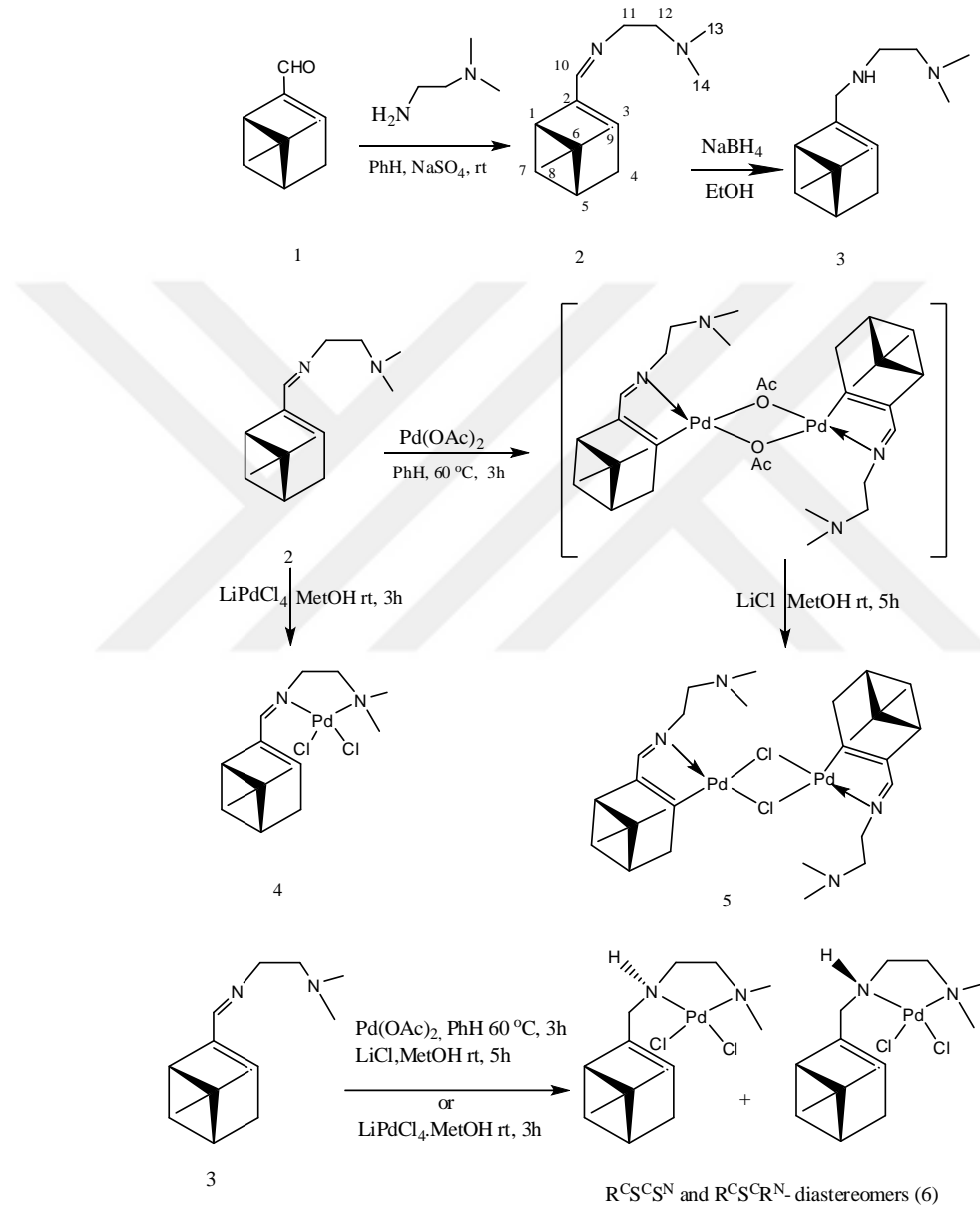
yapılarını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.13). C1, C2 ve C3 kompleksleri, farklı aril iyodidlerin ve aril diiyodidlerin aril boronik asitler ve aril diboronik asitlerle karbonilatif Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında değerlendirilmiştir. Düşük katalizör yüklemesi ile nispeten kısa sürelerde beklenen aril ketonların mükemmel verimleri elde edilmiştir. Aril diiyoditler ve aril diboronik asitler için mükemmel izole edilmiş verimler elde edilmiştir. Benzer şekilde, yeni komplekslerin katalitik aktiviteleri, çeşitli deaktive edilmiş aril bromidlerin farklı aril boronik asitlerle karbonilatif Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında araştırılmıştır. Daha yüksek CO basınçlarında yüksek seçicilik gözlenmiştir.



Şekil 2.13 NHC köprülü L1, L2 ve L3 ligandları ve  $\text{Pd}(\text{NHC})_2\text{Br}_2$  komplekslerinin sentezi

Son zamanlarda, Suzuki reaksiyonunda nitrojen içeren ligandlar büyük ilgi görmüştür. Schiff bazları ticari olarak mevcut malzemelerle basit bir sentetik yolla elde edildikleri için, farklı *N*-bazlı ligandlar arasında katalitik sistemlerde çok dışı ligandlar olarak bilinmektedir. Bu sınıftaki ligandlar, metalleri farklı oksidasyon durumlarında potansiyel olarak stabilize edebilir ve katalizde potansiyel uygulama için özellikle yararlı olan homojen ve heterojen katalizörlerde stabiliteyi sağlayabilir. Gur'eva ve ark. (2019), bu çalışmada HL'nin (*E*)- $N^1, N^2$ -dimetil- $N^2$ -(6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]-hept-2-en-2-il)metiliden)etan-1,2-diamin (2) ve (*E*)- $N^1, N^2$ -dimetil- $N^2$ -(6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]-hept-2-en-2-il)metil) etan-1,2-diamin (3) olduğu yeni Pd(II) kompleksler PdHLC<sub>2</sub> (4,6) sentezlemişlerdir (Şekil 2.14).  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de PhH içerisinde  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  kullanılarak imin (2)'nin siklopaladasyonu, ardından LiCl ile reaksiyonu sonucu, klor köprülü dimerik siklopaladlanmış  $[\mu\text{-ClPdL}]_2$ , (5) kompleksi %61 verimle elde edilmiştir. Yeni komplekslerin (4-6) önerilen yapıları,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  {1H} ve 2D NMR spektrumları ile teyit

edilmiş, PdCl<sub>2</sub>HL'nin (4) X-ışını analizi, Schiff bazının, kare düzlem geometri ile Pd atomuna koordine olan iki dişli bir ligand gibi davrandığını da göstermiştir. Pd(II) kompleksleri (4-6), aril bromürlerin fenilboronik asit ile Suzuki reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. MeOH/H<sub>2</sub>O içinde 55 °C'de 5 saatlik reaksiyon süresinden sonra, üç Pd(II) kompleksinin bu reaksiyonda yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve bifenil ürününün %92-98 verimle elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

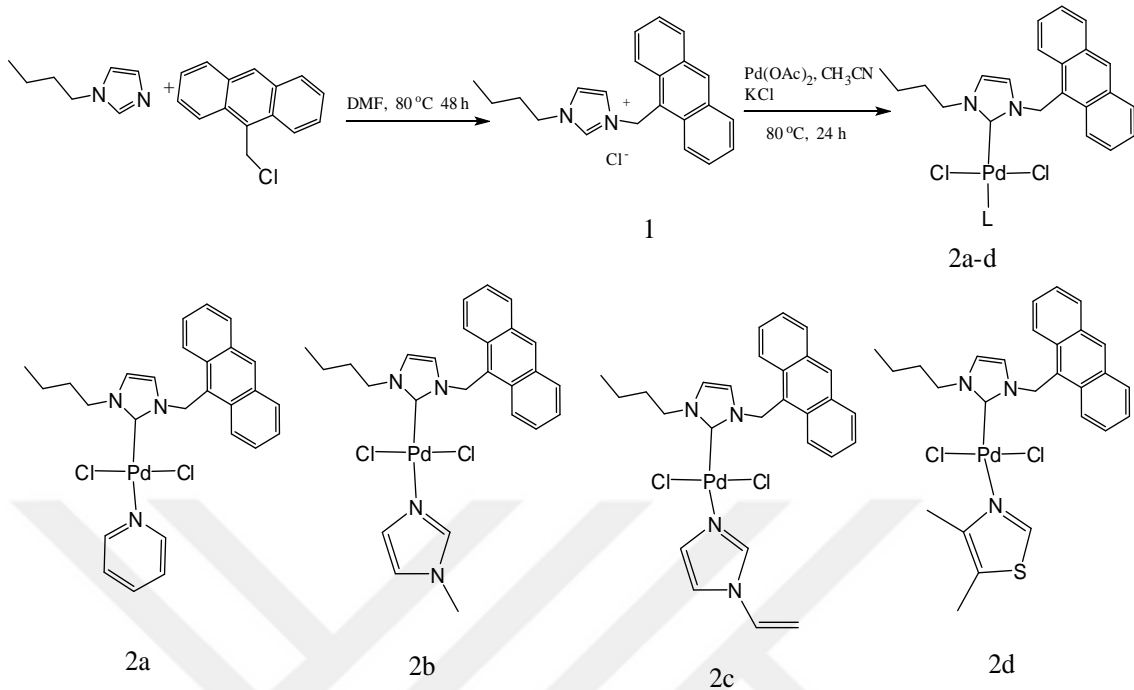


Şekil 2.14 Kiral pinan ligandları (2 ve 3) ve paladyum kompleksinin sentezi

Günümüzde paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları organik kimyada oldukça önemli sentetik araçlardır. Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck reaksiyonları onlarca paladyum katalizli reaksiyonlar arasında en çok kullanılan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, diğer çapraz eşleşme reaksiyonlarına kıyasla nispeten güvenlidir. Suzuki-

Miyaura ve Mizoroki-Heck reaksiyonları hem homojen hem de heterojen olarak katalize edilebilir. Paladyum nanoparçacıkları ve immobilize paladyum türleri genel heterojen katalizör tipleri iken, fosfinler ve *N*-heterosiklik karbenler (NHC'ler) homojen katalizde en çok araştırılan ligandlardır. NHC'ler, fosfin analoglarına kıyasla daha güçlü  $\sigma$ -donör ligandlarıdır ve bu nedenle oldukça kararlı kompleksler oluştururlar. Ek olarak, NHC'lerin elektronik ve sterik özelliklerinin ayarlanabilirliği, katalizör dizaynında avantajlar sağlar. En çok kullanılan Pd-NHC komplekslerini dört ana sınıfa ayırabiliriz; (i) bis-Pd-NHC'ler, (ii) allil tipi Pd-NHC'ler, (iii) kısaç tipi Pd-NHC'ler ve (iv) PEPPSI (Piridin geliştirilmiş ön katalizör hazırlama stabilizasyonu ve başlatma) tipi Pd-NHC'ler. İlk PEPPSI tipi Pd-NHC kompleksinin sentezi Organ ve çalışma arkadaşları tarafından 2008 yılında rapor edilmiştir (Organ ve ark., 2008; Vanden Broeck ve ark., 2019). PEPPSI tipi komplekslerin diğer PdNHC komplekslerine göre iki önemli avantajı vardır. Birincisi ve daha önemlisi, oksidatif ekleme adımında substratların komplekse bağlanmasını kolaylaştıran piridin grubunun kararsız koordinasyon davranışdır. Hemen hemen tüm Pd katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarının mekanizmaları, bir oksidatif ekleme adımıyla başlar, ancak sonraki adımlarda değişebilir. Bu nedenle PEPPSI-tipi komplekslerin bu özelliği, katalizörün verimliliği için oldukça önemlidir. İkinci olarak, PEPPSI tipi Pd-NHC'ler en kolay işlenen Pd-NHC'lerdir, oksijen ve suya karşı yüksek stabiliteye sahiptirler. Bununla birlikte, piridin yerine farklı *N*-koordineli ligandlara sahip PEPPSI analogu Pd-NHC'lerin sentezi ve katalitik özellikleri üzerine çalışmalar çok nadirdir. Piridin yerine farklı *N*-heterosiklik halkaların Pd-NHC'lerin katalitik etkinliği üzerindeki etkilerine ilişkin çalışmalar halen nadirdir ve bildirilen çalışmalar aynı reaksiyon için bile birbirini desteklememektedir. Bu nedenle, bu alanda ayrıntılı araştırma gereklidir. Karataş ve ark. (2020), bu çalışmada dört antrasen sübstitüentli imidazol içeren Pd-NHC kompleksinin sentezini gerçekleştirmiş (Şekil 1.15) ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin (2a-d) katalitik aktivite üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için piridin, *N*-metilimidazol, *N*-vinilimidazol ve 4,5-dimetiltiyazol gibi farklı *N*-koordineli ligandlar kullanılmıştır. Kompleksler,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ve element analiz kullanılarak karakterize edilmiş ve 2a, 2c ve 2d'nin kristal yapıları aydınlatılmıştır. Kompleksler, en çok bilinen paladyum katalizli reaksiyonlar olan Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak test edilmiştir. Sonuçlara göre Suzuki-Miyaura reaksiyonu için, piridin içeren

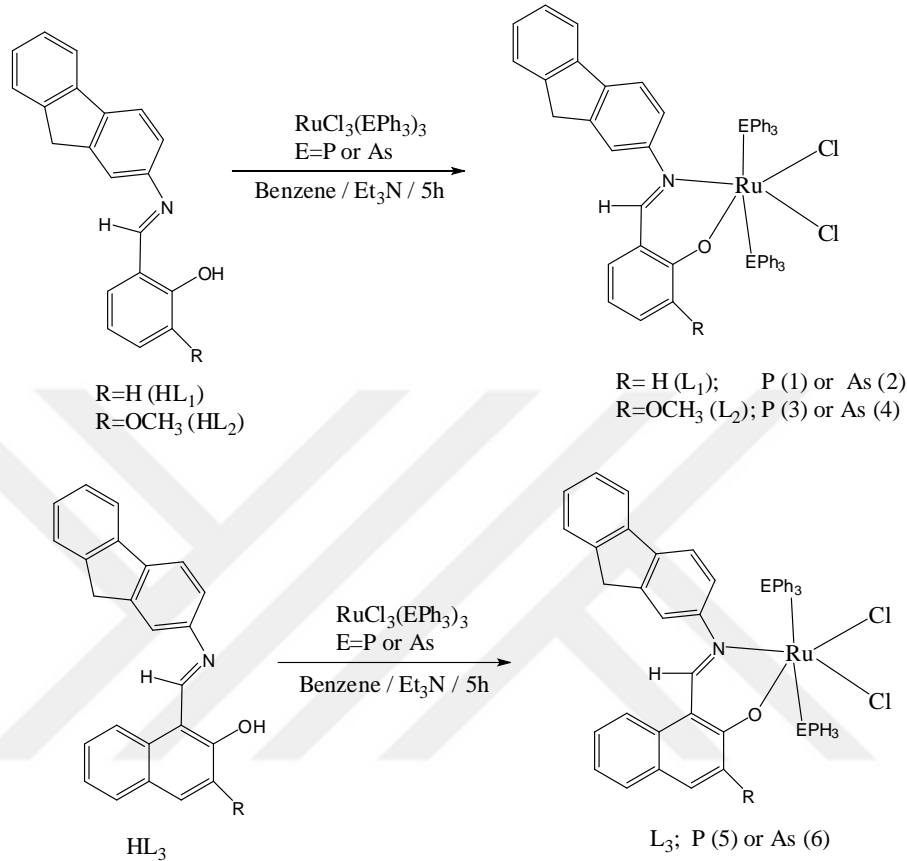
kompleks (2a) ve Mizoroki-Heck reaksiyonu için 4,5-dimetiltiyazol içeren kompleks (2d)'nin en aktif katalizörler olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.15 Komplekslerin sentezi ve yapıları

Son zamanlarda O, N donör atomlarına sahip geçiş metallerinin Schiff bazı kompleksleri, çeşitli organik dönüşümler için inorganik katalizörler olarak yaygın kullanılmaktadır. Geçiş metali trifenilfosfin/trifenilarsin kompleksleri, özellikle rutenyum kompleksleri, hidrojenasyon, izomerizasyon, dekarbonizasyon, indirgeyici eliminasyon, oksidatif ekleme gibi klasik katalitik işlemlerde ve C-C bağı yapmada uygulama bulmaktadır. Rutenyum kompleksleri zengin yapısal, elektrokimyasal, katalitik ve biyolojik özelliklerinden dolayı günümüzde yoğun şekilde araştırılmaktadır. Ayrıca hidrojen transferi, daha basit deneysel prosedürü nedeniyle ketonların alkollere indirgenmesi için en önemli yöntemlerden biridir. Rutenyum bazlı katalitik sistemlerin hidrojen transfer reaksiyonlarında etkili olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerden dolayı Nagalakshmi ve ark. (2020),  $[\text{RuCl}_2(\text{EPH}_3)_2\text{L}]$  (E=P, As ve L=O, N-donör) tipinde yeni rutenyum(III) florenamin temelli Schiff bazı kompleksleri sentezlemiş (Şekil 2.16) ve komplekslerin karakterizasyonu analitik, spektral (FT-IR, UV-vis, EPR) ve ESI-MS analizleri kullanılarak yapılmıştır. Schiff bazı ligandları bidentat ligand olarak davranmış ve fenolik oksijen, azometin nitrojen aracılığıyla rutenyum metaline bağlanmıştır. Elde edilen kompleksler (1-6) %99'a varan dönüşümle 80 °C'de *i*-PrOH/KOH varlığında ikincil alkollere karşılık gelen doğrusal, dögüsel ve aromatik

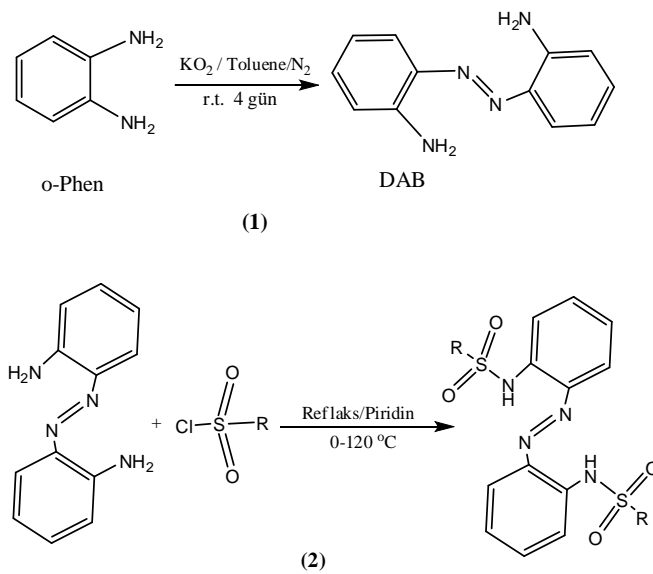
ketonların hidrojen transferini katalize ettiği kanıtlanmıştır. Ayrıca çözücü, baz ve katalizör yüklemesi gibi diğer değişkenlerin hidrojen transfer reaksiyonu üzerindeki etkisi de rapor edilmiştir. Katalitik çalışmalar, sentezlenen rutenyum komplekslerinin bir dizi ketonun hidrojen transferi için etkili olduğunu göstermiştir.



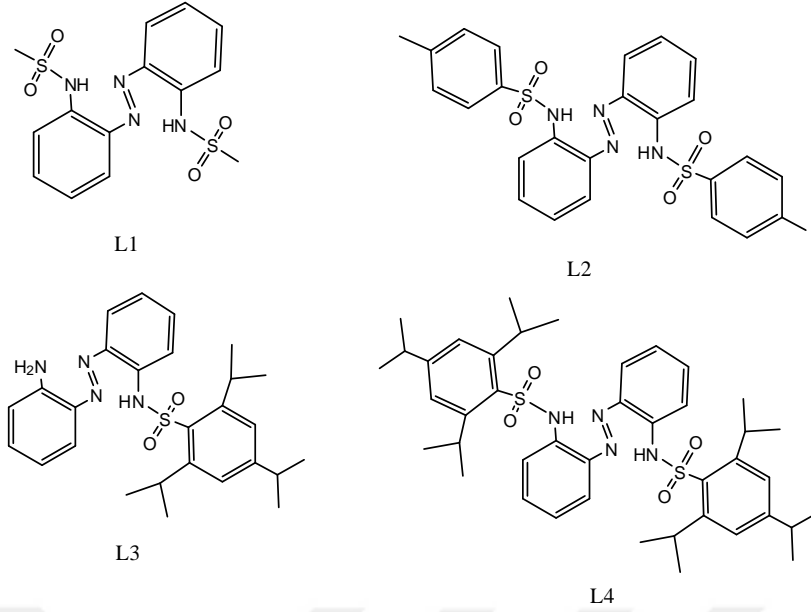
Şekil 2.16 Ru(III) Schiff bazı komplekslerinin sentezi

Çeşitli araştırmalar ve farklı ligand tasarımlarının keşfedilmesiyle ön katalizörler olarak paladyum bileşiklerinin tasarımı ve sentezi için önemli çabalar sarf edilmiştir. Sonuç olarak, genellikle *N*-heterosiklik karben (NHC) ve fosfin ligandları ayrıca imin bazlı ligandlar tarafından desteklenen yüksek aktiviteli paladyum katalizörleri ticarileştirilmiştir. Bununla birlikte, bu NHC'lerin çoğu ve fosfin bazlı paladyum kompleksleri yaygın olarak siklometalleştirici C<sup>N</sup> veya allilik organometalik ko-ligandlar ve bunun yanı sıra halojenürlerle tamamlanmakta ve ayrıca pahalı olmalarına ek olarak, bu ticarileştirilmiş ön katalizörler hava ve nem duyarlılığı problemleriyle karşı karşıya kalmaktadırlar. Bu yüzden daha basit ve daha kararlı N-donör ön katalizörlerin araştırılmasının gerekli olduğu düşünülmektedir. Ligandların şelasyon özellikleri ile sertlik ve hacimlilik, paladyum katalizli C-C eşleşmelerinde katalizör etkinlikleri ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, trans- ve cis-izomerler arasında karakteristik olarak foto-değiştirilebilir olan azo- (-N=N-) fonksiyonel grubunu içeren

azobenzenler, paladyum koordinasyon kimyasında nadiren görülmektedir. Burada, yapısal ve elektronik olarak çeşitli sülfonil gruplar içeren 2,2'-(diazen-1,2-diil)dianilin ligandları içeren paladyum komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve C-C eşleşme aktivitelerinin sonuçları verilmektedir. Oloyede ve ark. (2020), bu çalışmada  $\text{RSO}_2\text{-NH-Ph-N=N-Ph-NH-SO}_2\text{R}$  (R = metil, tolil veya triizo-propilfenil) formundaki sentetik olarak uygun fiyatlı fosfinsiz ligandlar (L1-L4) serisi hazırlamış (Şekil 2.17) ve paladyum aktif merkezlerini stabilize etmek için organik ligandlar olarak incelemişlerdir. Farklı tamamlayıcı yardımcı ligandlar (su, asetonitril veya piridin) yanında farklı koordinasyon ortamlarında elde edilen paladyum kompleksleri, moleküler düzeyde ligand etkilerini incelemek için Suzuki ve Heck eşleştirme reaksiyonlarında kullanılmışlardır. Fonksiyonel grup toleransı ile Suzuki ve Heck için kayda değer eşleşme aktiviteleri, şelat ligandlardan üretilen paladyum türleri için yapılmıştır. Sonuçlar, bu azobenzen ligandların tridentat şelatlama özelliklerine rağmen, sülfonil gruplarına hacimli birimlerin eklenmesinin yüksek dönüşüm frekanslarına sahip aktif paladyum türlerinin oluşumunu sağladığını göstermektedir. Katalitik verimlilikler ve koordineli yardımcı ligandın hacimliliği arasında bir korelasyon elde edilmiştir. Bununla birlikte, Suzuki eşleştirme aktivitesi önceden oluşturulmuş komplekslerin (yani su<asetonitril<piridin) yardımcı ligand boyutlarındaki artışla artarken, piridil yardımcı ligand, asetonitril ile tamamlanmış komplekslerin daha yüksek seviyeye sahip olduğu Heck eşleşmesi için çok elverişsiz olduğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, Suzuki eşleşme reaksiyonu için en iyi katalizör olduğu, Heck reaksiyonu için iyi olmadığı sonucuna varılmıştır.

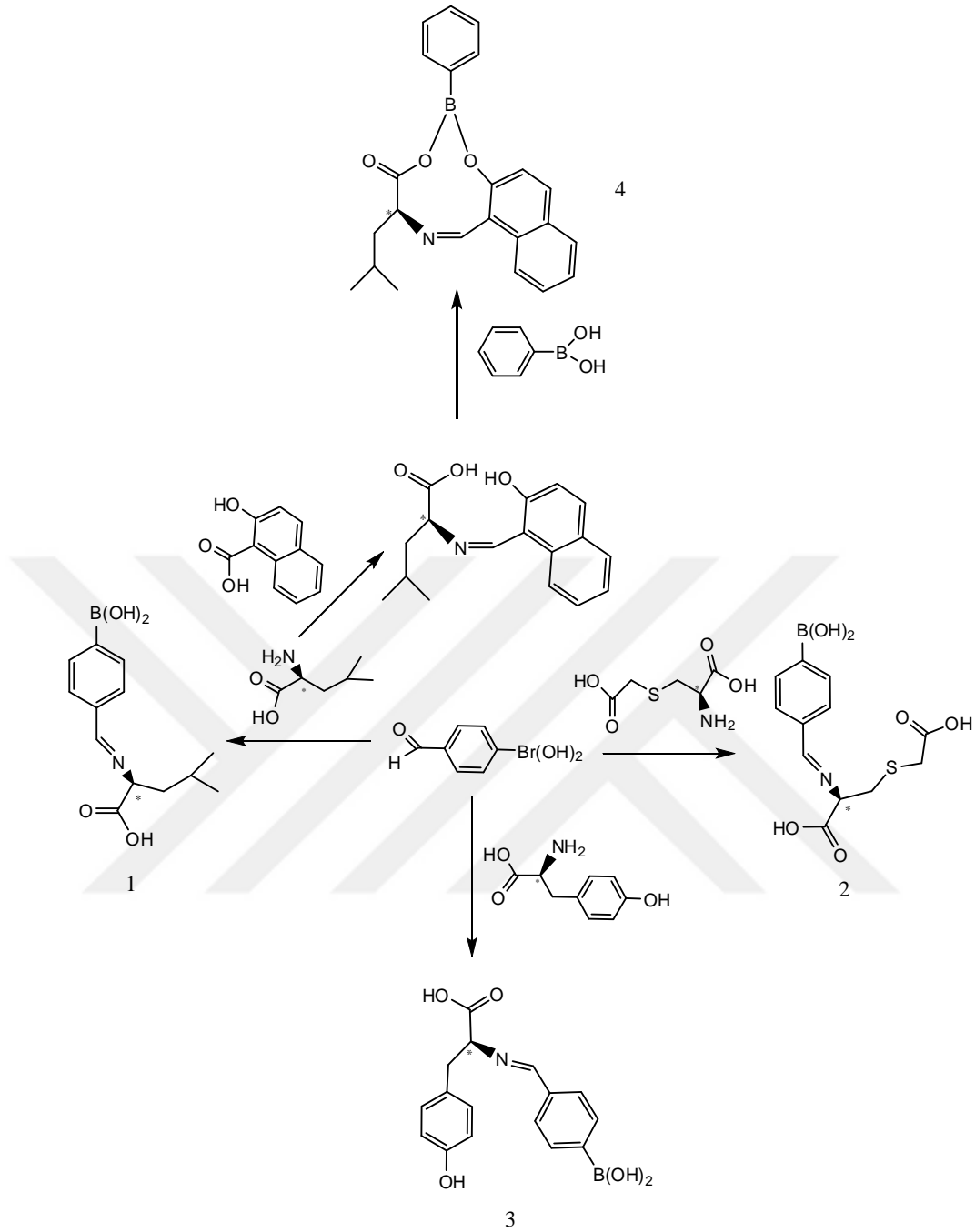


Şekil 2.17 (1) ve (2) Sentetik şemalar ve sentezlenmiş şelat ligandların ürünleri (iii)



Şekil 2.17'nin devamı

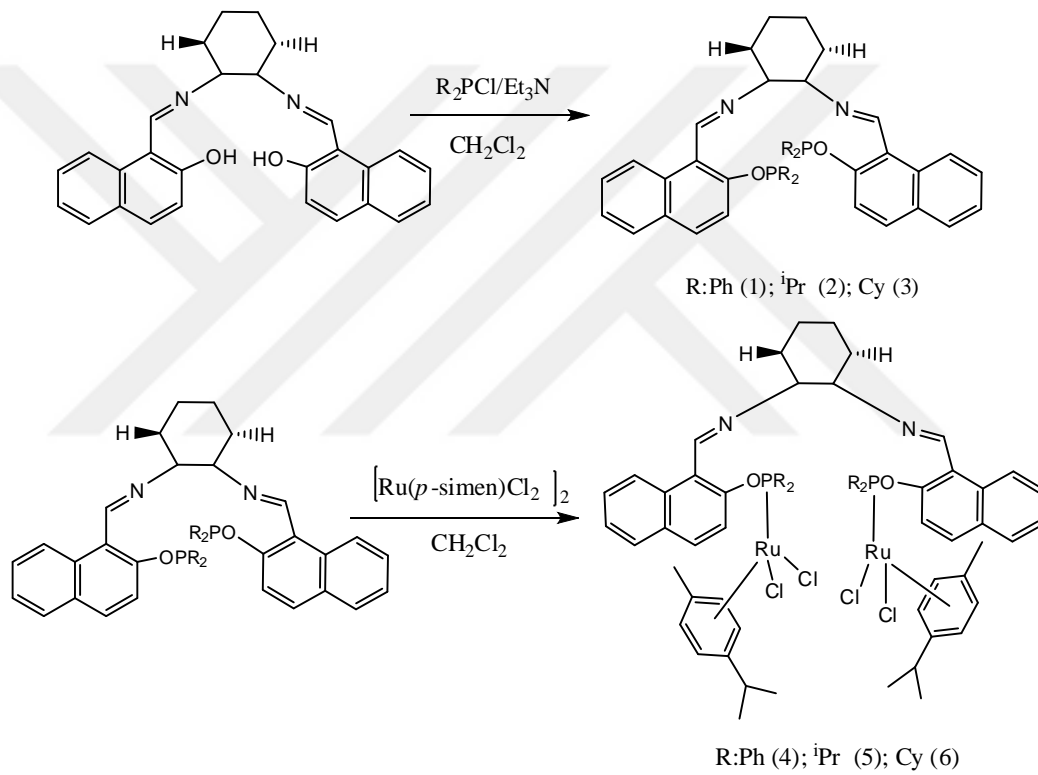
Asimetrik hidrojen transferi, ketonların kiral alkollere indirgenmesi için dikkat çeken bir yol olmuştur. Organometalik ve koordinasyon kimyasının kombinasyonu ile önemli sınıf bileşiklerin ve özellikle optik olarak aktif moleküllerin üretimi için çok sayıda yeni ve değerli sentetik yol elde edilmiştir. Bu amaçla Paşa ve ark. (2020), 4-formilfenilboronik asidin kiral aminler ile reaksiyonu ile boran içeren dört Schiff bazı sentezlemiştir (Şekil 2.18). Boran içeren yapılar, kovalent B-O bağlarının varlığı nedeniyle kararlı bileşiklerdir ve bu nedenle laboratuvar ortamında da kullanılabilirler. Sentezlenen bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiş ve ketonların ilgili alkol türevlerine yüksek dönüşümlü (%99'a kadar) ve düşük enantiyoseçicilik (%22'ye kadar) ile hidrojen transferinde katalizör olarak kullanılmıştır.



**Şekil 2.18** Boron içeren kiral Schiff bazı bileşiklerinin sentezi

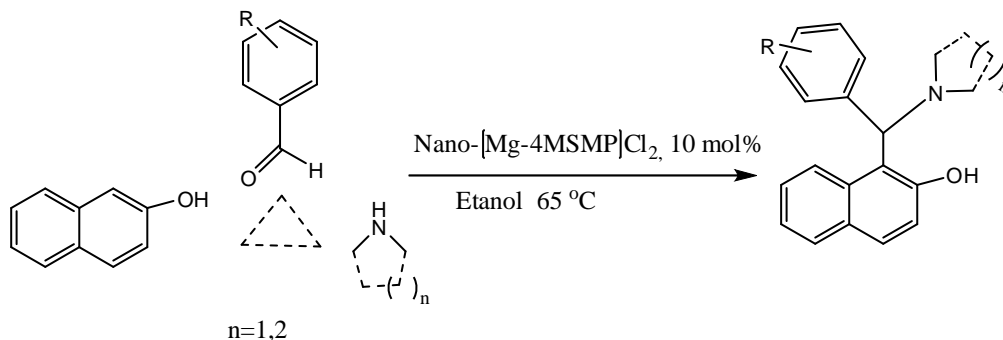
Asimetrik hidrojen transferi, fraksiyonel yan ürün verimlerinin daha düşük olması, ürün verimlerinin ve enantiyomerik fazlalığın daha yüksek olması nedeniyle kiral alkoller elde etmek için önemli bir yöntemdir. Ayrıca, reaksiyon koşulları daha uygundur ve operasyonel basitliği nedeniyle daha düşük maliyetlidir. Bu nedenle, prokiral ketonların hidrojen transferine uygun yeni kiral katalizörler geliştirmek için geniş çapta çalışılmıştır. Farklı geçiş metalleri arasında, hidrojen transferi genellikle Rh, Ru veya Ir metal katalizörleri tarafından desteklenmektedir. Saleh ve ark. (2020), yaptıkları çalışmada imin grubu içeren yeni kiral C2-simetrik bis(fosfinit) ligandlarını,

1-({[(1R,2R)-2-{{(2-hidroksinaftalen-1-il)metiliden}amino} sikloheksil]-imino}metil)-naftalen-2-ol ve iki eşdeğer Ph<sub>2</sub>PCI, (i-Pr)<sub>2</sub>PCI veya (Cy)<sub>2</sub>PCI bileşiklerinden yüksek verimle sentezlemişlerdir. Kiral fosfinit ligandlarının binükleer C<sub>2</sub>-simetrik yarım sandviç η<sup>6</sup>-*p*-simen-Ru(II) kompleksleri, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de, 1:1 M oranında, fosfinitlerle [Ru(η<sup>6</sup>-*p*-simen)(μ-Cl)Cl]<sub>2</sub>'nin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.19). Bu komplekslerin daha sonra asetofenon türevlerinin izopropil alkol ile asimetric hidrojen transferi reaksiyonunda katalizör etkinlikleri incelenmiştir. Karşılık gelen optik olarak aktif ikincil alkoller, mükemmel dönüşüm seviyelerinde (%96-99) ve orta (%60'a kadar) enantiyo seçicilikte (%60'a kadar) elde edilmiştir. İncelenen üç kompleks arasında, 4 numaralı kompleks en verimli olanıdır.



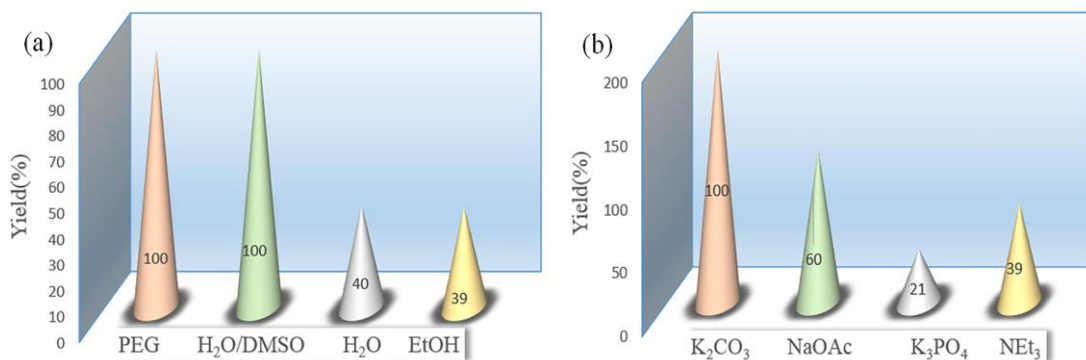
**Şekil 2.19** Bis(fosfinit) ligandlarından (1-3) ve C<sub>2</sub>-simetrik yarım sandviç η<sup>6</sup>-*p*-simen-Ru(II) komplekslerinin (4-6) sentezi

Goudarziafshar ve ark. 2020, nano-Schiff bazı kompleksi olarak nano-Mg-[4-metoksi fenilsalisilaldiminmetilpiranopirazol]Cl<sub>2</sub> (nano-[Mg-4MSMP]Cl<sub>2</sub>) sentezlemiş (Şekil 2.20) ve FT-IR, EDS, XRD, TGA, DTA, MS ve SEM gibi tekniklerle karakterize etmişlerdir. Çalışmada kabul edilebilir reaksiyon sürelerinde iyi verim sağlayan ürünler 1-(α-aminoalkil)-2-naftollerin sentezinde elektron salan sübstitüentler, elektron çeken sübstitüentler, halojenler ve piperidin, piperidin ve morfolin gibi aminler içeren çok çeşitli aromatik aldehytler kullanılmıştır. Nano-[Mg-4MSMP]Cl<sub>2</sub> bazı 1-(α-aminoalkil)-2-naftollerin hazırlanmasında etkili bir katalizör olarak başarıyla kullanılmıştır.



**Şekil 2.20** Nano-[Mg-4MSMP]Cl<sub>2</sub> tarafından katalize edilen 1-( $\alpha$ -aminoalkil)-2-naftollerin hazırlanması

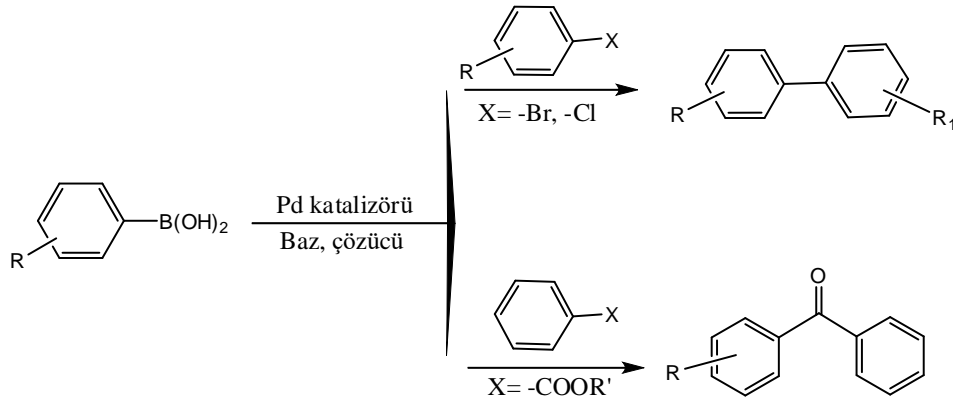
Bagherzadeh ve ark. (2020), katı bir taşıyıcı olarak polioksometalat üzerinde desteklenen paladyum nanopartikülleri, Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonları için heterojen bir nanokatalizör olarak başarıyla hazırlamış ve değerlendirmişlerdir (Şekil 2.21). Bu desteklenen katalizör, XRD, kimyasal analiz (ICP-OES), IR spektroskopisi, TEM ve FE-SEM analizleri dâhil olmak üzere bir dizi teknikte karakterize edilmiştir. Poli(etilen glikol), eşleşme reaksiyonları için çevre dostu bir çözücü olarak kullanılmış, reaksiyon verimini ve istenen reaksiyon ürünlerinin verimini etkileyen çeşitli temel reaksiyon parametreleri optimize edilmiştir. Paladyum temelli nanokatalizör hem aktivite hem de seçicilik açısından Heck eşleşme reaksiyonu için verimli bulunmuştur. Nanokatalizör reaksiyon karışımından kolaylıkla filtrelenebilir ve katalitik aktivitede önemli bir kayıp olmadan birkaç kez yeniden kullanılabilir. Nanopartikül boyutu ve nanokatalizörün aktivitesi, paladyum nanopartikülleri ve destek arasındaki olumlu etkileşimi doğrulamaktadır. Polar desteğin güçlü stabilize edici etkisi, kutupsal desteğin aktif bölgesi arasındaki etkileşimi kolaylaştırır. Bu katalizörün bir başka önemli yönü, çevresel hususlar açısından yeşil bir çözücü olarak kullanılmasıdır.



**Şekil 2.21** Heck reaksiyonuna (a) çözücü ve (b) bazların etkileri

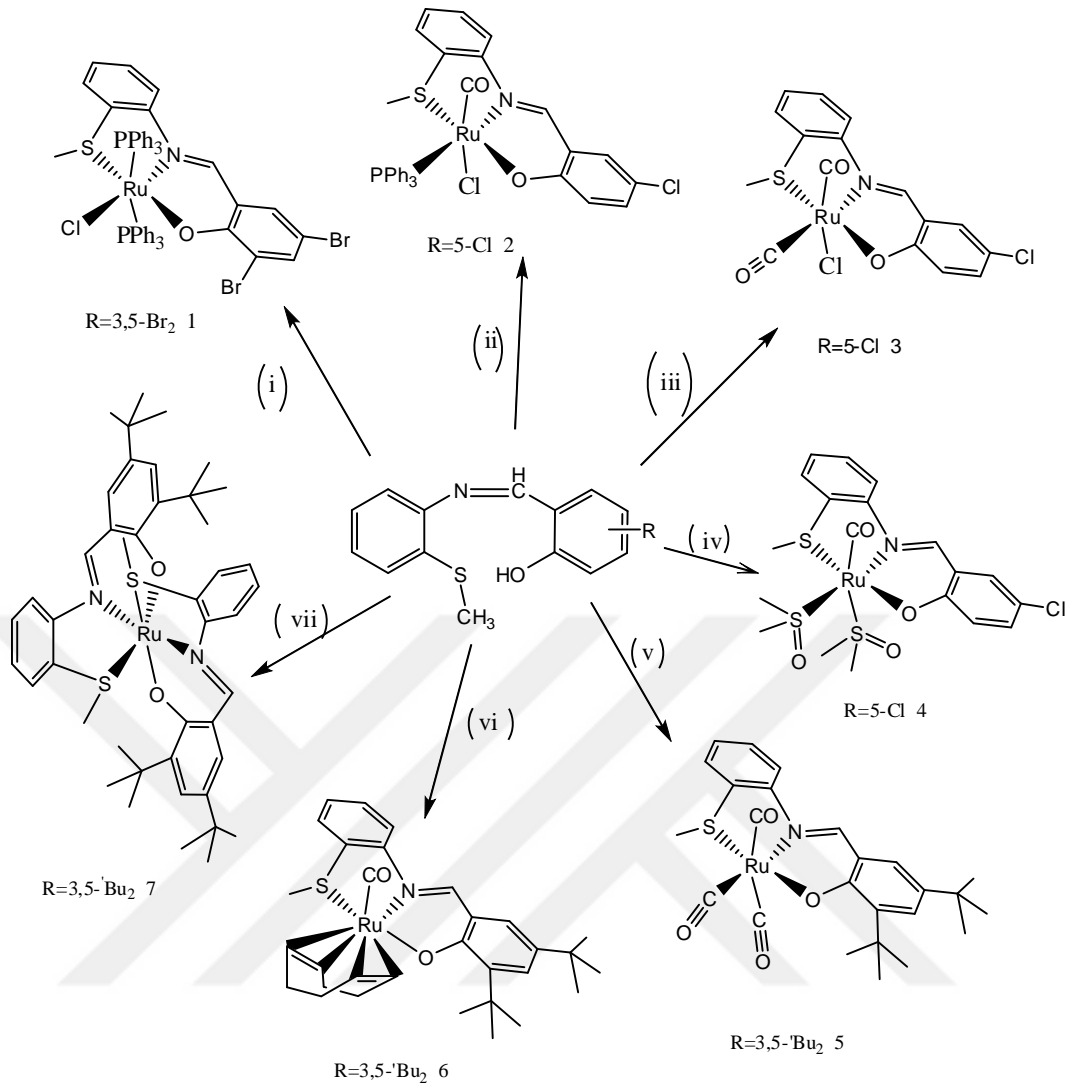
Aktifleştirilmemiş aril esterler, yaygın elektrofillerin modüler eşleşme işlemleri için yeni yollar sağlayan değerli substratlardır. Fenil esterlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında eşleşme partnerleri olarak kullanılması, seçicilik

problemlerinden dolayı ya C (aril)-O bağı ya da C (alkil)-O bağı parçalama potansiyeline sahiptir. C (alkil)-O bağına aksine C (alkil)-O bağı dekarbonizasyonu alternatif bir yoldur. Bu reaksiyonun diğer eşleşme reaksiyonlarına göre avantajları, organobor reaktiflerinin hazır bulunabilmesi ve kolay ayrılması, yüksek stabilite, suya karşı eylemsizlik, fonksiyonel grup toleransı, düşük toksisite, yüksek verim ve ayrıca yüksek bölgesel ve stereo-seçiciliktir. Bu nedenle, Sambamoorthy ve ark. (2019), paladyum-tiyöüre komplekslerinin varlığında aril esterlerin boronik asitlerle eşleşme reaksiyonundan aril ketonların sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.22). Tiyöüre çok yönlü bir ligandır ve feniltiyosiyanatın aminlerle reaksiyonuyla kolayca sentezlenebilir. Analitik kimya, kataliz ve farmasötik ilaçlara kadar çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Tiyöüre ligandlarına sahip geçiş metali komplekslerinin muazzam yapısal çeşitliliği, metal iyonlarıyla ilginç koordinasyon davranışlarından kaynaklanmaktadır. Çeşitli organik reaksiyonlar ve ayrıca yeni biyoaktif bileşiklerin sentezi için çevre dostu proseslerin araştırılmasına yönelik çabalardan biri olan bu çalışmada Sambamoorthy ve ark. (2019), fenil (tiyazolil) tiyöüre ligandlarını içeren yeni bir paladyum(II) kompleksini analitik ve spektral (IR, UV-görünür ve NMR) yöntemlerin yardımıyla başarılı bir şekilde sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Yeni paladyum komplekslerindeki tiyöüre ligandlarının N, S koordinasyon moduna sahip bozulmuş kare düzlem geometrisi, tek kristalli X-ışını kırınım yöntemleriyle desteklenmiştir. İlginç bir şekilde, paladyum(II) tiyöüre kompleksleri, sulu-organik ortamda Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında %0.1 mol katalizör yüklemesi ile en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Paladyum(II) tiyöüre kompleksleri kullanılarak aromatik ve heteroaromatik olanlar dahil olmak üzere geniş bir aril bromür ve aril klorür yelpazesi ile basit ve daha yeşil Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları geliştirilmiştir. Ayrıca, 20 saat içinde %1 mol katalizör yüklemesi ile Pd(II) tiyöüre komplekslerinden yararlanılarak aril esterlerden ve arilboronik asitlerden aril keton türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizörün potansiyeli, geniş substrat kapsamı, düşük katalizör yüklemeleri ve yüksek izole edilmiş verimi ile kanıtlanmıştır. Ayrıca çözücü, baz, sıcaklık ve katalizör yüklemesi gibi temel parametrelerin etkileri de araştırılmıştır.



Şekil 2.22 Paladyum katalizli Suzuki reaksiyonu için genel reaksiyon

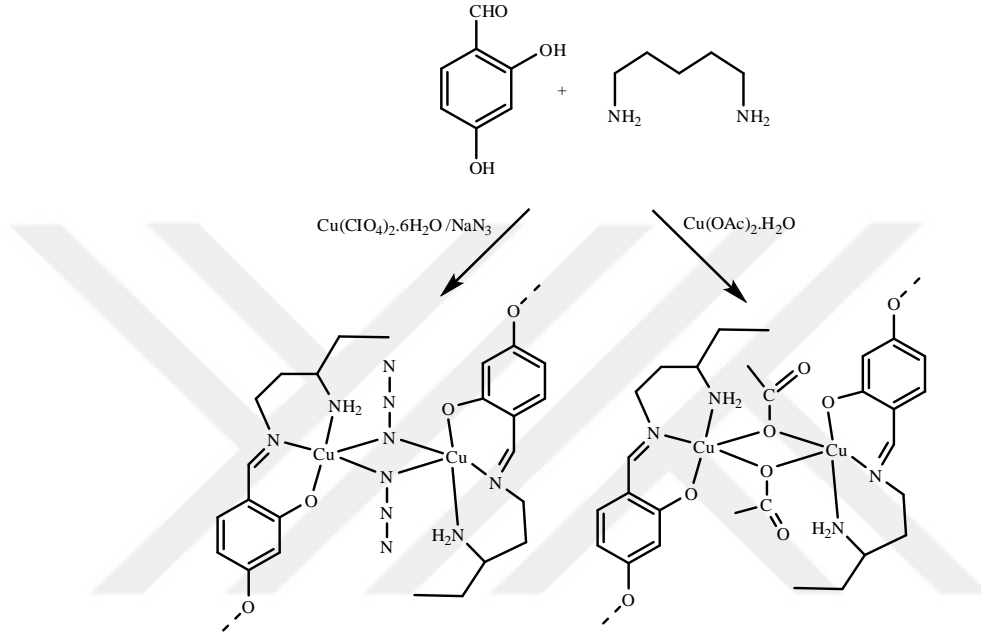
Oksijen, nitrojen ve kükürt gibi donör atomlara sahip organik bileşiklerin çeşitli geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler, koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamaktadır. Ji ve ark. (2019), rutenyum-kükürt komplekslerinin elektron bakımından zengin koordinasyon ortamındaki yapı-reaktivite ilişkisini daha iyi anlamak için bir dizi mononükleer nötr rutenyum kompleksi sentezlemiş, yapılarını ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada O, N, S-donör atomları içeren üç tridentat mono-anyonik Schiff bazı ligandı (3,5-dibromo-*N*-(2-(metilsülfanil)fenil)salisilaldimin (HL1), 5-kloro-*N*-(2-(metil-sülfanil)fenil)salisilaldimin (HL2) ve 3,5-di-tert-butil-*N*-(2-(metilsülfanil)fenil)-salisilaldimin (HL3)) sentezlenmiştir. [Ru(PPh<sub>3</sub>hCl<sub>2</sub>)] ve eşit miktarda HL1 ligandının trietilamin ile tetrahidrofuran içinde reaksiyonu sonucu birbirine trans iki trifenilfosfin ligandı ile [Ru(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] (1) kompleksi elde edilmiştir. [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> veya cis-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>]'ün eşit miktarda HL2 ile reaksiyonu sonucu [Ru(L2)(CO)(PPh<sub>3</sub>)Cl] (2), [Ru(L2)(CO)<sub>2</sub>Cl] (3) ve [Ru(L2)(DMSO)<sub>2</sub>Cl] (4), kompleksleri elde edilmiştir. HL3 ve [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (COD=1,5-siklooktadien) veya RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O arasındaki etkileşimler sonucu, [Ru(L3)(CO)<sub>2</sub>Cl] (5), [Ru(L3)(COD)Cl] (6) ve [Ru(L3)<sub>2</sub>] (7) rutenyum (II) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin yapıları (1-7), tek kristalli X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir. Ayrıca komplekslerin elektrokimyasal özellikleri de araştırılmıştır.



**Şekil 2.23** 2-(metiltiofenil)-salisilaldimin (ONS-L) ligandları ile rutenyum komplekslerinin sentezi ve reaktivitesi

Dalia ve ark., (2018), yaptıkları review çalışmasında Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin çeşitli sentez prosedürlerini ve uygulamalarını incelemiştir (Şekil 2.24). Schiff bazı kompleksleri yüksek termal ve nem stabiliteyi sayesinde yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Aktivite genellikle kompleksleşme ile artar, bu nedenle hem ligandların hem de metalin özelliklerini anlamak, oldukça aktif bileşiklerin sentezine yol açabilir. Birçok rutenyum ve paladyumun Schiff bazı kompleksi, kaliteli polimerlerin sentezlerinde katalizör olarak kullanılır. Wang ve ark., (1999), Mn(II) amino asit Schiff bazı kompleksleri kullanarak olefinlerin etkili oksidasyonunu rapor etmişlerdir. Gupta ve Sutar (2008), hem basit hem de polimer bağlantılı geçiş metal komplekslerinin katalitik aktivitelerini incelemiş ve oksidasyonlara, hidrojenasyonlara, polimerizasyonlara, çeşitli eşleşme reaksiyonlarına ve halka kapanmalarına yönelik katalizör olarak Schiff bazı

kompleksinin potansiyeline dikkat çekmişlerdir. Heterojen ve homojen katalizörler, katalizörlerin daha iyi seçiciliği ve geri dönüştürülebilirliği nedeniyle son zamanlarda kimyagerlerin dikkatini çekmiştir. Bununla birlikte, homojen kataliz, reaksiyonun mekanizmasına ulaşılabilirdiğinden daha önemlidir. BINAP ligandları (BINAP, organofosfor bileşiği 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil'in kısaltmasıdır) stereoselektif dönüşümleri ile ünlüdür. Son yıllarda Schiff bazı komplekslerinin katalizör olarak kullanılması konusunda yapılan yayın sayısında belirgin bir artış görülmektedir.



Şekil 2.24 Köprülü çift çekirdekli bakır(II) Schiff bazı kompleksi

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

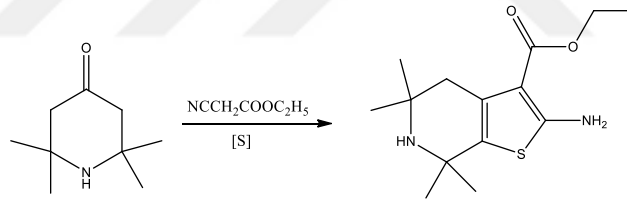
- Elementel analiz cihazı: Leco CHNS-O model 932 elementel analizör. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- IR spektrofotometresi: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FT-IR 65. Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrofotometresi: Bruker GmbH DPX-400 MHz FT, İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- UV-vis. spektrofotometresi: Shimadzu 1800 spektrofotometre Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- Magnetik süsseptibilite ölçüm cihazı: Sherwood Scientific Magnetic Succceptibility Balance MK1. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- Termogravimetrik analiz cihazı: Shimadzu DTG-60 AH. Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana
- 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
- Erime noktası tayin cihazı: Thermo-9100. Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- Etüv: Nüve EN 018 model
- Isıtıcıli magnetik karıştırıcı: Heildoph marka
- Elektronik terazi: Radwak AS 220/C/2
- Rotary evaparatör: Heidolph marka
- Saf su cihazı: Elga marka
- pH-metre: Ohaus-Starter 2100 marka
- Cam malzeme olarak; Değişik ebatlarda reaksiyon balonları, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, deney tüpü, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

### 3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etil-2-siyanoasetat,  $\text{Et}_3\text{N}$ , 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-on, sülfür, 2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, glasiyel asetik asit,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  metal tuzları, fenil boronik asit, stiren, KBr, KOH, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOBU}^t$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ , etil alkol, etil asetat, toluen, *i*-propanol, trietilamin, DCM, DMSO, DMF, kloroform, aseton, metanol, hekzan, su ve dietil eter.

### 3.3 Etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat başlangıç maddesinin sentez ve karakterizasyonu

15 mL saf etanol ve 1.01 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  (10 mmol) içerisine 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-on (1.55 g, 10 mmol), etil-2-siyanoasetat (1.13 g, 10 mmol) ve sülfür (0.32 g, 10 mmol) eklendi. TLC ile başlangıç maddelerinden kalmadığı tespit edilene kadar oda sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda karışıma çökme tamamlanincaya kadar saf su ilave edildi, çöken ham ürün süzülerek alındı. Kurutulan katı etanolden yeniden kristallendirildi. Başlangıç maddesinin sentez şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat maddesinin sentezi

**Verim:** %75

**Renk:** Koyu Kahverengi

**E.N:** 105-106 °C

**Molekül ağırlığı:** 282.4 g/mol

**Elementel Analiz:** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) Hesaplanan: C, 59.54; H, 7.85; N, 9.92; S, 11.33. Bulunan: C, 59.50; H, 7.75; N, 10.00; S, 11.34.

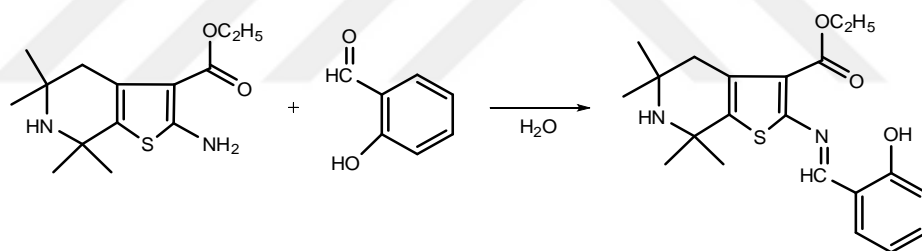
**IR (KBr,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):** 3362 (-NH<sub>2</sub>), 3265 (NH), 3074 (Ar. -CH), 2968 (Alif. -CH), 1700 (C=O), 1574, 1487 (Ar. C=C), 784 (C-S-C, tiyofen).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm):** 8.96 (s, 1H, -NH), 7.44 (d, 2H, -NH<sub>2</sub>), 4.32 (q, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 2.50 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, sikloheksil halkası), 1.33 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.13 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 163.39 (=C-), 161.34 (C=O), 133.58-124.57 (C=C, tiyonil halkası), 105.47 (=C-CO), 61.21 (OCH<sub>2</sub>), 56.32 ve 55.56 (C, sikloheksil), 34.54 (-CH<sub>2</sub>), 30.02 ve 28.02 (CH<sub>3</sub>-sikloheksil) 14.59 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### 3.4 (E)-etil 2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat Schiff bazı ligandının (L<sup>1</sup>) sentez ve karakterizasyonu

0.62 g (2.20 mmol) etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat tartılarak 15 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.27 g (2.20 mmol) 2-hidroksibenzaldehyt ilave edilerek karıştırıldı ve bu işlem bir süre devam ettirildi. Bu süre sonunda glasiyel asetik asit ilavesi ile pH ayarı yapıldı. Reaksiyonun oluşup oluşmadığı TLC ile takip edilerek kontrol edildi. 2 saatlik bir reflaks işleminden sonra elde edilen çökelti süzülüp dietil eter ile yıkanarak metanol/diklorometan karışımında kristallendirildi. Kurutulan ürün tartılarak uygun şekilde paketlenip etiketlenip daha sonra gerekli analizler için saklandı. L<sup>1</sup> Schiff bazı ligandının sentez seması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 L<sup>1</sup> ligandının sentezi

**Verim:** %76

**Renk:** Kiremit rengi

**E.N:** 120 °C

**Molekül ağırlığı:** 386.76 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) Hesaplanan: C, 65.15; H, 6.72; N, 7.23; S, 8.27. Bulunan: C, 65.20; H, 6.73; N, 7.23; S, 8.30.

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>):** 3430, 3385 (-OH), 3288 (-NH)<sub>yayvan</sub>, 3058 (Ar. -CH), 2969, 2929 (Alif. -CH), 1702 (C=O), 1604 (CH=N), 1566, 1497, 1451 (Ar. C=C), 1182 (C-O), 785 (C-S-C).

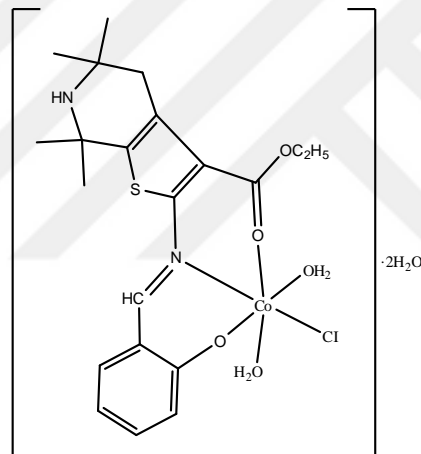
**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 12.56 (s, 1H, -OH), 10.28 (s, H, -NH), 8.82 (s, H, CH=N), 7.68-6.96 (m, 4H, Ar. -CH), 2.19 (s, 2H, piridin halkası), 4.32 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.33 (t, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.42-1.13 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm):** 163.39 (C=O), 161.34 (CH=N), 153.10-116.34 (benzen ve tiyofen halkası), 60.99-34.64 (piridin halkası), 56.32 (-OCH<sub>2</sub>), 30.02-14.59 (-CH<sub>3</sub>).

**UV-Vis. ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm):**  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 210, 220, 230, 245;  $n \rightarrow \pi^*$ , 295, 385, 395.

### 3.4.1 L<sup>1</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin sentezi

0.77 g (2.0 mmol) L<sup>1</sup> ligandı tartılıp üzerine 15 mL metil alkol ilave edilerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda çözüldü. Üzerine 15 mL metil alkolde çözülmüş 0.47 g (2.0 mmol) CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 5 saat geri soğutucu altında reflaks edilerek TLC ile takip edildi. Daha sonra çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra elde edilen koyu kahve renkli ürün süzüldü ve etil alkol ve dietil eter ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Co<sup>II</sup> kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 L<sup>1</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin yapısı

**Verim:** %80

**Renk:** Koyu kahverengi

**E.N:** >220 °C

**Molekül ağırlığı:** 552.17 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SCoCl) Hesaplanan: C, 45.64; H, 5.97; N, 5.07; S, 5.80  
Bulunan: C, 45.65; H, 6.00; N, 5.10; S, 5.83.

**IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3415, 3328 (OH/H<sub>2</sub>O), 3285 (-NH)<sub>yayvan</sub>, 3051 (Ar. -CH), 2979, 2823 (Alif. -CH), 1662 (C=O)<sub>yayvan</sub>, 1598 (CH=N), 1579, 1537, 1490 (Ar. C=C), 1175 (C-O), 856 (H<sub>2</sub>O), 783 (C-S-C)<sub>yayvan</sub>, 588, 542 (M-O), 493, 465 (M-N).

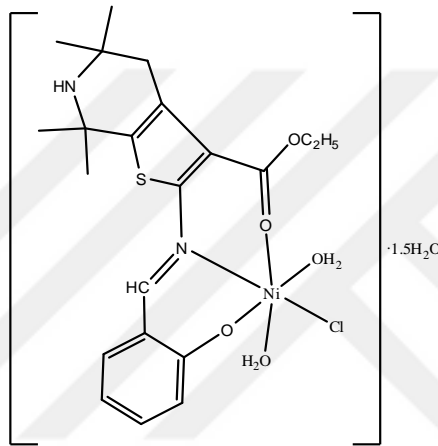
**UV-Vis. ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm):** 218, 235, 296, 357, 396, 403, 426, 444, 473, 511, 547, 610.

**$\mu_{\text{eff}}$  (B.M.):** 4.50

**MS [ESI+]:**  $m/z$  550.17 (Hesaplanan), 550.30 (Bulunan)  $[M-2H]^+$ .

### 3.4.2 L<sup>1</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin sentezi

0.60 g (2.1 mmol) L<sup>1</sup> ligandı tartılarak 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna alındı ve metil alkol ilave edilerek çözüldü. Daha sonra üzerine 15 mL metil alkolde çözülmüş 0.50 g (2.1 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O çözeltisi damlalık yardımıyla yavaş yavaş ilave edildi ve renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyon 6 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyonda çökme oldu. Çöken madde süzülerek metil alkol ile yıkandı. Kloroformda çözülüp, n-hekzanda 1/4 oranında çöktürülerek kristallendirildi ve oda sıcaklığında kurutuldu. Ni<sup>II</sup> kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 L<sup>1</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin yapısı

**Verim:** %78

**Renk:** Kahverengi

**E.N:** >220 °C

**Molekül ağırlığı:** 542.92 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>SNiCl) Hesaplanan: C, 46.41; H, 5.89; N, 5.16; S, 5.89. Bulunan: C, 46.44; H, 5.92; N, 5.18; S, 5.90.

**IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3365 (OH/H<sub>2</sub>O)<sub>yayvan</sub>, 3288 (-NH)<sub>yayvan</sub>, 3056 (Ar. -CH), 2974 (Alif. -CH), 1692 (C=O), 1652, 1601 (CH=N), 1579, 1557, 1489, 1453 (Ar. C=C), 1174 (C-O), 852 (H<sub>2</sub>O), 782 (C-S-C, tiyofen), 583, 529 (M-O), 498, 463 (M-N).

**UV-Vis. ( $\lambda_{max}$ , nm):** 220, 230, 245, 266, 295, 337, 360, 389, 398, 410, 432, 461, 490, 505, 552, 578.

**MS [ESI+]:**  $m/z$  541.92 (Hesaplanan), 541.80 (Bulunan)  $[M-H]^+$ .

**$\mu_{eff}$  (B.M.):** 3.10.



**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm):** 164.96 (C=O), 161.90 (CH=N), 153.37-85.95 (benzen tiyofen halkası ve *p*-simen halkası), 59.92-33.37 (piridin halkası), 55.54 (-OCH<sub>2</sub>), 30.60-14.84 (*p*-simen ve diğer -CH<sub>3</sub> grupları).

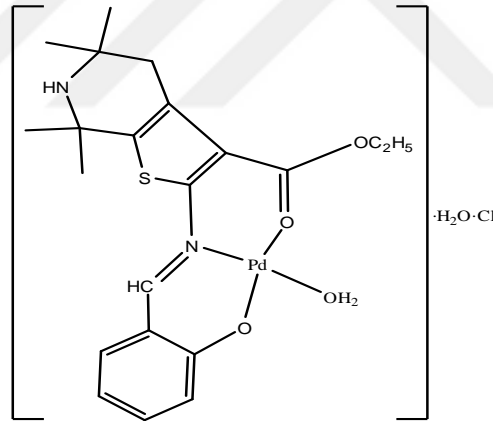
**UV-Vis. ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm):** 215, 231, 256, 307, 333, 377, 386, 398, 405, 458, 464, 476.

**MS [ESI+]:**  $m/z$  703.89 (Hesaplanan), 703.50 (Bulunan)  $[\text{M}+2\text{H}]^+$  ve  $m/z$  701.89 (Hesaplanan) 719.3 (Bulunan)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ .

**$\mu_{\text{eff}}$  (B.M.):** Dia.

### 3.4.4 L<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin sentezi

0.40 g (1.4 mmol) L<sup>1</sup> ligandı tartılarak iki boyunlu 250 mL'lik şilifli bir balona alındı ve toluen ilave edilerek ısıtıcı yardımıyla çözüldü. Üzerine 0.36 g (1.4 mmol) PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>'nin 15 mL toluendeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi ve renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyon inert ortamda 80 °C'de 6 saat reflaks edildi. Çözücünün fazlası uzaklaştırılıp diklormetan ve dietil eter karışımında kristallendirildi. Çöktürülen ürün süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kurutulan ürün tartılıp paketlenildi. Pd<sup>II</sup> kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 L<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin yapısı

**Verim:** %78

**Renk:** Açık kahverengi

**E.N:** >220 °C

**Molekül ağırlığı:** 563.62 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SPdCl) Hesaplanan: C, 44.72; H, 5.14; N, 4.96; S, 5.67. Bulunan: C, 44.70; H, 5.17; N, 4.98; S, 5.65

**IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3435 (-OH)<sub>yayvan</sub>, 3280 (-NH)<sub>yayvan</sub>, 3056 (Ar. -CH), 2974, 2924 (Alif. -CH), 1712 (C=O), 1596 (CH=N), 1543, 1521, 1458 (Ar. C=C), 1171 (C-O), 784 (C-S-C), 857 (H<sub>2</sub>O), 575, 554 (M-O), 502, 460 (M-N).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 10.28 (s, H, -NH), 8.86 (s, H, CH=N), 7.67-6.98 (m, 4H, Ar. -CH), 2.58 (s, 2H, piridin halkası), 4.33 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.31 (t, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.45-1.13 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>, ).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 164.68 (C=O), 160.60 (CH=N), 153.37-115.75 (benzen ve tiyofen halkası), 61.70-34.96 (piridin halkası), 56.85 (-OCH<sub>2</sub>), 33.38-14.59 (-CH<sub>3</sub>).

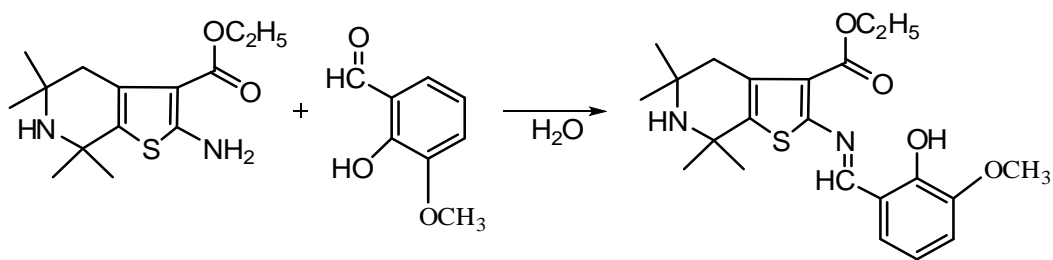
**UV-Vis. (λ<sub>max</sub>, nm):** 220, 230, 240, 305, 332, 357, 371, 395, 406, 418, 440, 495.

**MS [ESI+]:** *m/z* 562.62 (Hesaplanan), 562.50 (Bulunan) [M-H]<sup>+</sup>.

**μ<sub>eff</sub> (B.M.):** Dia.

### 3.5 (*E*)-etil 2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat Schiff bazı ligandının (L<sup>2</sup>) sentez ve karakterizasyonu

0.80 g (2 mmol) etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat 15 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin 0.30 g (2.0 mmol) 15 mL mutlak etil alkoldeki çözeltisi ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde ilave edildi. pH aralığı glasiyel asetik asit yardımıyla 3-4 ayarlandı. Bu işlemlerden sonra reaksiyon 2.5 saat reflaks edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon sonlandırıldı. Çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Çöken ürün soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkanarak elde edilen ürün oda sıcaklığında kurutuldu. L<sup>2</sup> Schiff bazı ligandının sentez şeması Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 L<sup>2</sup> ligandının sentezi

**Verim:** %80

**Renk:** Koyu krem rengi

**E.N:** 243-246 °C

**Molekül ağırlığı:** 416.53 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S) Hesaplanan: C, 63.43; H, 6.77; N, 6.72; S, 7.70. Bulunan: C, 63.42; H, 6.75; N, 6.75; S, 7.69.

**IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):** 3426(-OH)<sub>yayvan</sub>, 3203 (-NH), 3058 (Ar. -CH), 2976, 2837 (Alif. -CH), 1710 (C=O), 1602 (CH=N), 1564, 1466, 1444 (Ar. C=C), 1173 (C-O) 785 (C-S-C).

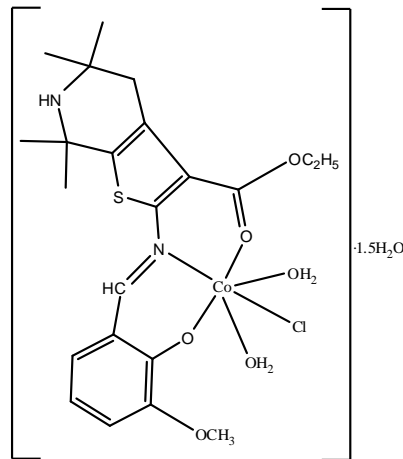
**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm):** 12.60 (s, 1H, -OH), 10.30 (s, H, -NH), 8.80 (s, H, CH=N), 7.26-6.91 (m, 3H, Ar. -CH), 4.30 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 2H, -CH<sub>2</sub> piridin), 1.42-1.12 (s, 15H, -CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm):** 163.33 (C=O), 161.45 (CH=N), 153.24-116.40 (benzen ve tiyofen halkası), 65.36-50.13 (piridin halkası), 56.28 (-OCH<sub>2</sub>), 34.54 (-OCH<sub>3</sub>), 30.13-14.66 (-CH<sub>3</sub>).

**UV-Vis. ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm):**  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 205, 220, 231, 250, 272;  $n \rightarrow \pi^*$ , 295, 305, 327, 349, 354, 380, 400.

### 3.5.1 L<sup>2</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin sentezi

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 0.60 g (1.0 mmol) L<sup>2</sup> ligandı alınarak 30 mL metanol yardımıyla çözüldü. Üzerine CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O'nun 0.25 g (1.0 mmol) 20 mL metanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edildi. Çözeltinin pH'sı %1'lik NaOH ile yaklaşık 4.0 civarına ayarlanarak geri soğutucu altında 5 saat reflaks edildi. Bu süre zarfında herhangi bir çökelti oluşmadı ve çözelti 100 mL'lik behere alınarak oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı. İki gün içerisinde oluşan ürün süzülde, dietil eterde yıkandı ve etüvde kurutuldu. Co<sup>II</sup> kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 L<sup>2</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin yapısı

**Verim:** %82

**Renk:** Koyu kahverengi

**E.N:** > 250 °C

**Molekül ağırlığı:** 572.94 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub>SCoCl) Hesaplanan: C, 46.11; H, 5.93; N, 4.89; S, 5.60. Bulunan: C, 46.10; H, 5.95; N, 4.90; S, 5.62.

**IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3413 (OH/H<sub>2</sub>O)<sub>yayvan</sub>, 3206 (-NH), 3058 (Ar. -CH), 2976, 2948 (Alif. -CH), 1700 (C=O), 1639 (CH=N), 1600, 1556, 1463 (Ar. C=C,), 1177 (C-O), 782 (C-S-C), 854 (H<sub>2</sub>O), 599, 533 (M-O), 487, 453 (M-N).

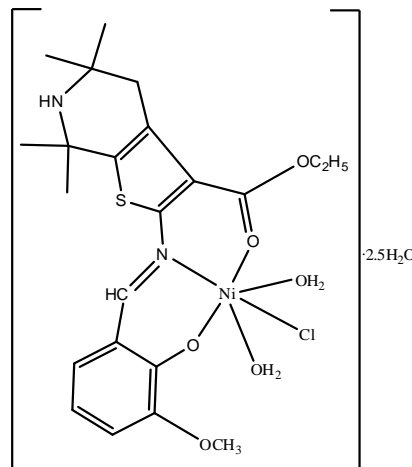
**UV-Vis. ( $\lambda_{\max}$ , nm):** 221, 230, 305, 374, 396, 408, 424, 438, 471, 490, 506, 546, 551, 569.

**MS [ESI+]:**  $m/z$  571.94 (Hesaplanan), 571.20 (Bulunan) [M-H]<sup>+</sup>.

**$\mu_{\text{eff}}$  (B.M.):** 4.82

### 3.5.2 L<sup>2</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin sentezi

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 0.60 g (1.0 mmol) L<sup>2</sup> ligandı 20 mL metil alkol içerisinde çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0.25 g (1.0 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O'nun metanoldeki (20 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 8 saat kadar daha geri soğutucu altında reflaks edildi. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 mL'lik bir behere alındı. Hacim yarıya düşürüldü ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken ürün süzüldü. Sonra metil alkol ve dietil eter ile birkaç kez dikkatlice yıkandı, oda sıcaklığında kurutuldu. Ni<sup>II</sup> kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9 L<sup>2</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin yapısı

**Verim:** %78

**Renk:** Kiremit rengi

**E.N:** > 250 °C

**Molekül ağırlığı:** 590.67 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8.5</sub>SNiCl) Hesaplanan: C, 44.73; H, 6.14; N, 4.74; S, 5.43. Bulunan: C,44.71; H, 6.13; N, 4.72; S, 5.42.

**IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3389 (OH/H<sub>2</sub>O), 3203 (-NH), 3055 (Ar. -CH), 2982 (Alif. -CH), 1700 (C=O), 1654 (CH=N), 1584, 1546, 1461 (Ar. C=C.), 1166 (C-O), 855 (H<sub>2</sub>O), 782 (C-S-C), 599, 554 (M-O), 484, 453 (M-N).

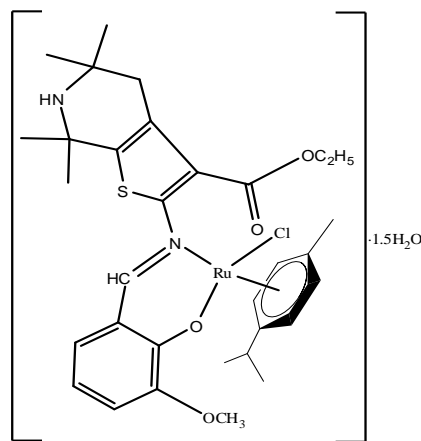
**UV-Vis. ( $\lambda_{\max}$ , nm):** 222, 230, 245, 286, 380, 414, 433, 448, 457, 565, 505, 548, 554, 560, 565, 580.

**MS [ESI+]:**  $m/z$  588.67 (Hesaplanan), 588.00 (Bulunan) [M-2H]<sup>+</sup>.

$\mu_{\text{eff}}$  (B.M.):2.90

### 3.5.3 L<sup>2</sup>-Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin sentezi

0.50 g (1.2 mmol) L<sup>2</sup> ligandı tartılarak iki boyunlu 250 mL'lik şilifli bir reaksiyon balonuna alındı ve metil alkol ilave edilerek ısıtıcı yardımıyla çözüldü. Üzerine 0.25 g (0.6 mmol) [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub>'nin 10 mL metanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi ve renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyon inert ortamda 90 °C'de 7 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Çözücünün fazlası DCM/dietil eter karışımında kristallendirildi. Çöktürülen ürün süzülerek alındı. Süzülen ürün dietil eter karışımında ile tekrar yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakıldı. Kurutulan ürün tartılıp paketlenildi. Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10 L<sup>2</sup>-Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin yapısı

**Verim:** %83

**Renk:** Kahverengi

**E.N:** > 250 °C

**Molekül ağırlığı:** 713.26 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub>SRuCl) Hesaplanan: C, 53.88; H, 6.21; N, 3.92; S, 4.48. Bulunan: C, 54.00; H, 6.20; N, 3.95; S, 4.50.

**IR (KBr, v cm<sup>-1</sup>):** 3433 (OH/H<sub>2</sub>O)<sub>yayvan</sub>, 3206 (-NH), 3051 (Ar. -CH), 2976, 2929 (Alif. -CH), 1711 (C=O), 1590 (CH=N), 1571, 1533, 1463 (Ar. C=C), 1162 (C-O), 864 (H<sub>2</sub>O), 783, (C-S-C), 595, 554 (M-O), 497, 474 (M-N).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 10.30 (s, H, -NH), 8.82 (s, H, CH=N), 7.45-6.87 (m, 3H, Ar. -CH ve (m, 6H, *p*-simen-Ar. -CH)), 5.84-5.78 (m, 2H, *p*-simen-Ar. -CH), 4.65 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 3.83 (s, H, *p*-simen CH<sub>3</sub> grubu), 2.85 (h, H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.51 (s, 2H, -CH<sub>2</sub> piridin), 2.10-1.19 (s ve d, 21H, *p*-simen-CH<sub>3</sub> ve diğ<sup>er</sup> CH<sub>3</sub> grubu).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 163.68 (C=O), 161.34 (CH=N), 152.87-85.44 (benzen tiyofen halkası ve *p*-simen halkası), 64.04-56.32 (piridin halkası), 55.85 (-OCH<sub>2</sub>), 34.54-14.59 (*p*-simen ve diğ<sup>er</sup> -CH<sub>3</sub> grupları).

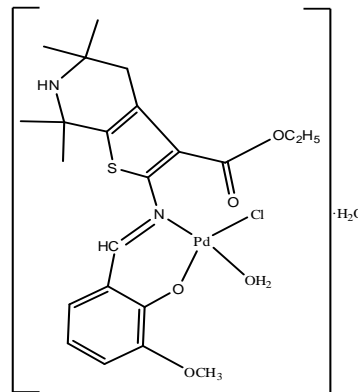
**UV-Vis. (λ<sub>max</sub>, nm):** 228, 231, 252, 293, 319, 345, 355, 362, 371, 386, 392, 410, 445, 467, 492.

**MS [ESI+]:** *m/z* 714.26 (Hesaplanan), 714.20 (Bulunan) [M+H]<sup>+</sup>.

**μ<sub>eff</sub> (B.M.):** Dia.

### 3.5.4 L<sup>2</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin sentezi

0.40 g (1.0 mmol) L<sup>2</sup> ligandı tartılarak iki boyunlu 250 mL'lik şilifli bir balona aktarıldı ve toluen ilave edilerek ısıtıcı yardımıyla çözüldü. Üzerine 0.25 g (1 mmol) PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>'nin 10 mL toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve renk değışimi gözlemlendi. Reaksiyon inert ortamda 90 °C' de 6 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımındaki çözücü düşük basınç ve uygun koşullarda uzaklaştırıldı. Çözücüsü tamamen uzaklaştırılan ürün dietil eterle yıkanarak, diklorometan/dietil eter karışımında kristallendirildi kurutuldu. Pd<sup>II</sup> kompleksi için önerilen yapı Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 L<sup>2</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin yapısı

**Verim:** %76

**Renk:** Kiremit rengi

**E.N:** > 250 °C

**Molekül ağırlığı:** 593.39 g/mol

**Elementel Analiz:** (C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>SPdCl) Hesaplanan: C, 44.52; H, 5.26; N, 4.72; S, 5.40.  
Bulunan: C, 44.60; H, 5.25; N, 4.74; S, 5.40

**IR (KBr, v cm<sup>-1</sup>):** 3442 (OH/H<sub>2</sub>O)<sub>yayvan</sub>, 3206 (-NH), 3055 (Ar. -CH), 2977, 2933 (Alif. -CH), 1709 (C=O), 1596 (CH=N), 1579, 1550, 1535 (Ar. C=C), 1168 (C-O), 863 (H<sub>2</sub>O), 783 (C-S-C) 590, 550 (M-O), 499, 459 (M-N).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 10.25 (s, H, -NH), 8.87 (s, H, CH=N), 7.50-6.93 (m, 3H, Ar. -CH), 4.32 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 2H, -CH<sub>2</sub> piridin), 1.75-1.34 (s, 15H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm):** 163.39 (C=O), 160.60 (CH=N), 153.10-116.56 (benzen ve tiyofen halkası), 60.98-49.91 (piridin halkası), 56.32 (-OCH<sub>2</sub>), 33.38 (-OCH<sub>3</sub>), 29.53-14.59 (-CH<sub>3</sub>)

**UV-Vis (λ<sub>max</sub>, nm):** 217, 225, 243, 261, 304, 314, 324, 334, 349, 358, 363, 437, 495, 577.

**MS [ESI+]:** *m/z* 591.39 (Hesaplanan), 591.60 (Bulunan) [M-2H]<sup>+</sup>.

**μ<sub>eff</sub> (B.M.):** Dia.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1 Spektroskopik Çalışmalar

Deneyisel bölümde açıklandığı gibi başlangıç maddesinin (etil 2-amino-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat) sentezi ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile iki yeni Schiff bazı ve onların Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin yapıları; elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, LC-MS, UV-Vis., magnetik süsseptibilite ve termal analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Analiz sonuçları ve benzer literatür çalışmaları dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapılar önerilmiş, son olarak Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Katalitik denemeler sonucunda elde edilen ürünlerin dönüşümü GC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin erime noktaları, renkleri, verim değerleri ve diğer karakterizasyon sonuçları materyal metot bölümünde verilmiştir. Schiff bazı ligandlarının erime noktaları Schiff bazı komplekslerinden daha düşük çıkmıştır. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görülmektedir.

Komplekslerin çözünürlüğü incelendiğinde ligandların çözünürlüğü ile kompleksler arasında benzerlik olduğu görülmüştür. Genel olarak ligandlar ve metal kompleksler için tetrahidrofuran, *N,N*-dimetilformamid ve dimetilsülfoksitin iyi çözücüler olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen ligandlar ve kompleksler oda sıcaklığında kararlı olup, bozunmadan oda şartlarında muhafaza edilebilmektedir.

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde bulunan ve hesaplanan sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada sentezlenen ligandlar ve komplekslerin formülleri kütle spektrumları, elementel analiz sonuçları ve diğer spektral verilerle birlikte değerlendirilmek suretiyle belirlenmiştir. Kütle spektrumlarında bolluk oranı en yüksek pikler dikkate alınmış olup, bazı komplekslerin moleküler iyon piki yerine söz konusu kompleksin katyonik kompleksine karşılık gelen pik dikkate alınmıştır.

Komplekslerin magnetik süsseptibiliteleri ölçülerek metal iyonlarının şelat halka içerisindeki geometrileri belirlenmiştir. Pd<sup>II</sup> kompleksleri hariç tüm komplekslerin oktahedral geometriye sahip oldukları bulunmuştur. Elektronik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak komplekslerdeki elektronik geçişler incelenmiştir.

Elektronik geçişlerden faydalanılarak ligandın koordinasyona giren grupları belirlenmiştir.

Termal analiz tekniği kullanılarak komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiş ve komplekslerde simetrik bir parçalanmanın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kompleks bileşiklerin bozunma sıcaklığı belirlenmiş ve analiz sonunda meydana gelen bozunma ürünleri tespit edilmiştir. Koordinasyon küresi dışındaki hidrat suların sayısı TGA ölçümlerindeki ağırlık kayıplarından bulunmuş sonuçlar elementel analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

Schiff bazı ligandları ve komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumlarının ölçümleri için KBr pelletleri hazırlanmış ve 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçümler kaydedilmiştir. Oluşan komplekslerde ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği infrared spektrumlarında meydana gelen band kaymaları dikkate alınarak ortaya konmuştur. Elde edilen spektrum sonuçları ligand ve kompleks bileşikler karşılaştırılarak literatürle uygunluğu tartışılmıştır. Elde edilen ligandlar ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri materyal metot bölümünde ayrı ayrı verilmiştir.

$\text{L}^1$  ligandının KBr'de alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde başlangıç maddesinden farklı olarak 1604  $\text{cm}^{-1}$ 'de azometin grubuna ait C=N gerilmesi ve 3430, 3385  $\text{cm}^{-1}$ 'de fenolik -OH gerilmesine ait pikler gözlenmiştir.  $\text{L}^1$  ligandının aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3058  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2969, 2929  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme titreşimi 1566-1451  $\text{cm}^{-1}$ 'de, fenolik C-O gerilme titreşimi 1182  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve C-S-C gerilme titreşimi 785  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bu değerler literatürdeki değerlerle uyum içindedir (Pahlavani ve Kargar, 2021).  $\text{L}^1$  ligandının DMSO'da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 12.56 ppm'de -OH protonuna karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca CH=N protonuna karşılık gelen kimyasal kayma değeri 8.82 ppm'de singlet olarak belirlenmiştir (Pahlavani ve Kargar, 2021). -NH protonuna ait tekli pik 10.28 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise çoklu pikler olarak 7.68-6.96 ppm'de gözlenmiştir. Diğer protonlara ait pikler materyal metot bölümünde verilmiştir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Analiz sonuçları ve spektrumlar bu ligand için önerilen yapının uygunluğunu desteklemektedir.

$\text{L}^1$  ligandının  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  ve  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer önemli değişiklikler azometin grubuna ait CH=N,

karbonil grubuna ait C=O ve fenolik O–H grubuna ait gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandta imin varlığını gösteren ve 1604 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen karakteristik CH=N gerilme titreşimi, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinin oluşumu sırasında sırasıyla 1598 cm<sup>-1</sup>, 1601 cm<sup>-1</sup>, 1598 cm<sup>-1</sup> ve 1596 cm<sup>-1</sup> düşük frekans bölgelerine kaymıştır. Bu kaymalar azometin grubuna ait azot atomunun metal-azot (M–N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir (Nakamoto, 1986; Reiss, 2021). Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Buna ilave olarak ligandta 1182 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve fenolik C–O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinde zayıflayarak ya da omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak 7-11 cm<sup>-1</sup> kadar düşük frekans bölgesine kayma göstermiştir (Bhovi ve ark., 2022). Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Basha ve ark., 2019). Benzer durum Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksi için yüksek frekans bölgesine kayma göstererek gerçekleşmiştir (Kargar ve ark., 2022). Benzer şekilde ligandta 1702 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen C=O gerilme titreşimi Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinde 1662, 1692, 1661 ve 1712 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir. Bu kaymalar ligandtaki C=O grubuna ait oksijen atomunun da metal iyonları ile koordine olduklarını desteklemektedir. Schiff bazı ligandında olmayan ancak tüm komplekslerde gözlemlenen M–N ve M–O bağlarının varlığı da (Zemede ve ark., 2015) koordinasyonun N ve O atomları üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> metal komplekslerinde 3435-3320 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen yayvan pikler yapıda bulunan OH gruplarına aittir. Bu OH gruplarına ait titreşimler yapıya koordine olmuş H<sub>2</sub>O moleküllerinden kaynaklanmaktadır (Mosa'd ve ark., 2018).

L<sup>1</sup> ligandının Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinin DMSO'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına bakıldığında, ligandta 12.56 ppm'de gözlenen –OH'a ait tekli pikin kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca ligandta 8.82 ppm'de gözlenen CH=N'e ait tekli pik de Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinde 8.84 ppm ve 8.86 ppm'de gözlenmiştir. Bu da metale bağlanmanın azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir. H<sub>2</sub>O protonuna ait singlet de 3.40 ppm ve 3.59 ppm'de ortaya çıkmıştır. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligand ile benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır. Ayrıca Ru<sup>II</sup> kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında *p*-simen halkasına ait protonların olmasında Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin oluştuğunu desteklemektedir. Ligand, Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR değerleri

yapılan diğer analizler ile uyumlu ve birbirini desteklemektedir. Paramagnetik özellik göstermeleri nedeniyle Co<sup>II</sup> ve Ni<sup>II</sup> komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınamamıştır.

L<sup>1</sup> ligandının DMSO'da alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda C=O, CH=N, –OCH<sub>2</sub> ve –CH<sub>3</sub> karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 163.39, 161.34, 56.32 ve 30.02-14.59 ppm'de gözlenmiştir. Benzen ve tiyofen halka karbonlarına ait kimyasal kaymalar 153.10-116.34 ppm'de gözlenmiştir. L<sup>1</sup> ligandının Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin DMSO'da alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda azometin karbonu ve karbonil karbonları bir kaç ppm düşük alana kaymıştır. Bu da bu metal iyonlarının azometin grubunun azot atomu ve karbonil grubunun oksijen atomu ile şelat oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca fenolik –OH'ın bağlı bulunduğu karbon (C–O) bu komplekslerde daha düşük alanda (153.37 ppm) gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup> iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Bingöl ve Turan, 2020). Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandın ki ile aynı bölgede gözlenmiştir.

L<sup>1</sup> ligandı komplekslerinin ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri incelendiğinde Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin diamagnetik özellik, Co<sup>II</sup> ve Ni<sup>II</sup> komplekslerinin ise paramagnetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 4.50 B.M. ve 3.10 B.M.'dir (Srivastava, 2021; Abdel-Rhman, 2019). Elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların tutarlı olduğu görülmüştür. Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen metal komplekslerinin oktahedral (Basha ve ark., 2019; Gudasi ve ark., 2006), Pd<sup>II</sup> kompleksinin kare düzlem geometride olduğu tespit edilmiştir (Hassan ve Khalf-Alla, 2020).

L<sup>1</sup> ligandı ve metal komplekslerinin elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumları 10<sup>-5</sup> M'lük DMF ortamında çözeltileri hazırlanarak alınmıştır. Elektronik spektrumlar 200-900 nm aralığında ölçülmüştür. L<sup>1</sup> ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde 210-395 nm aralığında  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklı pikler gözlenmiştir. Bu pikler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. L<sup>1</sup> ligandının Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Kompleks bileşiklerde liganda göre sağa kayma (kırmızıya kayma) gözlenmiştir. Bu kaymanın nedeni oksokrom gruplar ve yeni bağlanan gruplarla

açıklanabilir. Co<sup>II</sup> kompleksinde 218-296 nm aralığındaki pikler  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini, 357-403 aralığındaki pikler  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir (Adabi Ardakani ve ark., 2018). Kobalt kompleksinde 426 nm'den sonraki pikler d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ni<sup>II</sup> kompleksinde 220-266 nm aralığındaki pikler  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini, 295-398 nm aralığındaki pikler  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir. Ni<sup>II</sup> kompleksinde 410-490 nm aralığındaki pikler ligandtan metale yük aktarım geçişlerini gösterirken 505 nm'den sonraki pikler d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 215-256 ve 305-398 nm aralığında  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklı pikler gözlenmiştir. 405-495 nm aralığındaki pikler ise metalden liganda yük transfer geçişlerini göstermektedir (Zülfikaroğlu, 2020; Nongpiur ve ark., 2022). L<sup>1</sup> ligandı komplekslerinin elementel analiz sonuçları, ligand ile metaller arasında 1:1 oranında olacak şekilde ürünler oluştuğunu ve komplekslerin yapısında 1,5-4 mol su ve klor atomlarını bulunduğunu göstermiştir.

L<sup>1</sup> ve L<sup>2</sup> ligandlarına ait kompleks bileşiklerin kütle spektrumlarından elde edilen sonuçlar moleküler iyon piklerinin ampirik formül ile uyum içinde olduğunu göstermiştir. Diğer pikler moleküler iyondan ayrılan parçalanma ürünlerini göstermektedir. Komplekslerin molekül ağırlıkları moleküler iyon kütleleri uyum içindedir. Bu değerler komplekslerin yapısını doğrulamakta yani sentezlerin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Co<sup>II</sup> kompleksinin termal analiz diyagramı incelendiğinde VI basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülmektedir. I. ve II. basamak 50-220 °C'de %13.04 (bulunan %12.76) kütle kaybı ile 4 molekül hidrasyon (kristal) ve koordinasyon sularının yapıdan ayrıldığını göstermektedir. III. basamağın 225-290 °C arasında gerçekleştiği ve %9.14 (bulunan %8.30) kütle kaybı ile Cl ve CH<sub>3</sub> gruplarının yapıdan ayrıldığı görülmüştür. 290-450 °C arasında gerçekleşen IV. basamakta %18.68 (bulunan %17.17) kütle kaybı ile C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> grubu yapıdan ayrılmıştır. 450-480 °C'de gerçekleşen V. basamakta %15.96 (%14.48) kütle kaybı ile C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O grubu ayrılmıştır. 490-600 °C'de gerçekleşen son basamakta %24.11 (%23.13) kütle kaybı ile C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>SN grubu ayrılmıştır (Baldan Junior, 2020; Olar, 2019). 50 °C'den 600 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin VI. basamakta bozunmasının sonunda %24.16'lık O<sub>2</sub>NCo metal kalıntısı kalmıştır. Ni<sup>II</sup> kompleksinin termal analiz spektrumu incelendiğinde 50-800 °C aralığında IV basamakta bozunma gerçekleşmiştir. 50-160 °C aralığında başlayan termal bozunmada

%4.71'lik kütle kaybı meydana gelmiştir bununda 1.5 mol hidrat suyuna ait olduğu düşünülmektedir (%4.97 (bulunan %4.71)). 160-290 °C ve 300-440 °C arasındaki II. ve III. basamaklarda %44.1'lik kütle kaybı ile 2H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCl ve C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O grupları, 440-800 °C arasındaki IV. basamakta C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S grubunun yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Son basamakta kalan ürün NiO'tir. Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksi üç ve Pd<sup>II</sup> kompleksi beş basamakta bozunma göstermiştir. Bu komplekslerde de ayrılan grupların deneysel ve teorik sonuçlarının birbirleri ile uyumlu oldukları görülmüştür. L<sup>1</sup> ligandı komplekslerinin TGA termogramlarına ait değerler Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** L<sup>1</sup> ligandı metal komplekslerinin TGA analiz sonuçları

| Bileşik   | Basamak | Sıcaklık<br>(°C) | Kütle kaybı<br>(%) |         | Ayrılan Grup  |
|---|---------|------------------|--------------------|---------|---|
|   |         |                  | Hesap              | Bulunan |   |
| [L <sup>1</sup> CoCl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O   | 1 ve 2  | 50-220           | 13.04              | 12.76   | 4H <sub>2</sub> O   |
|   | 3       | 225-290          | 9.14               | 8.30    | Cl ve CH <sub>3</sub>                                     |
|   | 4       | 290-450          | 18.68              | 17.17   | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>                             |
|   | 5       | 450-480          | 15.96              | 14.48   | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O                          |
|   | 6       | 490-600          | 24.11              | 23.13   | C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NS                          |
|   | Kalan   | 600-             | 19.00              | 24.16   | CoO <sub>2</sub> N  |
| [L <sup>1</sup> NiCl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>1.5</sub> H <sub>2</sub> O | 1       | 50-160           | 4.97               | 4.71    | 1.5H <sub>2</sub> O                                       |
|   | 2       | 160-290          | 21.46              | 21.45   | 2H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCl      |
|   | 3       | 300-440          | 21.57              | 22.56   | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O                           |
|   | 4       | 440-800          | 38.18              | 37.00   | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> S          |
|   | Kalan   | 800-             | 13.76              | 14.67   | NiO   |
| [L <sup>1</sup> Ru( <i>p</i> -simen)]Cl·2.5H <sub>2</sub> O                           | 1       | 50-180           | 15.75              | 16.23   | 2.5H <sub>2</sub> O, Cl,<br>C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|   | 2       | 190-240          | 35.66              | 34.89   | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O                         |
|   | 3       | 240-450          | 20.70              | 20.98   | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS                         |
|   | Kalan   | 450-             | 27.80              | 27.96   | C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NRu                         |
| [L <sup>1</sup> PdCl] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O                                   | 1       | 50-280           | 28.49              | 29.15   | 2H <sub>2</sub> O, Cl, C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>      |
|   | 2       | 280-340          | 20.79              | 20.70   | C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O                          |
|   | 3       | 340-350          | 8.93               | 8.28    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N                           |
|   | 4       | 350-370          | 6.39               | 6.95    | C <sub>3</sub>  |
|   | 5       | 370-500          | 7.82               | 6.32    | CS  |
|   | Kalan   | 500-             | 27.04              | 28.65   | PdNO <sub>2</sub>   |

L<sup>2</sup> Schiff bazı ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3426 cm<sup>-1</sup>'de fenolik O–H, 1710 cm<sup>-1</sup>'de C=O, 1602 cm<sup>-1</sup>'de azometin (CH=N), 1173 cm<sup>-1</sup>'de C–O ve 785 cm<sup>-1</sup>'de C–S–C gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Kaya ve ark., 2009, Turan ve ark., 2021a). Spektrumda ayrıca aromatik C–H, alifatik C–H ve C=C gerilme titreşimleri sırasıyla 3058 cm<sup>-1</sup>, 2976, 2837 cm<sup>-1</sup> ve 1564-1444 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür. Bu IR değerleri literatürde belirtilen değerlerle uyumlu olup L<sup>2</sup> Schiff bazının oluştuğunu ispatlamaktadır. L<sup>2</sup> Schiff bazı ligandının DMSO-d<sub>6</sub>'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

incelendiğinde 12.60 ppm'de fenolik OH protonu, 8.80 ppm'de azometin grubu (CH=N) protonu, 7.26-6.91 ppm aralığında aromatik protonlar gözlenmiştir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda azometin karbonuna ait pik 161.45 ppm'de görülmektedir. Bu sonuçlarda Schiff bazı oluşumunun gerçekleştiğini desteklemektedir (Fetoh ve ark., 2019).

$\text{L}^2$  Schiff bazı ligandında  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen CH=N titreşim bandı  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksinde  $1639\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksinde  $1654\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen kompleksinde  $1590\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  kompleksinde  $1596\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Azometin grubundaki bu kaymalar metal atomlarının CH=N azotu üzerinden koordinasyona girdiğinin göstergesidir (Basha ve ark., 2019; Turan ve ark., 2017).  $\text{L}^2$  Schiff bazı ligandında  $1173\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen fenolik C-O gerilme titreşimi  $1177\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmüştür (Sedighipoor ve ark., 2018). Bu kaymalar protonu ayrılmış fenolatın oksijen aracılığıyla metal ile koordinasyona girdiğini kanıtlamaktadır (Raman ve ark., 2001, Buldurun ve ark., 2019). Ayrıca ligandta  $1710\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen C=O gerilme titreşimi  $\text{Co}^{\text{II}}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}$  komplekslerinde  $1700\text{ cm}^{-1}$  bölgesine kaymıştır. Bu durum karbonil oksijeninin kompleks oluşumuna katıldığını göstermektedir (Srivastava, 2021).  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplekslerinde C=O gerilme titreşimlerinde önemli bir kayma görülmemiştir. Bu durum bu komplekslerde metal atomunun karbonil grubu ile bağlanmadığını göstermektedir.  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplekslerinin spektrumlarında  $3442\text{-}3389\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki yayvan bandlar komplekslerde koordinasyonu tamamlayan  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin varlığına işaret etmektedir (Refat ve ark., 2013). Bu durum elementel analiz ve termal analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.  $\text{L}^2$  ligandının metal komplekslerinde  $802\text{-}806\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler moleküle koordine olmuş suların salınım titreşimini göstermektedir (Sangeetika, 2004; El-Sonbati ve ark., 2019). Komplekslerin IR spektrumlarında ligandtan farklı olarak  $599\text{-}533\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bandlar M-O,  $499\text{-}453\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bandlar ise M-N gerilme titreşimlerine aittir (El-Shafiy ve ark., 2017; El-Sonbati ve ark., 2019). Elde edilen bu veriler literatür ile desteklenmiş bunun sonucunda elde edilen komplekslerin azometin azotu ve fenolik oksijen üzerinden bağlandığı sonucuna bir kez daha ulaşılmıştır (Bursal ve ark., 2021; Kavitha ve Laxma, 2016). Sentezlenen tüm bileşiklerin IR spektrumları ekler kısmında verilmiştir.

$\text{L}^2$  ligandının  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplekslerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları incelendiğinde ligandta 12.60 ppm'de görülen OH pikinin  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplekslerinde gözlenmemesi ve 8.80 ppm'de CH=N ait pikin  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplekslerinde 8.82 ve 8.87 ppm'de gözlenmesi ligand ve kompleks yapıların

oluşturduğunu göstermektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları incelendiğinde azometin ve C-O grubundaki kaymalarda yapıların oluştuğunu desteklemektedir. Elde edilen spektrum sonuçları ve spektrumlar materyal metot ve ekler bölümünde verilmiştir.

$L^1$  ve  $L^2$  ligandlarına ait kompleks bileşiklerde bulunan klor iyonlarının metal iyonları ile koordine olup olmadığı 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi kullanılarak yapılan klorür tayini ile belirlenmiştir. Yapılan ölçüm sonucu  $L^1$  ligandının  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -*p*-simen ve  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplekslerinde beyaz renkli çökelek gözlenmesi, Cl iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğunu göstermiştir (Abu-El-Wafa ve ark., 2005).

UV-vis. spektrumları için  $L^2$  ligandı ve metal komplekslerinden  $10^{-5}$  M'lık çözeltiler hazırlanmış elektronik spektrumlar 200-900 nm aralığında alınmıştır.  $L^2$  Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları etil alkol kullanılarak ölçüldü.  $L^2$  ligandı ve komplekslerinin UV-görünür bölge spektrumlarında 205-272 nm dolayında gözlenen bandlar; fenil, tiyofen halkası, karbonil ve azometin grubunda bulunan çift bağlardaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 295-400 nm aralığında gözlenen bandlar ise azometin grubunda bulunan N ve O atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronların  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri, komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında hipsokromik kayma göstermiştir. Bu düşük enerji bölgesine kayma ligandın metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Fetoh ve ark., 2019; Neelakantan ve ark., 2008). Komplekslerde 410-580 nm'lerde gözlenen diğer bandlar, ligandan metale yük transfer geçişlerinden ve metallerin d-d geçişlerinden ileri gelmektedir (Sharaby, 2007; Buldurun ve ark., 2021).

$\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksinin UV-vis. spektrumunda 221, 230 nm ve 305-408 nm'deki pikler  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir.  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksinde 424-569 nm aralığındaki bandlar, özellikle 546 nm ve 551 nm aralığındaki bandlar, metal iyonunun d-d geçişinin varlığını gösterir.  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi kütle spektrumunda temel pik 467.40'ta görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyondan H ayrılması ile 571.20 gözlenen pik  $[\text{M-H}]^-$  yapısına karşılık gelmektedir.  $\text{Co}(\text{II})$  kompleksinin magnetik süsseptibilite değeri 4.82 B.M. olarak ölçülmüştür. Gözlenen bu değer oktahedral yapının oluştuğunu desteklemektedir (Cotton, 2003; El-Baradie ve ark., 2014).

$\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksinin UV-vis. spektrumunda 222-380 nm aralığındaki pikler  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 414-580 nm'deki bandlar d-d geçişlerini göstermektedir.  $\text{Ni}(\text{II})$  kompleksinin 2.90 B.M. olan magnetik süsseptibilite değeri

kompleksin iki ortaklanmamış elektrona sahip ve paramagnetik olduğunu göstermektedir (Siddappa, 2008; Fetoh ve ark., 2019). Gözlenen bu değer, oktahedral yapının oluştuğunu desteklemektedir. Ni<sup>II</sup> kompleksi kütle spektrumunda temel pik 459.30'da görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 588.0 gözlenen pik, [M-2H]<sup>-</sup> yapısına karşılık gelmektedir. Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin UV-vis. spektrumunda 228-392 nm aralığındaki pikler,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 410-492 nm aralığındaki bandlar ise metalden liganda yük transfer geçişinin (MLCT) göstermektedir (Turan ve ark., 2021b). Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksi kütle spektrumunda temel pik 226.30'da görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 714.20 gözlenen pik [M+H]<sup>+</sup> yapısına karşılık gelmektedir. Materyal ve metot bölümünde verilen tüm karakterizasyon sonuçları doğrultusunda kompleksin oluştuğu ve oktahedral yapıya sahip olduğu öngörülmektedir.

Pd<sup>II</sup> kompleksinin UV-vis. spektrumunda 217-363 nm aralığındaki pikler,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 437-577 nm aralığındaki bandlar ise metalden liganda yük transfer geçişini (MLCT) ve d-d geçişlerini göstermektedir (El-Boraey ve ark., 2014; Al-Hazmi ve ark., 2019). Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Pd<sup>II</sup> kompleksi kütle spektrumunda temel pik 451.20'de görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 591.60 gözlenen pik [M-2H]<sup>+</sup> yapısına karşılık gelmektedir. Materyal ve metot bölümünde verilen tüm karakterizasyon sonuçları doğrultusunda kompleksin oluştuğu ve kare düzlem yapıya sahip olduğu öngörülmektedir (Kavitha ve Laxma, 2016). Kompleksin diamagnetik özellik göstermesi kare düzlem yapıda olduğunun diğer bir kanıtıdır.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.), elementel analiz sonuçları ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin paramagnetik, Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin diamagnetik oldukları magnetik moment ölçümü neticesinde tespit edilmiştir (Toshima ve ark., 1995; Talouki ve ark., 2017). Co(II) kompleksinin  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 4.82 B.M. (Khalil ve ark., 2001; Tunalı ve Özkar, 1999), Ni(II) kompleksinin  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 2.90 B.M. (Mishra ve ark., 2008) olarak ölçülmüştür. Bu değerler ve diğer spektal veriler göz önünde bulundurularak, Co(II), Ni(II) ve Ru(II) kompleksleri için oktahedral, Pd(II) kompleksi için de kare düzlem yapı önerilmiştir.

Sentezlenen  $L^2$  Schiff bazı ligandının oluşturduğu komplekslerin, 25-900 °C arasında yapılan TGA termogramlarına ait değerler Tablo 4.2’de verilmiştir.  $L^2$  Schiff bazı ligandı metal kompleksleri birkaç basamakta bozunma ile kütle kaybına maruz kalmış ve ilk iki basamakta önermiş olduğumuz geometrik yapıları destekleyen hidrat ve koordinasyon sularının varlığını desteklemiştir (Semerci, 2010).

Elementel analiz sonuçlarına ve spektroskopik verilere dayanılarak ortaya konulan  $[L^2CoCl(H_2O)_2]1.5H_2O$  kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde bozunmanın V basamakta gerçekleştiği görülmüştür. Art arda gerçekleşen I. ve II. bozunma basamaklarında 1.5 mol hidrat suyu (kristal suyu), 2 mol koordinasyon suyu, Cl, ve  $CH_3$  gruplarının, 50.00-230.00 °C sıcaklık aralığında, %20.38 (hesaplanan %19.79) kütle kaybıyla yapıdan uzaklaştığı gözlenmektedir (Mohamed ve Sharaby, 2007). III. basamakta, %21.45 (hesaplanan %20.77) kütle kaybı ile  $C_8H_7O$  grubunun 230-450 °C sıcaklık aralığında, IV. basamakta %15.60 (hesaplanan %15.70) kütle kaybı ile  $C_5H_{14}O$  grubunun 450-480 °C sıcaklık aralığında, V. basamakta %22.74 (hesaplanan %23.21) kütle kaybı ile  $C_7H_3NS$  grubunun 480-580 °C sıcaklık aralığında ayrıldığı gözlenmiştir. Ancak 580 °C’de hâlâ madde bitmediği için kütle kaybı devam etmektedir. Kompleks, bozunmasını  $CoCO_2N$ ’ye dönüştürerek tamamlamıştır. Nikel kompleksinde de benzer şekilde bozunmalar gerçekleşmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin TGA eğrileri, sırasıyla 50-460 ve 50-450 °C sıcaklık aralığında iki basamakta ayrışma göstermektedir. Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinde ilk basamak %70.43 (hesaplanan %70.83) ve %63.80 (hesaplanan %64.45) kütle kaybı ile  $H_2O$ , Cl,  $C_{25}H_{38}O_3$  ve  $2H_2O$ , Cl,  $C_7H_6O$  kaybını içermektedir. 450 °C’den yüksek sıcaklıkta bozunmanın devam ettiği gözlenmiştir. İlgili termogramlar ekler kısmında verilmiştir.

**Tablo 4.2** L<sup>2</sup> ligandı metal komplekslerinin TGA analiz sonuçları

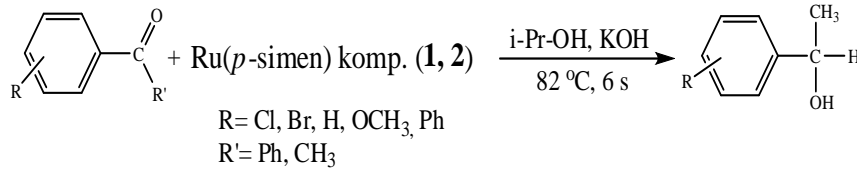
| Bileşik   | Basamak | Sıcaklık<br>(°C) | Kütle kaybı<br>(%) |         | Ayrılan Grup   |
|---|---------|------------------|--------------------|---------|--|
|   |         |                  | Hesap              | Bulunan |  |
| [L <sup>2</sup> CoCl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].1.5H <sub>2</sub> O | 1       | 50-180           | 9.42               | 9.78    | 3H <sub>2</sub> O  |
|   | 2       | 190-230          | 10.38              | 10.60   | 0.5H <sub>2</sub> O, Cl, CH <sub>3</sub>                                   |
|   | 3       | 230-450          | 20.79              | 21.45   | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O  |
|   | 4       | 450-480          | 15.73              | 15.60   | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> O   |
|   | 5       | 480-580          | 23.24              | 22.74   | C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NS   |
|   | Kalan   | 580-             | 20.41              | 20.10   | CoCO <sub>2</sub> N  |
| [L <sup>2</sup> NiCl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2.5H <sub>2</sub> O | 1       | 50-170           | 9.14               | 8.63    | 3H <sub>2</sub> O  |
|   | 2       | 170-450          | 28.54              | 28.72   | 1.5H <sub>2</sub> O,<br>C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OCl                  |
|   | 3       | 450-520          | 42.54              | 40.71   | C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N                           |
|   | Kalan   | 520-             | 19.77              | 22.00   | SCNNi  |
| [L <sup>2</sup> RuCl( <i>p</i> -simen)].1.5H <sub>2</sub> O               | 1       | 50-230           | 62.95              | 62.53   | 1.5H <sub>2</sub> O,<br>C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> Cl, |
|   | 2       | 230-460          | 7.44               | 7.90    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N  |
|   | Kalan   | 460-             | 29.61              | 29.59   | C <sub>4</sub> ONSRu   |
| [L <sup>2</sup> PdCl(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O                  | 1       | 50-300           | 29.92              | 28.27   | 2H <sub>2</sub> O, Cl,<br>C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                  |
|   | 2       | 300-450          | 35.60              | 35.53   | C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N                           |
|   | Kalan   | 450-             | 34.46              | 36.30   | C <sub>3</sub> NOSPd   |

## 4.2 Katalitik Çalışmalar

### 4.2.1 Hidrojen transfer tepkimesi

Hidrojen transferi moleküler hidrojen dışındaki bir kaynaktan bir moleküle hidrojen aktarılmasıdır.

Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin hidrojen transfer tepkimesinde en etkin olduğu şartları belirlemek için, substrat/katalizör/baz oranları ve kullanılacak çözücü seçildi. Daha sonra Ru<sup>II</sup>-*p*-simen katalizörünün çeşitli asetofenon türevleri ile hidrojen transfer tepkimesindeki etkinlikleri 82 °C'de izopropil alkol içerisinde gerçekleştirildi. Başlangıçta optimizasyon şartları sağlamak için Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, NaO<sup>i</sup>Pr, KOBu<sup>t</sup> bazlar kullanılarak, 4-bromoastofenon referans keton ve reaksiyon süresi 6 saat çözücü olarak izopropil alkol kullanıldı. Optimizasyon şartları sonucu Tablo 4.3'teki veriler elde edildi. Tablodaki veriler değerlendirildiğinde en iyi bazın KOH olduğu ve reaksiyon süresinin 2 saat olduğu tespit edildi. Ayrıca katalizör miktarının değiştirilmesinin katalitik dönüşümü etkilemediği görüldü. Katalizör ve baz kullanılmadığında dönüşümün gerçekleşmediği ve sadece baz kullanıldığında dönüşümün çok az olduğu görüldü (Deney no 13; %8).



**Tablo 4.3** Hidrojen transfer tepkimesi için optimizasyon şartları

| Deney no | Baz                             | Süre (s) | Verim(%) |
|----------|---------------------------------|----------|----------|
| 1        | NaOH                            | 6        | 61       |
| 2        | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 6        | 43       |
| 3        | KOH                             | 6        | 93       |
| 4        | NaOiPr                          | 6        | 31       |
| 5        | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 6        | 53       |
| 6        | KOBu <sup>t</sup>               | 6        | 39       |
| 7        | -                               | 6        | -        |
| 8        | KOH                             | 5        | 92       |
| 9        | KOH                             | 4        | 92       |
| 10       | KOH                             | 3        | 83       |
| 11       | KOH                             | 2        | 92*      |
| 12       | KOH                             | 2        | 92       |
| 13       | KOH                             | 2        | 8        |

**Reaksiyon şartları:** 4-bromoasetofenon (1.0 mmol), Ru(II) komp. (% 0.1 mmol), KOH (4.0 mmol), *i*-PrOH (3 mL), 2 s ve 82 °C.


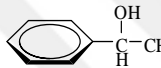

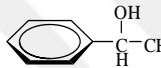




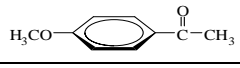
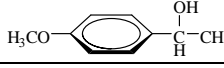
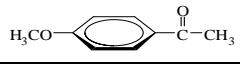
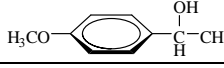

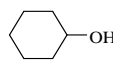

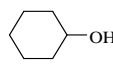
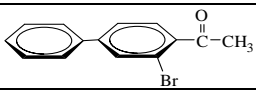
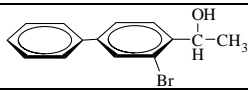
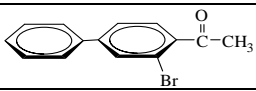
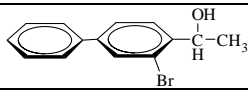
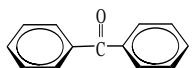
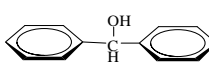
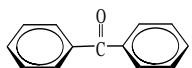
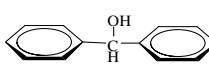
\*Kataliz miktarı (Ru(II) komp. (0.02 mmol)).

Tablo 4.4 incelendiğinde, optimum şartlarda substrat olarak asetofenon kullanıldığında Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin (**1**, **2**) %85, %90 olmak üzere oldukça iyi dönüşümler sağladıkları görülmüştür bu da asetofenon substratına karşı her iki kompleksin iyi derecede katalitik etki gösterdikleri anlamına gelmektedir (Tablo 4.4, no: 1, 2). Substrat olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında **1** ve **2** katalizörlerinin %93 ve %96 oranlarında mükemmel dönüşümler sergiledikleri görülmüştür. Substrat olarak kullanılan 4-bromoasetofenonun asetofenon ile karşılaştırıldığında para konumundaki elektron çekici grubun varlığı (Br) verimin artmasında etkili olmaktadır (Tablo 4.4, no: 3, 4). Substrat olarak 4-metoksiasetofenon kullanıldığında **1** ve **2** katalizörlerinin %90 ve %87 oranlarında dönüşümler sergiledikleri görülmüştür. Asetofenon ile karşılaştırıldığında halka üzerinde para konumunda bulunan elektron salıcı metoksi grubunun önemli katkı sağlamadığı görülmüştür (Tablo 4.4, no: 5, 6). Substrat olarak sikloheksanon kullanıldığında **1** ve **2** katalizörlerinin %70 ve %65 oranlarında dönüşümler sergiledikleri görülmüştür. Asetofenon türevleri ile karşılaştırıldığında düşük verim sağladığı görülmektedir. Bu kullanılan substratın yapısı ve karbonil grubuna yakın hem aromatik hem de süstitüe gruplardan kaynaklandığı

düşünülmektedir. (Tablo 4.4, no: 7, 8). Substrat olarak 2-bromo-4-fenilasetofenon kullanıldığında **1** ve **2** katalizörlerinin %69 ve %68 oranlarında dönüşümler sergiledikleri görülmüştür. Verimdeki bu düşüşün nedeni yapısal etki ve bağlı fonksiyonel grupların elektronik etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 4.4, no: 9, 10). Substrat olarak benzofenon kullanıldığında **1** ve **2** katalizörlerinin %91 ve %92 oranlarında dönüşümler sergilediği görülmüştür. Bu yüksek verim ketona bağlı aynı aromatik grupların yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 4.4, no: 11, 12).

Tablo 4.4 değerlendirildiğinde katalizör olarak kullanılan Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin (**1**, **2**) ketonların hidrojen transfer tepkimelerinde aktif oldukları görülmektedir. Bu da komplekslerin yapılarında bulunan elektron salıcı atomların ve aromatik grupların elektronik yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.4** Hidrojen transfer tepkimesinde Ru<sup>II</sup>-*p*-simen komplekslerinin katalitik etkinlikleri

| Deney no | Ru(II)   | Substrats   | Ürün   | Verim% |
|----------|----------|---|--|--------|
| 1        | <b>1</b> |  |  | 85     |
| 2        | <b>2</b> |  |  | 90     |
| 3        | <b>1</b> |  |  | 93     |
| 4        | <b>2</b> |  |  | 96     |
| 5        | <b>1</b> |  |  | 90     |
| 6        | <b>2</b> |  |  | 87     |
| 7        | <b>1</b> |  |  | 70     |
| 8        | <b>2</b> |  |  | 65     |
| 9        | <b>1</b> |  |  | 69     |
| 10       | <b>2</b> |  |  | 68     |
| 11       | <b>1</b> |  |  | 91     |
| 12       | <b>2</b> |  |  | 92     |

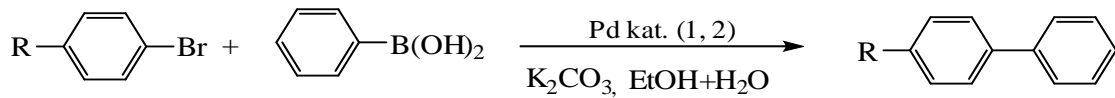
**Reaksiyon şartları:** Asetofenon (1.0 mmol), Ru(II) komp. (%0.01 mmol), KOH (4.0 mmol), *i*-PrOH (3 mL), 2 s ve 82 °C.

#### 4.2.2 Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi

Suzuki-Miyaura reaksiyonu aril, vinil, alkil halojenürün organoboran reaktifleri gibi farklı reaktiflerle çeşitli organik kısımların birleştirilmesinde C-C bağlarının oluşumu için en etkili yöntemlerden biridir.

Tablo 4.5 değerlendirildiğinde optimum şartların oluşturulmasında önemli bir yeri olan baz, çözücü ve zaman parametreleri araştırılmıştır. Öncelikle NaOH, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOBu<sup>t</sup> bazlarının seçimi yapıldı. Pd<sup>II</sup> (**1**) kompleksi bu bazlarla 5 mL

etanol su karışımında atmosferik şartlarda schlenk tüpüne eklenerek 80 °C'de 2 saat karıştırıldı. Oluşan karışım etil asetat-hekzan ile ekstrakte edildi. Böylece istenen ürünün organik faz kısmına geçilmiş oldu. Elde edilen karışım MgSO<sub>4</sub> ile tamamen su ve nemden arıtılarak silikajel kolonundan geçirilerek GC-MS'ye verilecek duruma getirildi. En iyi dönüşümü K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile 2 saatte %95 verimle elde edildi. Böylece baz seçiminde en iyi seçeneğin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olduğu sonucuna varıldı.



**Tablo 4.5** Suzuki-Miyaura tepkimesi için baz optimizasyon reaksiyon şartları

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

**Reaksiyon şartları:** Fenil boronik asit (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H<sub>2</sub>O (5 mL) ve 80 °C.

\*Kataliz miktarı (Ru(II) komp. (0.02 mmol)).

Tablo 4.6 değerlendirildiğinde organik ve inorganik çözücüler denenerek çözücü seçimi yapıldı. En iyi çözücü seçiminin etanol-su karışımının olduğu bulundu.

**Tablo 4.6** Suzuki-Miyaura tepkimesi için çözücü optimizasyon reaksiyon şartları






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

**Reaksiyon şartları:** Fenil boronik asit (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H<sub>2</sub>O (5 mL) ve 80 °C.

Tablo 4.7 değerlendirildiğinde aril halojenür olarak 4-bromoasetofenon, 4-bromobenzaldehit, 4-bromoanisol, 4-bromotoluen ve brombenzen substrat olarak

kullanıldığında fenil boronok asit ile eşleşme tepkimelerinde %70-%99 arasında değişen yüksek katalitik aktiviteler göstermişlerdir. En iyi sonucun brombenzen kullanıldığında %98 ve %99 gibi oldukça yüksek verimler elde edilmiştir. En düşük verimin ise 4-bromotoluen kullanıldığında %67 ve %71 verimlerdir. Dolayısıyla komplekslerin geometrik ve elektronik özelliklerinin aktivite üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

**Tablo 4.7** Pd<sup>II</sup> kompleksleri katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri

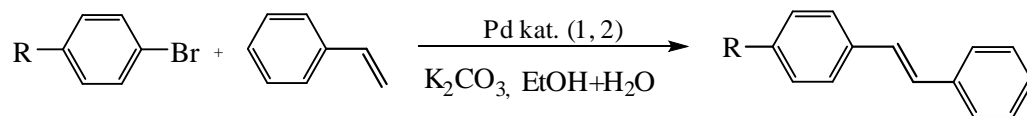
| Deney no | Pd(II)   | Aril halojenürler  | Süre (s) | Sıcaklık (°C) | Verim (%) |
|----------|----------|--|----------|---------------|-----------|
| 1        | <b>1</b> | Br-  -COCH <sub>3</sub> | 2        | 80            | 88        |
| 2        | <b>2</b> |  |          |               | 96        |
| 3        | <b>1</b> | Br-  -CHO               | 2        | 80            | 91        |
| 4        | <b>2</b> |  |          |               | 95        |
| 5        | <b>1</b> | Br-  -OCH <sub>3</sub>  | 2        | 80            | 91        |
| 6        | <b>2</b> |  |          |               | 70        |
| 7        | <b>1</b> | Br-  -CH <sub>3</sub>   | 2        | 80            | 67        |
| 8        | <b>2</b> |  |          |               | 71        |
| 9        | <b>1</b> | Br-  -H                | 2        | 80            | 98        |
| 10       | <b>2</b> |  |          |               | 99        |

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

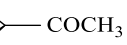
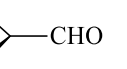
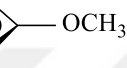
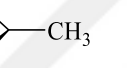
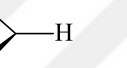
#### 4.2.3 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi

Mizoroki-Heck reaksiyonu, triflatlar veya alkenil-aril halojenürlerin paladyum katalizli kenetlenmesi olarak tanımlanır.

Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesinde substrat olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında katalizör olarak kullanılan Pd<sup>II</sup> komplekslerinin (**1** ve **2**) %69 ve %75 oranlarında iyi verimlerle dönüşüm sağladıkları görülmüştür (Tablo 4.8). 4-bromobenzaldehyt substrat olarak kullanıldığında %87 ve %81 oranlarında dönüşüm sağladıkları görülmüştür. 4-bromoanisol substrat olarak kullanıldığında %86 ve %79 oranlarında dönüşüm sağladıkları görülmüştür. 4-bromotoluen ile brombenzen %70-%74 aralığında dönüşüm sağlamışlardır. Bu dönüşümler hem katalizörlerin hem de substratların C-C eşleşme ürünlerinin dönüşümlerinde iyi derecede katalitik aktivite gösterdiklerini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca 4-bromoanisol ve 4-bromobenzaldehytin yüksek oranlarda (%79-%87) katalitik dönüşüm sağlamaları katalizörlerin etkinliklerinde substrat seçimlerinin önemli olduğunu göstermektedir.



**Tablo 4.8** Pd<sup>II</sup> kompleksleri katalizörlüğünde Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleri

| Deney no | Pd(II) | Aril halojenürler  | Süre (s) | Sıcaklık (°C) | Verim (%) |
|----------|--------|--|----------|---------------|-----------|
| 1        | 1      | Br-  -COCH <sub>3</sub> | 2        | 80            | 69        |
| 2        | 2      |  |          |               | 75        |
| 3        | 1      | Br-  -CHO               | 2        | 80            | 87        |
| 4        | 2      |  |          |               | 81        |
| 5        | 1      | Br-  -OCH <sub>3</sub>  | 2        | 80            | 86        |
| 6        | 2      |  |          |               | 79        |
| 7        | 1      | Br-  -CH <sub>3</sub>   | 2        | 80            | 74        |
| 8        | 2      |  |          |               | 70        |
| 9        | 1      | Br-  -H                | 2        | 80            | 70        |
| 10       | 2      |  |          |               | 73        |

**Reaksiyon şartları:** Stiren (3.0 mmol), aril halojenür (2.0 mmol), baz (4.0 mmol), katalizör (0.01 mmol), EtOH/H<sub>2</sub>O (5 mL), 2 s ve 80 °C.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Schiff bazları ve komplekslerinin kozmetik, tıp/dişçilik, biyoteknoloji, boya endüstrisi, elektronik endüstrisi, tarım, plastik sanayi gibi çok sayıda kullanım alanına sahip olması araştırmacıları bu bileşikleri sentezlemeye yöneltmiştir. Literatürde değişik ligandlar ve bunların kompleksleri üzerine çok fazla sayıda bilimsel çalışma yayınlanmıştır.

Mevcut çalışma ile iki yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve bunların Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> ve Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksleri elde edilmiştir. Analiz sonuçları ve literatür çalışmaları dikkate alınarak bileşikler için en uygun yapılar önerilmiştir. Elde edilen veriler ve çıkarılan sonuçlar doğrultusunda L<sup>1</sup>: (*E*)-etil 2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat ve L<sup>2</sup>: ((*E*)-etil 2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-5,5,7,7-tetrametil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-*c*]piridin-3-karboksilat ligandları ile CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> ve [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen komplekslerin L<sup>1</sup> ligandını içerenlerin [L<sup>1</sup>CoCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]2H<sub>2</sub>O, [L<sup>1</sup>NiCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]1.5H<sub>2</sub>O, [L<sup>1</sup>Ru(*p*-simen)]Cl·2.5H<sub>2</sub>O ve [L<sup>1</sup>PdCl]2H<sub>2</sub>O, L<sup>2</sup> ligandını içerenlerin [L<sup>2</sup>CoCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]1.5H<sub>2</sub>O, [L<sup>2</sup>NiCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]2.5H<sub>2</sub>O, [L<sup>2</sup>RuCl(*p*-simen)]1.5H<sub>2</sub>O ve [L<sup>2</sup>PdCl(H<sub>2</sub>O)]H<sub>2</sub>O genel formülüne sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen Ru<sup>II</sup>-*p*-simen ve Pd<sup>II</sup> komplekslerinin hidrojen transfer reaksiyonu ve Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonlarına etkileri incelenmiştir. Hidrojen transfer reaksiyonunda farklı keton türevleri kullanıldığında %65-96 oranlarında orta ve iyi derecede katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. En düşük aktivite keton olarak sikloheksanon ve 2-bromo-4-fenil asetofenon kullanılmasıyla elde edilmiştir (%65-70). Diğer keton türevlerinin ise %85-96 oranlarında mükemmel dönüşümler sergiledikleri bulunmuştur. Yapılan deneyler sonucunda Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda %67-99 oranlarında katalitik etkinlik gösterdikleri bulunmuştur. 4-bromotoluen hariç (%67-71) diğer aril halojenürler %88-99 oranlarında mükemmel etkinlik göstermişlerdir. Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonunda ise %69-87 oranlarında orta ile iyi derecede dönüşüm sağladıkları görülmüştür.

Bu tez kapsamında elde edilen orijinal 2 ligand ve 8 kompleks bileşik, farklı biyolojik çalışmalarda kullanılabilir. Sentezlenen komplekslerin elektrokimyasal, polarografik çalışmalarda kullanılabilirliği araştırılabilir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan aminlerden farklı aminler kullanılarak farklı ligandlar ve bu ligandlara farklı

geçiş metallerinin bağlanması ile farklı kompleksler elde edilebilir. Tezimizde sentezlediğimiz ligand ve komplekslerin uygulama alanlarını genişletmek üzere ilave çalışmalar yapılacaktır.



## KAYNAKLAR

- Abdel-Rhman, M.H., Hussien, M.A., Mahmoud, H.M., Hosny, N.M. 2019. Synthesis, characterization, molecular docking and cytotoxicity studies on *N*-benzyl-2-isonicotinoylhydrazine-1-carbothioamide and its metal complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1196, 417-428.
- Abu-El-Wafa, S.M., El-Wakiel, N.A., Issa, R.M., Mansour, R.A. 2005. Formation of novel mono- and multi-nuclear complexes of Mn(II), Co(II) and Cu(II) with bis azo-dianils containing the pyrimidine moiety: Thermal, magnetic and spectral studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(8), 683-694
- Adabi Ardakani, A., Kargar, H., Feizi, N., Tahir, M.N. 2018. Synthesis, characterization, crystal structures and antibacterial activities of some Schiff bases with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor sets, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 1495-1504.
- Al-Hazmi, G.A.A., Abou-Melha, K.S., El-Metwaly, N.M., Althagafi, I., Shaaban, F., Zaky, R. 2019. Green synthesis approach for Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Ni(II)-Schiff base complexes, spectral, conformational, MOE-docking and biological studies, *Applied Organometallic Chemistry*, 34(3), e5403.
- Al-Hussein, M.F.I., Adam, M.S.S. 2020. Catalytic evaluation of copper(II) *N*-salicylidene-amino acid Schiff base in the various catalytic processes, *Applied Organometal Chemistry*, 34, e5598.
- Andrade, A.P.S., Arantes, L.M., Kadooca, J.Y., Carvalho, R.L., Fátima, Â., Sabino, A.A. 2016. Palladium complexes with tetradentate Schiff bases or their corresponding amines: Synthesis and application in Heck reactions, *ChemistrySelect*, 5, 886-890.
- Bagherzadeh, M., Hosseini, H., Salami, R. 2020. Polyoxometalate-supported Pd nanoparticles as efficient catalysts for the Mizoroki-Heck cross-coupling reactions in PEG medium, *Applied Organometal Chemistry*, 34, e5287.
- Baldan Junior, H., Silva, E., Saltarelli, M., Crispim, D., Nassar, E.J., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., Fariya, E.H., Ciuffi, K.J. 2020. Inorganic-organic hybrids based on sepiolite as efficient adsorbents of caffeine and glyphosate pollutants, *Applied Surface Science Advances*, 1, 100025.
- Basha, M.T., Alghanmi, R.M., Shehata, M.R., Abdel-Rahman, L.H. 2019. Synthesis, structural characterization, DFT calculations, biological investigation, molecular docking and ONA binding of Co(II), Ni(II) and Cu(II) nanosized Schiff base complexes bearing pyrimidine moiety, *Journal of Molecular Structure*, 1183, 298-312.
- Beigi, Z., Kianfar, A.H., Mohammadnezhad, G., Görls, H., Plass, W. 2017. Palladium(II) complexes with diaminomaleonitrile-based Schiff-base ligands: Synthesis, characterization and application as Suzuki-Miyaura coupling catalysts, *Polyhedron*, 134, 65-72.
- Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, *Kurtuluş Matbaası*, İstanbul.
- Bhovi, V.K., Bharathi, K., Melinmath, S.P., Basavanna, V., Ningaiah, S. 2022. Transition metal(II) complexes of (E)-*N*-(4-methylbenzylidene)-2-((Z)-(4-methylbenzylidene)amino)benzamides: Synthesis, characterization and their

- biological evaluation, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(3), 3607-3617.
- Bingöl, M. ve Turan, N. 2020. Schiff base and metal(II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities, *Journal of Molecular Structure*, 1205, 127542.
- Birbiçer, N. (1998), "Suda çözünülebilir boyar maddelerin metal komplekslerinin sentezi ve boyar madde özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 69s.
- Buldurun, K., Özdemir, İ. 2019. 5-Nitrobenzimidazole containing Pd(II) catalyzed C-C cross-coupling reactions: The effect of the *N*-substituent of the benzimidazole structure on catalyst activity, *Journal of Molecular Structure*, 1192, 172-177.
- Buldurun, K., Turan, N., Bursal, E., Aras, A., Mantarcı, A., Çolak, N., Türkan, F., Gülçin, İ. 2021. Synthesis, characterization, powder X-ray diffraction analysis, thermal stability, antioxidant properties and enzyme inhibitions of M(II)-Schiff base ligand complexes, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(17), 6480-6487.
- Bursal, E., Turkan, F., Buldurun, K., Turan, N., Aras, A., Çolak, N., Manikanta M., Yergeri, M.C. 2021. Transition metal complexes of a multidentate Schiff base ligand containing pyridine: Synthesis, characterization, enzyme inhibitions and antioxidant properties, and molecular docking studies, *Biometals*, 34(2), 393-406.
- Busca, G., 2014, Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behaviour; Heterogeneous Catalytic Materials: *Elsevier*, s.l.
- Cole-Hamilton, D.J. ve Tooze, R.P., 2006, Catalyst separation, recovery and recycling: Chemistry and process design, *Springer*, Dordrecht.
- Cotton, F.A., Willikson, G., Murillo, C.A., Bochman, M., 2003, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed.; *Wiley*: New York, NY, USA.
- Cozzi, P.G. 2004. Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Review*, 33, 410-421.
- Dalia, S.A., Afsan, F., Hossain, M.S., Khan, M.N., Zakaria, C.M., Zahan, M.K.E., Ali, M.M. 2018. A short review on chemistry of Schiff base metal complexes and their catalytic application, *International Journal of Chemical Studies*, 6(3), 2859-2866.
- Demir, S. (2013), "İmidazol-4-karboksaldehit türevi Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve kuvantum kimyasal metotlarla modellenmesi", Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Dudek, G.O. ve Dudek, E.P. 1966. Spectroscopic studies of keto-enol equilibria. IX. N15-substituted anilides, *Journal of the American Chemical Society*, 88, 24072412.
- El-Baradie, K., El-Sharkawy, R., El-Ghamry, H., Sakai, K. 2014. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of a number of sulfadiazole azodyes and their application for wastewater treatment, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 180-187.
- El-Boraey, H.A., Serag El-Din, A.A. 2014. Transition metal complexes of a new 15-membered [N5] penta-azamacrocyclic ligand with their spectral and anticancer

- studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 663-671.
- El-Shafiy, H.F., Saif, M., Mashaly, M.M., Halim, S.A., Eid, M.F., Nabeel, A.I., Fouad, R. 2017. New nano-complexes of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions; Spectroscopy, thermal, structural analysis, DFT calculations and antimicrobial activity application, *Journal of Molecular Structure*, 1147, 45-461.
- El-Sonbati, A.Z., Mahmoud, W.H., Mohamed, G.G., Diab, M.A., Morgan, Sh.M., Abbas, S.Y. 2019. Synthesis, characterization of Schiff base metal complexes and their biological investigation, *Applied Organometallic Chemistry*, 33, e5048.
- Fetoh, A., Asla, K.A., El-Sherif, A.A. El-Didamony, H., Abu El-Reash, G.M. 2019. Synthesis, structural characterization, thermogravimetric, molecular modelling and biological studies of Co(II) and Ni(II) Schiff bases complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1178, 524-537.
- Fındık, M. (2014), "Organometalik ferrosen uçlu Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Goudarziafshar, H., Moosavi-Zare, A.R., Hasani, J. 2020. Design and identification of nano-Mg-[4-methoxy phenylsalicylalimine-methyl-pyranopyrrole]Cl<sub>2</sub> and its catalytic application on the preparation of 1-( $\alpha$ -aminoalkyl)-2-naphthols, *Applied Organometal Chemistry*, 34, e5372.
- Gudasi, K.B., Patil, S.A., Vadavi, R.S., Shenoy, R.V., Nethaji, M. 2006. Crystal structure of 2-[2-hydroxy-3-methoxyphenyl]-3-[2-hydroxy-3-methoxybenzylamino]-1,2-dihydroquinazolin-4(3H)-one and the synthesis, spectral and thermal investigation of its transition metal complexes, *Transition Metal Chemistry*, 31, 586-592.
- Gupta, K.C., Sutar, A.K., Lin, C.C. 2009. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, 253(13-14), 1926-1946.
- Gur'eva, Y.A., Slepukhin, P.A., Kuchin, A.V. 2019. Palladium(II) complexes based on bidentate chiral Schiff base and amine ligands derived from (-)-myrtenal: Synthesis, characterization and catalytic activity in Suzuki reaction, *Inorganica Chimica Acta*, 486, 602-607.
- Gülcemal, S., Kani, İ., Yılmaz, F., Çetinkaya, B. 2010. N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine palladium(II) complex as efficient catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction in water, *Tetrahedron*, 66, 5602-5606.
- Gündüz, T., 2005, Koordinasyon Kimyası, *Gazi Kitabevi*, 3.baskı, Ankara.
- Hagen, J., 2000, Industrial Catalysis, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*.
- Hajjami, M., Shirvandi, Z. 2020. Pd-ninhydrin immobilized on magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and application as a highly efficient and recoverable catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki C-C coupling reactions, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17, 1059-1072.
- Hassan, S.S., Khalf-Alla, P.A. 2020. Anti-hepatocellular carcinoma, antioxidant, antiinflammation and antimicrobial investigation of some novel first and second transition metal complexes, *Applied Organometallic Chemistry*, 34, e5432.

- Hopa, Ç. (2009), "Bazı pirazol bileşikleri ile tek ve çok çekirdekli metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Huili, C. ve Chang, T.C. 1991. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. II. Synthesis and properties of polyamide-azometine ether, *European Polymer of Journal*, 27, 35-39.
- İspir, E. 2009. The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes, *Dyes and Pigments*, 82, 13-19.
- Ji, J., Chen, X., Lin, H., Jia, A.Q., Zhang, Q.F. 2019. Ruthenium(II) complexes with substituted 2-(methylthio)-phenylsalicylaldehyde Schiff-base ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 494, 105-111.
- Jian, L., Tingting, L., Sulan, C., Xin, W., Lei, L., Yongmei, W. 2006. Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived Schiff bases, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1888-1896.
- Jianhua, W., Wen, L., Yuanliang, W. 2003. The new progress in the studies on antibacterial properties of Schiff bases and its metal complexes, *Taylor&Francis*, 178(12), 2563-2579.
- Joseyphus, R.S., Shiju, C., Joseph, J., Dhanaraj, C.J., Arish, D. 2014. Synthesis and characterization of metal complexes of Schiff base ligand derived from imidazole-2-carboxaldehyde and 4-aminoantipyrine, *Spectrochimica Acta Part A*, 133, 149155.
- Karaca, E.Ö. 2021. The catalytic activity of new iridium(I) *N*-heterocyclic carbene complexes for hydrogen transfer reaction of ketones, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 152, 287-293.
- Karataş, M.O., Özdemir, N., Alici, B., Özdemir, İ. 2020. *N*-heterocyclic carbene palladium complexes with different *N*-coordinated ligands: Comparison of their catalytic activities in Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck reactions, *Polyhedron*, 176, 114271.
- Kargar, H., Fallah-Mehrjardi, M., Behjatmanesh-Ardakani, R., Bahadori, M., Moghadam, M., Ashfaq, M., Munawar, K.S., Tahir, M.N. 2022. Pd(II) and Ni(II) complexes containing ONNO tetradentate Schiff base ligand: Synthesis, crystal structure, spectral characterization, theoretical studies, and use of PdL as an efficient homogeneous catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, *Polyhedron*, 213, 115622.
- Kavitha, P., Laxma Reddy, K. 2016. Pd(II) complexes bearing chromone based Schiff bases: Synthesis, characterization and biological activity studies, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 640-648.
- Kaya, I., Aydın, A. 2009. Synthesis and characterization of chelate polymers containing etheric diphenyl ring in the backbone: Thermal, optical, electrochemical, and morphological properties, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 951-961.
- Keleş, M., Keleş, H., Emir, D.M. 2015. Pd(II) complexes of Schiff bases and their application as catalysts in Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 543-548.

- Khalil, S.M.E. 2001. Synthesis and spectral features of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), and UO<sub>2</sub>(VI) complexes of 3-formyl-4-hydroxy-1,8-naphthyridin-2-one (OO) and its aldoxime (ON), *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 31(3), 417-429.
- Köksal, H. (1999), “Yeni imin-oksim ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Kumar, S., Dhar, D.N., Saxena, P.N. 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases-a review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 181-187.
- Küçükdumlu, A. (2010), “Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Liu, X., Manzur, C., Novoa, N., Celedón, S., Carrillo, D., Hamon, J.R. 2018. Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 357, 144-172.
- Mansour, W., Fettouhi, M., El Ali, B. 2020. Novel and efficient bridged bis(*N*-heterocyclic carbene) palladium(II) catalysts for selective carbonylative Suzuki–Miyaura coupling reactions to biaryl ketones and biaryl diketones, *Applied Organometal Chemistry*, 34, e5636.
- Metzler, D.E. ve Christen, P., 1985, Transaminases, *John Wiley*, New York.
- Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., 2002, İnorganik kimya (Karacan, N. ve Gürkan, P. Çev.), *Palme Yayıncılık*, Ankara.
- Mishra, A.K., Lal N., Anand, S. 2008. Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II) Co(II) and Zn(II) complexes with 2-amino-4-*p*-bromophenyl oxazole, *Asian Journal of Chemistry*, 20(7), 5717-5720.
- Mohamed, G.G., Sharaby, C.M. 2007. Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and *o*-vanilin synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity, *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 949-958.
- Mosa'd Jamil, Y., Al-Maqtari, M.A., Al-Azab, F.M., Al-Qadasy, M.K., Al-Gaadbi, A.A. 2018. Synthesis, characterization and com-parative thermal degradation study of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with Asparagine and Urea as mixed ligands, *Eclética Química Journal*, 43(4), 11-24.
- Nagalakshmi, V., Nandhini, R., Venkatachalam, G., Balasubramani, K. 2020. Synthesis and characterization of new ruthenium(III) complexes derived from fluoreneamine-based Schiff base ligands and their catalytic activity in transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Coordination Chemistry*, 73(2), 206-216.
- Nakamoto, K., 1986, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 4th ed.; *Wiley*: New York, NY, USA.
- Nandhini, R., Venkatachalam, G., Kumar, M.D., 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.

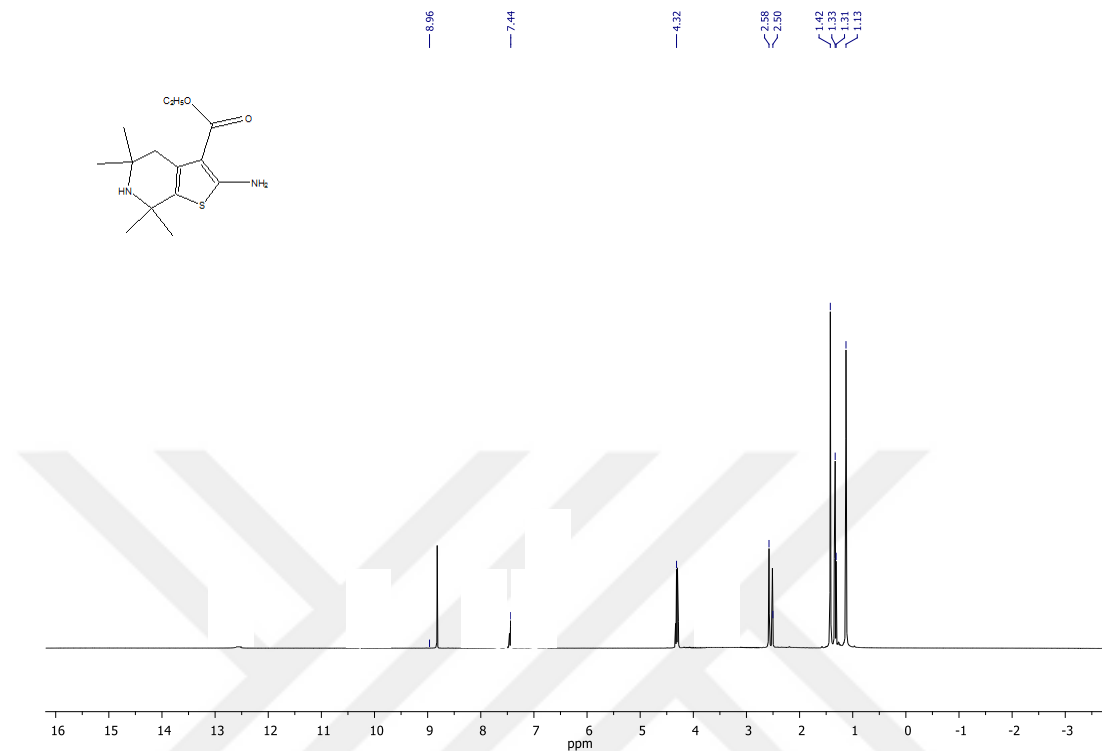
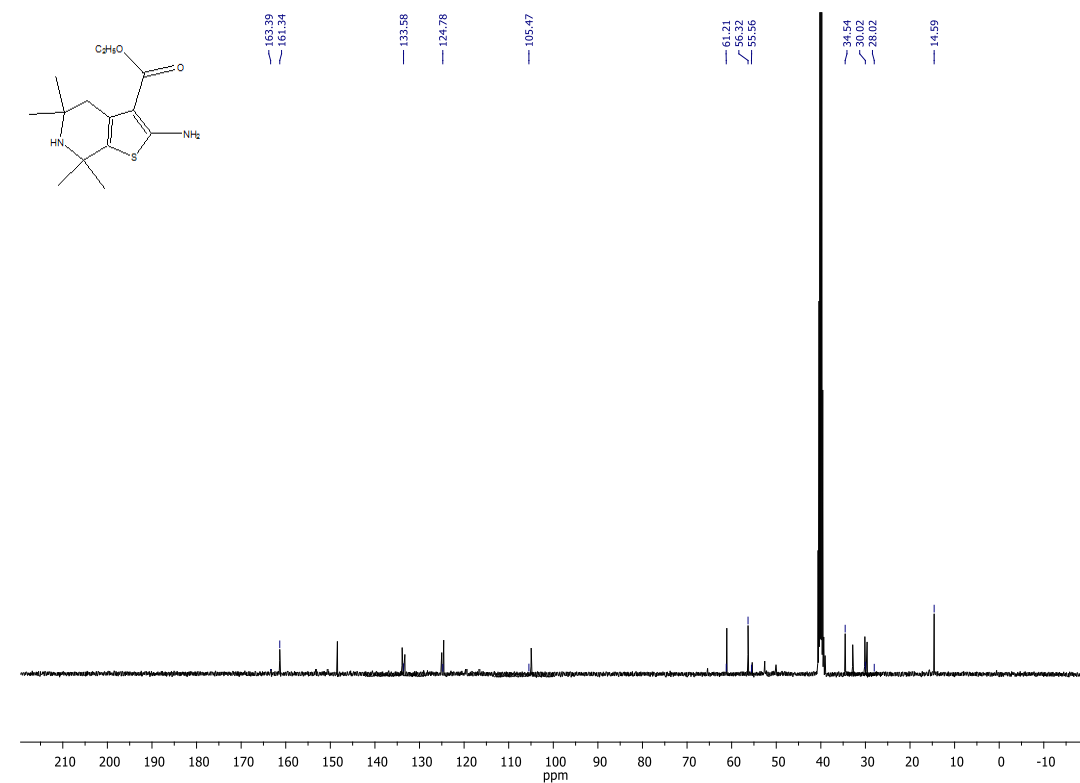
- Neelakantan, M.A., Marriappan, S.S., Dharmaraja, J., Jeyakumar, T., Muthukumaran, K. 2008. Spectral, XRD, SEM and biological activities of transition metal complexes of polydentate ligands containing thiazole moiety, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 628-635.
- Nongpiur, C.G.L., Ghate, M.M., Tripathi, D.K., Poluri, K.M., Kaminsky, W., Kollipara, M.R. 2022. Study of versatile coordination modes, antibacterial and radical scavenging activities of arene ruthenium, rhodium and iridium complexes containing fluorenone based thiosemicarbazones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 957, 122148.
- Olar, R., Vasile Scaeteanu, G., Danila, G.M., Daniliuc, C.G., Cerc Korosec, R., Celan Korosin, N., Badea, M. 2019. Synthesis and characterization of cobalt acrylate-melamine co-crystals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135, 2257-2264.
- Oloyede, H.O., Woods, J.A.O., Görls, H., Plass, W., Eseola, A.O. 2020. N-donor-stabilized Pd(II) species supported by sulphonamide-azo ligands: Ligand architecture, solvent co-ligands, C-C coupling, *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127030.
- Organ, M.G., Chass, G.A., Fang, D.C., Hopkinson, A.C., Valente, C. 2008. Pd-NHC (PEPPSI) complexes: Synthetic utility and computational studies into their reactivity, *Synthesis*, 2776-2797.
- Öztürk, N., (1998), "Değişik piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması", Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Pahlavani, E., Kargar, H. 2021. Synthesis, characterization, and study of anti-tubercular and anti-microbial activity of isonicotinohydrazide tridentate Schiff base ligands, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40, 201-206.
- Paşa, S., Arslan, N., Meriç, N., Kayan, C., Bingül, M., Durap, F., Aydemir, M. 2020. Boran containing chiral Schiff bases: Synthesis and catalytic activity in asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones, *Journal of Molecular Structure*, 1200, 127064.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., Tsumaki, T. 1933. Tricyclische orthokondensierte nebenvalenzring, *Liebigs Annalen der Chemie*, 492, 81-127.
- Puzarı, A., Gogoi, A., Das, P. 2021. An unsymmetrical Schiff-base derived recyclable Pd-catalyst for Suzuki-Miyaura and Sonogashira reactions in aqueous media, *The Journal of Chemical Sciences*, 133, 56.
- Raman, N., Kulandaisamy, A., Jeyasubramanian, K. 2001. Synthesis, spectroscopic characterization, redox, and biological screening studies of some Schiff base transition metal(II) complexes derived from salicylidene-4-aminoantipyrine and 2-aminophenol/2-aminothiophenol, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 31(7), 1249-1270.
- Refat, M.S., El-Sayed, M.Y., Adam, A.M.A. 2013. Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations, *Journal of Molecular Structure*, 1038, 62-72.
- Reiss, A., Cioateră, N., Dobritescu, A., Rotaru, M., Carabet A.C., Parisi, F., Gănescu, A., Dăbuleanu, I., Spînu I.C., and Rotaru, P. 2021. Bioactive Co(II), Ni(II), and

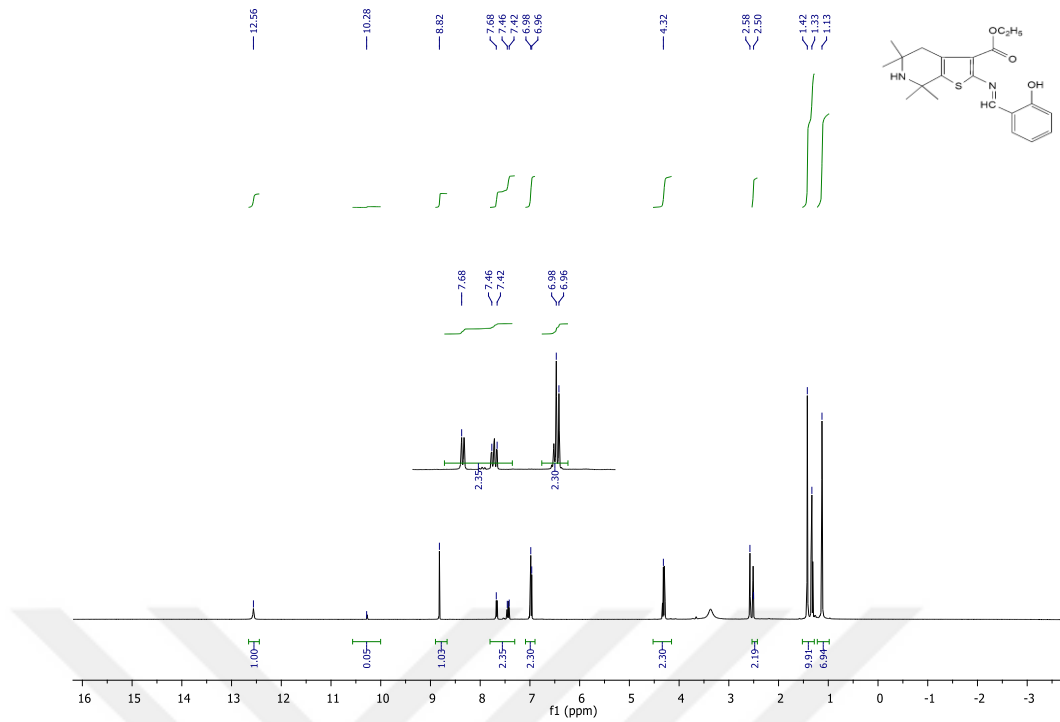
- Cu(II) complexes containing a tridentate sulfathiazole-based (ONN) Schiff base, *Molecules*, 26, 3062.
- Saleh, N.A., Paşa, S., Kayan, C., Meriç, N., Sünkür, M., Aral, T., Aydemir, M., Akın Baysal, A., Durap, F. 2020. Imine containing C<sub>2</sub>-Symmetric chiral half sandwich 1,6-*p*-cymene-Ru(II)-phosphinite complexes: Investigation of their catalytic activity in the asymmetric transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Molecular Structure*, 1200, 127146.
- Sambamoorthy, M.T., Rengan, R., Grzegorz, M.J. 2019. Efficient construction of C-C bonds from aryl halides/aryl esters with arylboronic acids catalysed by palladium(II) thiourea complexes, *Applied Organometal Chemistry*, 33, e5181.
- Sangeetika, C.S. 2004. Spectroscopic, redox and biological activities of transition metal complexes with ONS donor macrocyclic ligand derived from semicarbazide and thiodiglycolic acid, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2153-2162.
- Sarapuu, A., Vaik, K., Schiffrin, D.J. ve Tammeveski, K. 2003. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541, 23-29.
- Schiff, H. 1869. Untercuhungen Über Salicinderivate, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150, 193-200.
- Scovill J.P., Klayman, D.L., Franchino, F.F. 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25, 1261-1264.
- Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Lambors, C. 1984. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 9. Derivatives of 2-acetylpyridine 1-oxide as potential antimalarial agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 27, 87-91.
- Sedighipoor, M., Kianfara, 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.
- Selvi, G., Ozdemir, F.A., Aykutoglu, G., Ozdemir, N., Serbetci, Z., Dinçer, M., Dayan, O. 2021. Synthesis, catalytic, cytotoxic, and antibacterial properties of new Ru(II) and Pd(II) complexes bearing bidentate Schiff base ligand, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(12), 1697-1706.
- Semerci, F., Yeşilel, O.Z., Şahin, E. 2010. Cu(II) and Zn(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate complexes with 2-methylimidazole: Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal analyses, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20(2), 334-342.
- Sharaby, C. M. 2007. Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from [N1-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene carboxaldehyde, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 1271-1278.
- Siddappa, K. Reddy, T., Mallikarjun M., Reddy, C.V. 2008. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 3-[(2-hydroxy-quinolin-3-ylmethylene)-amino]-2-phenyl-3H-quinazolin-4-one and its metal(II) complexes, *E-Journal of Chemistry*, 5(1), 155-162.
- Srivastava, V.K. 2021. Synthesis, characterization, and biological studies of some biometal complexes, *Srivastava Future Journal of Pharmaceutical Sciences* 7, 51.

- 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.
- Toshima, N., Hara, S. 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers, *Progress Polymer Science*, 20, 155-183.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., 1999, Anorganik Kimya, 4. Baskı, Kasım, *Gazikitabevi*, Ankara, 263-286.
- Turan, N., Buldurun, K., Adiguzel, R., Aras, A., Turkan, F., Bursal, E. 2021a. Investigation of spectroscopic, thermal, and biological properties of Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, and Ru<sup>II</sup> complexes derived from azo dye ligand, *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130989.
- Turan, N., Buldurun, K., Gündüz, B., Çolak, N. 2017. Synthesis and structures of Fe(II), Zn(II) and Pd(II) complexes with a Schiff base derived from methyl 2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carboxylate and comparison of their optical constants for different solvents and molarities, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12(9), 1028-1040.
- Turan, N., Tanış, E., Buldurun, K., Çolak, N. 2021b. Synthesis, structure, DFT calculations, and in silico toxic potential of Ni(II), Zn(II), and Fe(II) complexes with a tridentate Schiff base, *Russian Journal of General Chemistry*, 91(8), 1572-1577.
- URL-1, <http://deneyselkimya.blogspot.com.tr/2013/04/bakır-salen-kompleksi-sentezi-veftir.html> 02.01.2015.
- van Santen, R.A., 2012, Heterogeneous catalysis from principles to applications; Beller, M., Renken, A., van Santen, R., Eds.; *Wiley-VCH Verlag*: Weinheim, p. 113-151.
- Vanden Broeck, S.M.P., Nahra, F., Cazin, C.S.J. 2019. Bulky-yet-flexible carbene ligands and their use in palladium cross-coupling, *Inorganics*, 7(6), 78.
- Wang, R.M., Hao, C.J., Wang, Y.P., Li, S.B. 1999. Amino acid Schiff base complex catalyst for effective oxidation of olefins with molecular oxygen, *Journal of Molecular Catalysis A*, 147(1, 2), 173-178.
- West D.X., Pannell, L.K. 1989. Transition-metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetrypyridine *N*-oxide 2. the *N*-4-dimethyl derivative, *Transition Metal Chemistry*, 14(6), 457-462.
- Yılmaz, I., İlhan, S., Temel, H., Kılıç, A. 2009. Synthesis, characterization and electro-spectroelectrochemical studies of four macrocyclic Schiff-base Co(II) complexes having N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> set of donor atoms, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 63, 163-169.
- Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. 2006. Active ruthenium-(*N*-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones, *Applied Organometallic Chemistry*, 20, 322-327.
- Zafar, M.N., Mohsin, M.A., Danish, M., Nazar, M.F., Murtaza, S. 2014. Palladium catalyzed Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura coupling reactions (Review)<sup>1</sup>, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 40(11), 781-800.

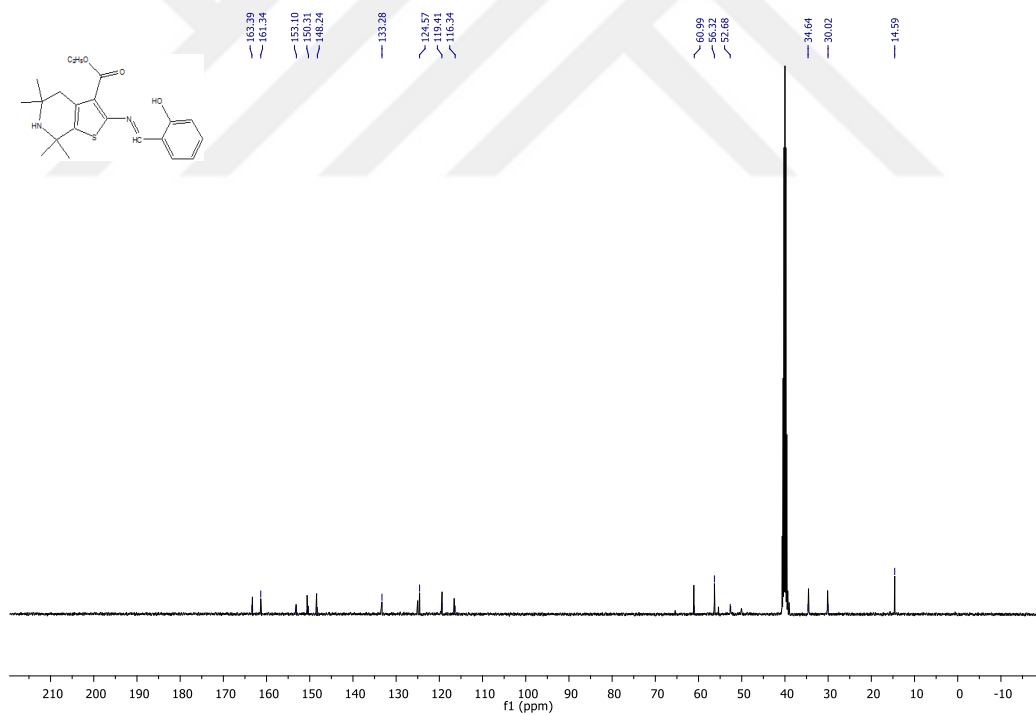
- Zemedu, Y.B., Nithyakalyani, D., Kumar, S.A. 2015. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of some transition metal complexes with NS-chelating Schiff base ligand incorporating thiophene and sulfonamide moieties, *Asian Journal of Chemistry*, 27, 941-948.
- Zülfikaroğlu, A. 2020. The synthesis, experimental and theoretical characterization of a Pd(II) complex from diacetyl monoxime isobutyrohydrazone, *Journal of Molecular Structure*, 1209, 127950.



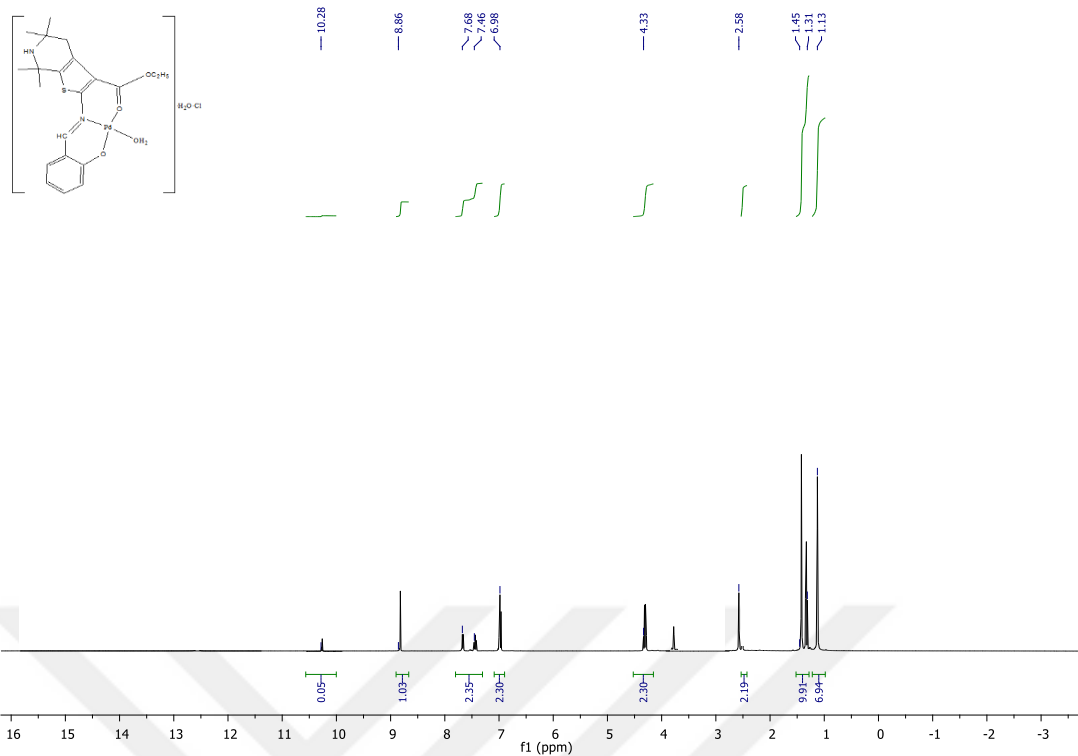
**EKLER:****Ek-1 Ligand ve Komplekslerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları****Spektrum 1. Başlangıç maddesinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu****Spektrum 2. Başlangıç maddesinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu**



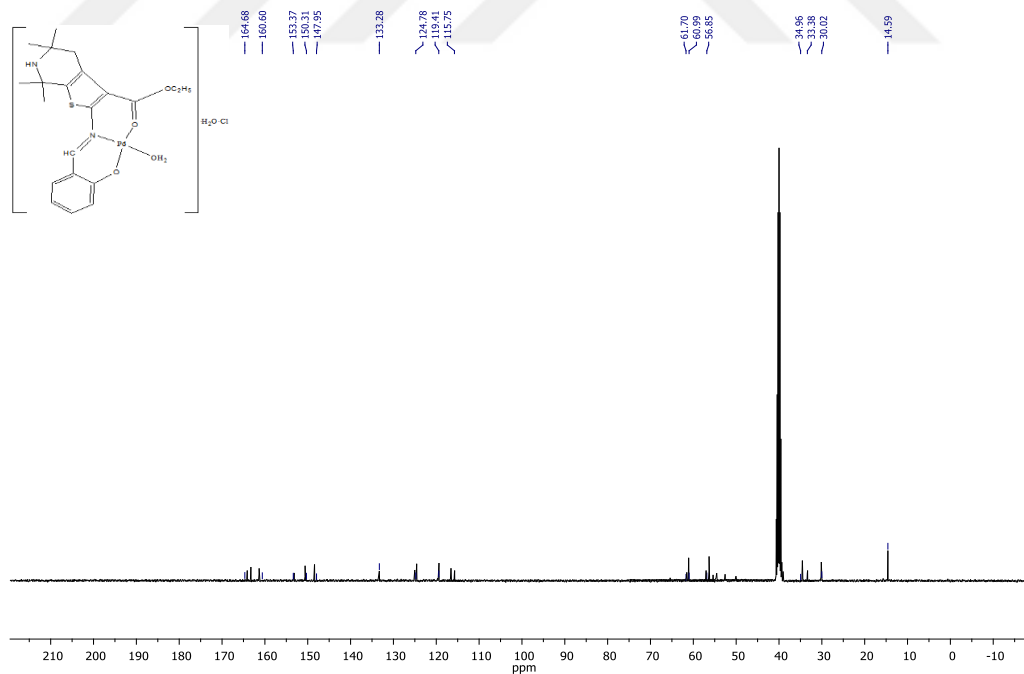
Spektrum 3.  $L^1$  Schiff bazı ligandının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



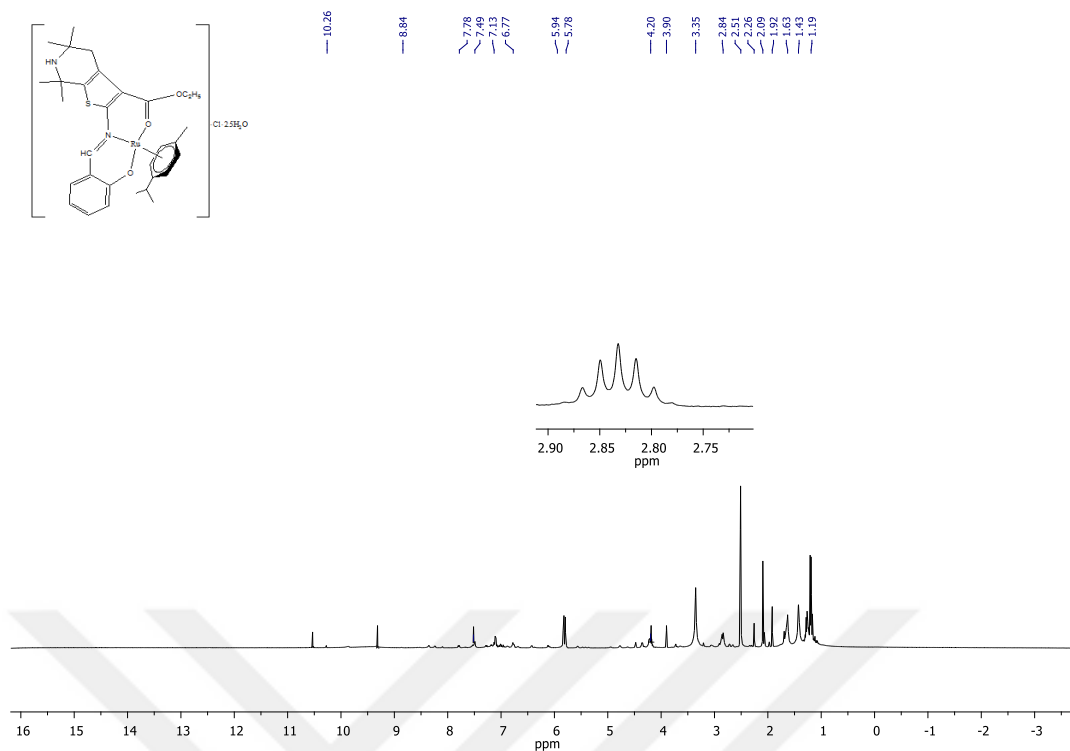
Spektrum 4.  $L^1$  Schiff bazı ligandının  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



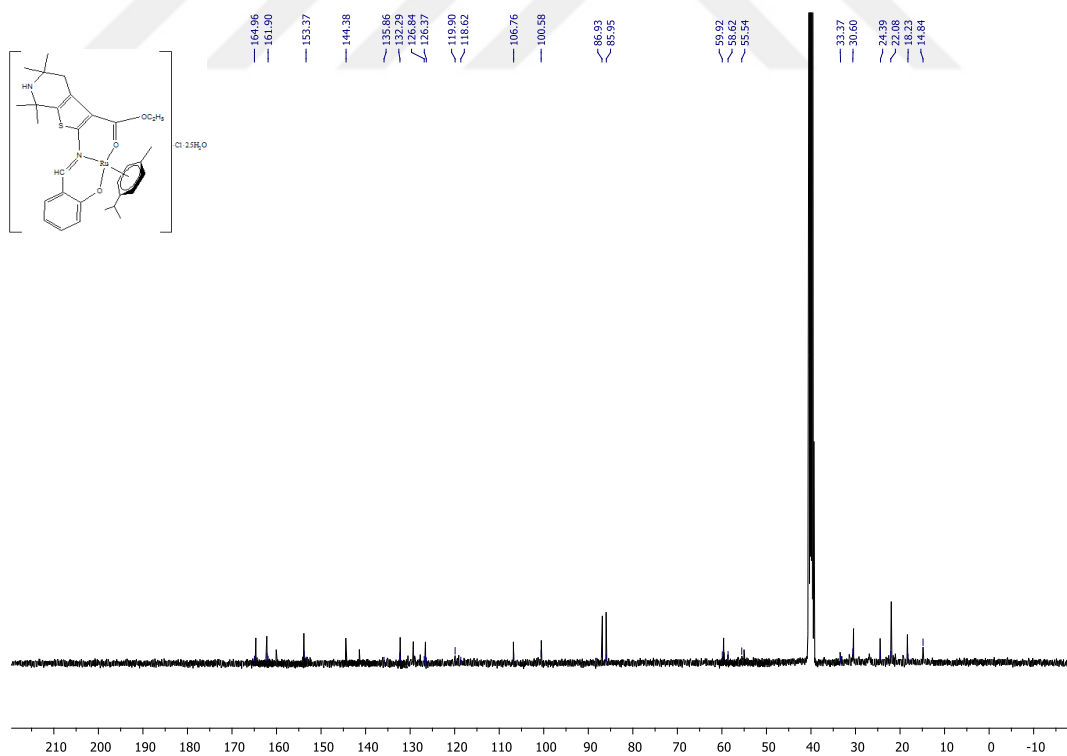
Spektrum 5. L<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



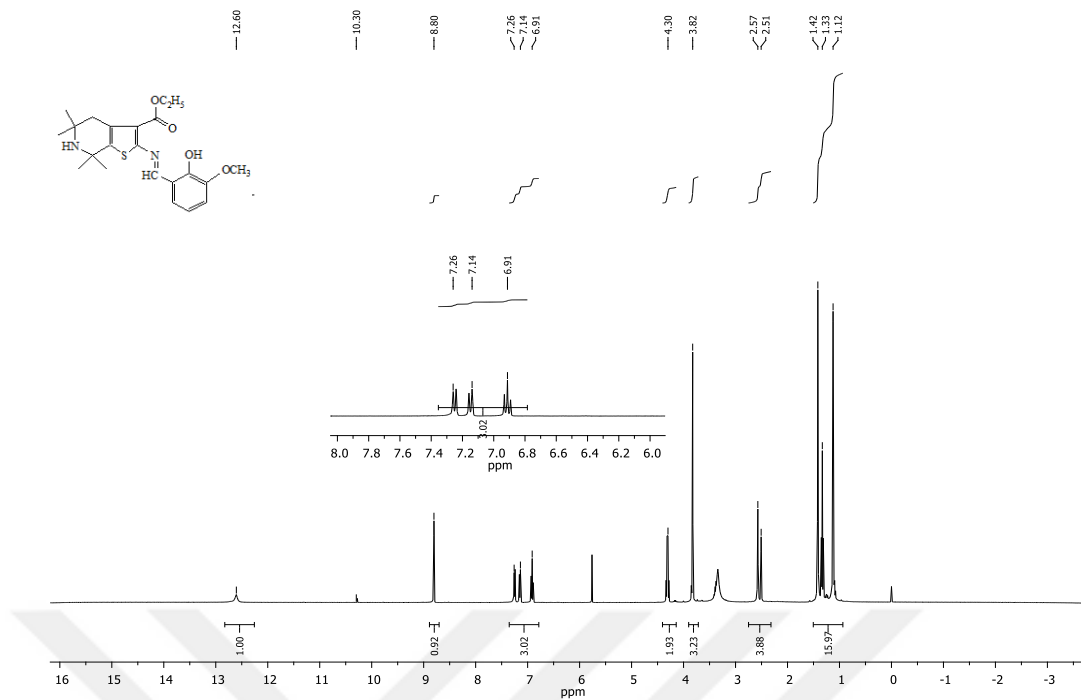
Spektrum 6. L<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



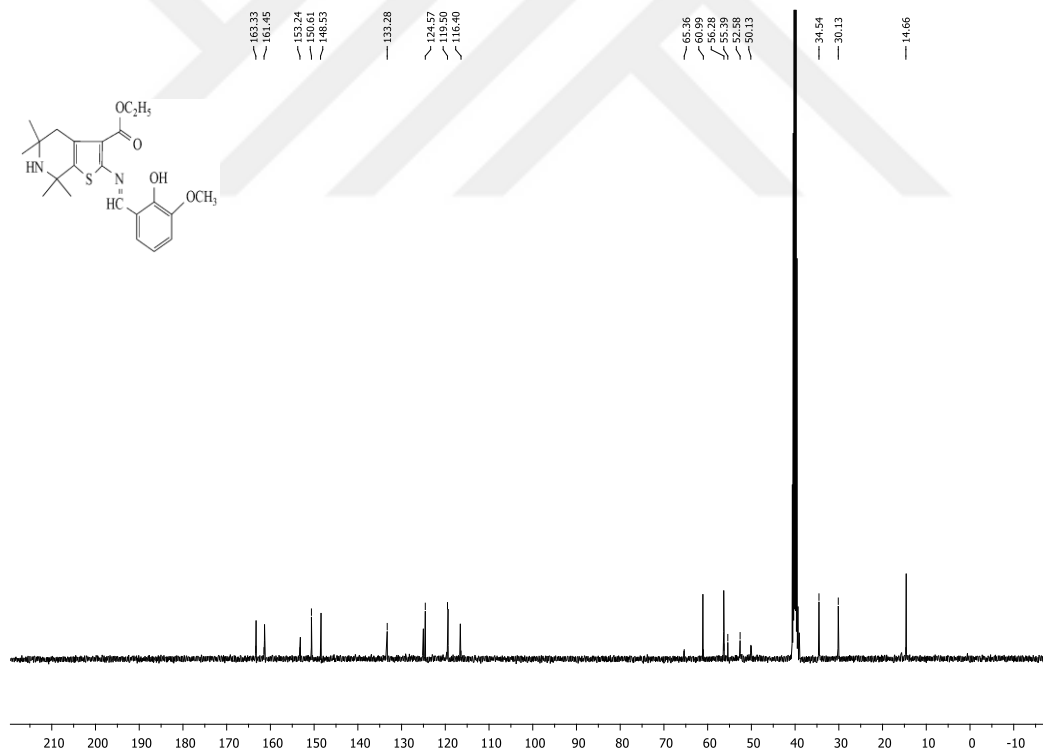
Spektrum 7.  $L^1$ -Ru-*p*-simen kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



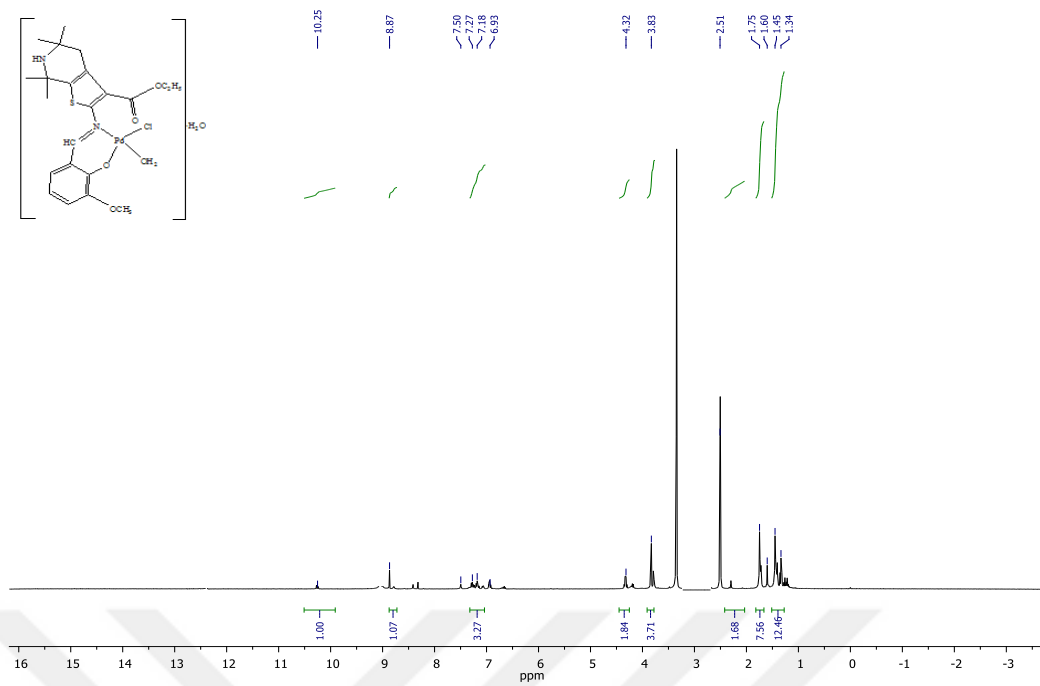
Spektrum 8.  $L^1$ -Ru-*p*-simen kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



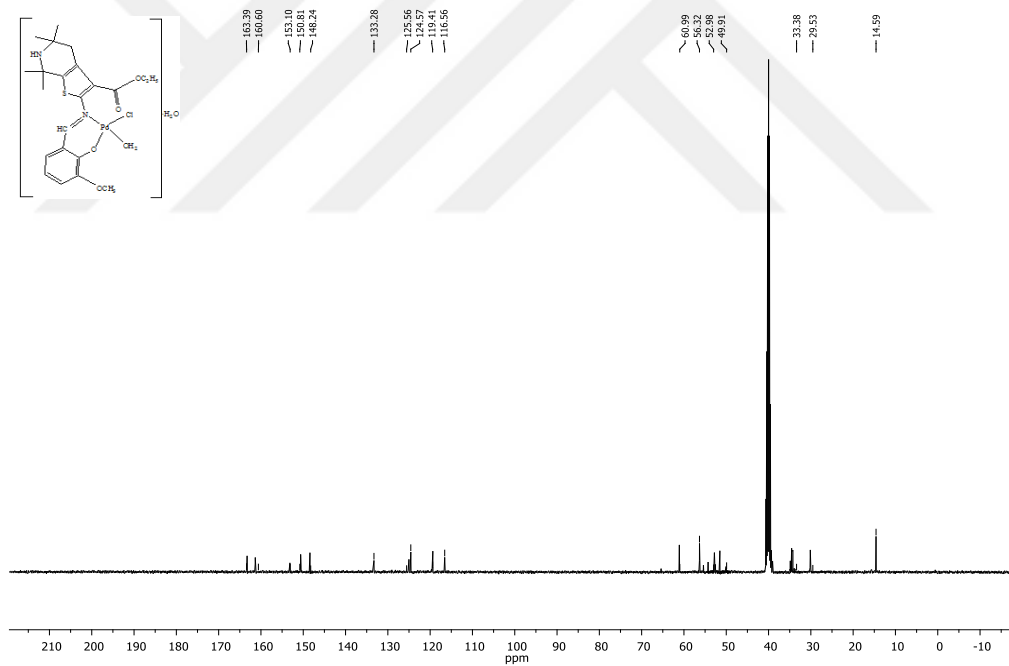
**Spektrum 9.** L<sup>2</sup> Schiff bazı ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



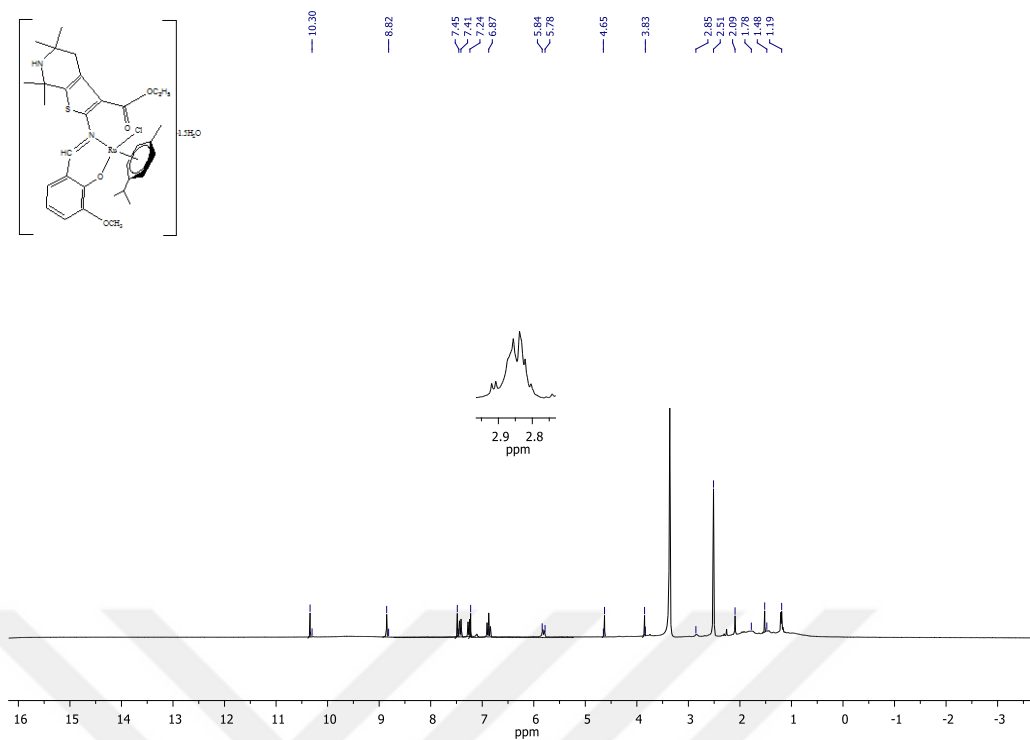
**Spektrum 10.** L<sup>2</sup> Schiff bazı ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



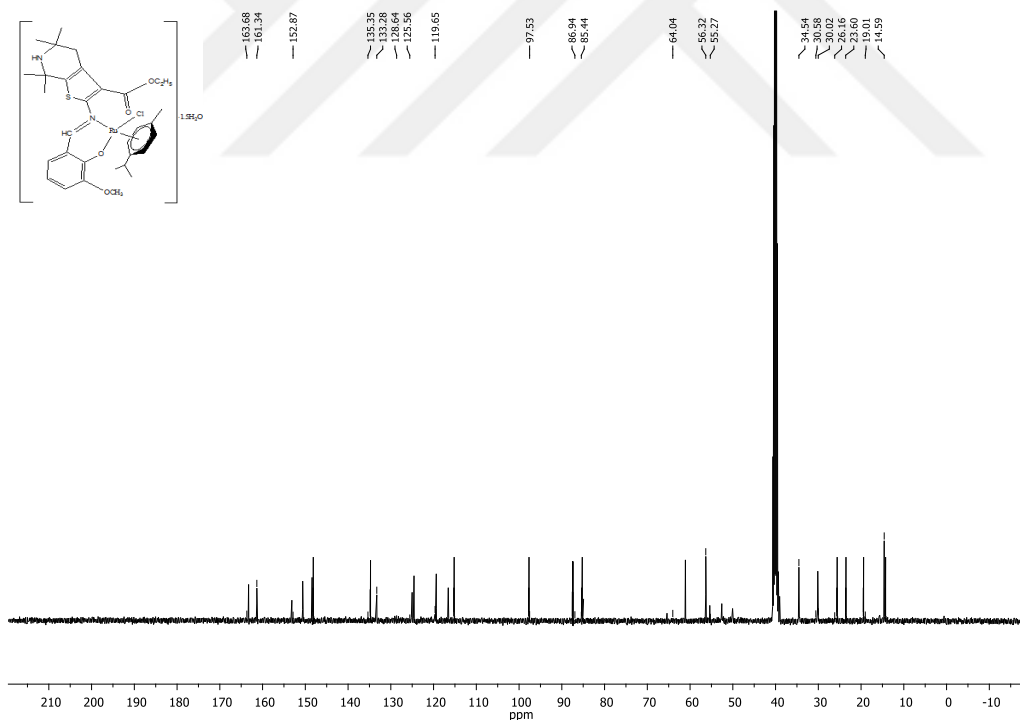
Spektrum 11.  $L^2$ -Pd<sup>II</sup> kompleksinin<sup>1</sup> H-NMR spektrumu



Spektrum 12.  $L^2$ -Pd<sup>II</sup> kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu

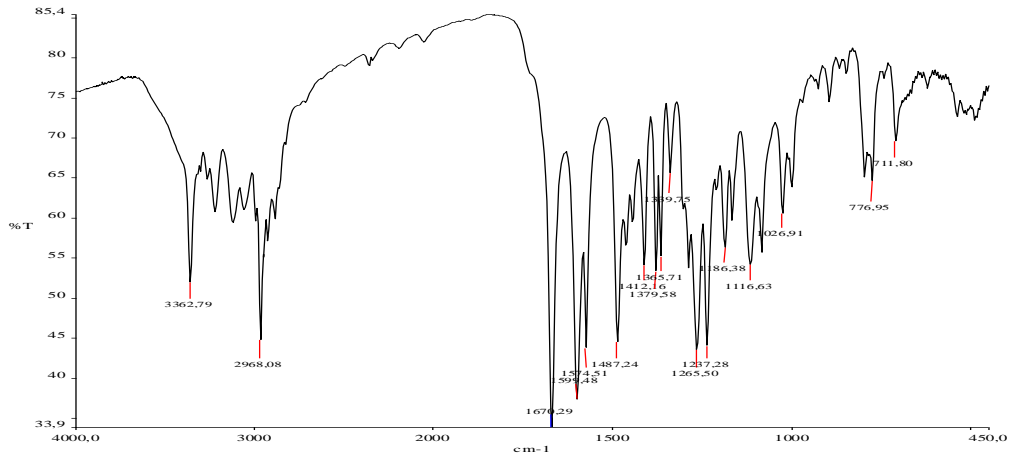


Spektrum 13.  $L^2$ -Ru-*p*-simen kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

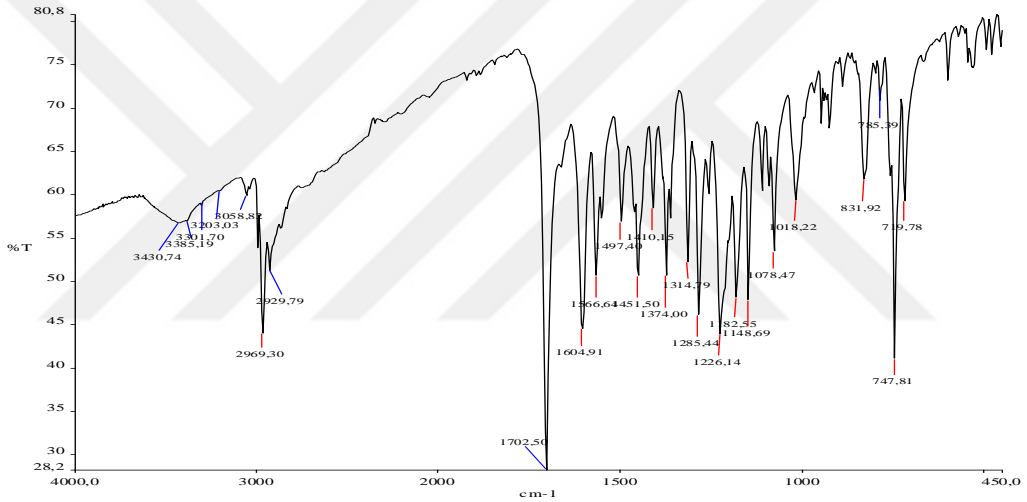


Spektrum 14.  $L^2$ -Ru-*p*-simen kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

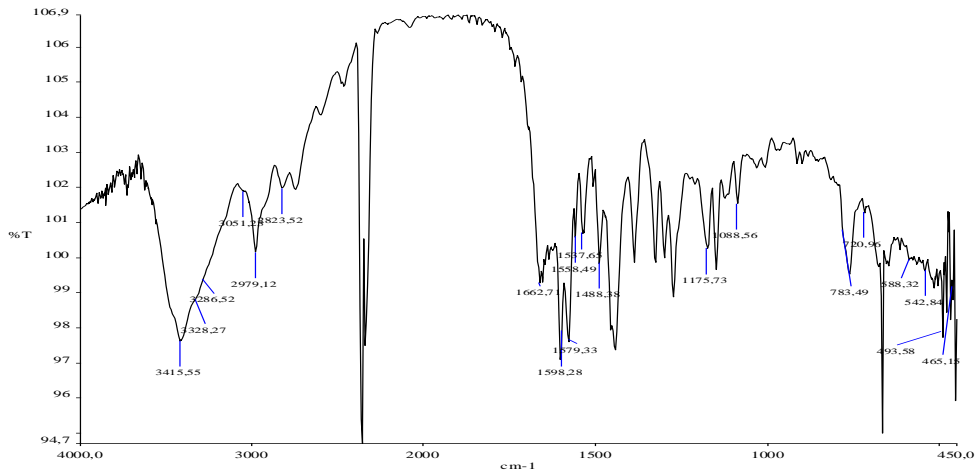
## Ek-2. Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



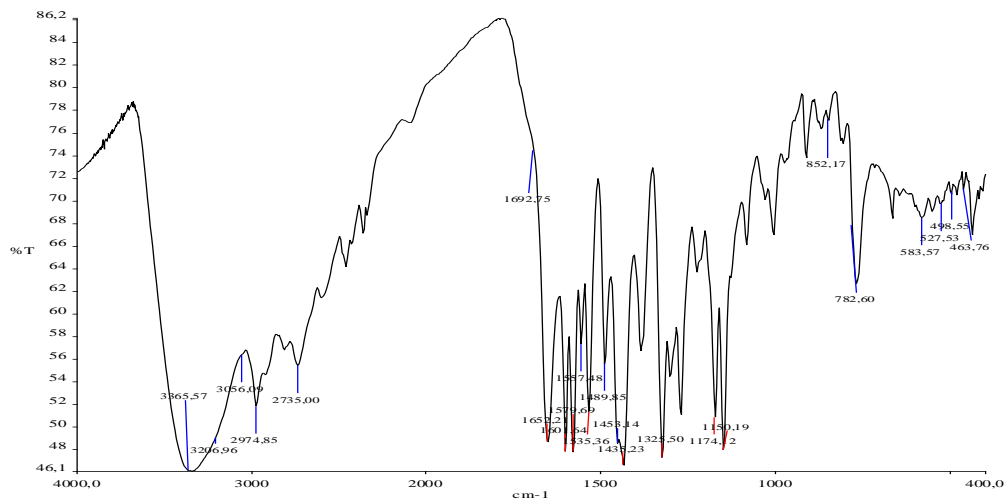
**Spektrum 15.** Başlangıç maddesinin FT-IR spektrumu



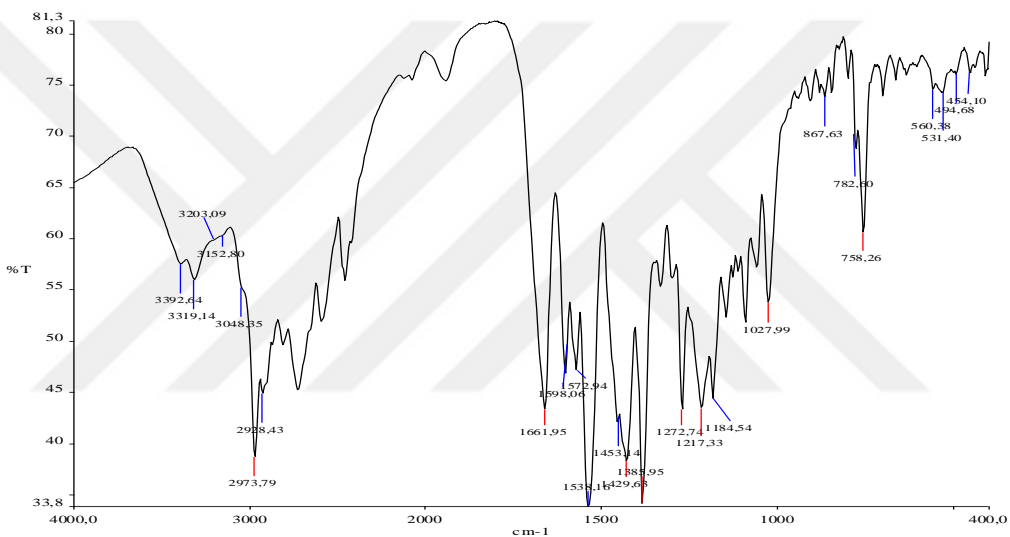
**Spektrum 16.** L<sup>1</sup> ligandının FT-IR spektrumu



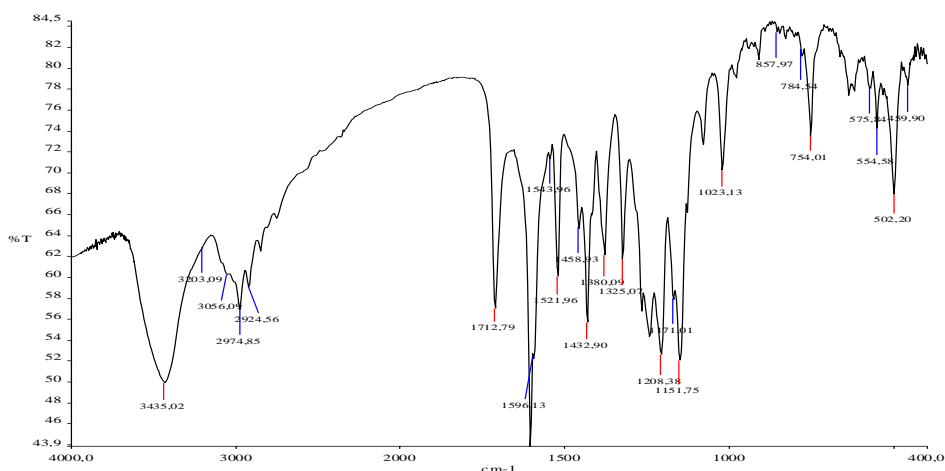
**Spektrum 17.** L<sup>1</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin FT-IR spektrumu



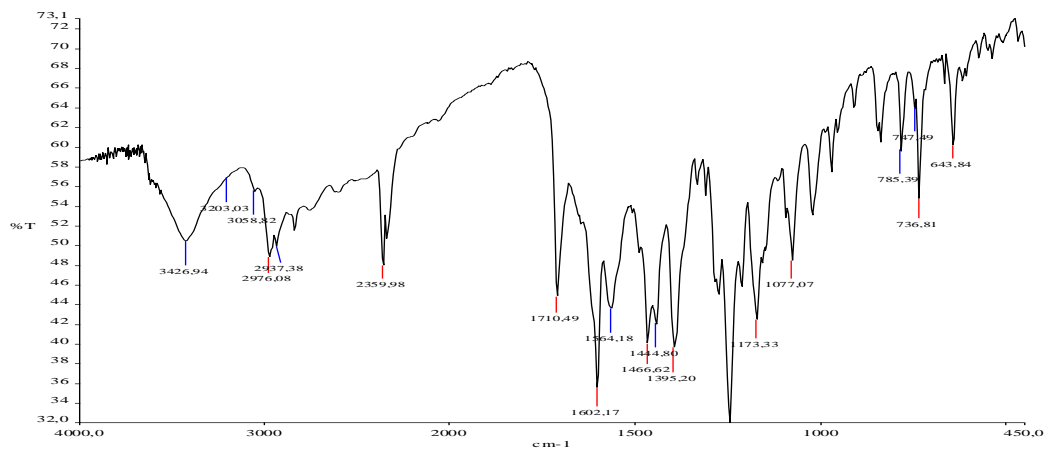
**Spektrum 18.**  $L^1-Ni^{II}$  kompleksinin FT-IR spektrumu



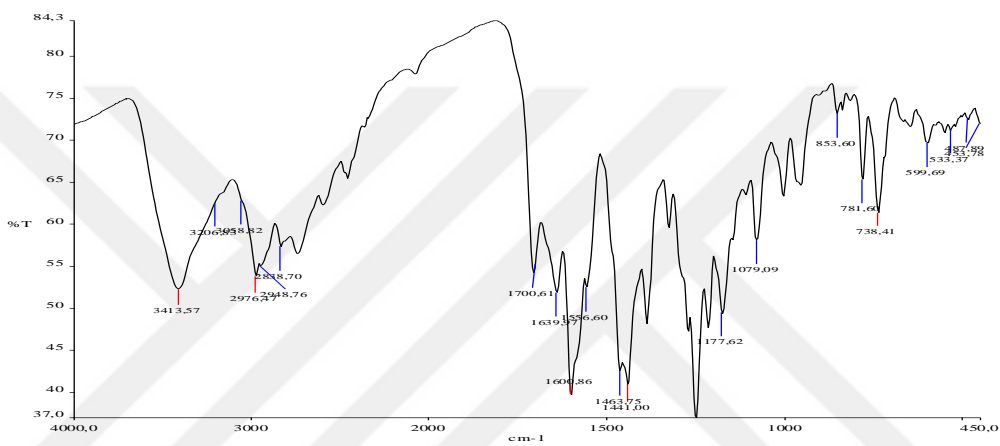
**Spektrum 19.**  $L^1-Ru-p$ -simen kompleksinin FT-IR spektrumu



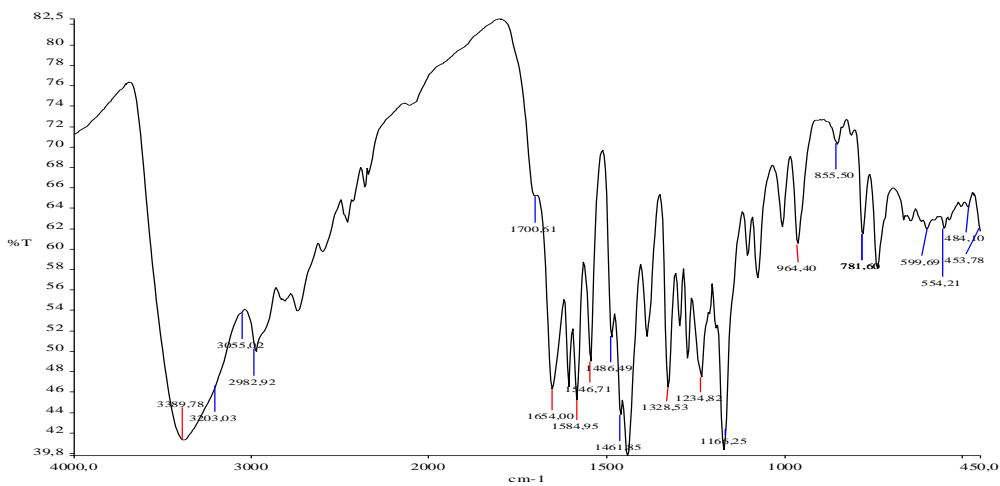
**Spektrum 20.**  $L^1-Pd^{II}$  kompleksinin FT-IR spektrumu



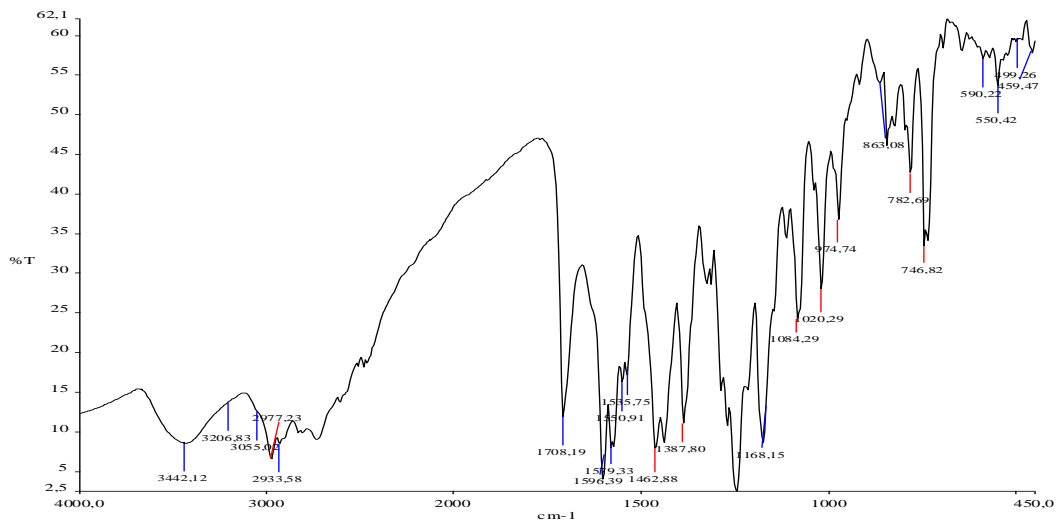
**Spektrum 21.** L<sup>2</sup> ligandının FT-IR spektrumu



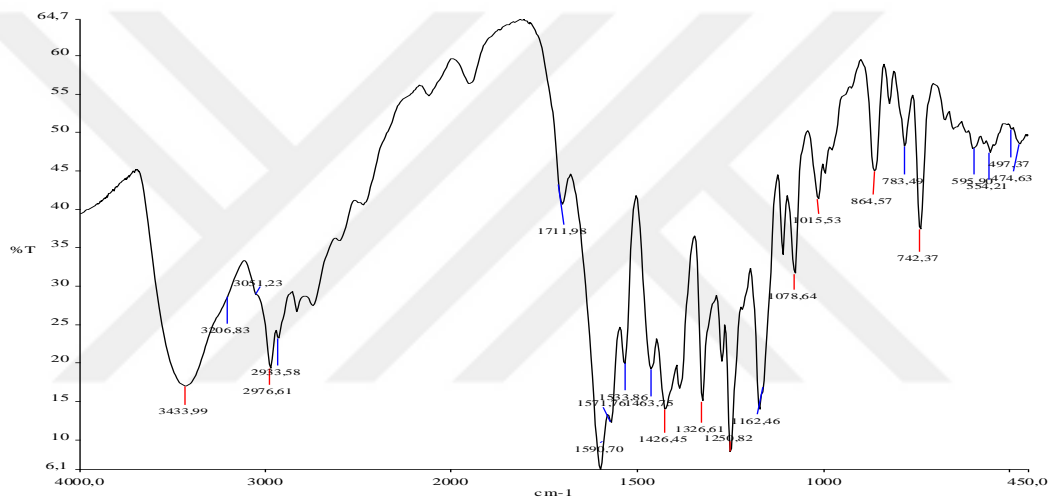
**Spektrum 22.** L<sup>2</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin FT-IR spektrumu



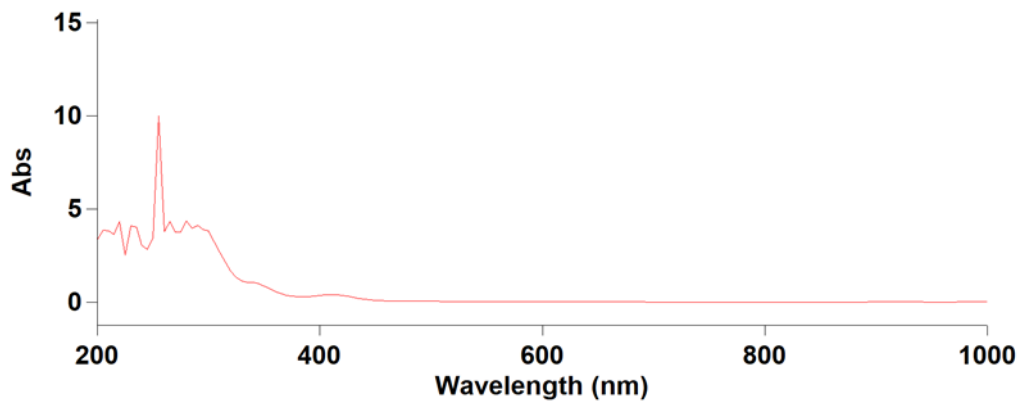
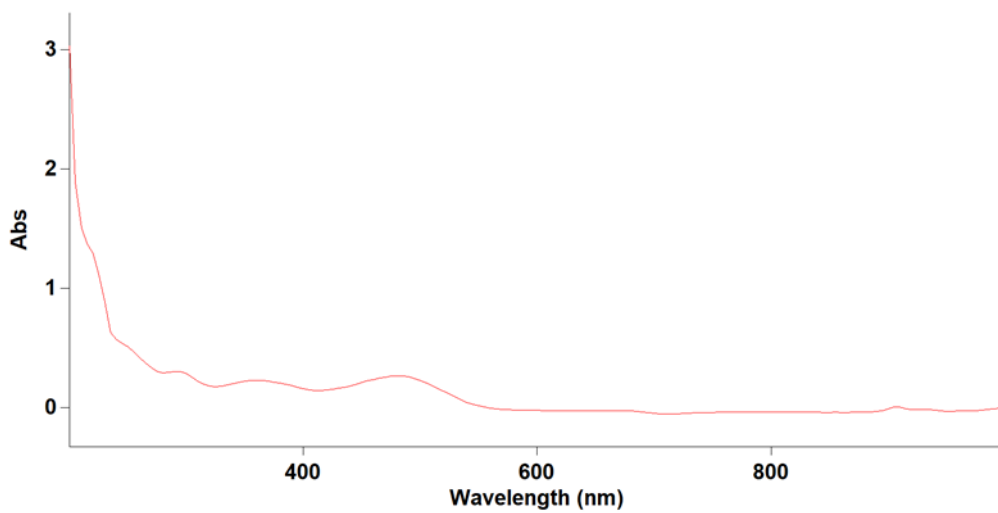
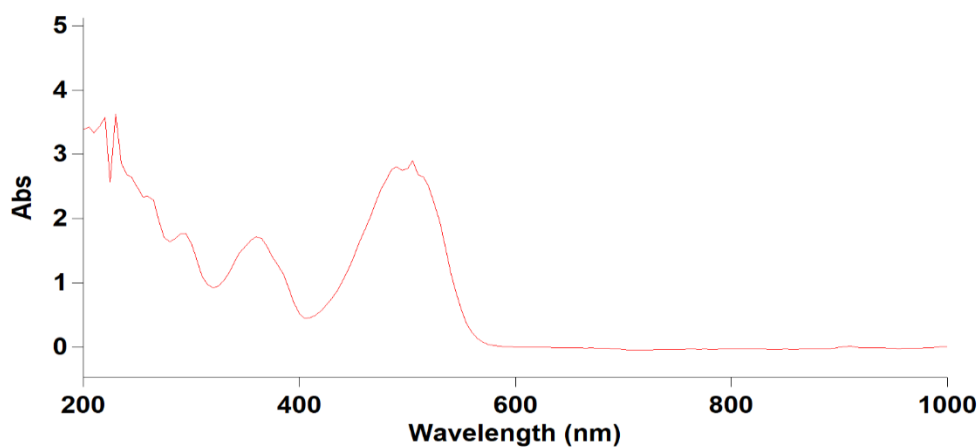
**Spektrum 23.** L<sup>2</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin FT-IR spektrumu

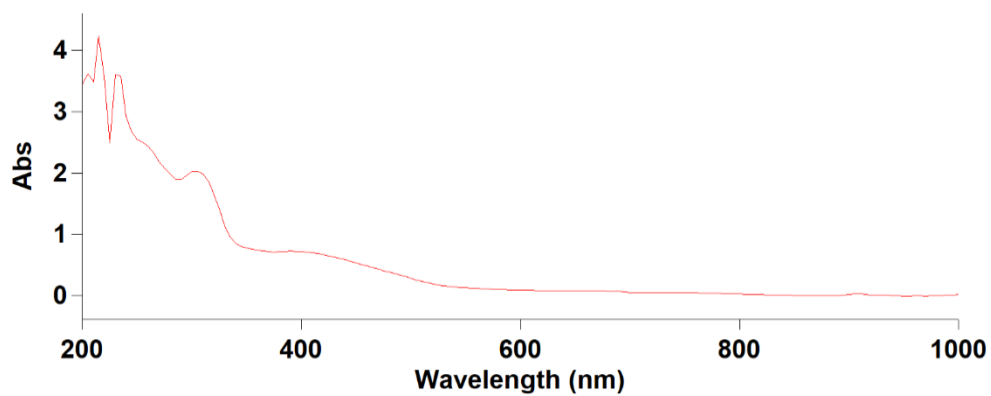


**Spektrum 24.**  $L^2-Ru^{II}$ -*p*-simen kompleksinin FT-IR spektrumu

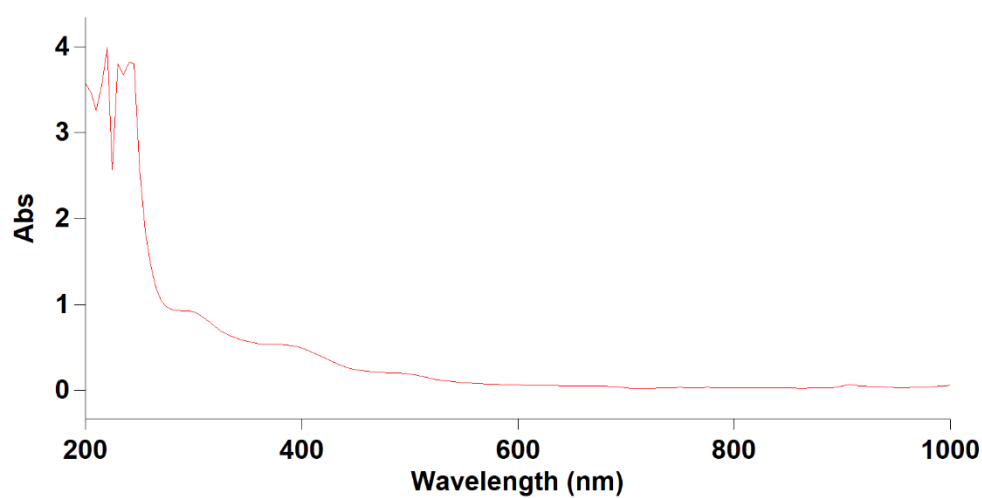


**Spektrum 25.**  $L^2-Pd^{II}$  kompleksinin FT-IR spektrumu

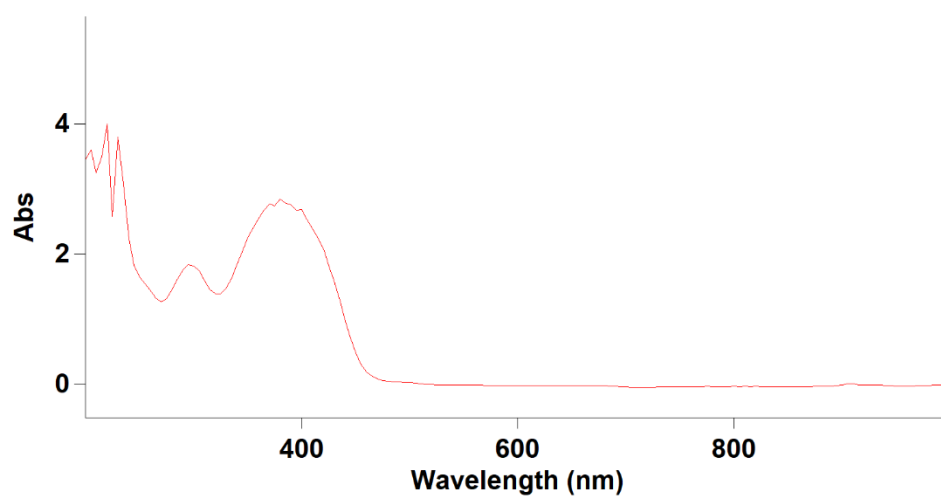
**Ek-3. Ligand ve Komplekslerin UV-Görünür Bölge Spektrumları****Spektrum 26.** L¹ ligandının UV-vis. spektrumu**Spektrum 27.** L¹-Co<sup>II</sup> kompleksinin UV-vis. spektrumu**Spektrum 28.** L¹-Ni<sup>II</sup> kompleksinin UV-vis. spektrumu



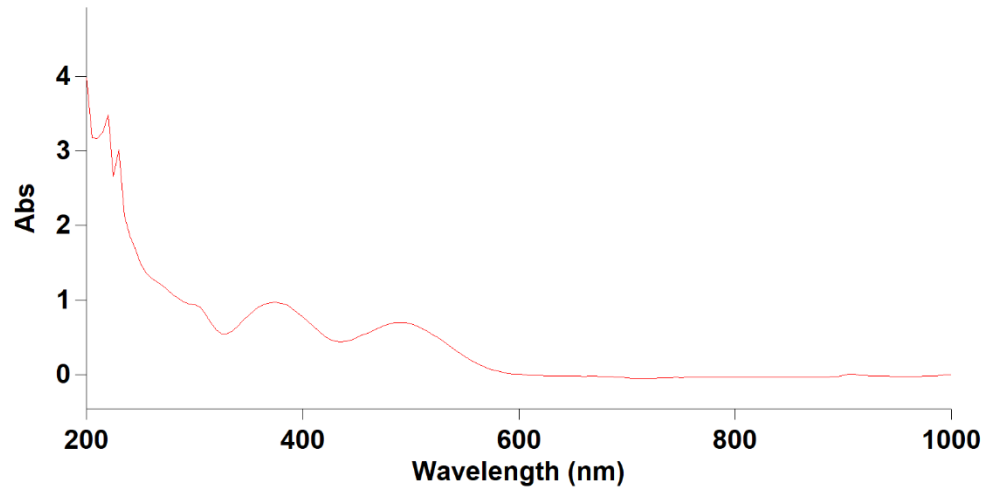
**Spektrum 29.**  $L^1$ - $Ru^{II}$ -*p*-simen kompleksinin UV-vis. spektrumu



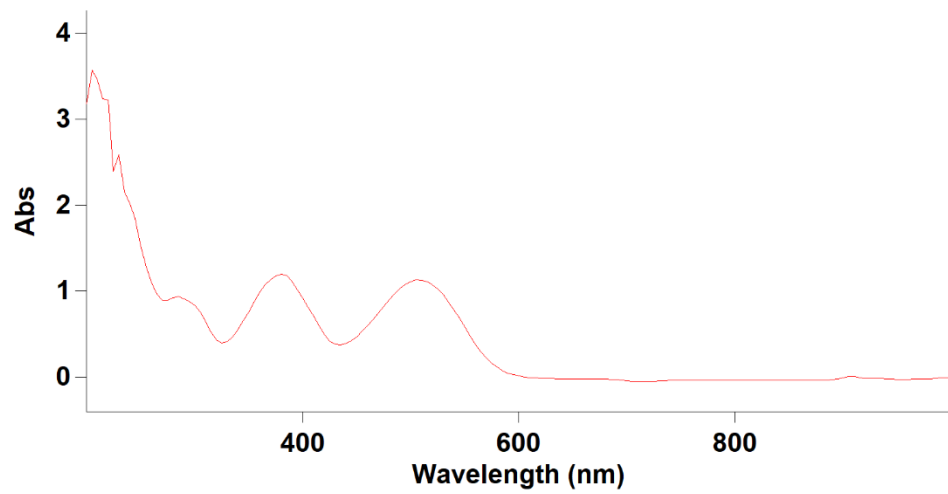
**Spektrum 30.**  $L^1$ - $Pd(II)$  kompleksinin UV-vis. spektrumu



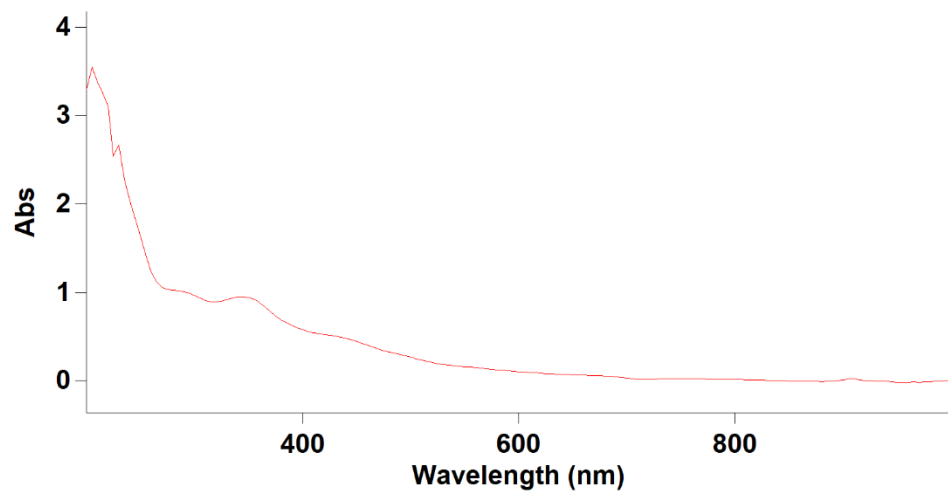
**Spektrum 31.**  $L^2$  ligandının UV-vis. spektrumu



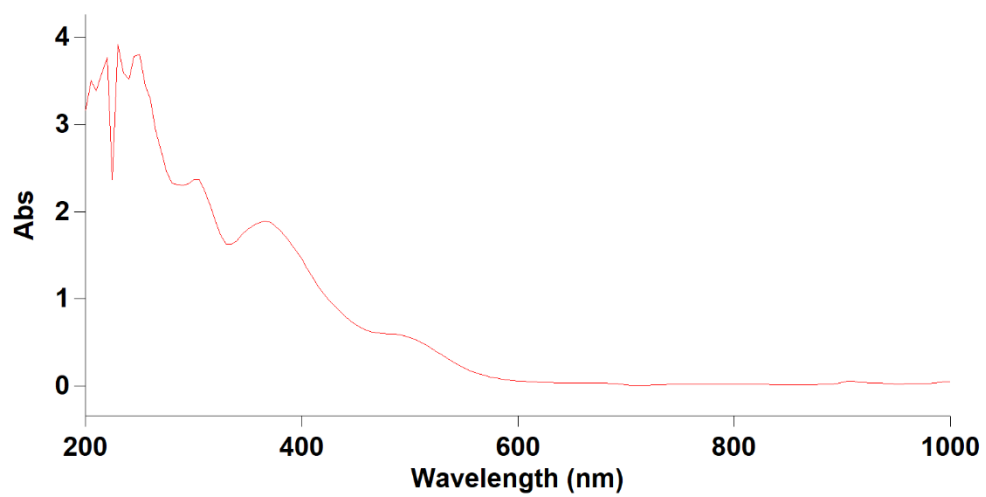
**Spektrum 32.** L<sup>2</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin UV-vis. spektrumu



**Spektrum 33.** L<sup>2</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin UV-vis. spektrumu



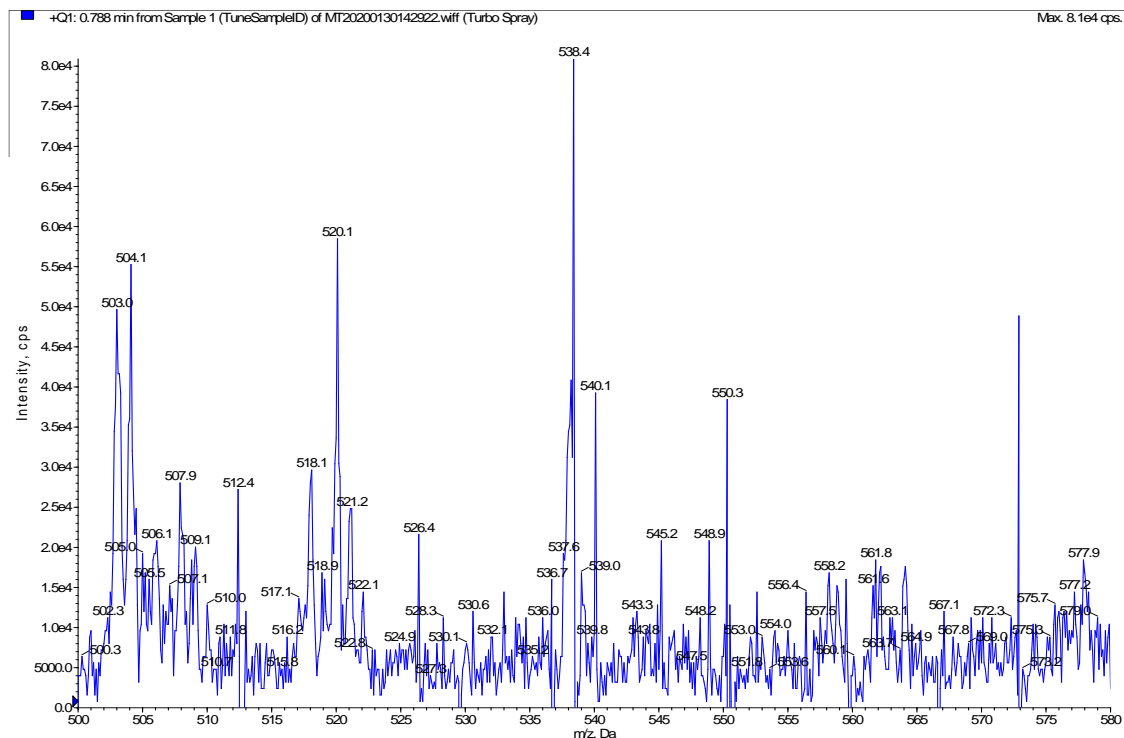
**Spektrum 34.** L<sup>2</sup>-Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin UV-vis. spektrumu



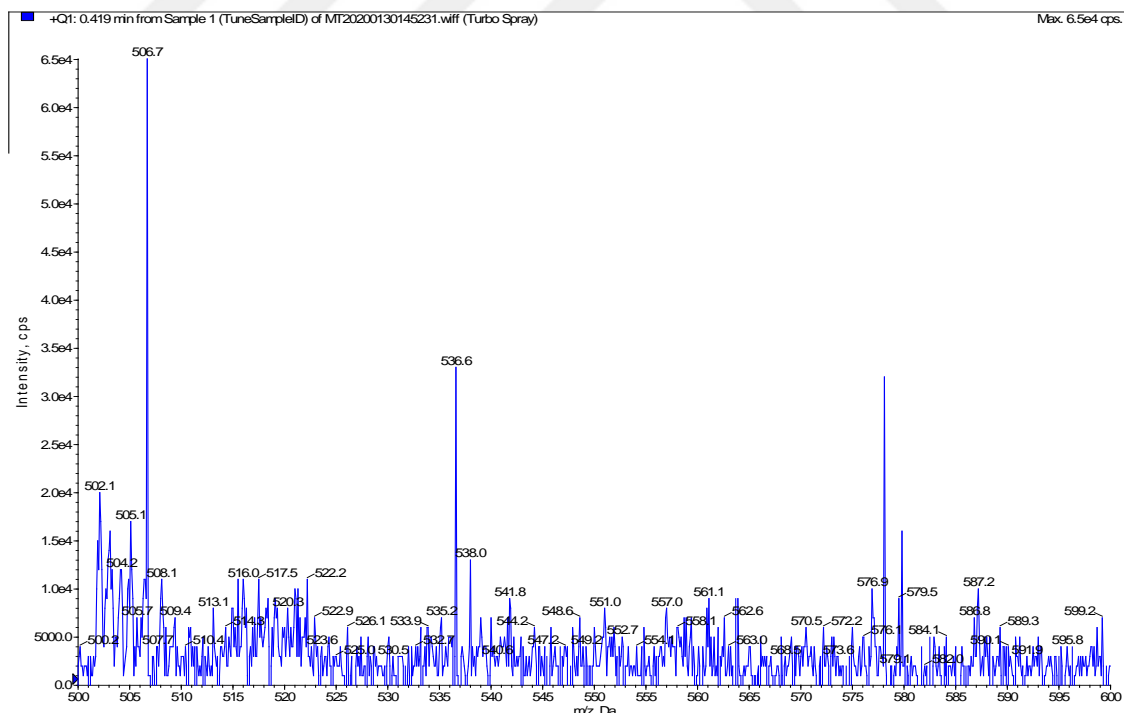
Spektrum 35. L<sup>2</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin UV-vis. spektrumu



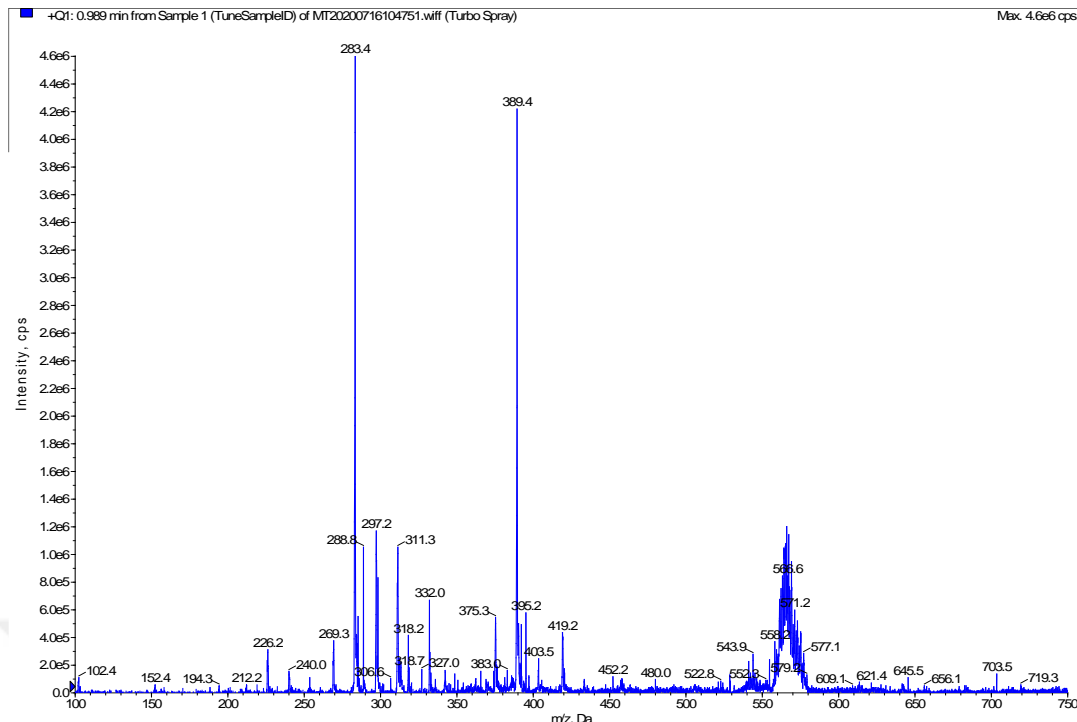
#### Ek-4. Komplekslerin Kütle Spektrumları



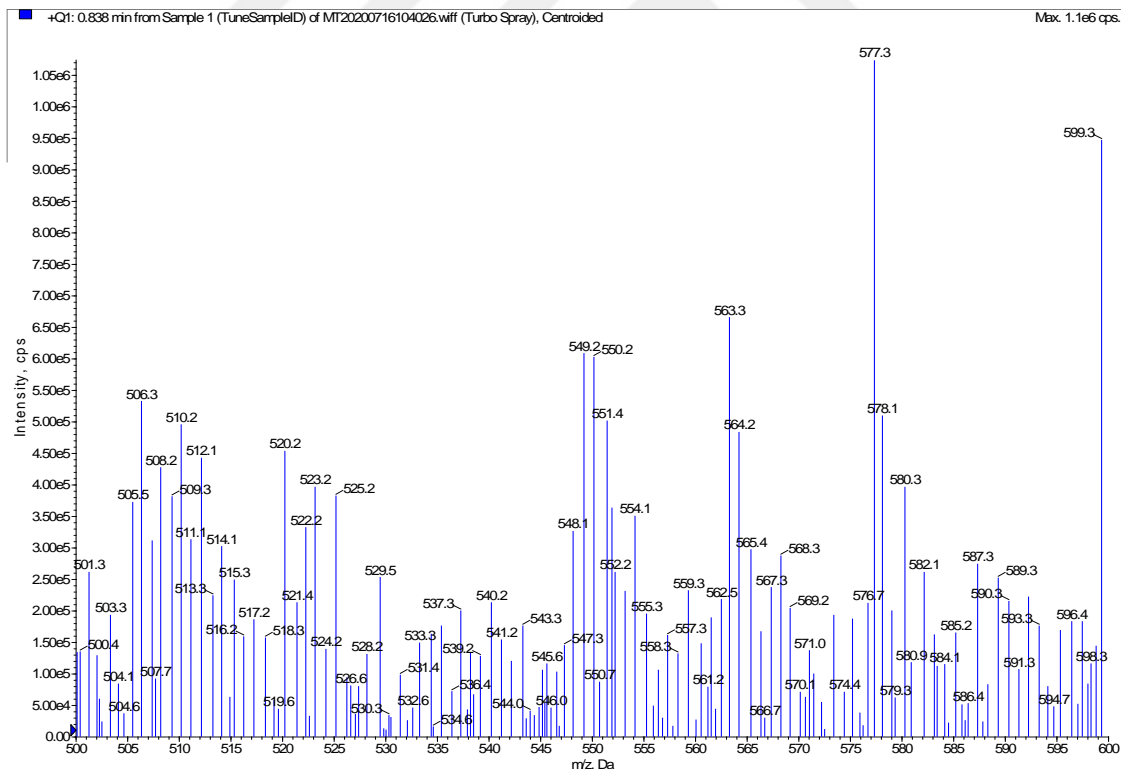
Spektrum 36.  $L^1$ -Co<sup>II</sup> kompleksinin kütle spektrumu



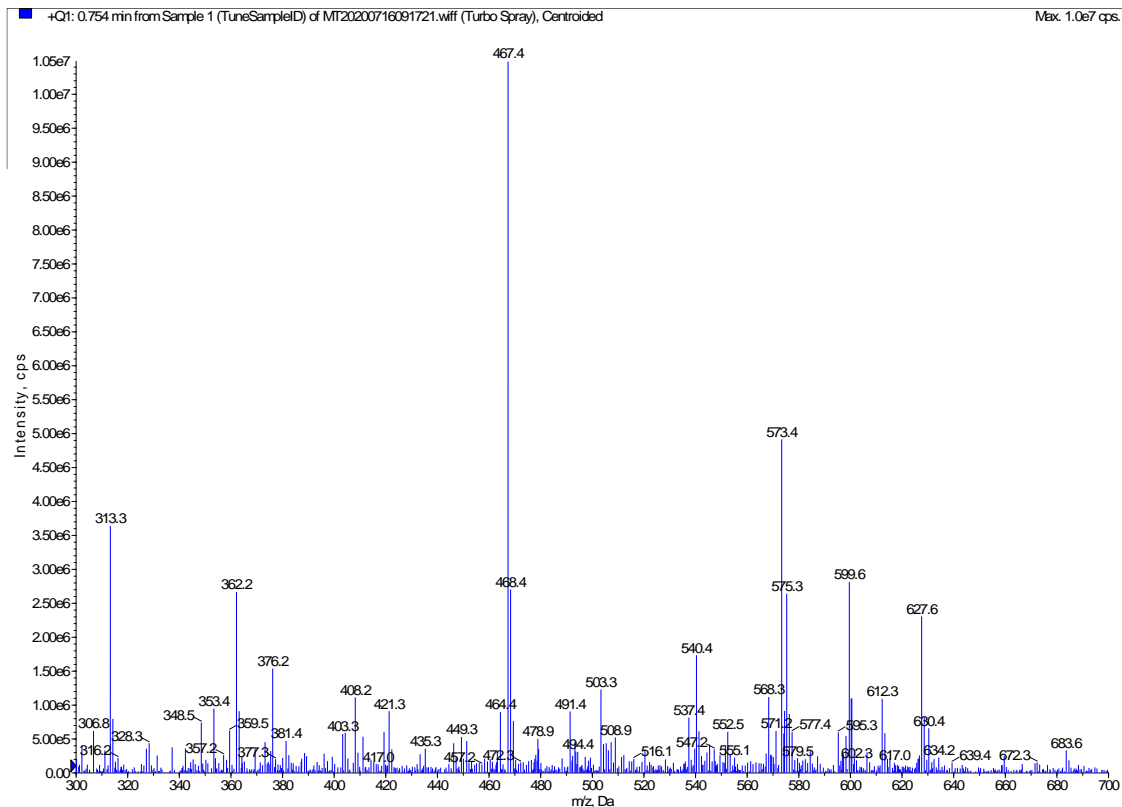
Spektrum 37.  $L^1$ -Ni<sup>II</sup> kompleksinin kütle spektrumu



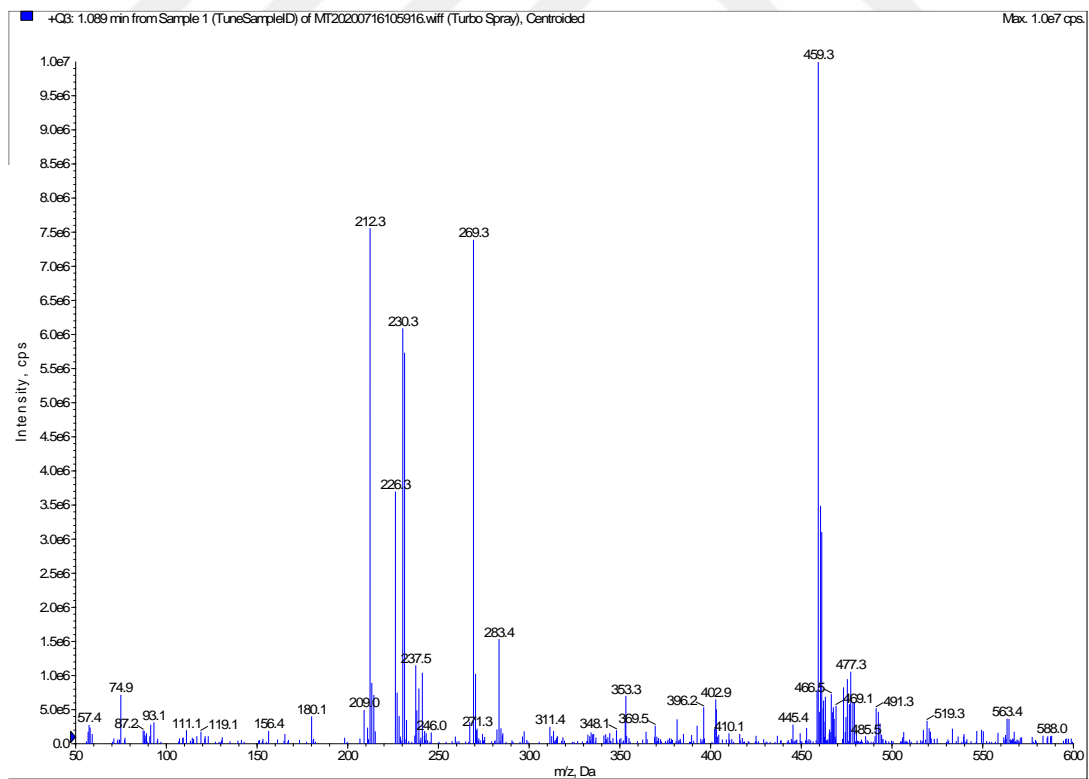
**Spektrum 38.** L<sup>1</sup>-Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin kütle spektrumu



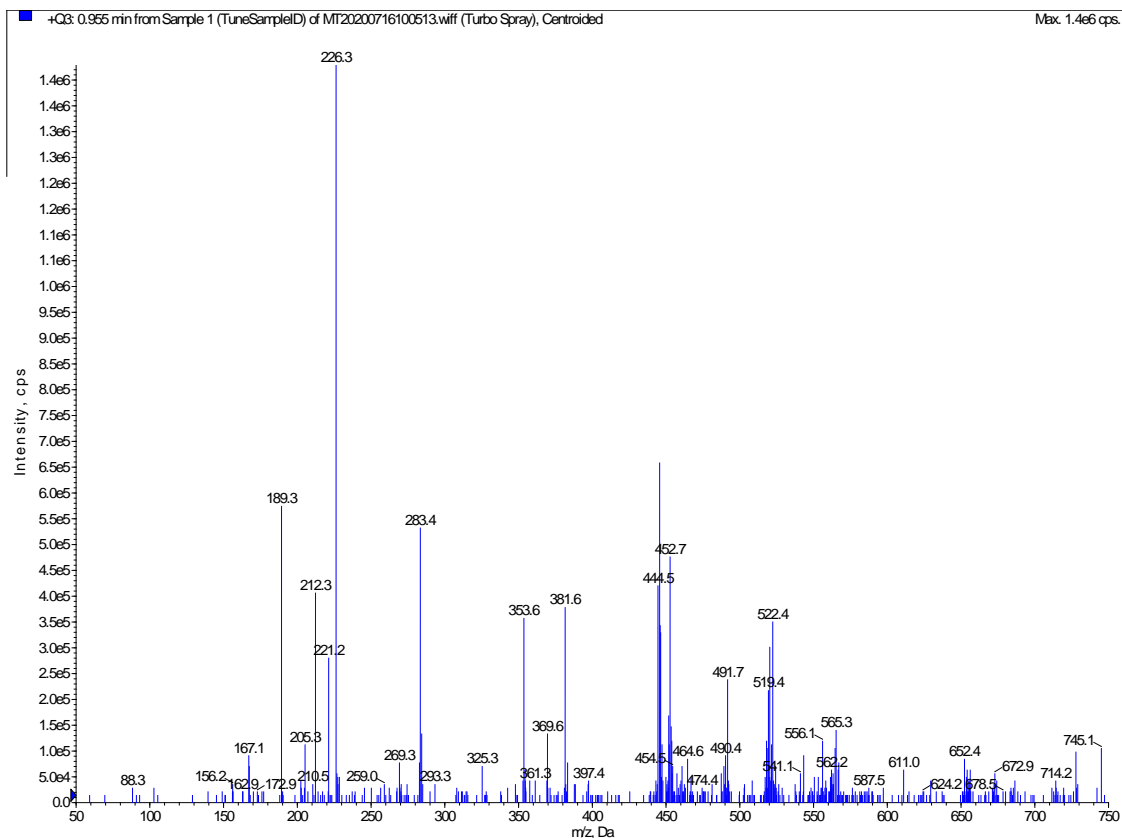
**Spektrum 39.** L<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin kütle spektrumu



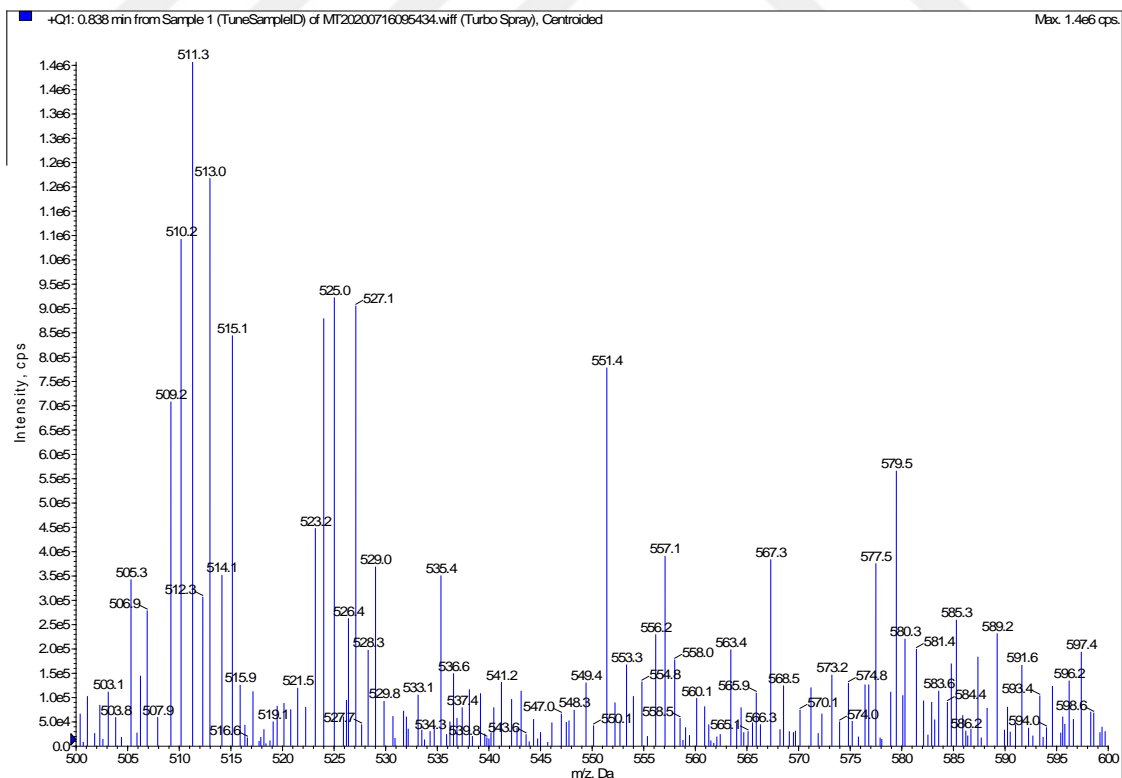
Spektrum 40. L<sup>2</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin kütle spektrumu



Spektrum 41. L<sup>2</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin kütle spektrumu

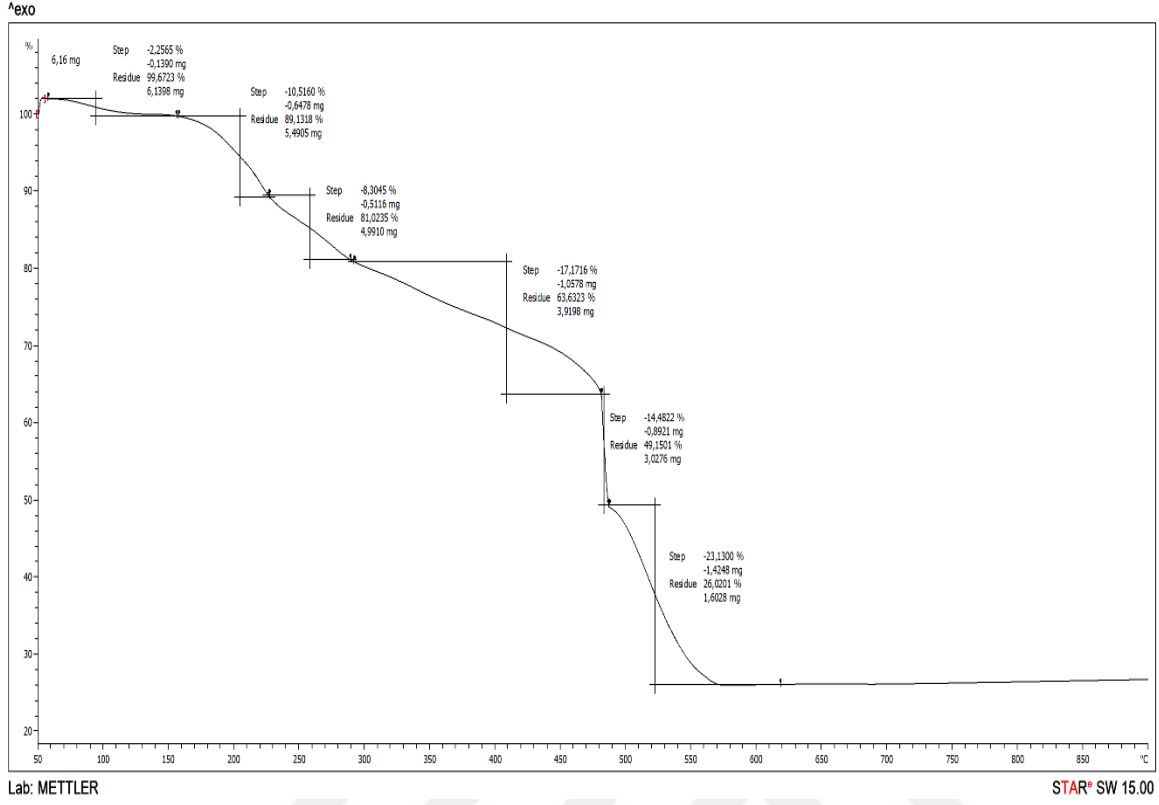


Spektrum 42.  $L^2$ - $Ru^{II}$ - $p$ -simen kompleksinin kütle spektrumu

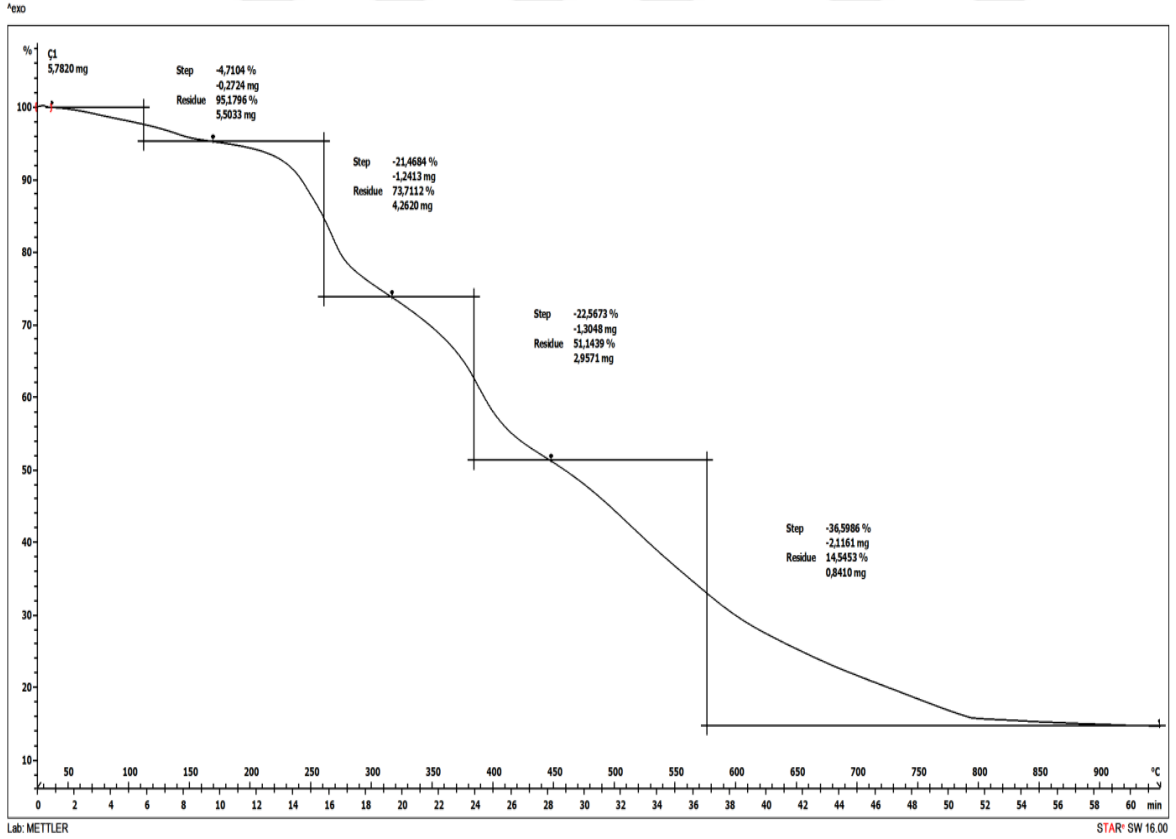


Spektrum 43.  $L^2$ - $Pd^{II}$  kompleksinin kütle spektrumu

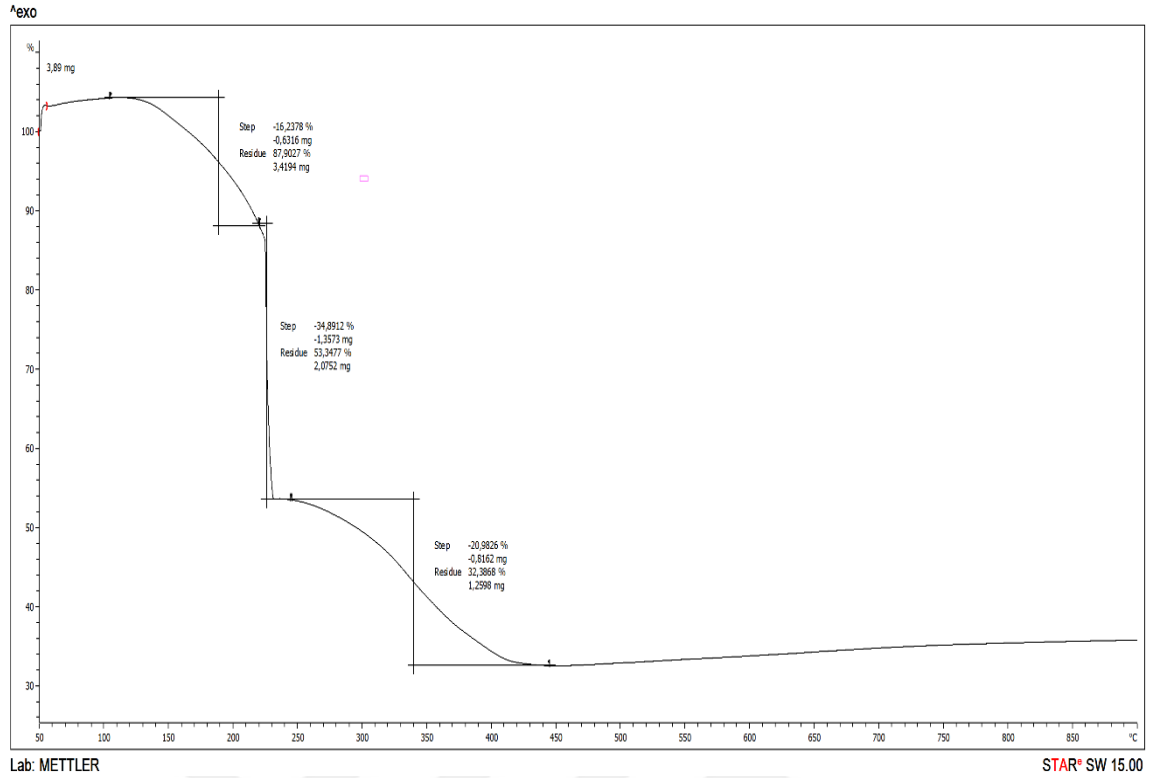
## Ek-5. Komplekslerin Termal Analiz Sonuçları



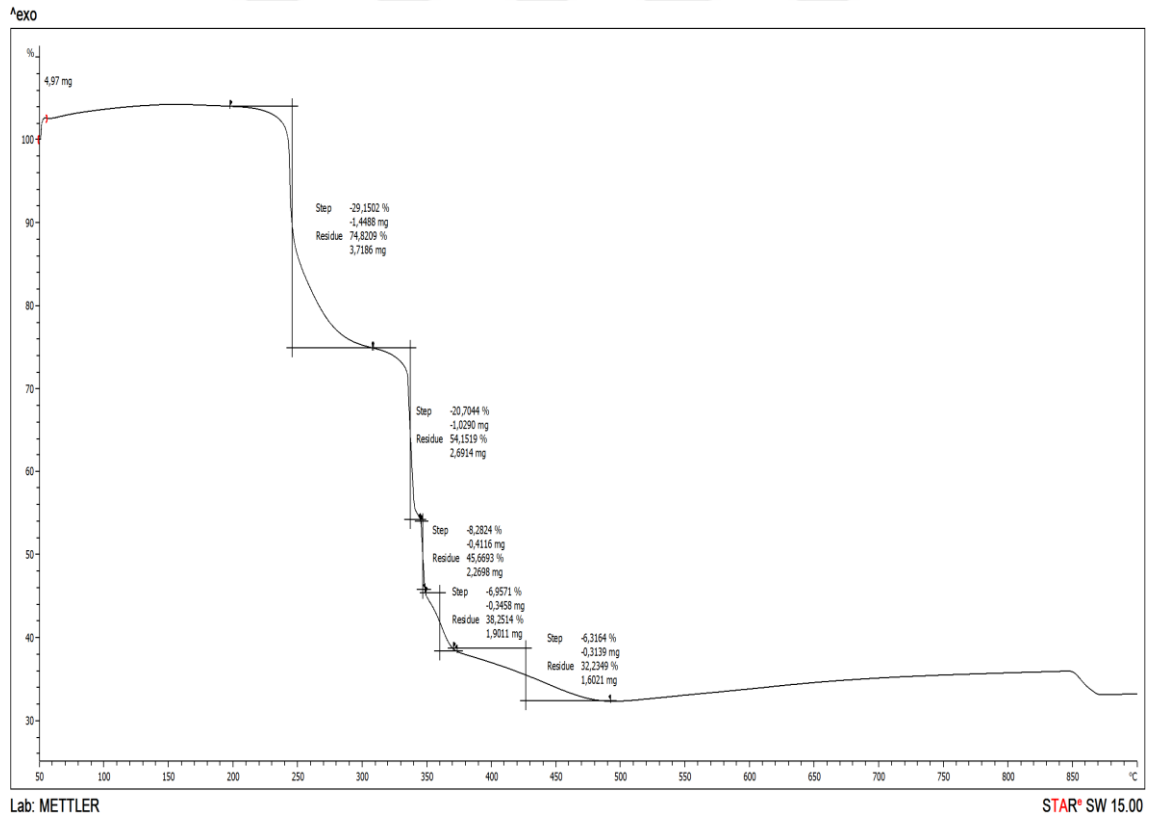
Termogram 1. L<sup>1</sup>-Co<sup>II</sup> kompleksinin termal bozunma eğrisi



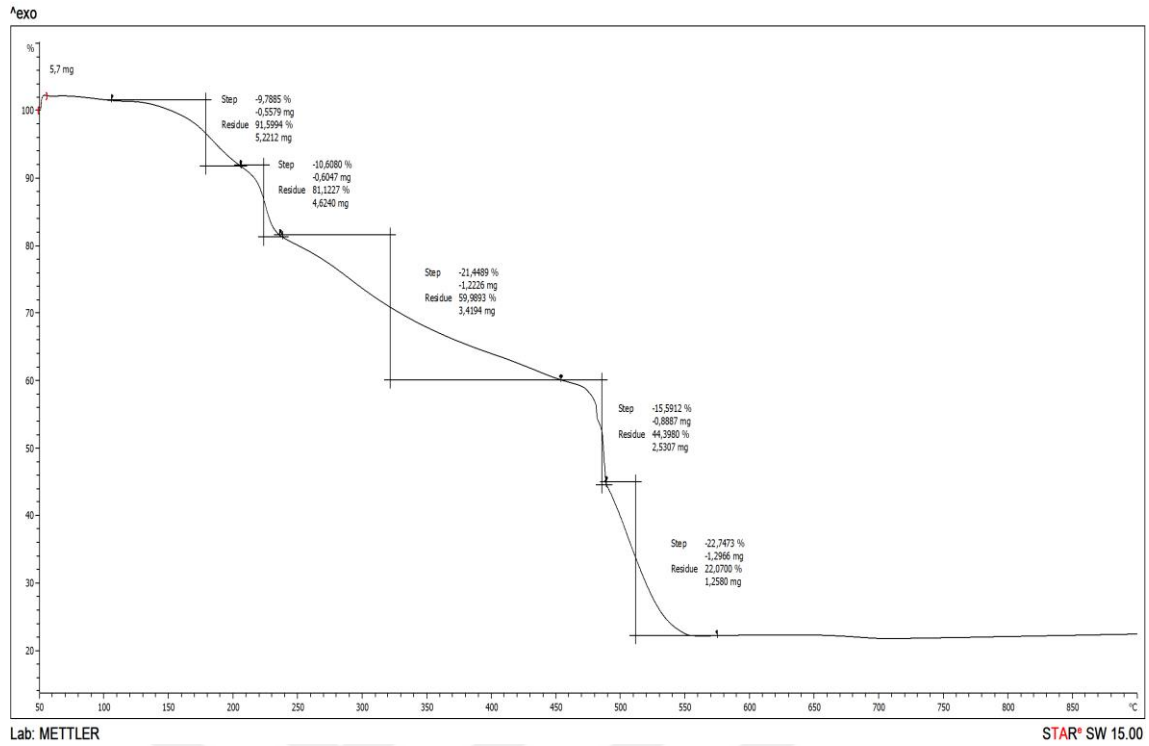
Termogram 2. L<sup>1</sup>-Ni<sup>II</sup> kompleksinin termal bozunma eğrisi



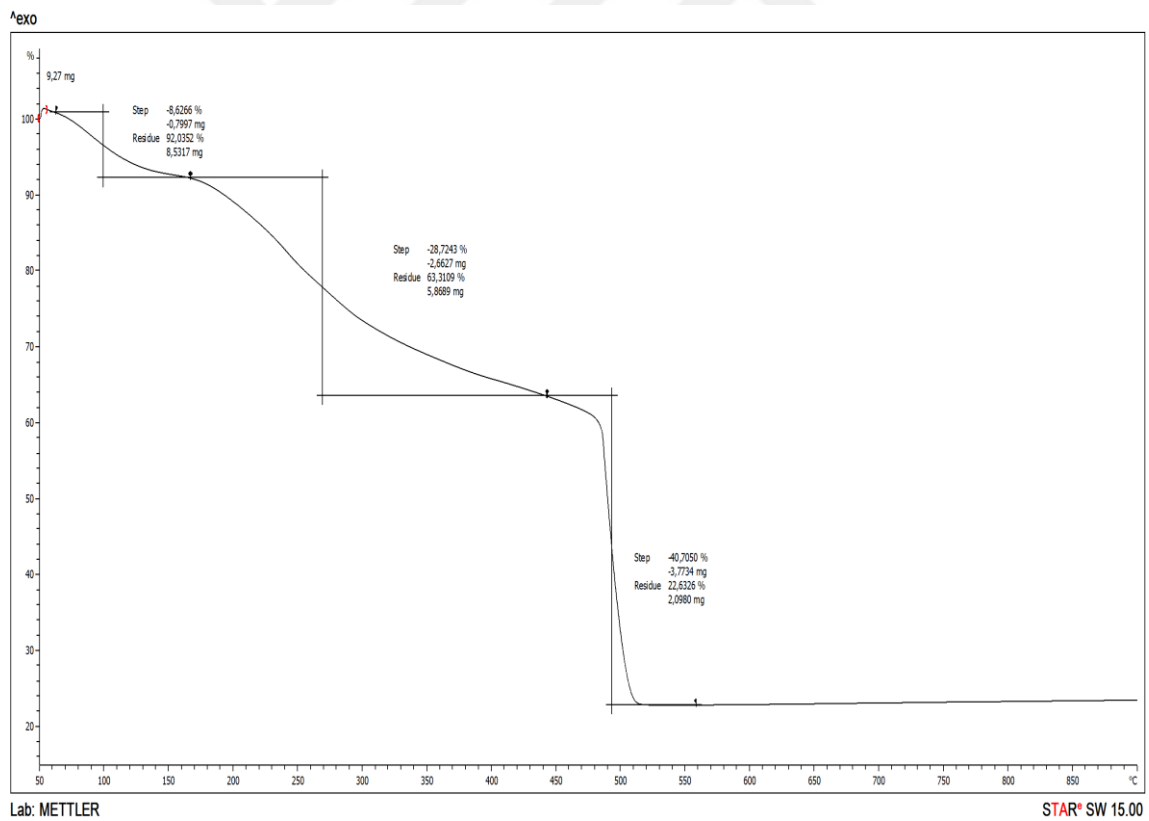
**Termogram 3.** L<sup>1</sup>-Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin termal bozunma eğrisi



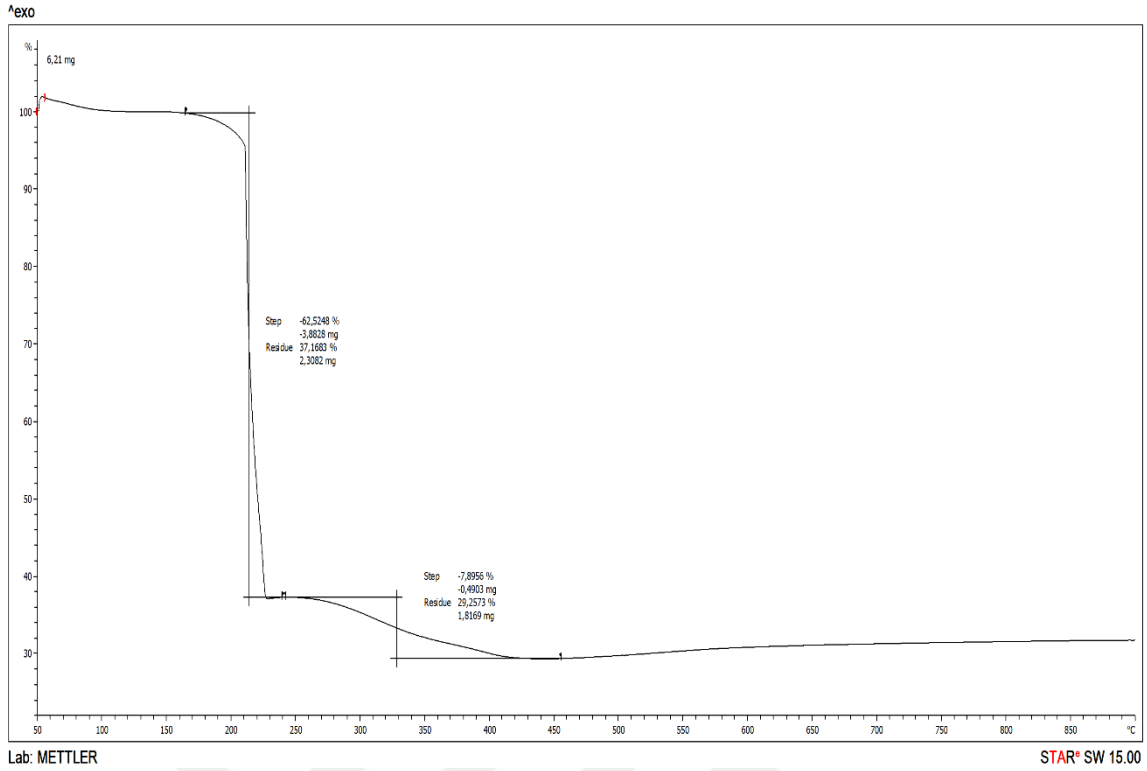
**Termogram 4.** L<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup> kompleksinin termal bozunma eğrisi



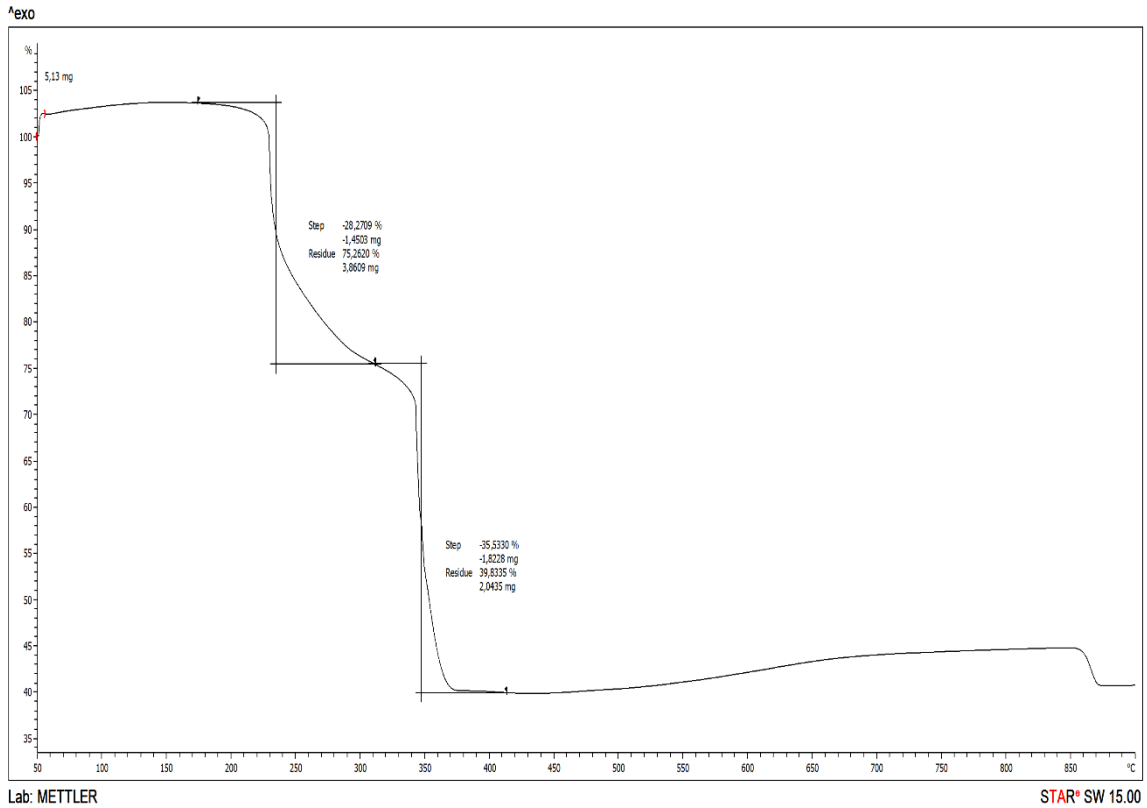
Termogram 5.  $L^2-Co^{II}$  kompleksinin termal bozunma eğrisi



Termogram 6.  $L^2-Ni^{II}$  kompleksinin termal bozunma eğrisi



**Termogram 7.  $L^2$ -Ru<sup>II</sup>-*p*-simen kompleksinin termal bozunma eğrisi**



**Termogram 8.  $L^2$ -Pd<sup>II</sup> kompleksinin termal bozunma eğrisi**