T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KLİK KİMYASI YÖNTEMİYLE KOBALOKSİM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

Seyithan AKDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Seyithan AKDAĞ'ın **"Klik Kimyası Yöntemiyle Kobaloksim Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi"**konulu bu çalışma 09/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğiyle Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İMZA

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ …..…….

Üye : Doç. Dr. Feyyaz DURAP …..…….

Üye : Doç. Dr. Mahmut ULUSOY …..…….

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu ÇalışmaHÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No:14155

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…… iv
ÇİZELGELER DİZİNİ…… vi
SİMGELER DİZİNİ…… vii
1. GİRİŞ…… 1
1.1. Oksimler …… 2
1.1.1. Oksimler ve Özellikleri…… 2
1.1.2. Oksimlerin Adlandırılması…… 5
1.1.3. Oksimlerin Kullanım Alanları 6
1.2. Dioksimler…… 8
1.3. Oksimlerin Kompleksleri…… 8
1.4. Kobaloksim…… 10
1.4.1. Kobaloksimlerin Kullanım Alanları 12
1.5. Klik Kimyası…… 13
1.5.1. Klik tepkimeleri…… 14
1.6. Katalizörler…… 16
1.6.1. Katalitik Etkimenin Mekanizması 17
1.6.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması 17
1.6.3. Homojen ve Heterojen Katalizörler Arasındaki Farklar 18
1.7. CO_2'nin Genel Özellikleri…… 19
1.8. Karbondioksitin Kimyasal Dönüşümü…… 19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…… 21
3. MATERYAL ve YÖNTEM…… 30
3.1. Materyal…… 30
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler…… 30
3.1.2. Kullanılan kimyasallar…… 30
3.1.3. Kullanılan cihazlar…… 31
3.2. Yöntem…… 32
3.2.1. Dioksim (LH_2) ligandının hazırlanması …… 32
3.2.2. $[(LH)_2Co(Cl)(B)]$ kobaloksim (3 ve 4) komplekslerinin sentezi …… 34
3.2.3. Azid bağlanmış $[(LH)_2Co(N_3)(B)]$ kobaloksim (5 ve 6) komplekslerinin sentezi 36
3.2.4. 1, 2, 3-triazol içeren $[(LH)_2Co(triazol)(B)]$kobaloksim (7 ve 8) komplekslerinin sentezi…… 38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 41
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması…… 41
4.2. Sentezlenen Farklı Yapıdaki Komplekslerin Katalitik Özellikleri…… 46
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…… 53
KAYNAKLAR…… 56
ÖZGEÇMİŞ…… 61
EKLER…… 62
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektrumları…… 62
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları…… 67
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları…… 71
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları…… 73

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KLİK KİMYASI YÖNTEMİYLE KOBALOKSİM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

Seyithan AKDAĞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2015, Sayfa :76

Bu tezde, keton olarak 2-propanoil tiyofenden yolla çıkılarak basit ve hızlı olarak iki basamakta monooksim **(1)** ve dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve bu dioksim ligandının altı tane yeni kobaloksim kompleksleri **(3-8)** klik kimyası da kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS spektroskopisi, erime noktası tekniği, manyetik susseptibilite ve elemental analiz tekniği ile aydınlatıldı. Altı tane yeni oktahedral kobaloksim kompleksinin uygun sentezine göre genel förmülünün $[(LH)_2Co(X)(B)]$ (burada **X** = Cl, N_3 veya 1, 2, 3-triazole ring ve **B** = 1-amino-4-metilpiperazin**(AMP)** veya 2-tiyofen etilamin**(TEA)** aksiyal baz olarak) olduğu ve bu komplekslerin herhangi bir çözücü kullanmaksızın uygun koşullar altında beş halkalı karbonatların sentezi için epoksitler ile sera gazı olan karbondioksitin tepkimesinde katalizör etkinliği incelendi. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı, CO_2 basıncı, ve reaksiyon zamanı etkisinin beş halkalı organik karbonatın verimi üzerine etkisi sistematik olarak incelendi.

ANAHTAR KELİMELER: Kobaloksim katalizörleri, klik kimyası, CO_2, epoksit, halkalı karbonat

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF APPLICATION FIELDS OF COBALOXIME COMPOUNDS OBTAINED BY CLICK CHEMISTRY METHODS

Seyithan AKDAĞ

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2015, Page: 76

In this thesis, we introduce a simple and rapid two-step method for the synthesis of the monooxime **(1)** and dioxime ligands **(LH_2) (2)** from 2-propanoyl thiophene as ketone and its six novel cobaloxime complexes obtained by click chemistry **(3-8)** have been characterized by spectroscopic techniques (^1H and ^{13}C-NMR spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, LC-MS spectra, melting point measurements and magnetic susceptibility measurements) and elemental analyses. The convenient synthesis of six new octahedral cobaloxime complexes of the general molecular formula $[(LH)_2Co(X)(B)]$ (where **X** = Cl, N_3 or 1, 2, 3-triazole ring and **B** = 1-amino-4-methylpiperazine **(AMP)** or 2-thiophene ethylamine **(TEA)** as axial base) were synthesized for the coupling of epoxides with greenhouse gas CO_2 to the synthesis of a five-membered cycliccarbonates under optimally conditions and without using any solvent. The effects of reaction temperature, CO_2 pressure and reaction time on the yield of a five-membered cyclic organic carbonate of catalyst system have been investigated systematically.

KEY WORDS: Cobaloxime catalysts, click chemistry, CO_2, epoxides, cyclic carbonate

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet KILIÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen Araştırma görevlisi Dr. Mustafa DURGUN'a, Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına ve hep yanımda olan Eylül ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Mehmet AKDAĞ'a ve annem Fatma AKDAĞ'a ve tüm aileme sonsuz teşekür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. 2-hidroksimino propiyonik asit bileşiği ……..... 4
Şekil 1.2. Oksimlerin *syn-* ve *anti-* gösterimi …… 5
Şekil 1.3. *Anti- , Amphi-Syn-* yapılar ……..… 5
Şekil 1.4. Nikeldimetilglioksim kompleksleri …….. 8
Şekil 1.5. Oksimlerin yapısı ……..…… 9
Şekil 1.6. Oktahedral dimetilglioksimin Co(II) kompleksi ……. 10
Şekil 1.7. Kare düzlem ve oktahedral diaminoglioksimin Co(II) kompleksi ……. 10
Şekil 1.8. Tipik kobaloksim ve dikobaloksimler ……..... 11
Şekil 1.9. Suyun parçalanması sonucu hidrojen gazı elde edilmesinde kullanılan kobaloksimler 13
Şekil 1.10. Huisgen reaksiyonu ……..……..... 14
Şekil 1.11. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)..…… 15
Şekil 1.12. Bakır Yokluğunda Gerceklestirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi ……. 16
Şekil 1.13. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler….……..... 20
Şekil 2.1. Enzim Şablonu Reaksiyonu …… 23
Şekil 2.2. Dendrimer Sentezi …… 24
Şekil 2.3. 4-azido-2,2 -bipyridyl sentezi ……..… 24
Şekil 2.4. HIV-1 Proteaz Enzimi Sentezleme Reaksiyonu ……..…… 25
Şekil 2.5. Klorlü Salen Kompleksinin (Salen)CrN_3'e Dönüşüm Reaksiyonu ……..…. 25
Şekil 2.6. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin *anti-* ve *amphi* formları ……..…… 27
Şekil 2.7. Karbon dioksit halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan Co katalizörü..... 28
Şekil 2.8. Karbon dioksit halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan kobaloksim Kompleksi…… 29
Şekil 3.1. Asimetrik monooksim (1) sentezi ……..……. 32
Şekil 3.2. Asimetrik dioksim ligandının (LH_2) (2) sentezi ……. 33
Şekil 3.3. [$(LH)_2$Co(Cl)(B)] kobaloksim (3 ve 4) komplekslerinin sentezi ……..….. 35
Şekil 3.4. Azid bağlanmış [$(LH)_2$Co(N_3)(B)] kobaloksim(5 ve 6) komplekslerinin sentezi …. 37
Şekil 3.5. 1, 2, 3-triazol içeren [$(LH)_2$Co(triazol)(B)]kobaloksim(7 ve 8) komplekslerinin sentezi 39
Şekil 4.1. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri …. 48
Şekil 4.2. [$(LH)_2$ClCo(AMP)] (3) katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları ……. 49
Şekil 4.3. [$(LH)_2$ClCo(AMP)] (3) katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi ….. 50
Şekil 4.4. [$(LH)_2$ClCo(AMP)] (3) katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi …….. 51
Şekil 4.5. [$(LH)_2$ClCo(AMP)] (3) katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi …….52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar …….…….....19
Çizelge 4.1. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümündefarklı kobaloksim komplekslerin katalitik etkisi.....46
Çizelge 4.2. Aynı koşullarda kobaloksim (3) katalizörün varlığında farklı epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşmesi.....47

SİMGELER DİZİNİ

CFC	Kloroflorokarbon
CH_2Cl_2	Diklorometan
CH_3COONa	Sodyum asetat
$CHCl_3$	Kloroform
$CoCI_2.6H_2O$	Kobalt klorür hegzahidrat
EtOH	Etilalkol
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatoğrafisi
LC-MS	Sıvı Kramotografisi - Kütle Spektroskopisi
N_2O	Diazot oksit
NEt_3	Trietil amin
$NH_2OH.HCI$	Hidroksilamin hidroklorür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
THF	Tetra Hidrofuran
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Bir metal atomu veya iyonu etrafına kümelenmiş olan ligandların oluşturduğu yapılara *koordinasyon bileşikleri* denir. Koordinasyon bileşiklerinin çoğu renkli, paramanyetik, katalitik özelliğe ve birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptir.

Organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddeler, bunların konfigürasyon yapılarının aydınlatılması ve uygulama alanlarının araştırılması bu bilim dalının araştırma alanına girer.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyoanorganik kimya bilim dalı kapsamına girmektedir. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde hep koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır (Who, 1982).

Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B_{12} vitamini ve B_{12} koenzimlerinin yapısını açıklamak da model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Chakravorty, 1974). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla, başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen bir çok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Candlin ve ark., 1968; Peng ve ark., 1978).

1.1. Oksimler

Aldehit ve ketonların, hidroksil amin (NH_2OH) ile reaksiyona girdiklerinde oluşan bileşiklere *oksim* denir. Oksim ismi Mayer tarafından oksi ve imin kelimelerinin kısaltılmasıylaoluşmuştur. Sentezlenen bileşiğin özeliğine göre eğer H, OH grupları C=N ile aynı düzlemde bulunuyorlarsa bu yapı syn oksim karşıtarafında bulunuyor ise bu yapıyada anti oksim adı verilmektedir.Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfoterik maddelerdir (Panzio ve ark., 1930).

Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. *Anti*- formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amfi*- formu en düşük kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Buna karşılık sterik engellerden dolayı *syn*- formu kompleks oluşumunda fazla etkili değildir. Ayrıca *anti*- formları *amfi*- formlarından daha asidiktir ve C=N grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlık karakterleri iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler.

1.1.1. Oksimler ve özellikleri

Oksimler, genellikle, renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubumdan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir.

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünür ve CO_2 ile çökerler. Ketoksimler daha zayıf bazik özellik gösterir. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. *Vic*-dioksimler ise monooksimlerden daha asidiktir ve pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü vic-dioksim bileşiklerinde, C=N-OH grupları, komşu karbonlara takılı durumdadır (Dede, 2007).

Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluş sebebi ile konsantre mineral asitlerde (der. HCl) çözünür, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece, hidroklorür tuzları elde edilir.

Oksimlerin FT-IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bantları, 1660-1600 cm^{-1}, her çift bağına komşu olan N-O bağına ait gerilim titreşimleri 970-930 cm^{-1} civarında görülür. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde FT-IR spektrumları alındığında oksim -OH grubuna ait gerilme absorbsiyonu 3600-3500 $cm^{-1'}$ de çıkar. Bunun sebebi -OH grubunun serbest olmasındandır. *Vic*-dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme absorbsiyonu, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur (Avram, 1972; Serin, 1983).

Asetonoksimin yapısı X-ışınları kristalografi yöntemiyle incelenmiştir. Kovalent yarıçap elektronegativite değerlerini göz önüne alınarak bağlanan bağ uzunlukları (C=N) için 129 pm, (N-O) ise 144 pm'dir. (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle ±2 pm'lik bir sapmayla hesaplanan bir değere uygunluk gösterir. (N-O) bağında ise, saptanan uzunluklar hesaplanan değerden % 2-5 daha kısadır. C-N-O açısı da 111-114 arasındadır (Smith, 1966).

Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleri ile iki farklı yapının bulunduğu ^{1}H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorbsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir.

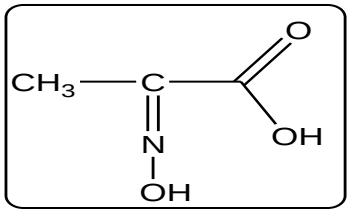
Vic-dioksimlerde stereoizomer tanınmasında ^{1}H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Simetrik *anti*-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde O-H....N hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir.

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinsphehn ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d_6 çözeltisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumlarındaki, O-H rezonansı oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen O-H kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12,5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

Sistematik olarak substitüe olmamış vic-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görünürler (Pata, 1970; Avram, 1972; Uçan, 1990; Hüseyinzade, 1991). Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenil-aminoglioksim gibi mono substitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, substitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli olan alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

C=N-OH grubu karbonuna ait ^{13}C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein, 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlemlenmektedir (Ertaş ve ark, 1986).

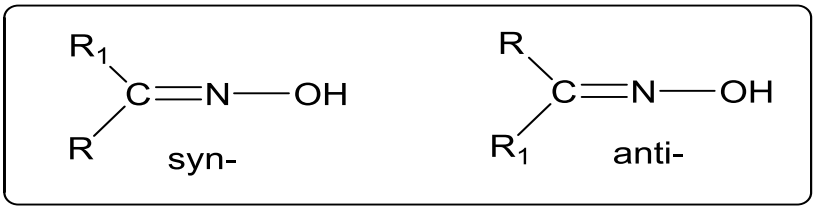
Yapılarında C=N-OH fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklere oksim denir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim (CH_3-CH=NOH), benzofenonoksim (O_2C=NOH) gibi (Smith, 1966). Bugün ana grup aldehit veya keton olmak şartıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir. Şekil1.1.'deki bileşik 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir.



Şekil 1.1. 2-hidroksimino propiyonik asit bileşiği

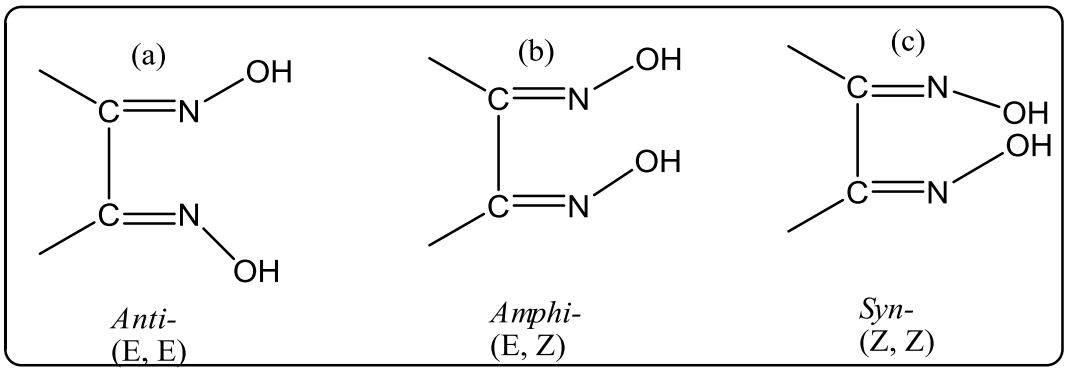
1.1.2. Oksimlerin adlandırılması

Oksimler yapılarındaki R ve OH' ın C=N grubunun aynı tarafında ya da karşıt tarafında olmalarına göre adlandırılırlar. C=N grubunun bulunduğu C atomuna göre OH ve R aynı tarafta ise Z almanca (Zusammen: beraber), farklı tarafta ise E (entgegen: karşı) olarak adlandırılır. Oksimlerin adlandırılmasında syn veanti- terimleri cis- ve trans- terimlerinin yerine kullanılmaktadır (Çolak, 1999; Bokach 2003, Constantinos, 2005).



Şekil 1.2. Oksimlerin *syn-* ve *anti-* gösterimi

Dioksimlerde ise yapının syn- yada anti- olarak adlandırılması yapıdaki OH gruplarının birbirlerine göre konumlarına göre belirlenir. Buna göre anti-(Şekil 1.3.a), amphi-(Şekil 1.3.b) ve syn-(Şekil 1.3.c), olarak adlandırılır (Riekerd 1980; Robinson, 1989; Kurtoğlu, 1999; Bokach, 2003).



Şekil 1.3. *Anti- , Amphi-ve Syn-* yapılar

1.1.3. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Oksimler organik, analitik, anorganik, endustriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bununla beraber oksimler tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda kullanılmaktadır. Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklerinin yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı ve su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin bulunması, kompleksler, “özellikle vic-dioksim kompleksleri“ üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve çeşitli alkil, oksi alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır(Fesenden ve Fesenden, 1993). Ayrıca Tschugaeff tarafından 1907 de elde edilen dimetil glioksimin Co(III) kompleksi, daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ileri sürülmüştür. Bu komplekslerin formülleri, Tschugaeff tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. (Burada X: bir asit anyonu, B: bir baz, mesela piridin). Bu komplekslerde Co-X

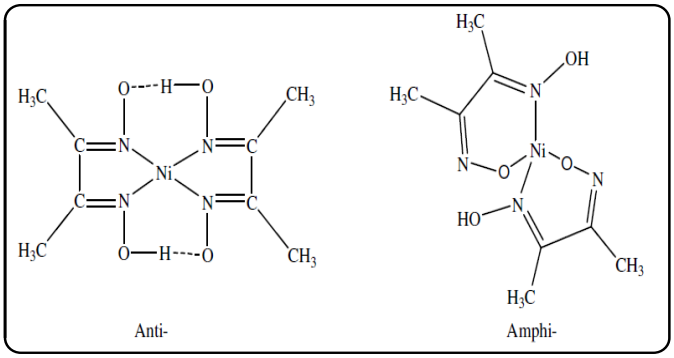
bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir. Bunun yanında son yıllarda B_{12} vitaminin model bileşiği olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen elde için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanmalarının yanında hidrojenasyon, epoksidasyon ve siklopropanasyonda, oksimler ve oksimlerin farklı metal kompleksleri ideal katalizör sistemi olarak endüstride gelecekte önemli alternatifler sergileyeceklerine inanılmaktadır.

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçokalanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil,oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs.bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Wermuth and Schwart, 1977).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığı, ışığa, darbeye gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini ortadan kaldırmak için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir. Ayrıca Tshugaev tarafından1907'de dimetilglioksim'in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen *vic*-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ortaya sürülmüştür (Musluoğlu, 1990).

1.2. Dioksimler

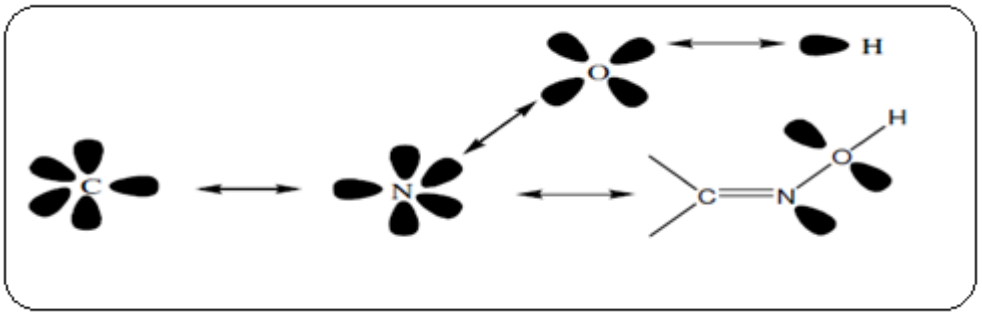
Dioksimler; yapılarında iki tane "-C=NOH" grubu bulunduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin *anti* veya *amphi* durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların *anti* formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. *Amphi*-dioksimlerden sentezlenen Ni(II) de metale N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine çalışmalar 1905 yılında Tschugaff'ın nikel dimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır (Şekil 1.4) (Gnichtel, 1981).



Şekil 1.4. Nikel dimetilglioksim kompleksleri

1.3. Oksimlerin Kompleksleri

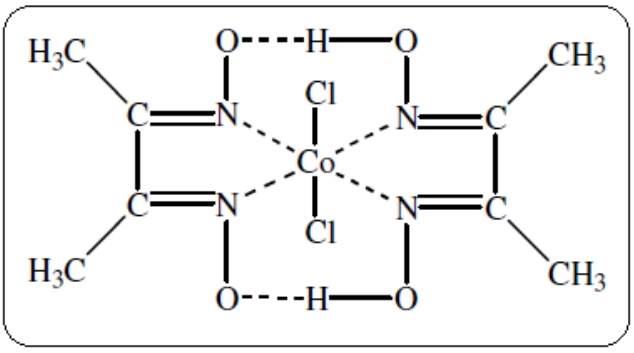
Geçis metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1.5'de görüldüğü gibidir, sp^2hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^2 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.



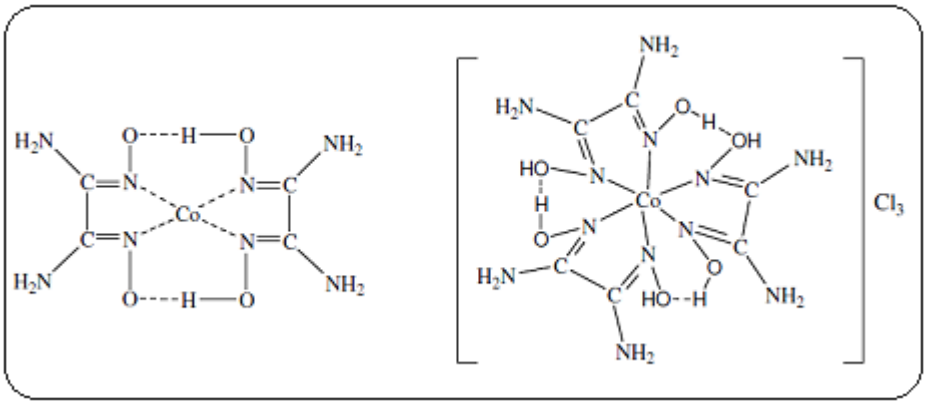
Şekil 1.5. Oksimlerin yapısı

Co metalinin dimetil glioksim ile diamino glioksim arasında oluşan kompleksin üç boyutlu yapısı, magnetik özelliği ve kararlılığı önemli ölçüde fark göstermektedir. Dimetil glioksim ile $CoCI_2$ arasında kare piramit veya oktahedral kompleks oluşurken diaminoglioksim ile oktahedral bir kompleks oluşmaktadır. Oluşan Cokompleksleri için diaminoglioksim fazla kararlıdeğil iken, dimetil glioksim kompleksi ise kompleks içerisinde bulunan Co'ın +2 yükseltgenme basamağı +1' e indirgenmesinde dahi bozulmamaktadır. Bu özelliğinden dolayı dimetil glioksim, vitamin B_{12} ve koenzimlerin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında örnek model olarak kullanılmıştır (Kantekin, 2003; Serin, 1980).

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve manyetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek mümkün değildir. Dimetilglioksim ile havada $CoCl_2$ kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 1.6.) diaminoglioksim ile; ya üç diaminoglioksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.6 .Oktahedral dimetilglioksimin Co(II) kompleksi

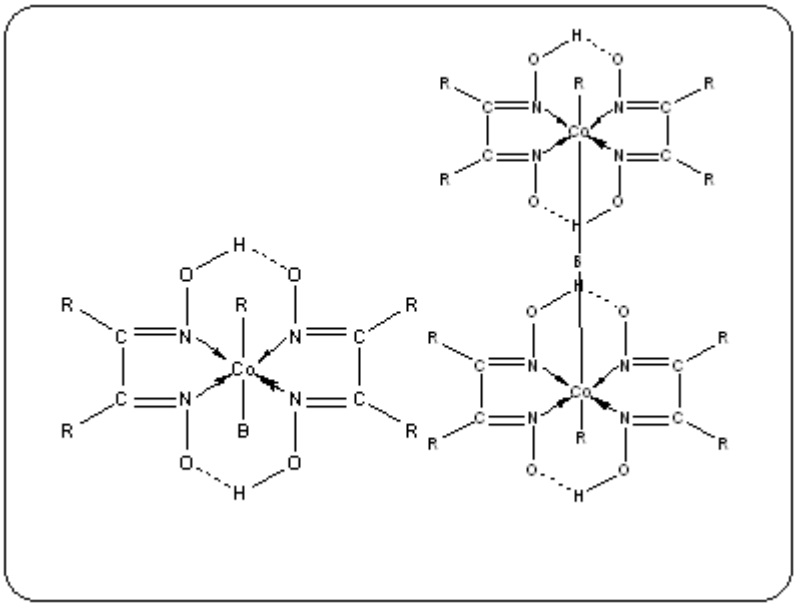


Şekil 1.7. Kare düzlem ve oktahedral diaminoglioksimin Co(II) kompleksi

1.4. Kobaloksim

Kobaloksim ve organokobaloksimler son kırk yıldır üzerinde epeyce çalışılan ve incelenilen bir konudur. Kobaloksimlerin genel formülü $RCo(L_2)B$ dir. Burada R; kobalt ile σ-bağı yapan organik bir grup, B; organik grup ile *trans* konumda olan aksiyal baz, L ise monoanyonik dioksim ligantıdır. Bu ligandlara glioksim (gH), dimetilglioksim (dmgH), 1,2-siklohekzadion dioksim (chgH), difenilglioksim (dpgH) ve diğer simetrik ve asimetrik dioksimler örnek verilebilir. Kobaloksim ve organokobaloksimler uzun zamandan beri B_{12} vitaminin model bileşiği olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun

parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanılırlar. Kobaloksim ve organokobaloksim bir veya iki molekül içi O−H···O köprüleriyle organoboril grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmekte ve son zamanlarda çokça incelenmiştir.



Şekil 1.8. Tipik kobaloksim ve dikobaloksimler

Burada yapılarda R; kobalt ile σ-bağı yapan organik grup, B; organik grup ile *trans* konumda olan aksiyal baz, L ise monoanyonik dioksimi simgeler. Kobaloksimlerde kobalt atomu dört sp^2 hibritleşmesi yapan farklı glioksim azot atomları ile kare düzlem kararlı bir yapı meydana getirir. Bunun yanında bu çalışmaların çoğunluğunda sadece simetrik dioksimler kullanılmıştır. Asimetrik dioksimlerin kullanıldığı yayın sayısı çok azdır. Çok ilginçtir ki bu çalışmaların çoğunda pratik olarak yalnızca Co(III) komplekslerinin *trans* formu elde edilmiştir. Buna karşılık bilindiği kadarıyla *cis* formu içeren Co(III) komplekslerinin sentezi çok azdır (Uchida, 1985). Kobaloksimler de kobalt atomuna aksiyal konumda bağlı olan halojenürler yerine $NaBH_4$ yardımıyla alkil gruplarının bağlanması sonucu

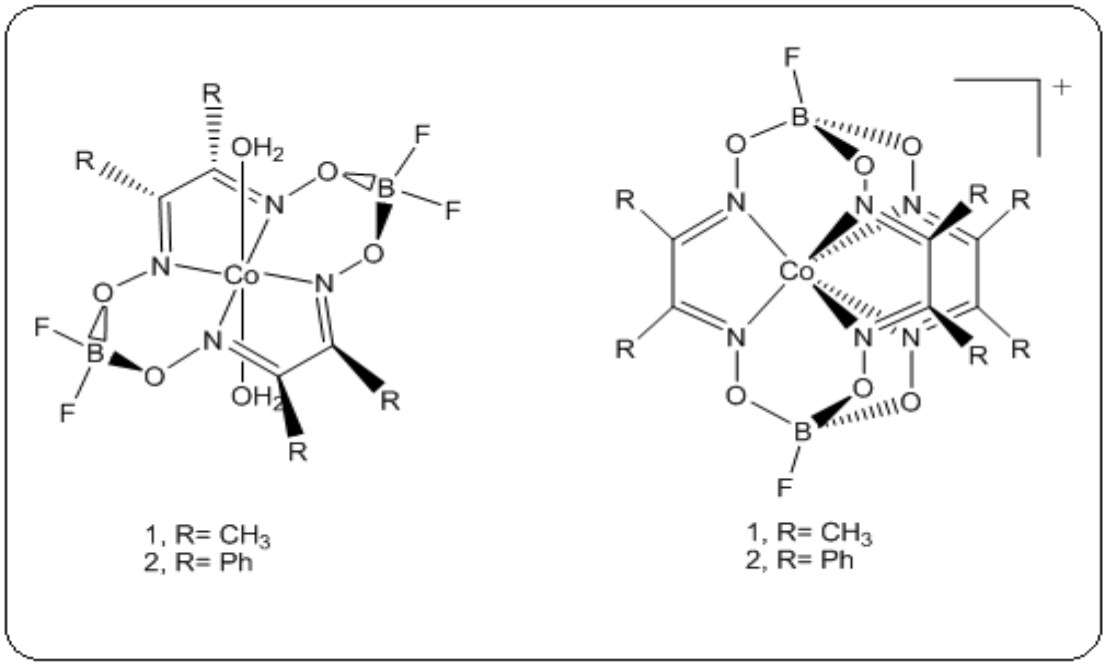
organokobaloksimler elde edilir. Organo kobaloksimler de Co-C bağının kırılması genellikle B_{12} vitamininin koenzimi gerekli kılan birçok enzimin işlevsel mekanizmasında bir anahtar rol oynar. Co-C bağının karalılığı, sterik ve elektronik etkilerinin yanında, aksiyal bazın neden olduğu *trans* etkisi ve aksiyal ligand üzerindeki ekvatoryal dioksimin oluşturduğu *cis* etkisi önemli rol oynar. Organokobaloksimlerdeki zayıf Co-C bağı görünür ışık ile apoenzim tarafından (B_{12} vitamininin aktivasyonuna benzer) homolotik kırılmaya uğrar ve bu kırılma sonucunda Co-C bağı içine moleküller oksijenin girmesi (Co-O-O-C) sonucu bu bileşiklerin reaktivitelerinin test edilmesinde kullanılır (Dutta, 1990).

1.4.1. Kobaloksimlerin kullanım alanları

Çok farklı simetrik ve asimetrik kobaloksim ile organokobaloksimlerin sentezi, karakterizasyonu, *trans* etki, *cis* etki, X-Işınları yapı aydınlatma çalışması, elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi, Co-C bağının kararlılığı ve Co-C bağı içine moleküller oksijenin girmesi (Co-O-O-C) sonucu bu bileşiklerin reaktivitelerinin test edilmesi ile ilgili çalışmalar yapmıştır (Gupta ve Marzilli, 2006).

Kobaloksimlerin son zamanlarda en çok kullanıldığı alanlardan biri de görünür ışık kullanarak elektro katalitik ve foto katalitik yolla suyun parçalanması sonucu hidrojen gazı elde edilmesi çalışmalarında kobaloksimlerin katalizör olarak kullanıldığı çalışmalardır. Bu çalışmalar özellikle güneş enerjisinin dönüşümü ve yapay fotosentezle ilgili olduğu için büyük ilgi çekmiştir.

Bu konu ile ilgili R. Eisenberg ve arkadaşları, M. Fontecave ve arkadaşları, R. Alberto ve arkadaşları, L. Sun ve arkadaşları, H. B. Gray ve arkadaşları ve K. Sakai ve arkadaşları çok önemli çalışmalar yapmışlardır ve bu çalışmalar bilim dünyasında önemli bir yere sahip olan dergiler de yayınlanmıştır.

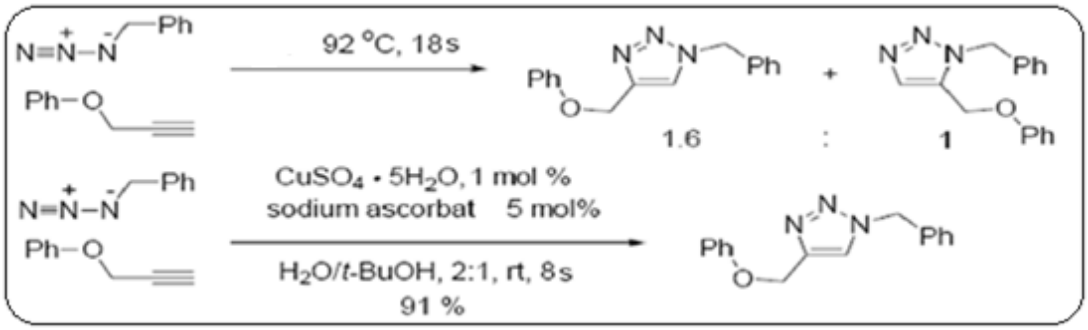


Şekil 1.9. Suyun parçalanması sonucu hidrojen gazı elde edilmesinde kullanılan kobaloksimler

1.5. Klik kimyası

İlk defa 1999 da 217. American Chemical Society yıllık toplantısında Dr. Barry Sharpless'ın grubu tarafından ortaya atılan "click" kimyası (CC) benzer yayınların miktarındaki artışla çok önemli bir konu haline geldi (Christopher, 2008). "Click" kimyasının temelleri kurulduğundan bu yana, bu duyarlı ve hassas kimyasal yaklaşımın uygulamalarını tanımlayan yayınlarda patlama derecesinde artış oldu. Farklı uygulama alanlarında, ilginç etkiye sahip "click" kimyasının tam önemini son yıllarda, geniş bir şekilde bir makalede bulmak mümkün olacaktır. İnsanlar subjektif, spesifik çalışmalara ve daha detaylı bilgilere yönlendirileceklerdir (Moses ve Moorhouse, 2007). 31 Aralık 2007 tarihinde SciFinder Scholar ile yapılan bir literatür taramasında, anahtar kelime olarak "click" kimyası veya "click" reaksiyonu verilen, bunların içinde makaleler, ön yazılar, özetler, patentler ve tezler de bulunan toplam 788 yayın bulunmuştur ve bu alandaki yayınlar 4 yıl boyunca hızlı bir şekilde artmıştır (Christopher, 2008). Dr. Sharpless 2001 yılında, "click" kimyası'nı; birimsel, geniş kullanım alanı olan, çok yüksek verimli, kromotografik yöntemler

kullanılmadan ayrılabilen zararsız yan ürünler oluşturan ve sterospesifik bir reaksiyon olarak tanımladı. Gerekli karakteristik aşamalar, basit reaksiyon koşulları (ideal olan, aşamalar, su ve oksijene duyarsız olmalıdır), başlangıç materyal ve reaktantların kolay bulunur olması, hiç çözücü kullanılmaması kullanılsa bile su gibi zararsız olması veya kolay uzaklaştırılabilir olması ve basitçe ürünün izolasyonunu içerir. Saflaştırma eğer gerekli ise, destilasyon veya kristalizasyon gibi kromatografik olmayan yöntemlerle yapılmalı ve ürün fizyolojik şartlar altında stabil olmalıdır. Klik reaksiyonları Huisgen reaksiyonu olarak bilinmektedir. Son yıllarda sıkça gündeme gelen, temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından sağlamlaştırılan klik kimyası organik sentez dünyasına yeni bir yaklaşım getirmiştir. Huisgen reaksiyonu bir azit ile bir alkin grubu arasında 1,3-dipolar halkalanması sonucunda 1, 2, 3-triazole sentezidir.

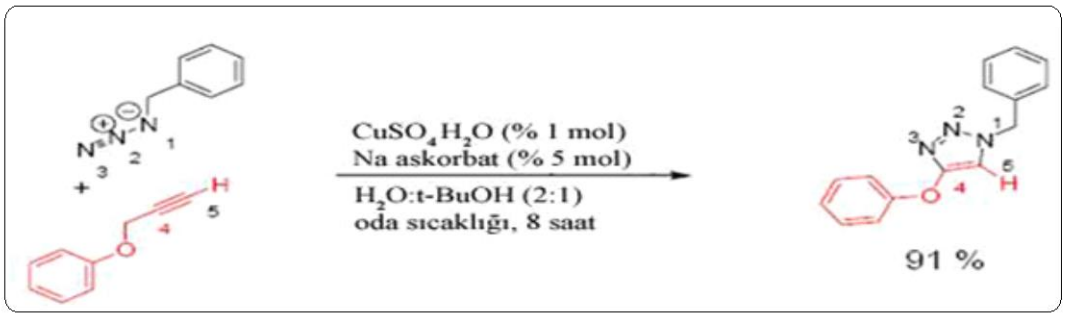


Şekil 1.10. Huisgen reaksiyonu

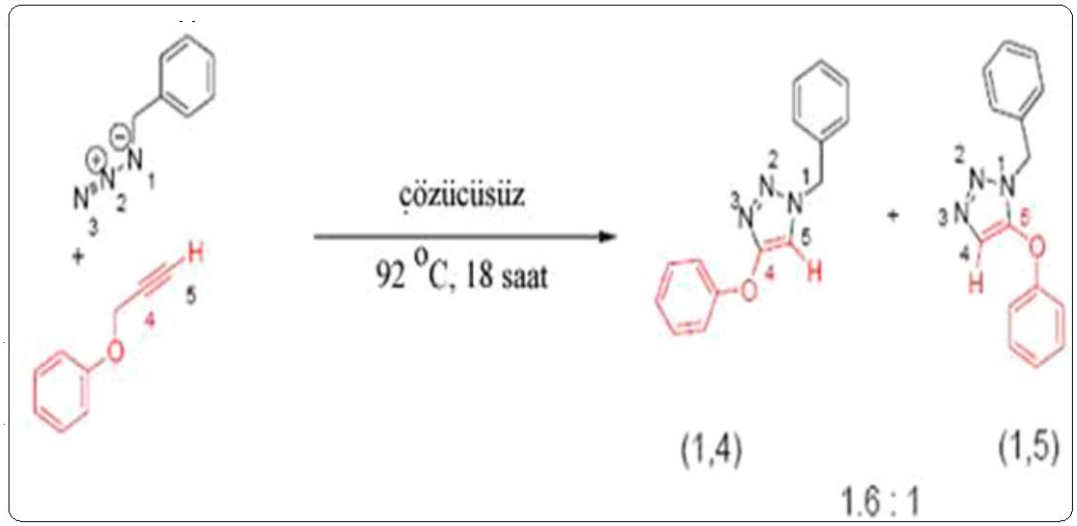
1.5.1. Klik Tepkimeleri

Klik kimyası, çok çeşitli tepkimeler yapılmasına rağmen Cu(I) katalizli asit-alkin siklokatılma reaksiyonları en çok ilgiyi toplayan konu olmuştur. Günümüzde polimerlerin fonksiyonlandırılması ve madde sentezi üzerine çalışmalar gitgide artmaktadır. Özellikle ATRP gibi kontrollü radikal polimerleşme metodu bu fonksiyonlandırmada önemli paya sahiptir. Cu(I) katalizli klik tepkimeleri, çeşitli mekanistik araştırmalara konu olmakla beraber polimer ve metalürjide kullanım alanlarını genişletmiştir. Klik tepkimeleri, virüslere biyolojik polimerlerin birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeyleri siklodekstrin ve siklopeptid benzerlerinin sentezinde, ayrıca makromonomer sentezinde, blok kopolimerler,

yıldız polimerler, dendrimerler, organometalik polimerlerin eldesinden kullanılmaktadır. Klik kimyası aslında bir Cu(I) katalizli azid-alkin siklokatılma tepkimesidir ve reaksiyon terminal alkinlerle sınırlıdır, ancak çeşitli katalizlerin seçiminden sonra iç alkinlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bunlara ek olarak Ru(II), Pd(II), Pt(II) gibi Cu(I) dışında diğer metallerde azid alkin siklo katılmayı katalizlemek için kullanılmaktadır (Kolb, 2001; Golas, 2007). Azid-alkin siklokatılma ve ATRP aynı Cu bazlı kompleksler tarafından katalizlenmesine rağmen, iki teknik birbirinden mekaniksel olarak oldukça farklıdır. ATRP, düşük oksidasyon kademeli geçiş metal kompleks ve alkil halid arasındaki tersinir tepkime tarafından ara bulucu bir redoks prosesidir. Bu çoğalan radikalleri ve daha yüksek oksidasyon kademeli metal kompleksleri yaratır. Cu(I) katalizli azid- alkin siklokatılma mekanizması, Cu(I)-asetilid π-kompleks oluşumuyla başlar; azid kompleksleşmesi ve siklikleşme ile devam eder. Piridinler, aminler, triazoller, fosfinler gibi ligandlar ile su, DMF, DMSO ve asetonitril gibi çözücüleri içeren çok çeşitli bileşik bu proseste kullanılabilir. Farklı koşullar altındaki deneyler sırasında, katalitik aktivite üzerinde gözlemlenen ligand etkisini karşılaştırmak oldukça zordur. Çünkü katalizör ve alkine göre tepkime sırası, derişim ve tepkime koşullarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Polimer sentezinde ATRP ve Cu bazlı klik kimyası birlikte kullanıldığı zaman her iki teknik için aynı katalitik kompleksle çalışmak uygun olmasına rağmen, bu verimli bir yaklaşım değildir. Cu katalizörü varlığında ve yokluğunda yapılan tepkimeler aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Molengraft, 2005).



Şekil 1.11. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)



Şekil 1.12. Bakır Yokluğunda Gerceklestirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi

1.6.Katalizörler

Katalizörler bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında yapısında kimyasal veya fiziksel bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Katalizör terimi, 1835 yılında İsveçli Kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanılmıştır. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini söylemiştir. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara *negatif katalizörler* denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyonun hızını arttırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere de *pozitif katalizörler* denir.

Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendisinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu kataliz edebilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken, tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizör olmadan meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken

mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizör ile elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

1.6.1. Katalitik Etkimenin Mekanizması

Katalitik etkimenin gerçek mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen bunun en azından bazı durumlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde adsorplandığı bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Böyle bir olay, reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktif enerji miktarını herhangi bir şekilde azaltabilir. Böylece ilerlemenin daha hızlı olması sağlanır. Negatif katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Örneğin katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun devamına engel olur. Aynı zamanda negatif katalizörler, pozitif katalizörlerle birleşerek katalizör etkisini yok edebilir. Pozitif ve negatif katalizörler bazı kirliliklerin etkisine maruz kaldığında katalizör zehirlenir, yani katalizörün etkisi ortadan kalkar. Bu şekildeki zehirler, katalizör yüzeyi üzerindeki aktif bölgeleri etkisiz hale getirebilecek şekilde etki edebilirler. Katalitik işlemler modern sanayide yaygın olarak kullanılır. Örneğin tekstil, çelik, gübre, plastik, boya ve çok çeşitli ürünleriyle petrokimya endüstrisinin önemli bir girdisi olan sülfürik asidin üretim basamaklarından en önemlisi, kükürt dioksit ve oksijen gazlarından kükürt trioksit gazının oluşmasıdır.

1.6.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler katı, sıvı veya gaz halde olabilirler. Endüstriyel katalizörlerin çoğu sıvı veya katı haldedir. Katalizörler üç ana başlıkta incelenirler.

1. Homojen Katalizörler

- Asit-baz katalizörleri
- Geçişmetal bileşikleri

2. Heterojen Katalizörler

- Yığın katalizörleri
- Destekli katalizörler
- Geçiş metal bileşikleri

3. Biyokatalizörler

1.6.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Arasındaki Farklar

Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere göre üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler, tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması, tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşturmaması, yapısı bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi olarak özetlenebilir. Bu üstünlüklere karşın homojen katalizörler ürünlerden kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur. Homojen ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada toplamak amacıyla nano katalizörler kullanılmaktadır (Çizelge 1.1.).

Nano katalizörler, homojen özellik gösterip aynı zamanda heterojen katalizörler gibi ortamdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar. Ayrıca, nano katalizörler normal boyutlardaki katalizörlere göre daha genişyüzey alanına sahip olmalarından dolayı kimyasal tepkimeler için ideal katalizör olmaktadırlar. Nano katalizörlerin sentezlenmesinde karbon aerojel, silika aerojel, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp gibi destek materyalleri kullanılmaktadır. Bunların arasından karbon nanotüpler, boyutlarının küçük olması, kimyasal kararlılıkları ve yüzey alan hacim oranlarının yüksek olması nedeniyle en çok tercih edilenlerdendir.

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar (Gürel, 2001)

Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
• Yüksek seçici • Zor ayrılır (sıvı-sıvı ekstraksiyon, destilasyon ve iyon değişimi) • Her bağımsız atom (metal atomları) aktif • Düşük konsantrasyon • Reaksiyon koşulları; 50-200 ^{o}C	• Düşük seçici • Kolay ayrılır (filtrasyon ve santrifüjleme) • Sadece yüzey atomları aktif • Yüksek konsantrasyon • Reaksiyon koşulları ≥ 200 ^{o}C

1.7. CO_2 ' nin genel özellikleri

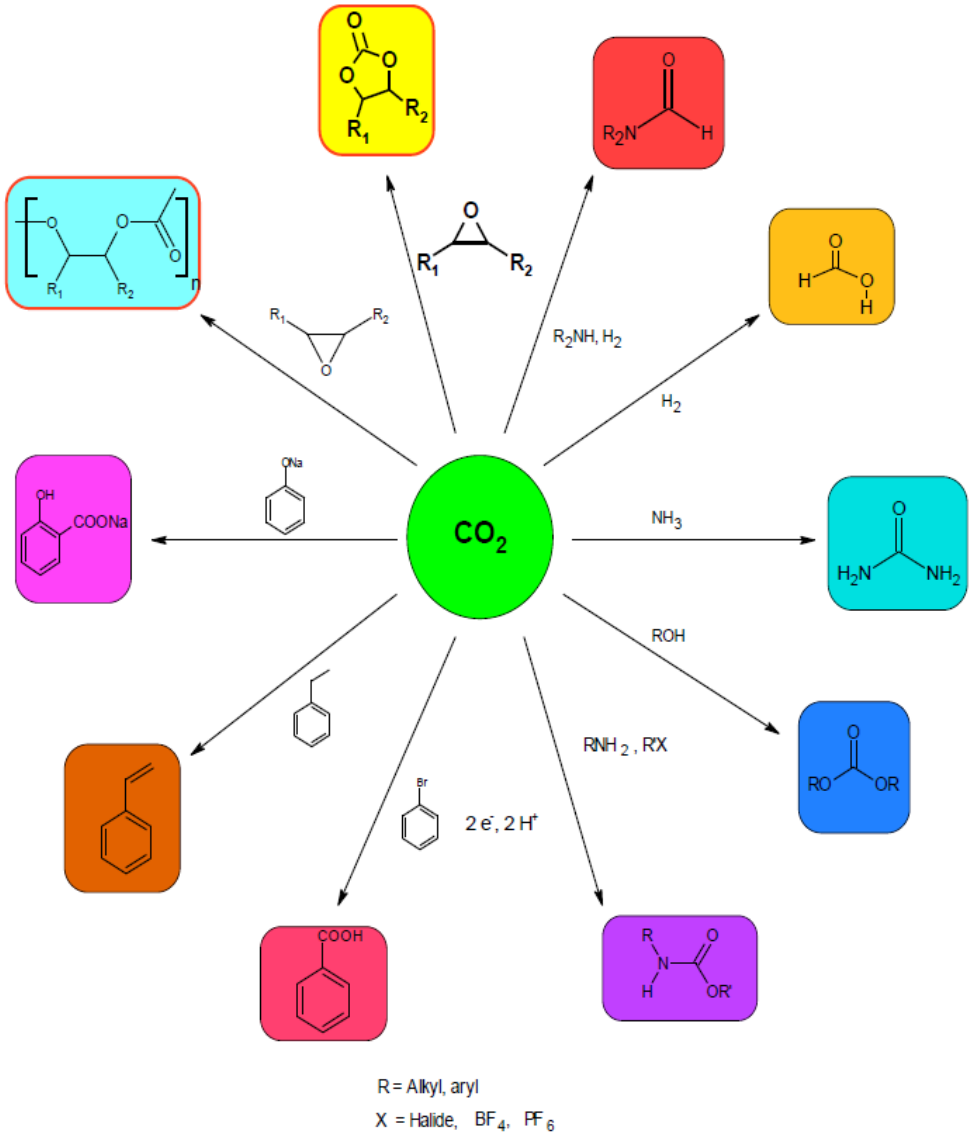
Kovalent bağlı bir karbon (C) ve iki oksijen (O) atomundan oluşan moleküle sahip, normal koşullarda gaz halinde bulunan simgesi CO_2 şeklinde olan bir bileşiktir.

Karbon dioksit(CO_2); tatsız, renksiz, kokusuz, yanmayan ve zayıf asit özelliği olan bir gazdır. Havadan 1.53 kat daha ağırdır. Zehirli olmamakla birlikte, havada % 30 oranında bulunduğunda solunumu tıkama özelliği göstermektedir. CO_2 birçok fizyolojik olay için gereklidir (kanın pH'ını sabit tutması ve fotosentezle harcanması gibi). Atmosferdeki CO_2 miktarı % 0.03 kadardır. Yanıcı olmadığından yangın söndürmede etkilidir. Yangınlarda battaniye gibi davranıp, yanan cismin havanın oksijeniyle temasını kesmekte ve soğutucu etkisiyle alevi söndürmektedir. Karbon dioksitin $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 şeklinde iki önemli tuzu bilinmekte olup, baz konsantrasyonu düşük olan çözeltilerde sodyum bikarbonata ($NaHCO_3$), yüksek olan çözeltilerde ise sodyum karbonata (Na_2CO_3) dönüşmektedir (Ayaz, 2003).

1.8. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü

Karbondioksit (CO_2), birçok tepkimeden açığa çıkan, dolayısıyla bol bulunan ve küresel ısınmaya neden olan, termodinamik ve kinetik yönden çok kararlı bir kimyasaldır. Bu maddenin organik sentezlerde C_1 kaynağı olarak, başka kimyasallara

dönüştürülmesi ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne katkısı açısından da büyük ilgi çekmektedir(Omae, 2006; Aresta, 2007). Ancak CO_2 kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Bu alandaki en umut verici dönüşümlerden biri CO_2 ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş-halkalı karbonatların sentezidir (Şekil 1.13.).



Şekil 1.13 .Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatüre bakıldığı zaman yeni dioksim ligandlar ve bu ligandların kobaloksim ve organokobaloksim kompleksleri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca sentezlenen bu kobaloksim ve organokobaloksim komplekslerinin birçok uygulama alanlarının olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kobaloksim bileşiklerine klik kimyası yöntremini uygulayarak sentezlenen yeni kobaloksim bileşiklerinin uygulama alanlarının incelendiği ve katalizör olarak kullanılması ile ilgili çok fazla çalışma sözkonusu değildir.

Biyokonjugasyon, canlı sistemlerde biyomoleküllerin belirlenmesine yardım eder. Halen, bu bağlamda işe yarar sadece birkaç reaksiyon ispat edilmiştir. “Click” kimyası biyokonjugasyonun bilimsel gelişiminde başvurulan en son stratejidir. Özellikle Cu(I) katalizli HDC reaksiyonunda, alkin ve azidlerin organik bileşikler içerisinde bir araya getirilmesi, onların biyoortagonal özellikleri ve su dahil çok geniş miktarda çözücüye toleransı onları biyokonjugasyon amaçları için ideal çiftler yapar. Azid fonksiyonel grubu, bilinen doğal bileşiklerin hepsinde olmadığı için özellikle çok iyi araştırılır. Bu grubun kendine özgü yüksek reaktivitesine rağmen, azidler limitli sayıda reaksiyonda seçici bağlanmaya girerler. Modifiye DNA nın yüksek yoğunluklu fonksiyonalitesi, alkin modifiye DNA’yı sentetik olarak dekore etmek için kullanılan “click” kimyası Carell ve arkadaşları tarafından, gerçekleştirildi.

“Click” Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması Dendrimerler malzeme ve ilaç kimyasında uygulamaları ve benzersiz özellikleri ile büyük ilgi görmeye devam eden sentetik moleküllerdir. Dendrimer sentezi 25 yıldan daha uzun zamandır yapılmasına rağmen, saflaştırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromotografik ayrımının uzun olması gibi problemler ortaya çıkmaya devam etmektedir. Bu problemler bir dereceye kadar Cu(I) katalizli “click” kimyasının dendrimer sentezine uygunluğu ile giderilebilir. “Click” kimyası temelli dendrimerin ilk örneği Fokin ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Fokin, birbirinden ayrı kolları,

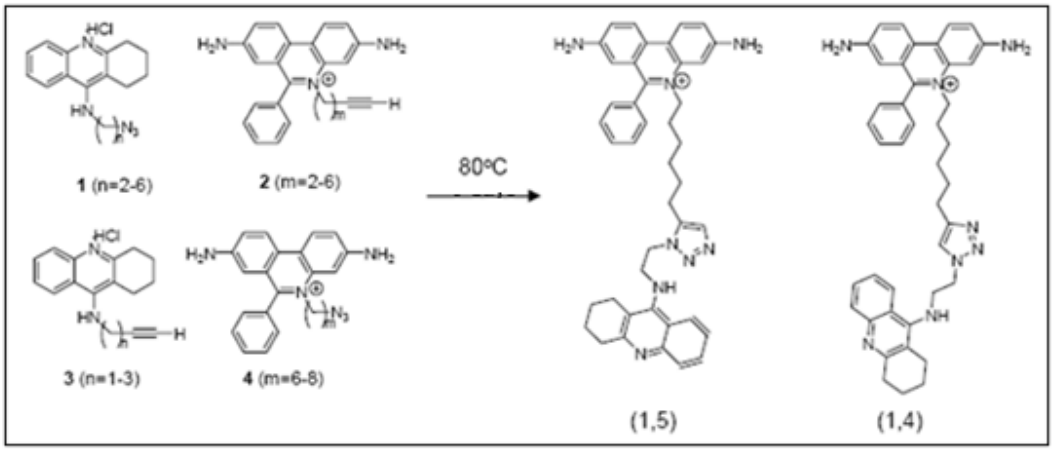
azid anyonu ile sübstitüsyondan sorumlu, değişken bir klor grubu içeren bir bis-alkinil iskeleti üzerinden ardışık "click" reaksiyonları ile ilk defa sentezlendi.

"Click" kimyasının temelleri (yüksek verim, uygunluk ve kolay gerçekleşme) onu polimer sentezi için ideal bir sistem yapmaktadır. Az verimli dönüşümler, bir polimerin yapısında reaksiyon ortamının sterik ulaşılmazlığının bir sonucu olarak tamamlanmamış reaksiyonlardan kaynaklanır. "Click" reaksiyonunu kullanarak Haddleton ve arkadaşları neoglikopolimer sentezini gerçekleştirmiştir (Moses ve Moorhouse, 2007). "Click" kimyası 3 kollu yıldız polimerlerin sentezinde de kullanılmaktadır. Mikro kollu yıldız polimerler farklı kimyasal bileşimli kollar içerir. Bunların ilaç dağılımında, tıpta, nanoşablon yapılarında ve fotonikte uygulamaları vardır (Moses ve Moorhouse, 2007). "Click" kimyasının Ftalosiyaninlerde Uygulanması Son zamanlarda yeni bileşiklerin sentezinde "click" kimyasının uygulanması ile ilgili sayısız yayın çıkmasına rağmen bu tekniğin ftalosiyaninlere uygulanması ile ilgili literatür de yalnızca birkaç yayın (Campidelli, 2008; Chen, 2009; Diazz, 2008; Juricek, 2008; Yoshiyama, 2009) bulunmaktadır. Dışarıdan herhangi bir yardım almaksızın Pc'lerin sadece doğal halleriyle, hem çözücüler hem de katı filmler içerisinde, agregasyon özelliklerinin kontrolü ve önlenmesi, materyal biliminde, özellikle güneş pilleri, optik filtreler, sensörler ve fotodinamik terapi için çok zordur (Campidelli, 2008).

"Click" kimyasının doğuşu nanotüp bazlı fonksiyonel materyallerin kolaylıkla elde edilmesine çok mükemmel çözümler getirebilir. Cu(I) katalizörü varlığında alkin ve azid türevlerinin arasındaki Huisgen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu "click" kimyasının en etkili reaksiyonunu temsil etmektedir. Diğer taraftan Pc'lerin fullerenlere ve nanotüplere yatkınlığı karbon nanoyapılı Pc bazlı fotovoltaiklere ve diğer elektronik aletlere mükemmel yaklaşımı son zamanlarda ortaya çıkmaya başlamıştır (Chen, 2009). Pi konjuge yapıların en iyilerinden biri olan ftalosiyaninlerin organik elektronik aletler de kullanımı özel ilgi çekmektedir. "Click" kimyasının polimer bilimindeki uygulamaları hızla artmaktadır. Pc polimerlerin sentezi için "click" reaksiyonunun uygulandığı sadece birkaç örnek bulunmaktadır (Yoshiyama, 2009).

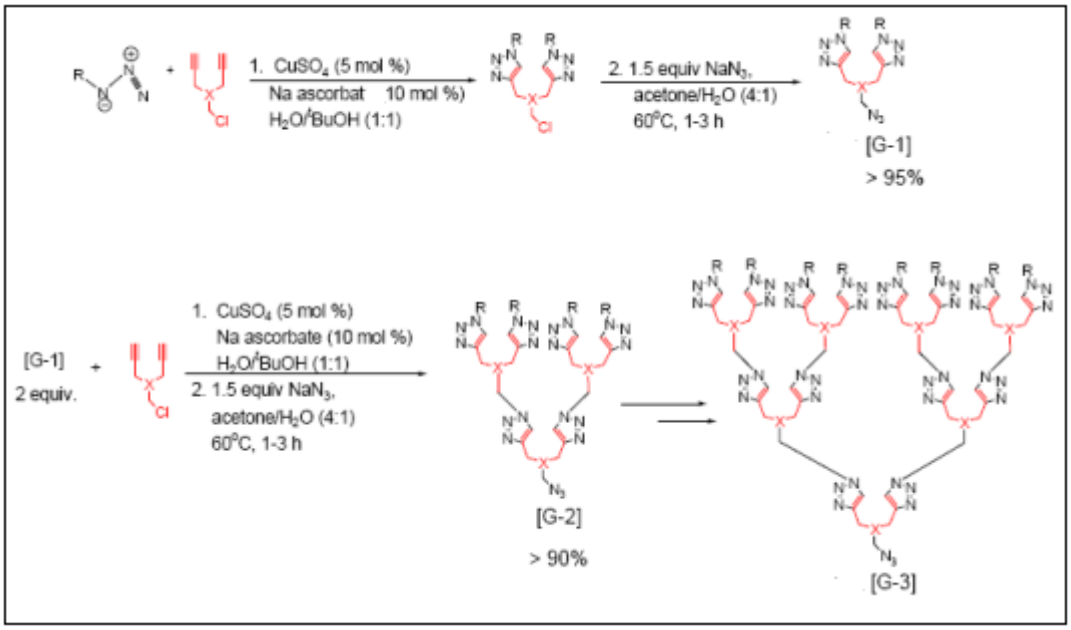
"Click" kimyasının, CuAAC, bir çok çalışmada yeni polimerler ve materyallerin sentezi için yararlı olduğu ispat edilmiştir. CuAAC son derece yüksek verimli ve reaksiyon şartlarındaki uygunluğundan dolayı Pc modifikasyonu için ideal bir reaksiyondur. Bir ftalosiyaninin periferal pozisyonunun alkin fonksiyonel olması kullanılan çok miktarda fonksiyonel substitüentlerin çeşitliliğine imkan sağlayan CuAAC'yi kolaylaştırır. Bu yaklaşım ile bir kütüphane dolusu Pc molekülü tek bir Pc çekirdeğinden hazırlanabilir (Chen, 2009). Son zamanlarda keşfedilen, "click" reaksiyonları sınıfından olan, 1, 2, 3-triazol türevlerini oluşturmak üzere alkinler ve azidler arasındaki Cu(I) katalizli 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu ile Pc'lerin postmodifikasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır(Yoshiyama, 2009). "Click" kimyasının ftalosiyaninlere uygulanması ile yukarıda bazı örnekler verilmiştir. Çok geniş kullanım alanı bulunan ftalosiyaninlere bu müthiş tekniğin uygulanışı ileriki yıllarda daha da çok artacaktır.

Lewis ve ark. (2002), Asetilkolinesteraz inhibitörünü kullanarak klik kimyası yöntemiyle enzim şablonu meydana getirmişlerdir.



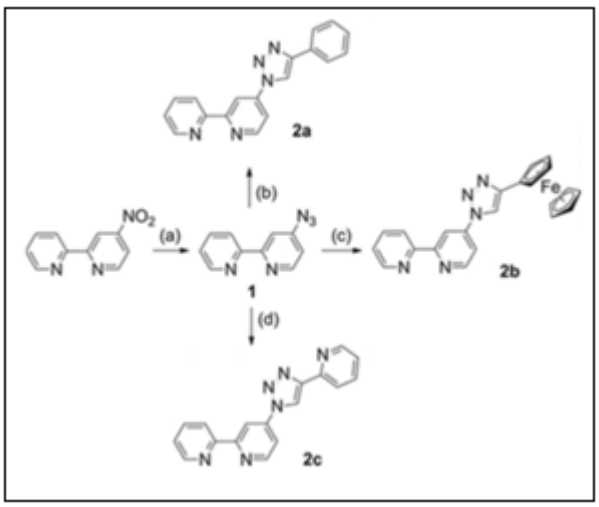
Şekil 2.1.Enzim Şablonu Reaksiyonu

Wu, ve ark. (2004), klik kimyası yöntemini kullanarak dendrimer sentezi yapmışlardır.



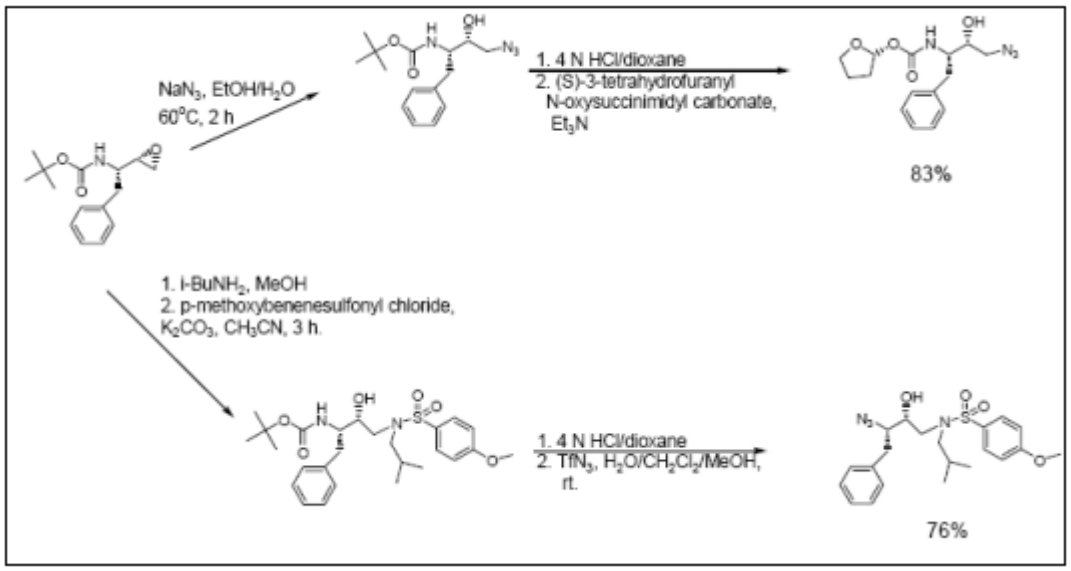
Şekil 2.2. Dendrimer Sentezi

Baljinder ve ark. (2013), klik kimyası yöntemiyle azidobipyridyl ruthenium kompleksleri sentezlemişlerdir.4-azido-2,2-bipyridyl Ligandı bakır ile katalize edilen azid/alkin siklo ile 1,2,3-triazol-ikame edilmiş ligandlar hazırlamak için (CuAAC veya klik kimyası) fenilasetilen kullanılmıştır.



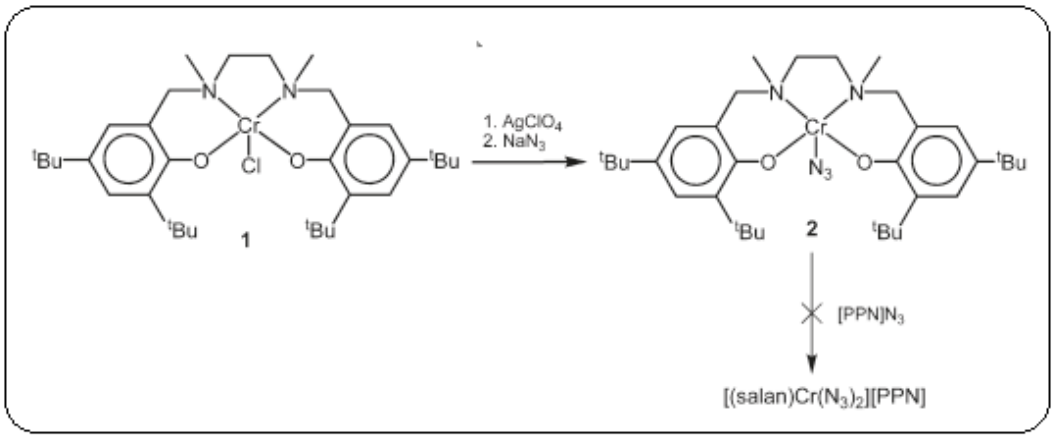
Şekil 2. 3. 4-azido-2,2 -bipyridyl sentezi

Brik ve ark. (2003), klik kimyası yöntemiyle biyolojik inhibitör olarak HIV-1 proteaz enzimini sentezleme reaksiyonu gerçekleştirmişler.



Şekil 2.4. HIV-1 Proteaz Enzimi Sentezleme Reaksiyonu

Donald ve ark.(2009),karbon dioksit ile epoksitlerin kopolimerizasyonu ve blok kopolimerizasyonu için son derece seçici ve reaktif (Salan) KrKl katalizörü kullanarak, Dört dişli fenoksiamin bağı H_2 Salan krom (III) türevlerini oluşturmuşlardır. Burada Salan Al = *N, N'*-dimetile-bis (aminophenoxide) ligandı ya da buna denk gelen salen ligandının doymuş şekli [PPN], N_3 ($PPN = Ph_3PdNPdPPh_3$) eşdeğer olan etkili bir sikloheksen oksit ve karbon dioksittir.



Şekil 2.5. Klorlü Salen Kompleksinin (Salen)CrN_3'e Dönüşüm Reaksiyonu

Farklı dioksim ligandları ile RCo(dmgh)(dpgh)Py veRCo(chgh)(dpgh)Py tipinde organokobaloksim sentezi için genel ve basit bir yol tanımlamışlardır. ^{13}C-NMR kimyasal kaymalarını analiz etmişlerdir. BnCo(dmgh)(dpgh)Py ve BnCo(chgh)(dpgh)Py tipinde, aynı kompleksde farklıdioksim ligandını içeren organokobaloksimlerin kristal yapılarını ilk kezincelemişlerdir(Gupta, 2001).

Bir seri Co(III) difenilglioksim (dpgh) kompleksi, pyCo(dpgh)$_2$R, sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sonra da bu kompleksleriCo(III) dimetilglioksim (DH) kompleksleri (pyCo(DH$_2$)R), ile karşılaştırmışlardır(Toscano, 2003).

Dört farklı dioksim ile sentezledikleri bifenil- ve ksilen-köprülü dikobaloksimlerin yapılarını aydınlatmışlardır. Çalışmalarında, monokobaloksimlerin daha önce bulunan spektroskopik özelliklerini dikobaloksimlerin de gösterip göstermediğini, organik bir grubun bağlanması durumunda merkez metal atomunun redoks potansiyelinin bundan etkilenip etkilenmediğini, çeşitli sıcaklıklardaki ^{1}H-NMR çalışmalarının Co-C bağının rotasyonu ile ilgili bilgi verip vermeyeceğini araştırmışlardır (Gupta, 2004).

Alkilkobaloksimler hakkında daha fazla bilgi sağlamak ve bunailaveten onun koenzim fonksiyonuna koenzim yapısının etkisini incelemek için birseri RCo(chgH)$_2$L modelinde bileşik sentezlemişlerdir. Bunların kristal yapıları vechgH için farklı sıcaklıklardaki konformasyon değişikliklerini incelemişlerdir (Xin, 2006).

Yeni dioksim ligandı ve bu ligandın hetero merkezli BF_2^+ köprüsü içeren komplekslerini sentezlemişlerdir. Dioksim ligandının ve bu ligandınkomplekslerinin karakterizasyonlarını çeşitli yöntemlerle yapmışlardır (Uysal, 2008).

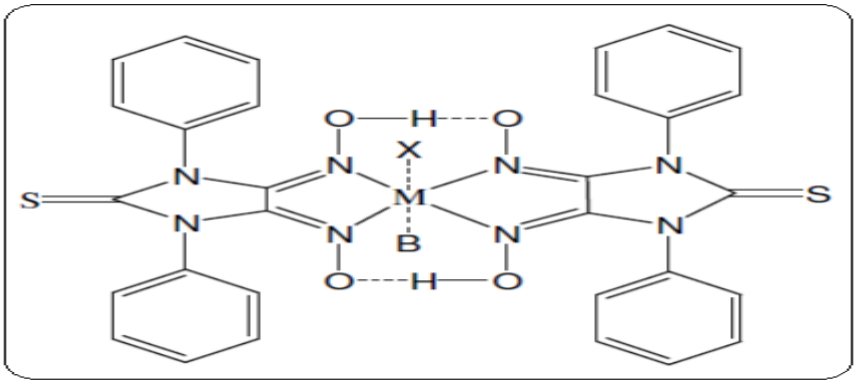
Azot amosferi altında, asetonitrildeki bor triflorür dietil eterkompleksi ile dioksim kompleksinin reaksiyonu ile [ML(H$_2$O)$_2$(BF$_2$)$_2$] ve[CoLPyCl(BF$_2$)$_2$] modelinde bir seri Cu(II), Ni(II) ve Co(III) kompleksisentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır (Karipcin, 2009).

Yeni *vic*-dioksim ligandı ve bunun tek merkezli Ni^{II}, $Ni^{II}(BPh_2)_2$ veüç merkezli Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II} metal komplekslerini sentezlemiş karakterize etmişlerdir. Çoğu oksim metal kompleksinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça az iken, bu çalışmada yüksek çözünürlüğe sahip bir dizi tek ve üç merkezli *vic*-dioksimkompleksi hazırlamışlardır (Kılıç, 2009).

$RCo(DH)_2L$, (L=pirazol, dimetil pirazol, alanin ve alanin metil ester) yapısında kobaloksimler sentezlemişler, bunların spektroskopik özellikleri ve antibakteriyel aktiviteleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. IRspektrumundaki frekans değişikliklerini ve ^{1}H-NMR spektrumundaki kaymaları, ligandın bazikliği, sterik engel, HSAB prensibi ve metalden liganda dπ-pπ geribağlanması ile açıklamışlardır (Navaneetha, 2007).

Kobaloksim bileşiğindeki Co-alkil bağının ışık etkisiyle kırılmasıve bunun sonucunda oluşan karbon merkezli radikalin, DNA sarmalındaki bazları birarada tutan H bağındaki hidrojeni kendine çekerek DNA'nın parçalanmasına sebepolması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır (Tanaka, 2008).

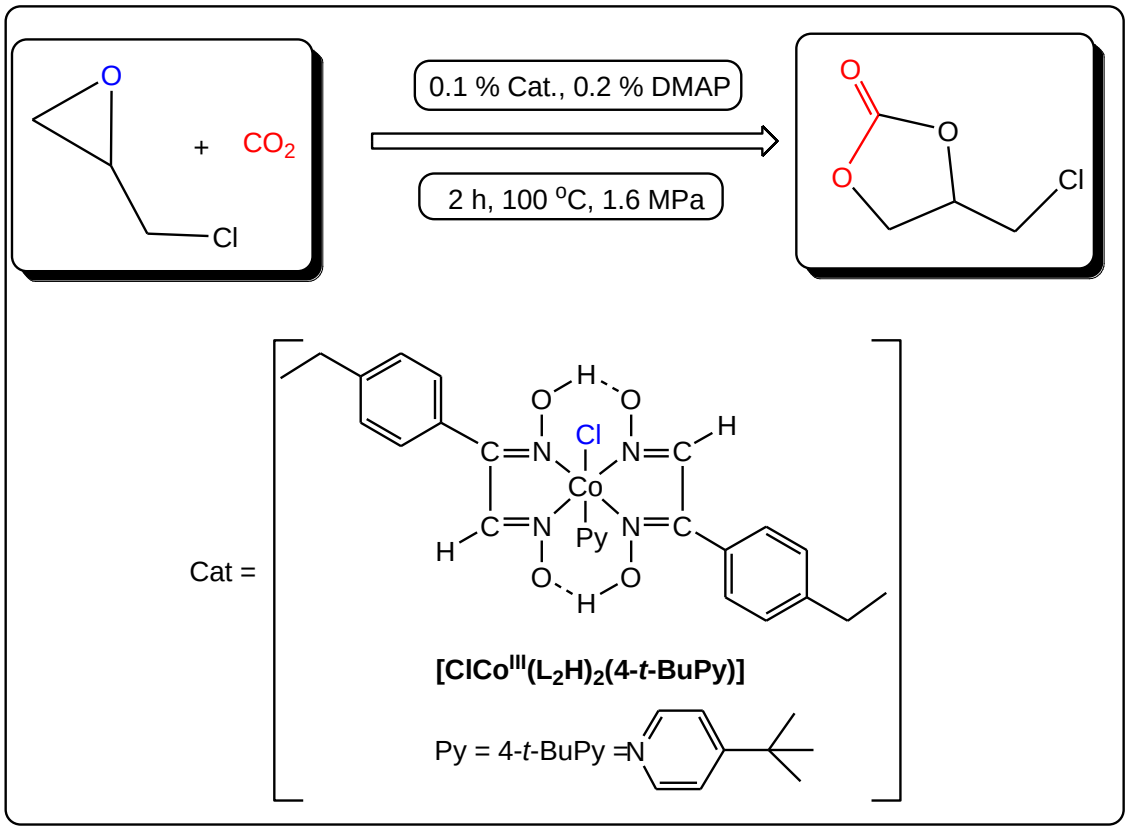
Disiyan-di-N-oksit bileşiğini kullanarak 1,3-difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksimino)-imidazolin adlı yeni bir dioksim bileşiğini sentezlemiş ve bu dioksim ligandının *anti*- ve *amphi*- formlarını izole etmişlerdir. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin *anti*- ve *amphi*- formlarını hazırlayarak çeşitli spektroskopik ve analitik metodlarla yapılarını aydınlatmışlardır **(**Serin ve Bekaroglu, 1983).



Şekil 2.6. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin *anti*- ve *amphi* formları

Karbondioksit ve epoksitlerden halkalı karbonat ve polikarbonatların sentezi için çok farklı katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Karbondioksit ve epoksitlerin eşleşmeleri sonucu halkalıkarbonatlar elde edilmektedir. Bu bileşikler lityum pillerinde, poliüretanlarda, reçinelerde, temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak kullanılmaktadır. Çözücü kullanılmadan bizim grup tarafından gerçekleştirilen katalitik çalışmada farklı metal merkezli komplekslerin katalizörlüğünde karbon dioksit yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlara dönüştürülmüştür (Ulusoy, 2011; Kilic, 2011).

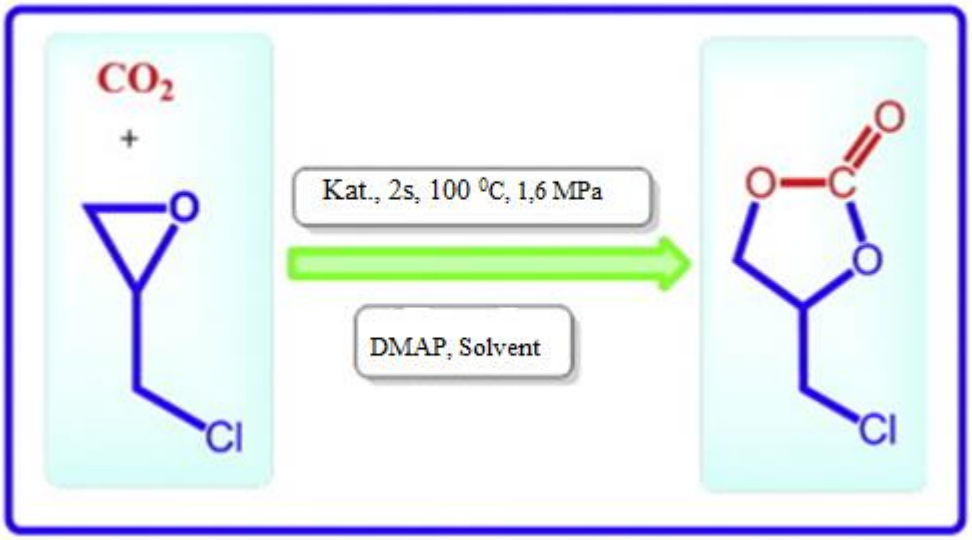
Kiliç ve ark. (2014), çözücü kullanmadan, Co(III) dioksim komplekslerini katalizör olarak kullanarak karbon dioksit ve farklı epoksitlerin reaksiyonu sonucu yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlar elde etmişlerdir.



Şekil 2.7. Karbon dioksit halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan Co katalizörü

Kilic ve ark. (2014), çözücü kullanmadan, yeni tek ve üç çekirdekli kobaloksim komplekslerini katalizör olarak kullanarak karbon dioksit ve farklı

epoksitlerin reaksiyonu sonucu yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlar elde etmişlerdir.



Şekil 2.8. Karbon dioksit halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan kobaloksim kompleksi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular, tıpalar, havasız ortam için cam malzemeler.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ^{o}C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomotik pipet ve pipet uçları.
- UV-Vis Spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Erime noktası için kılcal tüpler
- Azot gazı.
- Argon gazı.
- FT-IR Spektroskopisi için pellet yapım ünitesi

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Sodyum metali
- n-butilnitrit
- 2-propanoil tiyofen
- Asetik asit
- Hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCI$)
- Sodyum asetat (CH_3COONa)
- Kobalt klorür hegzahidrat ($CoCI_2.6H_2O$)

- 2-tiyofen etil amin
- 1-amino-4-metil piperazin
- Bakır sülfat($CuSO_4$), Sodyum aksorbat, propargilalkol
- CH_2Cl_2, H_2O, NH_3, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Benzen, THF ve $CHCl_3$
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutularak kullanılmıştır.

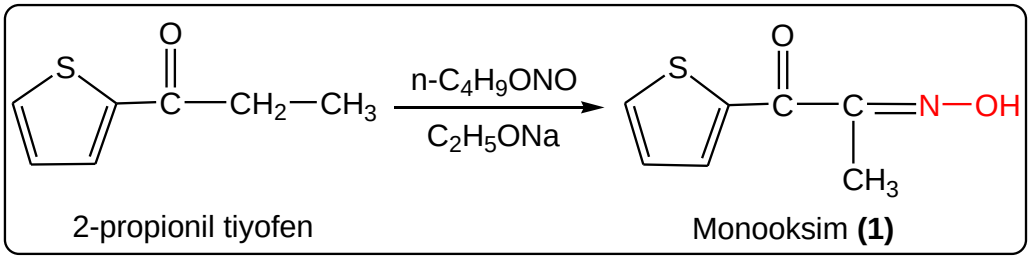
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **^{1}H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **^{13}C NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO ölçüm cihazı
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **LC-MS:**Agilent LC/MSD LC-MS/MS spektrometre
- **GC:** HP 6890N gaz kromatoğrafisi

3.2.Yöntem

3.2.1. Dioksim (LH_2) ligandının hazırlanması

Asimetrik Monooksim(1) Sentezi: 4,2 gr sodyum metali 200 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık < -5 ^{o}C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak, 16 g (0,16 mol) n-butilnitrit eklendi. Daha sonra 40-45 dakika süreyle damla damla 21,73 gr (0,16 mol) 2-propanoil tiyofen maddesi damlatıldı. 5 saat bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, kriyostat kapatılıp oda sıcaklığında ertesi günün sabahına kadar karıştırıldı. Elde edilen madde iki gün karanlık da olacak şekilde kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı kristaller süzülerek dietil eterle birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözeltiye, asetik asit eklenmesiyle oluşan çökelekler süzüldü ve bol soğuk su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

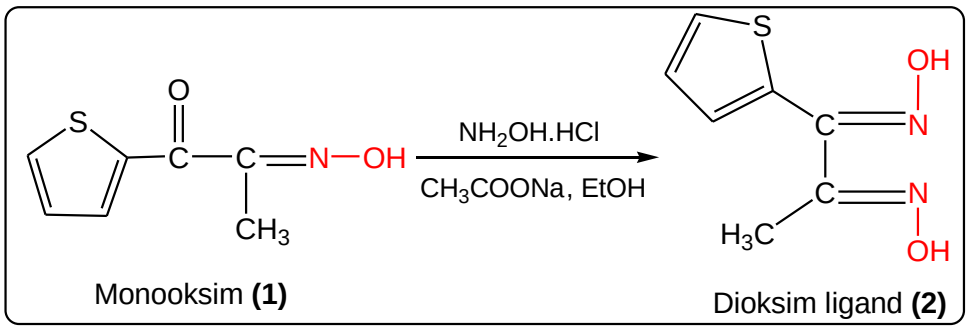


Şekil 3.1. Asimetrik monooksim (1) sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: açık sarı, verim (%): 86, E.N: 96^{o}C, Kapalı förmül [$C_7H_7NO_2S$] (M.A: 169.2 g/mol): Teorik: C,49.69; H, 4.17; N, 8.28. Bulunan: C, 49.56; H, 4.07; N, 8.17 %. LC-MS (Scan ES^{+}): m/z (%) 169.1 (20) $[M]^{+}$, FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3331 υ(O-H), 3100 υ(Ar-CH), 2966-2874 υ(Alif-CH), 1710 υ(C=O), 1610 υ(C=N), ve 1224 υ(N-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 12.42 (s, 1H, C=N-O*H*), 7.97 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-C*H*), 7.19 (t, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ar-C*H*), ve 1.96 (s, 3H, C-CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm):

182.23 (C=O), 155.30 (*C*=NOH), 139.85, 136.79, 136.11, 135.84 ve 128.32 (Ar-*C*H) ve 9.77 (C-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}/nm): 247 ve 302 (C_2H_3OH); 233 ve 303 (CH_2Cl_2).

***Dioksim (LH_2) (2) Ligandının Sentezi*:** Reaksiyon sisteme bağlanmış olan 250 ml'lik bir balona 100 ml %96 'lık etil alkol eklendi. Daha sonra bu reaksiyon balonuna 3,89gr (0,056mol) $NH_2OH.HCI$ ve 4,59gr (0,056mol) CH_3COONa ilave edildi. Bu iki madde eklenmesinden sonra reaksiyon belli bir süre karıştırıldı ve maddelerin tamamen çözünmesi sağlandı. İyi çözünme olduktan sonra damlatma hunusi ile 9,60 gr(0,056mol) asimetrik monooksim**(1)**maddesi etenolde çözülerek damla damla reaksiyona ilave edildi. Geri soğutucu altında 6-7 saat kaynatıldı. Daha sonra raksiyon odaya koşullarına getirildi. Oda koşullarına getirilen çözeltinin yarısı evapotaratürde uçurularak üzerine 2-3 kat su ilave edildi. Su ilave edilmesiyle çöken çökelek süzülerek kurutuldu. Maddenin saflaşması için Etanol/H_2O karışımında yeniden kristallendirildi.



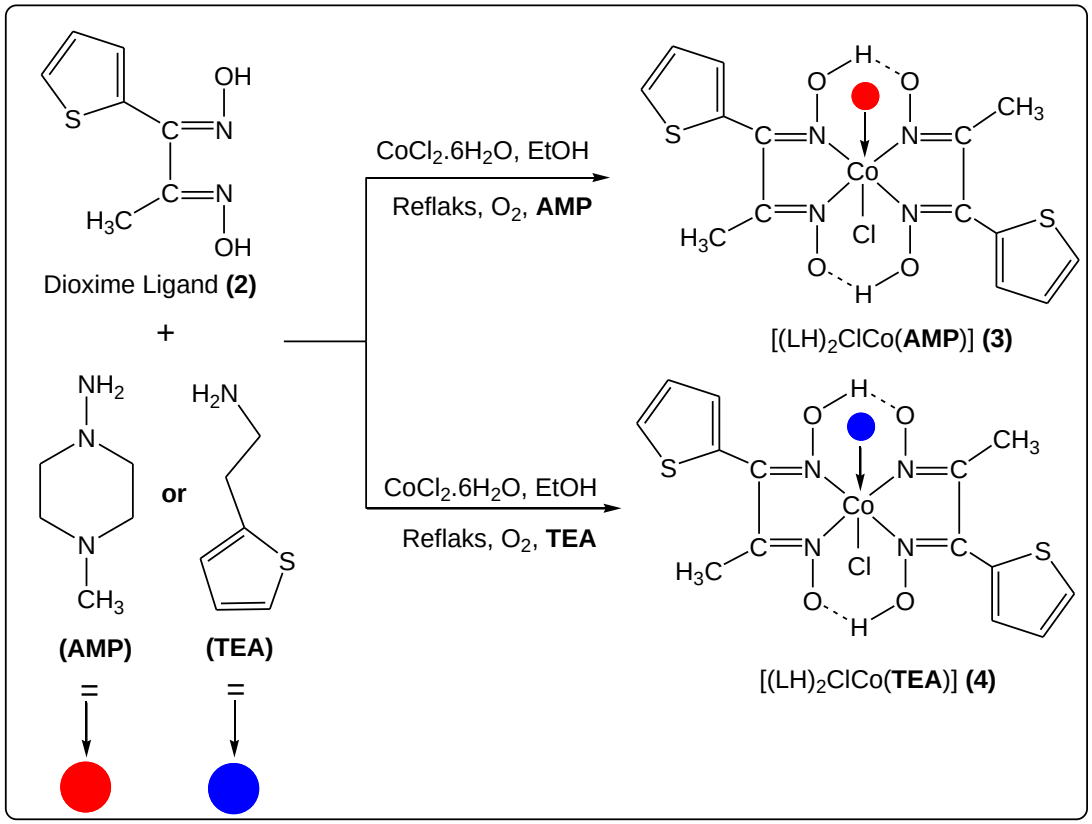
Şekil 3.2. Asimetrik dioksim ligandının (LH_2) (2) sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 83, E.N: 94 ^oC, Kapalı formül [$C_7H_8N_2O_2S$] (M.A: 184.0 g/mol): Teorik: C, 45.64; H, 4.38; N, 15.21. Hesaplanan: C, 45.56; H, 4.27; N, 15.13 %. LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 184.1 (12) $[M]^+$, FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3554-3246 υ(O-H), 3097 υ(Ar-CH), 2977-2863 υ(Alif-CH), 1614 υ(C=N) ve 1228 υ(N-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 12.60 ve 11.47 (s, 2H, C=N-O*H*), 7.98 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-C*H*), 7.20 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), ve 1.96 (s, 3H, C-CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.29 ve 147.36 (*C*=NOH), 139.28, 136.82, 135.87, 131.80, 128.34

ve 126.18 (Ar-<u>C</u>H) ve 13.22 (C-<u>C</u>H_3). UV-Vis (λ_{max}/nm): 249 ve 283 (C_2H_3OH); 236 ve 287 (CH_2Cl_2).

3.2.2. $[(LH)_2Co(Cl)(B)]$ kobaloksim (3 ve 4) komplekslerinin sentezi

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı azot gazı (N_2) geçen iki reaksiyon balonuna %96'lık 50 ml etil alkol konuldu. Daha sonra bu reaksiyon balonlarına her bir reaksiyon için 1,84 gr (0,01 mol) dioksim ligandı **(LH_2) (2)** eklendi ve reaksiyon azot atmosferinde 20 dakika karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra her bir reaksiyon balonuna 1,19 gr, 0,005 mol)$CoCI_2.6H_2O$ tuzu eklendi ve reaksiyonlar 30 dakika karıştırıldıktan sonra rengin yeşile döndüğü gözlendi. Daha sonra reaksiyonlar 4 saat boyunca reflaks edildi. Kaynatma bittikten sonra reaksiyonlar oda sıcaklığına gelinceye kadar karışmaya devam edildi. Oda koşullarına gelen reaksiyonlardan birine 0,005 mol 1-amino-4-metilpiperazin **(AMP)**, diğerine ise 2-tiyofen etilamin **(TEA)** aksiyal baz olarak eklendi. Aksiyal bazlar eklendikten sonra Co(II)' nin Co(III)'e yükseltgenmesi için ortamdan 5 saat boyunca hafifçe kuru hava geçirildi ve reaksiyonların rengi kahveye döndüğü gözlendi. Reaksiyonların sonuçlanması için bir süre daha ortama kuru hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml saf su eklendi ve maddenin kristallenmesi beklendi. Katı kahve kristalleri haline gelmiş olan maddenin saf olarak elde edilmesi için ve reaksiyona girmeden kalan metal tuzunun uzaklaşması için madde diklorometan (CH_2Cl_2) ile çözülüp süzüldü ve daha sonra CH_2Cl_2/C_2H_5OH (1:2) içinde kristallendirildi. Daha sonra katı kristalin madde havaya açık bırakılarak kurutuldu.



Şekil 3.3. $[(LH)_2Co(Cl)(B)]$ kobaloksim (**3** ve **4**) komplekslerinin sentezi

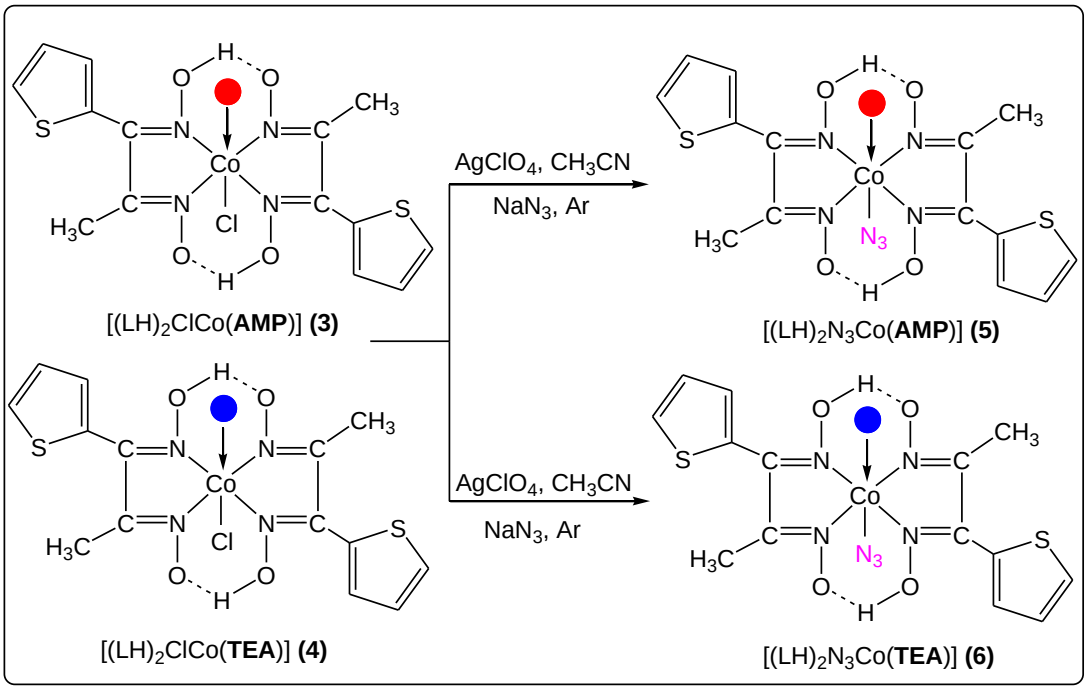
Spektroskopik sonuçlar:

[(LH)$_2$ClCo(AMP)] (3): Renk: kahve, verim: 74%,E.N: 201 ^oC, Kapalı formül $[C_{19}H_{27}ClCoN_7O_4S_2]$ (M.A: 576.0 g/mol): Teorik: C, 39.62; H, 4.73; N, 17.02. Bulunan: C, 39.54; H, 4.64; N, 17.08 %. μ_{eff} = Dia, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 576.2 (20) $[M]^+$. FT-IR (KBr pellet, υ_{max}/cm^{-1}): 3539-3213 υ(O−H···O/NH_2), 3072 υ(Ar-CH), 2959-2853 υ(Alif-CH), 1628 υ(C=N), 1518-1447 υ(C=C), 1228 υ(N-O) ve 467 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.96 (s, 2H, Ar-C*H*), 7.19 (s, 4H, Ar-C*H*), 1.95 (s, 9H, C-CH_3ve N-CH_3), 1.32 (s, 4H, C-CH_2), 1.19 (s, 4H, C-CH_2) ve 0.82 (s, 2H, C-NH_2). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.32 ve 147.56 (*C*=NOH), 139.79, 136.85, 135.86, 128.30 ve 126.36 (Ar-*C*H), 30.83 ve 28.42 (C-*C*H_2), 14.21 (N-*C*H_3) ve 12.23 (C-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}/nm, * = omuz pik): 250, 302, 365 ve 405* (C_2H_3OH); 230, 306, 382 ve 412* (CH_2Cl_2).

[(LH)$_2$ClCo(TEA)] (4): Renk: kahve, verim: 72%, E.N: 181 ^{o}C, Kapalı formül [$C_{20}H_{23}ClCoN_5O_4S_3$] (M.A: 587.0 g/mol): Teorik: C, 40.85; H, 3.94; N, 11.91. Bulunan: C, 40.72; H, 3.87; N, 11.85 %. μ_{eff} = Dia, LC-MS (Scan ES$^+$): m/z (%) 587.1 (60) $[M]^+$. FT-IR (KBr pellet, υ_{max}/cm^{-1}): 3479-3136 υ(O−H···O/NH_2), 3093 ve 3076 υ(Ar-CH), 2959-2856 υ(Alif-CH), 1608 υ(C=N), 1522-1476 υ(C=C), 1225 υ(N-O) ve 468 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.98 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.21 (t, 6H, *J* = 4.4 Hz, Ar-C*H*), 1.97 (s, 6H, C-C*H*$_3$), 1.30 (s, 2H, C-C*H*$_2$), 1.20 (s, 2H, C-C*H*$_2$) ve 0.84 (s, 2H, C-N*H*$_2$).^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.30 ve 146.85 (*C*=NOH), 139.82, 136.84, 135.87, 128.35 ve 126.29 (Ar-*C*H), 30.84 ve 29.53 (C-*C*H$_2$), and 13.21 (C-*C*H$_3$). UV-Vis (λ_{max}/nm, * = omuz pik): 256, 302, 368 ve 408* (C_2H_3OH); 232, 310, 380 ve 415* (CH_2Cl_2).

3.2.3. Azid bağlanmış [(LH)$_2$Co(N$_3$)(B)] kobaloksim (5 ve 6) komplekslerinin sentezi

İlk önce 100 ml'lik iki ağızlı ve Argon gazı gazı (Ar) geçen iki reaksiyon balonunundan birine 0.5 gr (0.086 mol) [(LH)$_2$ClCo(AMP)] **(3)** kompleksi, diğer reaksiyon balonuna ise 0.5 gr (0.085 mol) [(LH)$_2$ClCo(TEA)] **(4)** kompleksinin 15 ml asetonitril (CH_3CN) içinde çözünmüş çözeltileri eklendi. Başka bir reaksiyon balonunda 10 ml asetonitril (CH_3CN) içinde çözünmüş olan 0,001 mol $AgClO_4$çözeltisi bu reaksiyonları eklendi ve AgCl çökeleği meydana geldiği gözlendi. Reaksiyonlar bu koşullarda bir gece boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra bu çözeltilere 0,015 mol NaN_3 eklendi ve reaksiyonlar havaya açık 24 saat daha karıştırıldı. Karışımlar dietil eterle ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Uygun çözücü ortamında yeniden satlaşması için kristallendirildi.



Şekil 3.4. Azid bağlanmış $[(LH)_2Co(N_3)(B)]$ kobaloksim(**5** ve **6**) komplekslerinin sentezi

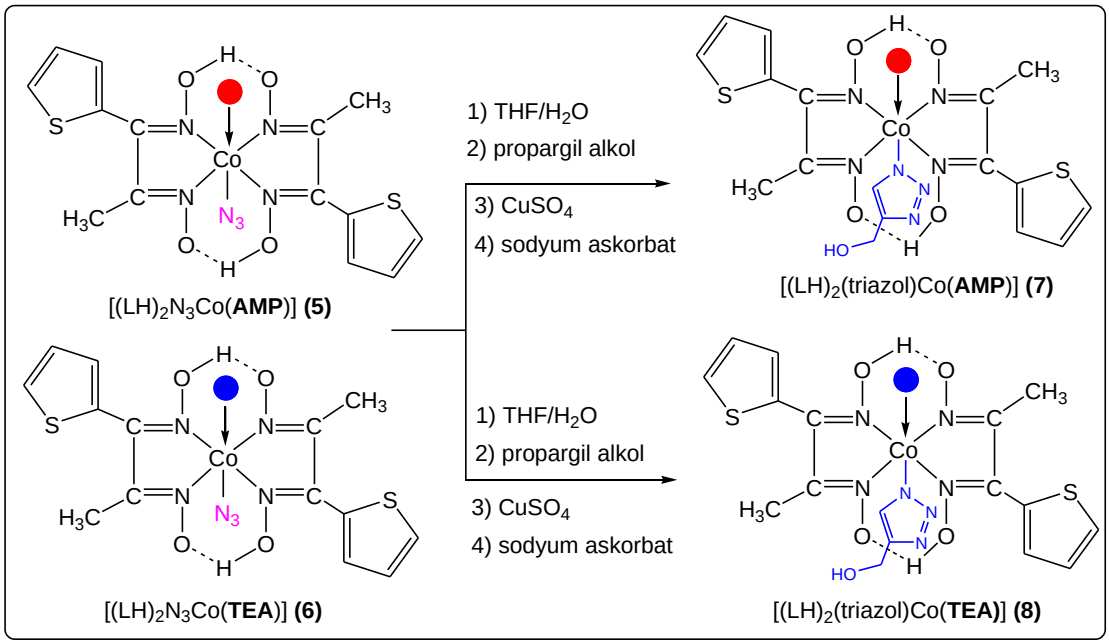
Spektroskopik sonuçlar:

[(LH)$_2$Co(N$_3$)(AMP)](5): Renk: kahve, verim: 63%, E.N: 211^{o}C, Kapalı formül $[C_{19}H_{27}CoN_{10}O_4S_2]$ (M.A: 582.1 g/mol): Teorik: C, 39.17; H, 4.67; N, 24.04. Bulunan: C, 39.08; H, 4.54; N, 23.94 %. μ_{eff} = Dia, LC-MS (Scan ES$^+$): m/z (%) 582.3 (100) $[M]^+$. FT-IR (KBr pellet, υ_{max}/cm^{-1}): 3564-3238 υ(O−H···O/NH$_2$), 3069 υ(Ar-CH), 2960-2849 υ(Alif-CH), 2023 υ(N$_3$), 1610 υ(C=N), 1519-1449 υ(C=C), 1232 υ(N-O) ve 464 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.24 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 8.11 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 7.36 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, Ar-C*H*), 2.26 (s, 9H, C-C*H*$_3$ve N-C*H*$_3$), 2.04 (s, 4H, C-C*H*$_2$), 1.20(s, 4H, C-C*H*$_2$) ve 0.84 (s, 2H, C-N*H*$_2$). ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.76 ve 148.44 (*C*=NOH), 138.90, 138.41, 135.54, 130.17 ve 128.76 (Ar-*C*H), 30.89 ve 29.12 (C-*C*H$_2$),13.06 (N-*C*H$_3$) ve 11.85 (C-*C*H$_3$). UV-Vis (λ_{max}/nm, * = omuz pik): 270*, 304, 362 ve 400 (C_2H_3OH); 231, 273*, 309, 361 ve 404* (CH_2Cl_2).

[(LH)$_2$Co(N$_3$)(TEA)](6): Renk: kahve, verim: 61%, m.p: 191 ^{o}C, Kapalı formül [$C_{20}H_{23}CoN_8O_4S_3$] (M.A: 594.0 g/mol): Teorik: C, 40.40; H, 3.90; N, 18.85. Bulunan: C, 40.32; H, 3.81; N, 18.71 %. μ_{eff} = Dia, LC-MS (Scan ES^{+}): m/z (%) 595.0 (14) $[M+H]^{+}$. FT-IR (KBr pellet, υ_{max}/cm^{-1}): 3631-3231 υ(O−H···O/NH$_2$), 3097 ve 3065 υ(Ar-CH), 2966-2849 υ(Alif-CH), 2026 υ(N$_3$), 1624 υ(C=N), 1518-1479 υ(C=C), 1231 υ(N-O) ve 470 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.20 (d, 3H, *J* = 8.8 Hz,Ar-C*H*), 8.10 (d, 3H, *J* = 8.8 Hz,Ar-C*H*), 7.35 (t, 3H, *J* = 6.2 Hz, Ar-C*H*), 2.22 (s, 6H, C-C*H$_3$*), 2.01 (s, 2H, C-C*H$_2$*), 1.94(s, 2H, C-C*H$_2$*) ve 0.88 (s, 2H, C-N*H$_2$*).^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 156.42 ve 146.85 (*C*=NOH), 138.89, 138.38, 135.53 130.16ve 127. 86 (Ar-*C*H), 31.82 ve 29.64 (C-*C*H$_2$), ve 13.06 (C-*C*H$_3$). UV-Vis (λ_{max}/nm, * = omuz pik): 221*, 304, 364 ve 402* (C_2H_3OH); 233, 283, 308, 384 ve 422* (CH_2Cl_2).

3.2.4. 1, 2, 3-triazol içeren [(LH)$_2$Co(triazol)(B)] kobaloksim (7 ve 8) komplekslerinin sentezi

1, 2, 3-triazol içeren [(LH)$_2$Co(triazol)(B)] kobaloksim (7 ve 8) kompleksleri klik reksiyonu yöntemiyle sentezlendi. Reaksiyon balonlarından birine 0.41 gr (0,007 mol) [(LH)$_2$Co(N$_3$)(AMP)] **(5)** kompleksi, diğer reaksiyon balonuna ise 0.40 gr (0,0067 mol) [(LH)$_2$Co(N$_3$)(TEA)] **(6)** kompleksinin 1:1 (30 ml:30 ml) THF ve H_2O karışımları içindeki çözeltilerine 0.06 gr (0,001 mol) propargil alkol eklendi. Daha sonra her bir karışıma 1 ml H_2O içinde çözünmüş 0,04 gr $CuSO_4$ ve devamında ise 1 ml H_2O içinde çözünmüş 0,03 gr yeni hazırlanmış sodyum askorbat eklendi. Reaksiyonlar gece boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Vakum altında THF uzaklaştırıldıktan sonra karışımlara 10 ml diklorometan and 2 ml konsantre NH_3 eklendi ve oda şartlarında 1 saat daha karıştırıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu ve saf ürün diklorometan/n-hekzan da kristallendirildi.



Şekil 3.5. 1, 2, 3-triazol içeren $[(LH)_2Co(triazol)(B)]$ kobaloksim (**7** ve **8**) komplekslerinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar:

[(LH)$_2$Co(triazol)(AMP)](7): Renk: kahve, verim: 82 %, E.N: 100 ^oC, Kapalı formül $[C_{22}H_{30}CoN_{10}O_5S_2]$ (M.A: 637.1 g/mol): Teorik: C, 41.44; H, 4.74; N, 21.97. Bulunan: C, 41.34; H, 4.71; N, 21.88 %. μ_{eff} = Dia, LC-MS (Scan ES$^+$): m/z (%) 637.2 (20) $[M]^+$. FT-IR (KBr pellet, υ_{max}/cm^{-1}): 3635 υ(triazol-OH), 3472-3136 υ(O−H···O/NH_2), 3097 ve 3032 υ(Ar-CH), 2960-2858 υ(Alif-CH), 1617 υ(C=N), 1504-1447 υ(C=C), 1225 υ(N-O) ve 474 υ(Co-N).^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.25 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, Ar-C*H*), 8.10 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, Ar-C*H*), 8.02 (s, 3H, triazol-C*H*), 7.33 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, Ar-C*H*), 5.71 (s, H, CH_2-O*H*), 3.10 (s, 2H, C*H*$_2$-OH), 2.22 (s, 9H, C-C*H*$_3$ ve N-C*H*$_3$), 1.96 (s, 4H, C-C*H*$_2$), 1.19(s, 4H, C-C*H*$_2$) ve 1.09 (s, 2H, C-N*H*$_2$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.30 ve 148.43 (*C*=NOH), 147.21 (triazol *C*H), 139.82, 138.90, 138.42, 136.86, 135.87, 135.54 ve 130.17 (Ar-*C*H), 128.35 (triazol *C*-CH_2OH), 55.51 (triazol-*C*H_2-OH), 33.92 ve 30.04 (C-*C*H_2),18.92 (N-*C*H_3) ve 12.77 (C-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}/nm, * = omuz pik): 248 ve 304 (C_2H_3OH); 243* ve 303 (CH_2Cl_2).

[(LH)$_2$Co(triazol)(TEA)] (8): Renk: kahve, verim: 80 %, E.N: 97 ^oC, Kapalı formül $[C_{23}H_{26}CoN_8O_5S_3]$ (M.A: 649.1 g/mol): Teorik: C, 45.52; H, 4.03; N, 17.25.

Bulunan: C, 45.46; H, 3.92; N, 17.16 %. μ_{eff} = Dia, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 649.2 (25) $[M]^+$.FT-IR (KBr pellet, υ_{max}/cm^{-1}): 3649 υ(triazol-OH), 3437-3134 υ(O−H···O/NH_2), 3094 ve 3083 υ(Ar-CH), 2956-2853 υ(Alif-CH), 1612 υ(C=N), 1508-1444 υ(C=C), 1224 υ(N-O) ve 478 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.24 (d, 3H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 8.18 (d, 3H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 7.98 (s, 3H, triazol-C*H*), 7.21 (t, 3H, *J* = 6.2 Hz, Ar-C*H*), 5.70 (s, H, CH_2-O*H*), 3.03 (s, 2H, C*H*$_2$-OH), 2.37 (s, 6H, C-C*H*$_3$), 2.22 (s, 2H, C-C*H*$_2$), 1.93 (s, 2H, C-C*H*$_2$) ve 1.03 (s, 2H, C-N*H*$_2$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm): 155.27 ve 148.47 (*C*=NOH), 146.10 (triazol *C*H), 139.84, 138.90, 138.39, 136.84, 135.87, 135.53 130.15ve 127. 86 (Ar-*C*H), 128.34 (triazol *C*-CH_2OH), 55.50 (triazol-*C*H_2-OH), 31.93 ve 29.74 (C-*C*H_2), ve 12.77 (C-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}/nm): 248 ve 305 (C_2H_3OH); 240 ve 304 (CH_2Cl_2).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

Bu tez çalışmasında bir asimetrik keton olan 2-propionil tiyofen kullanılarak ilk önce monooksim **(1)** ve daha sonrada bu monooksim kullanılarak dioksim ligandı **(LH_2) (2)** iki basamakta yüksek verimle sentezlendi. Daha sonra dioksim **(LH_2) (2)** ligandı kullanılarak oktahedral yapıdaki kobaloksim (**3** ve **4**) kompleksleri ligand/kompleks oranı 2:1 olan yeni maddeler sentezlendi. Elde edilen kobaloksim (**3** ve **4**) kompleksi kahve renkli olup, %72-74 arasında verimle sentezi gerçekleştirildi. Bu komplekslerin yapı aydınlatılma çalışmaları gerçekleştirildikten sonra bu kompleksler kullanılarak azid bağlanmış kobaloksim(**5** ve **6**) komplekslerinin sentezi %61-63 verimle gerçekleştirildi. Bu komplekslerin dönüşümü için $AgClO_4$ve NaN_3 maddeleri kullanıldı. Bu komplekslerin yapıları da aydınlatıldıktan sonra son aşamada ise klik kimyası reaksiyonları kullanılarak 1, 2, 3-triazol içerenkobaloksim (**7** ve **8**) komplekslerinin sentezi 80-83 % verimle gerçekleştirildi. Klik reaksiyonları için $CuSO_4$, propargil alkol ve sodyum askorbat maddeleri kullanıldı.

Sentezlenen monooksim **(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim **(LH_2) (2)** ligandının farklı yapıdaki tek çekirdekli kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin yapıları ^1H ve^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ölçümleri, kütle spektroskopisi (LC-MS), ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatıldı. Daha sonra sentezlenen tek çekirdekli kobaloksim **(3-8)** kompleksleri karbondioksit (CO_2) ile farklı epoksitlerin reaksiyonundan halkalı karbonat oluşumunda katalizör etkinlikleri incelendi. Bu kompleksler içerisinden en aktif katalizör belirlendikten sonra reaksiyon şartlarının (sıcaklık, basınç, süre, baz ve epoksit) değiştirilmesi yoluyla optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek en ideal dönüşüm şartları belirlendi. Sentezlenen monooksim **(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim **(LH_2) (2)** ligandının farklı yapıdaki tek çekirdekli kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin tek kristalini elde etmek için farklı çözeltilerde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal

yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların öngörülen yapılarla uyumlu içinde olduğu tespit edildi.

Monooksim **(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim ligandının farklı yapıdaki diamanyetik özellik gösteren kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO-d_6 çözücüsü içerisinde alındı (Ek Şekil 1.1.-1.10.). Sentezlenen dioksim **(LH_2) (2)** ligandınn Co(III) merkezine bağlanıp bağlanmadığını öğrenmek için en temel yollardan biri NMR sonuçlarını birbiriyle kıyaslamaktır. NMR sonuçları incelendiği zaman dioksim **(LH_2) (2)** ligandının monooksim **(1)** maddesinden tek farkı ^{1}H NMR de 11.47 ppm ve ^{13}C NMR ise 147.36 ppm iki yeni pikin çıkmasıdır. Bu sonuçlar bize monooksimden dioksime geçişin gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer proton ve karbonların kimyasal kayma değerleri benzerlik göstermektedir. Dioksim **(LH_2) (2)** ligandı ile Co(III) tuzunun kompleksleşmesi sonucu meydana gelen üç farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinde (C=N-O*H*) gruplarının protonlarına ait kimyasal kaymalar kaybolup, bunun yerine döteryumlu oksijen ilavesiyle kaybolan ve kobaloksim bileşikleri için karakteristik pik olan molekül içi H-bağlarına (O−*H*···O) ait yeni kimyasal kaymalar beklenilmekteydi. Ancak beklenilenin aksine H-bağlarına (O−*H*···O) ait bu spesifik pikler çok zayıf veya geniş olmalarından dolayı NMR spektrumunda gözlenmedi. Bunun yanında diğer kimyasal kayma değerleri incelendiği zaman kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin öngörülen yapıda olduğu söylenebilir. Kobaloksim **(3** ve **4)** kompleksleri ile azid bağlanmış kobaloksim **(5** ve **6)** kompleksleri arasındaki en önemli fark aksiyal konumdaki Cl atomu yerine, azid (N_3) grubunun bağlanmasıdır. Bu komplekslerin NMR sonuçları kıyaslandığı zaman önemli bir farkın olmadığı, sadece bazı proton ve karbonların piklerinin kayma yerlerinin farklı olduğu görüldü. Buna karşın 1, 2, 3-triazol içeren kobaloksim (**7** ve **8**) komplekslerinin NMR spektrumları incelendiği zaman diğer komplekslere göre bazı farkların ortaya çıktığı belirlendi. **(7)** nolu kompleksin ^{1}H NMR spekrumunda 8.02 ppm, **(8)** nolu kompleks ise 7.98 ppm de birer singlet pikin olması ve **(7)** nolu kompleksin ^{13}C NMR spekrumunda 147.21 ppm, **(8)** nolu kompleks ise 146.10 ppm de karbona ait kimyasal kaymaların olması klik reaksiyounun başarılı olduğunu ve 1, 2, 3-triazol içeren kobaloksim (**7** ve **8**) komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir.1, 2, 3-triazol

içeren kobaloksim (**7** ve **8**) komplekslerinin oluştuğunu gösteren bir diğer sonuç ise; **(7)** nolu kompleksin ^{1}H NMR spekrumunda 5.71 ve 3.10 ppm, **(8)** nolu kompleks ise 5.70 ve 3.03 ppm de iki yeni kimyasal kaymanın olması ve bu piklerin CH_2-O*H* ve C*H*$_2$-OH grublarına ait olması bu komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte bütün maddeler için materyal ve yöntem kısmında verilmiş olan diğer proton ve karbonlara ait kayma değerleri incelendiğindeelde edilen sonuçlar neticesinde önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu tezde sentezlenen monooksim**(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim ligandının farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin FT-IR spektrumları (Ek Şekil 2.1.-2.8.) katı halde alınmış olup, KBr tabletleri ile 4000-400 cm^{-1} arasında incelenmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür. Bu tezde sentezlenen dioksim **(LH_2) (2)** ligandı ile bu ligandın farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinde bağlanmanın nasıl olduğunu belirlemek için dioksim ligandı ile bu ligandın farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin FT-IR spektrumları birbiriyle karşılaştırılarak elde edilen sonuçlar kıyaslandı. Dioksim **(LH_2) (2)** ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3554-3246 cm^{-1}aralığında çıkan serbest (O-H) piki yerine, kompleksleşmeden sonra molekül içi υ(O−H···O) eğilme titreşimleri görülmüş olup, bu eğilme titreşimleri aksiyal konumda bulunan nötral amine ait NH_2 grubu ile aynı bölgede pik vermiştir. Bir diğer önemli pik ise azometin υ(C=N) grubundan kaynaklanan eğilme titreşimi olup, tüm bileşiklerde bu pik 1628-1608cm^{-1}aralığında çıkmıştır. Azid bağlanmış kobaloksim **(5** ve **6)** komplekslerinin yapılarının aydınlatılması için en önemli bilgi FT-IR spektrumları incelendiği zaman elde edilebilir. Dolaysıyla azid (N_3) grubunun varlığı **(5)** nolu kompleks için 2023 cm^{-1}, **(6)** nolu kompleks için ise 2026 cm^{-1} de piklerin var olmasıyla anlaşılmaktadır. 1, 2, 3-triazol içeren kobaloksim (**7** ve **8**) komplekslerinin oluşup oluşmadığını anlamak için FT-IR spektrumlara baktığımızda 2026-2023 cm^{-1} aralığında çıkan FT-IR piklerinin kaybolmasıyla ve 1, 2, 3-triazol ait yeni eğilme titreşimlerinin ortaya çıkmasıyla anlaşılmıştır. Ayrıca bir diğer önemli FT-IR piki ise dioksim ligandının azot atomu üzerinde Co(III) merkezine bağlanması veya aksiyal konumda bulunan amin NH_2 grubunun Co(III) merkezine bağlanması sonunu ortaya çıkan pikler ise

478-464cm^{-1}aralığında gözlenmiştir. Diğer FT-IR sonuçlar Materyal ve Yöntem kısmında verilmiş olup, tüm sonuçlar incelendiğinde sonuçların önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında monooksim**(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim ligandının farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin UV-Vis spektrumları C_2H_5OH ve CH_2Cl_2 çözücüleri içinde 1100-200 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin UV-Vis spektrumları (Ek Şekil 3.1.-3.4.) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen UV-Vis absorpsiyon bandlarının olduğu görülmüştür. Monooksim**(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim ligandının farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin UV-Vis absorpsiyon geçişleri incelendiğinde dioksim ligandının yapısından bulunan kromofor gruplardan dolayı benzer $\pi \rightarrow \pi^*$ ya da $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu gözlendi. Yasaklı band geçişlerinden dolayı görünür bölgedeki çıkması beklenilen karakteristik Co(III) d-d geçişleri net gözlenemedi. Bu durum büyük olasılıkla düşük molar absorpsiyon katsayısında kaynaklandığı söylenebilir. Bunun yanında sentezlenen tüm bileşiklerin spektrumları incelendiğinde aromatik halkalar ve işlevsel imin (C=N) gruplarının varlığından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri C_2H_5OH çözücüsünde 221-365 nm aralığında gözlenirken, CH_2Cl_2çözücüsünde ise 230-384 nm aralığında gözlenmiştir. $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yanı sıra, C_2H_5OH çözücüsünde 400-408 nm aralığında gözlenen, CH_2Cl_2 çözücüsünde ise 404-422 nm aralığında gözlenen ve diğer geçişlerden kolaylıkla ayırt edilebilen yeni absorpsiyon bandları ise metal-ligand veya ligand-metal yük transfer geçişlerinden kaynaklı olduğu söylenebilir.

Bu tez çalışmasında monooksim**(1)**, dioksim ligandı **(LH_2) (2)** ve dioksim ligandının farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerininkütle spektrumları LC-MS tekniği ile belirlendi. Teorik değerler ile deneysel değerlerin birbiriyle uyumlu olması nedeniyle bileşiklerin beklenilen yapıda olduğu söylenebilir.(Ek Şekil 4.1.-4.7.). Kütle spektrumları incelendiğinde; monooksim **(1)** yapısı için moleküller iyon piki m/z = 169.1 akb olduğu, buna karşın dioksim **(LH_2) (2)** ligandı için moleküller iyon piki ise m/z = 184.1 akb olduğu görüldü. Bu sonuç dioksimin ligandının oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanında Materyal ve Yöntem bölümünde teorik

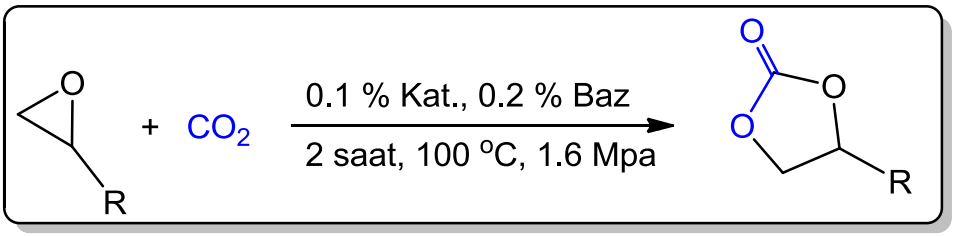
ve deneysel değerleri verilmiş olan dioksim ligandının farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerininkütle spektrumları incelendiği zaman bu komplekslerin oluştuğu ve öngörülen yapıda olduğu belirlendi.

Bu tezde sentezlenen dioksim ligandının farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin manyetik moment ölçümleri katı halde ve oda koşullarında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümler sonucunda tek çekirdekli ve farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin oktahedral geometride ve metal merkezin Co(III) oksidasyon halinde olduğu belirlendi. Bu sebeple bu farklı yapıdaki komplekslerin dia manyetik karakterli olduğu belirlendi. Bu sonuç alındıktan sonra farklı yapıdaki kobaloksim **(3-8)** komplekslerinin NMR analizlerine geçildi.

4.2. Sentezlenen Farklı Yapıdaki Komplekslerin Katalitik Özellikleri

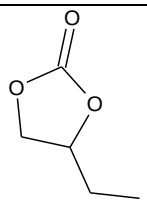
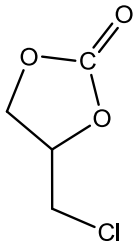
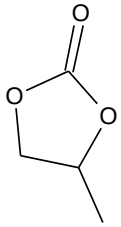
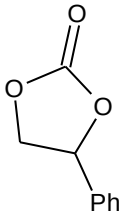
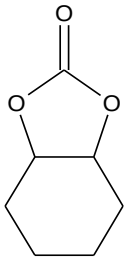
Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 50 mL'lik çelik reaktör içerisinde $4.5x10^{-5}$ mol katalizör üzerine $9x10^{-5}$ mol DMAP (dimetilaminopiridin) ve $4.5x10^{-2}$ mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Daha sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbon dioksit gazı geçirildi. Reaktör istenilen sıcaklık ve basınç değerlerinde ayarlanarak belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda reaktörün sıcaklığı buz banyosu ile 5-10 ºC'ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklık aralığında basınç reaktör içerisindeki gazın yavaşça boşaltılması ile düşürüldü. Tepkime karışımından alınan numunenin dönüşümü Agilent 7820A model Gaz Kromatoğrafisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

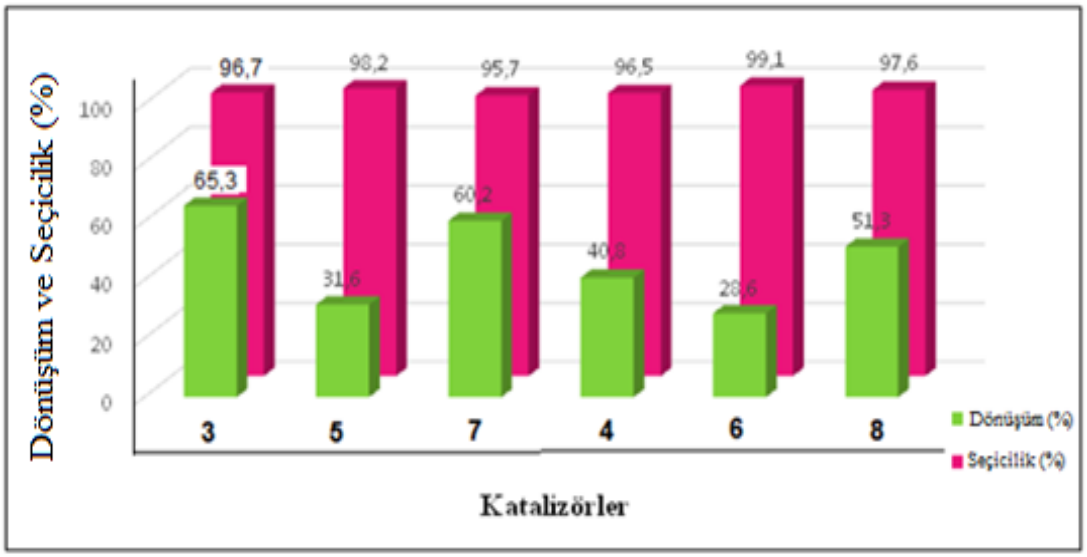
Çizelge 4.1. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümündefarklı kobaloksim komplekslerin katalitik etkisi



Giriş	Katalizör	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	**3**	65.3	96.7	653	327
2	**4**	40.8	96.5	408	204
3	**5**	31.6	98.2	316	158
4	**6**	28.6	99.1	286	143
5	**7**	60.2	95.7	602	301
6	**8**	60.2	95.7	602	301

Çizelge 4.2. Aynı koşullarda kobaloksim **(3)** katalizörün varlığında farklı epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşmesi

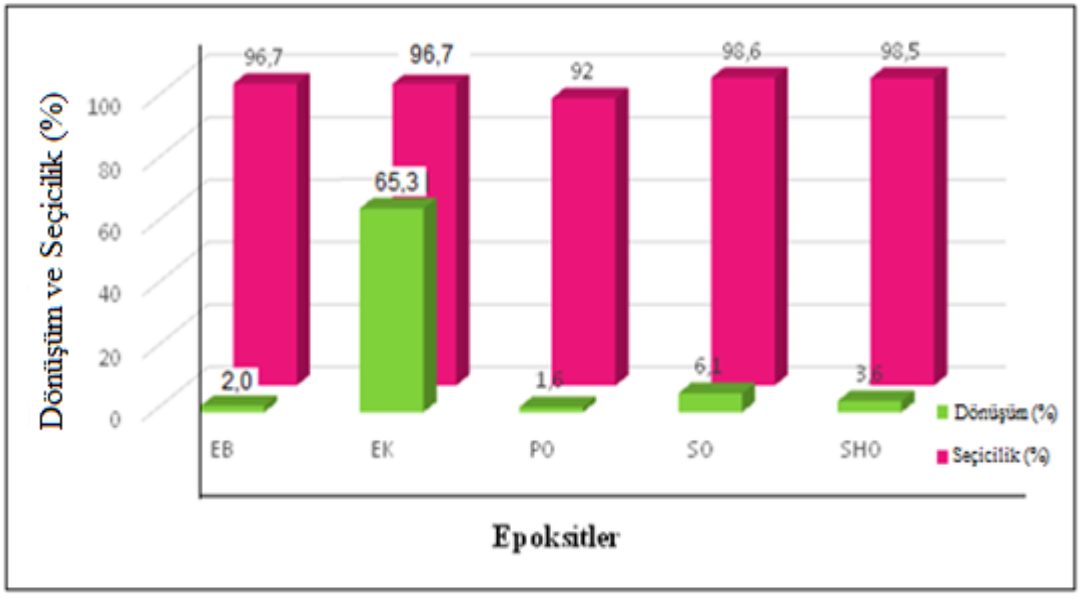
Giriş	Ürün	Dönüşümü (%)	Seçicilik (%)
1		2.0	96.7
2		65.3	96.7
3		1.6	92.0
4		6.1	98.6
5		0.6	15.5



Reaksiyon şartları: Katalizör ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin ($4.5x10^{-2}$mol); DMAP ($9x10^{-5}$mol); 1,6 MPa CO_2 gazı, 2 saat ve 100 ºC

Şekil 4.1. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

Şekil 4.1 te görüldüğü gibi farklı yapıdaki kobaloksim katalizörlerin **(3-8)** karbondioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** olduğu tespit edildi. Bunun yanında yapıların aksiyal konumda klor grubu yerine azid veya 1, 2, 3-triazol grubu bağlandığında katalizörün aktifliği artmasının aksine etkinliğinin azaldığı görüldü.

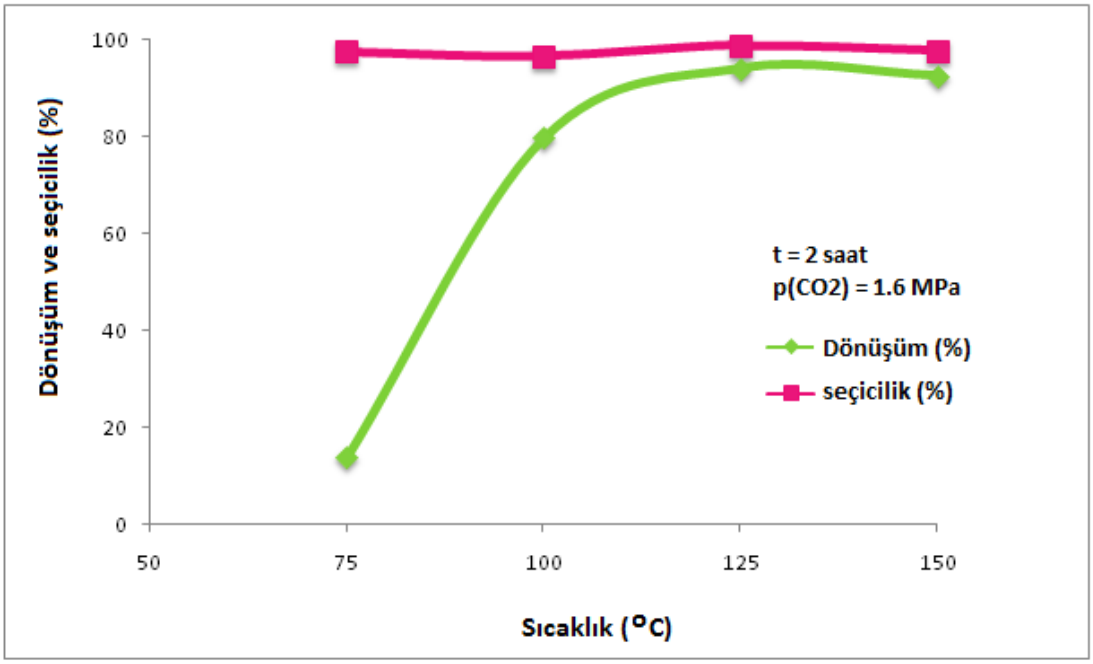


Reaksiyon şartları $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** ($4.5x10^{-5}$ mol); epoksit ($4.5x10^{-2}$mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı, 2 saat ve 100 ^oC

Şekil 4.2. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ (3) katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları

En aktif kobaloksim katalizörün $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en aktif epoksit tespit edildi. Çizelge 2 ve Şekil 4.2'de görüldüğü üzere en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksit'in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran, epiklorhidrin olduğu tespit edildi.

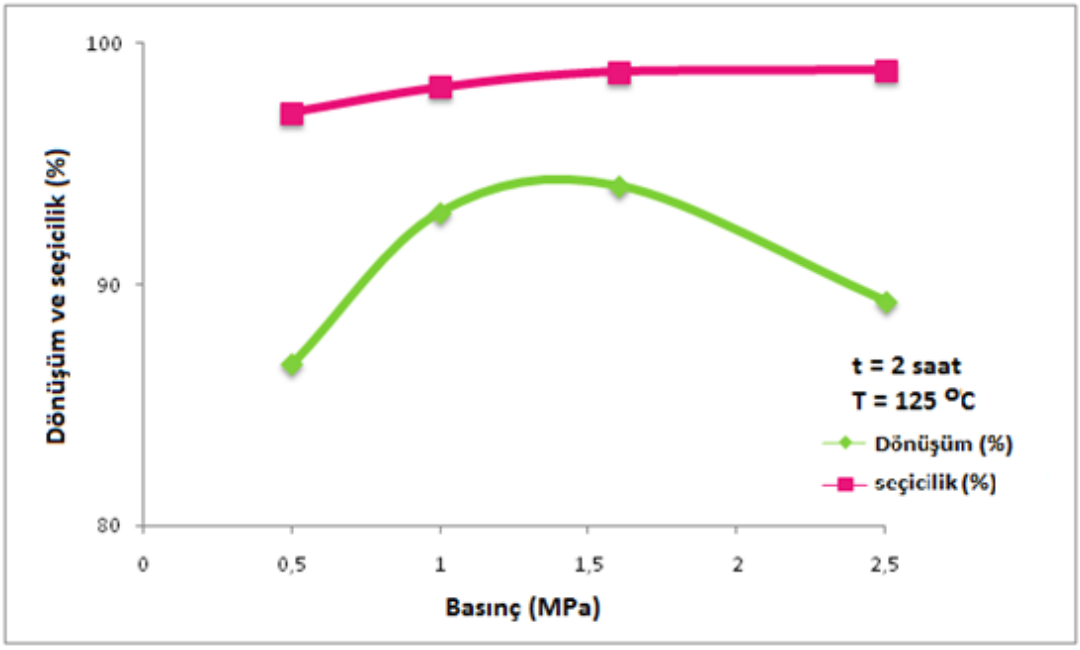
Ayrıca bu çalışmalarda farklı yapıdaki bazların (CH_3CN, DMAP, PPh_3, NEt_3, C_5H_5N) karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde bazların etkisi incelenerek en iyi bazın 100 ^oC de Et_3N (%79,8 dönüşüm ve %96,7 seçicilik) olduğu tespit edildi. Sıcaklık 125 ^oC' ye çıkarıldığı zaman dönüşümün 86,7 ve seçiciliğin ise 97,1 olduğu tesbit edildi.



Reaksiyon şartları: $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** ($4.5x10^{-5}$ mol);epiklorhidrin ($4.5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 2 saat

Şekil 4.3. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

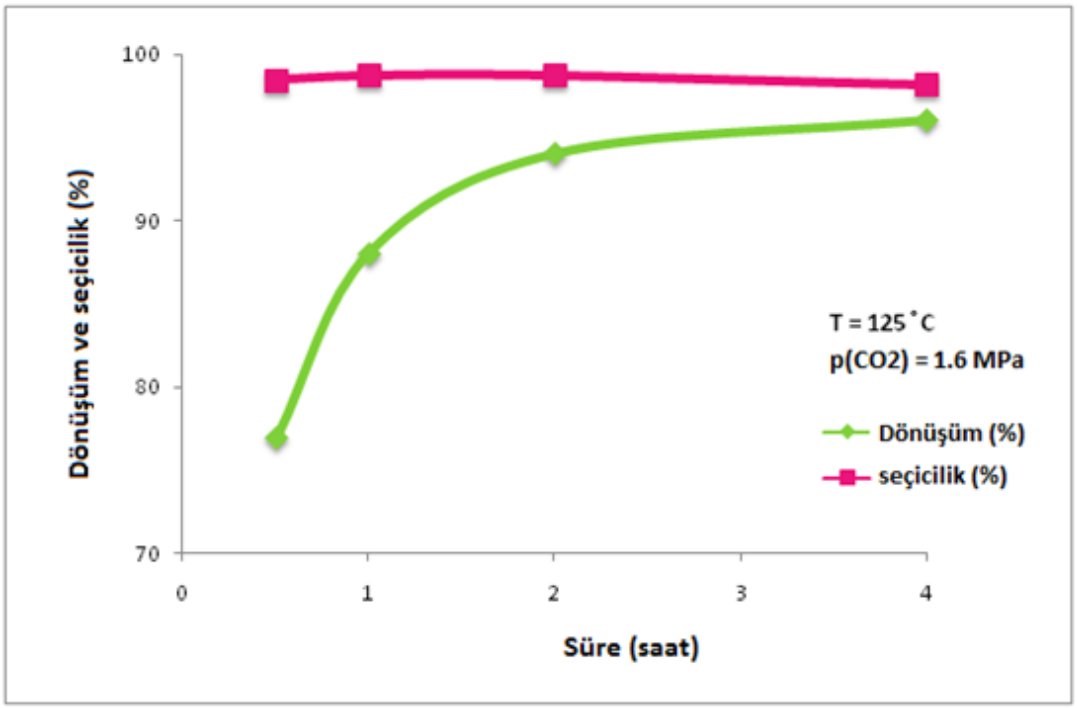
Şekil 4.3 de görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelendi. Sıcaklığın artması ile dönüşümün arttığı fakat seçiciliğin azaldığı gözlendi.



Reaksiyon şartları: $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin($4.5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 2 saat ve 100 ^{o}C

Şekil 4.4. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 4.4 de görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde basıncın etkisi incelendi. Basıncın artması ile dönüşüm ve seçiciliğin öncelikle arttığı (0.5-1.6 MPa arasında) daha sonra basıncın artması ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak dönüşüm ve seçiciliğin azaldığı (1.6-4.0 MPa arasında) tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin ($4.5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 100 ^oC

Şekil 4.5. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 4.5 de görüldüğü üzere karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde en aktif katalizör ve en iyi başlatıcı bileşiği belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelendi. En ideal reaksiyon süresinin 2 saat olduğu tespit edildi. Özetle yapılan çalışmalarda 6 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelenerek en aktif katalizörün $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** olduğu tespit edildi. Daha sonra $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** katalizörü kullanılarak, en iyi başlatıcı bileşiğinin belirlenmesi için farklı epoksitlerle aktifliği incelenerek, en aktif epoksit'in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran epiklorhidrin olduğu belirlendi. Reaksiyon ortamında bazların dönüşüme etkisi incelendi ve en ideal bazın Et_3N olduğu anlaşıldı. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en ideal sistem olarak $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** katalizörü varlığında, epiklorhidrin ile 2 saat, 100 ^oC ve 1.6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (% 65.3 dönüşüm ve % 96.7 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kimyanın önemli bileşik sınıfı olan dioksimler ve bunların farklı geometri ve yapıdaki kobaloksim bileşikleri farklı özellikleriyle ilgi çekmeye devam etmektedir. Ayrıca bu bileşikler ligandlara N_4 atomları üzerinden bağlanması ve M-C bağının meydana gelmesinden dolayı koordinasyon ve organometalik kimya alanında daha da ilgi çekici hale gelmiştir. Kobaloksim uzun zamandan beri B_{12} vitaminin model bileşiği olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanılırlar. Kobaloksim bileşikleri bir veya iki molekül içi O−H···O köprüleriyle organobor gruplarının yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmekte ve son zamanlarda çokça incelenmiştir. Ancak azid bağlı yapılar veya klik kimyası yoluyla elde edilen 1, 2, 3-triazol içeren kobaloksimlerin yapıları pek bilinmemektedir.

Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir tepkime yalnız seçici değil, aynı zamanda "atom ekonomisi"ni de kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler tepkime sırasında istenen ürüne dönüşmelidir.

Bu ilkeler çerçevesinde gerçekleştirilen projede CO_2'den çıkılarak faydalı ve işlevsel halkalı organik karbonatlar sentezlenmeye çalışılmıştır. Halkalı organik karbonat sentezi için yapılan bu tez çalışmasında yapıları farklı ve klik kimyası

yöntemide kullanılarak karbon dioksitin farklı epoksitlerle katılma reaksiyonunda halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak etkinliği incelendi.Bu tür yapıların uygun katalizör olup olmayacağı ile ilgili çalışmalar farklı grup katalizörleriyle kıyaslayarak bir sonuç elde edilmeye çalışıldı. Dönüşümler ve verimler gaz kromatoğrafisi tekniği ile belirlendi. Yapılan bu çalışmalarda ürün seçiciliğinin yüksek oranda tek ürün olduğu belirlendi. Bu tezde ekonomik değeri yüksek kimyasalların karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağından üretilebilmesi için ideal katalizör özelliklerine sahip olabileceği düşünülen kobaloksim, sentezlenmesi ve bunların katalizör olarak denenmesi, etkilerinin araştırılması ve geliştirilmesi amaçlandı.

Bu tezde önerilen bileşikler ilk kez sentezlenmiş orijinal ürünlerdir. Bu tez kapsamında etkin ve seçici bir katalizör sentezlenmesi durumunda ilgili sanayi kuruluşu ve diğer kuruluşlarla işbirliği içerisine girilerek bunun kullanımı ile ilgili ortak projelerle yan ürün olarak biriken karbon dioksitin değerlendirilmesi çalışmaları gündeme gelecektir. Türkiye' de geçiş metal katalizli karbon dioksitin substrat olarak kullanıldığı çalışmalar çok az sayıdadır. Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında yeni yüksek lisans/doktora öğrencilerinin kaliteli tezlerin yazılmasında katkısı olacaktır. Ayrıca çıkan sonuçların da kimya alanında bilinen ve saygın olan bilimsel dergilerde ve bilimsel kongrelerde yayınlanması düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında bir asimetrik keton olan 2-propionil tiyofen kullanılarak ilk önce monooksim **(1)** ve daha sonrada bu monooksim kullanılarak dioksim ligandı **(LH_2) (2)** iki basamakta yüksek verimle sentezlendi. Daha sonra dioksim **(LH_2) (2)** ligandı kullanılarak oktahedral yapıdaki kobaloksim (**3** ve **4**) kompleksleri ligand/kompleks oranı 2:1 olan yeni maddeler sentezlendi. Elde edilen kobaloksim (**3** ve **4**) kompleksi kahve renkli olup, %72-74 arasında verimle sentezi gerçekleştirildi. Bu komplekslerin yapı aydınlatılma çalışmaları gerçekleştirildikten sonra bu kompleksler kullanılarak azid bağlanmış kobaloksim(**5** ve **6**) komplekslerinin sentezi %61-63 verimle gerçekleştirildi. Bu komplekslerin dönüşümü için $AgClO_4$ ve NaN_3 maddeleri kullanıldı. Bu komplekslerin yapıları da aydınlatıldıktan sonra son

aşamada ise klik kimyası reaksiyonları kullanılarak 1, 2, 3-triazol içerenkobaloksim(**7** ve **8**) komplekslerinin sentezi %80-83 verimle gerçekleştirildi. Klik reaksiyonları için $CuSO_4$, propargil alkol ve sodyum askorbat maddeleri kullanıldı.

Sonuç olarak; bu tez çalışma kapsamında elde edilen bilimsel sonuçların çok önemli olacağı, geliştirilebileceği ve daha sonraki çalışmalara da ışık tutabileceği, literaturdeki boşlukları doldurabileceği, disiplinler arası ve farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanılabilme özelliğine sahip olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ulusal ve/veya uluslararası seminerlerde sunulacak ve uluslararası bilimsel bir yayın organında yayınlanacaktır. Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak olan daha kapsamlı bilimsel çalışmalara da yardımcı olacağı açıktır.

KAYNAKLAR

ARESTA, M. and DIBENDETTO, A., 2007. Utilisation of CO_2 as a chemical feedstock: opportunities and challenges. Dalton Trans., 2975-2992.

AVRAM, M., and MATEESCU G.H.D., 1972. Infrared Spectroscopy (New York: Wiley–Interscience). Applications in Organic Chemistry pp 108–109.

AYAZ, M. EMRAH., 2003. Hacıali ve Karayün (Sivas) Çevresinin Jeolojisi ve Doğal Karbondioksit Potansiyeli F.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15(4): 523-538.

BALJINDER S.U., ADAM Z., PAUL I.E., 2013. Synthesis and Characterization of Azidobipyridyl Ruthenium Complexes and Their "Click" Chemistry Derivatives Eur. J. Inorg. Chem. 2571–2579.

BRIK, A.; MULDOON, J., LIN, Y.C., ELDER, J.H., GOODSELL, D., OLSON, A.J., FOKIN, V.V., SHARPLESS, K.B., WONG, C.H.. 2003. A rapid diversity-oriented synthesis and In Situ screening of HIV-1 protease inhibitors. Chem. bio. chem., 4: 1246-1248.

BOKACH, N. A., PAKHOMOVA, T. B. & KUKUSHKİN, V. Y., 2003. Hydrolytic metal-mediated coupling of dialkylcyanamides at a Pt(IV) center giving a new family of diimino ligands. Inorg. Chem., 42: 7560-7568.

CANDLIN, J.P., TAYLOR, K.A. and THOMPSON,D.T., 1968. Reactions of Transition Metal complexes. Elsevier, Amsterdam, Library of Congress Catalog Card No. 67-19855.

CAMPIDELLI, 2008, "Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via "Click Chemistry", J. Am. Chem. Soc., 130: 11503–11509.

CHAKRAVORTY, A., 1974. Structural Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13: 1-46.

CHEN, X., THOMES, J., GANGOPATHYAY, P., NORWOOD, R. A., PEYGEHAMBARIAN VE MCGRATH, D. V., 2009. "Modification of Symmetrically Substituted Phthalocyanines Using Click Chemistry: Phthalocyanine Nanostructures by Nanoimprint Lithography", J. Am. Chem. Soc., 131: 13840-13843.

CHRISTOPHER, D.H., XIN-MING, L., DONG, W., 2008, "Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences ",Pharmaceutical Research, Vol. 25, No. 10.

COLAK, T.A., 1999. Schiff Bazı Sentezinde Template Etki., Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü., KAHRAMANMARAS

CONSTANTINOS, J., M., STAMATATOS, T.C., PERLEPES, S.P., 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes., Polyhedron., 25, 134–194.

DEDE, B., 2007. Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karekterizasyonu., Doktora Tezi, S.D.U. Fen Bilimleri Enstitüsü., Isparta.

DIAZ, D. D., CID, J. J., VAZQUEZ, P. VE TORRES, T., 2008, "Strength Enhancement of Nanostructured Organogels through Inclusion of Phthalocyanine-Containing Complementary Organogelator Structures and In Situ Cross-Linking by Click Chemistry", Chem. Eur. J., 14: 9261 – 9273.

DONALD, J. D., MAHMUT, U., KARROONNİRUM, O.S., ROSS R. POLAND, JOSEPH, H.R., BEKIR, Ç., 2009, Highly Selective and Reactive(salan)CrCl Catalyst for the Copolymerization and Block Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide. Macromolecules, 42: 6992–6998

DUTTA, G., GUPTA, B.D., 2011." Cobaloximes with mixed dioximes having C and S side chains: Synthesis, structure and reactivity", Journal of Organometallic Chemistry, 696 (14): 2693-2701.

DUTTA, G., LASKAR, M., GUPTA, B. D., 2008. Molecular Oxygen Insertion in Benzylcobaloximes with Mixed Dioximes, Organometallics, 27: 3338-3345

ERTAS, M., KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROGLU, O., 1986. Synthesis of Diferrocenlglioxime and some of its Transition Metal Complexes., Journal of Organometal. Chem., 317: 301-306.

FESENDEN, R.J. and FESENDEN. J.S., 1993. Organik Kimya Çözümleri. Çev.Ed.Tahsin Uyar, Günes Kitabevi, Ankara, 230s.

GABRİEL GARCÍA-HERBOSA , WİLLİAM R. MCNAMARA, WİLLİAM W. BRENNESSEL, JOSÉ V. CUEVAS, SANDİP SUR, RİCHARD EİSENBERG, 2013. Coordination of diorganotellurides to cobalt(III) in cobaloximes Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY 14627, United States Polyhedron 58: 39–46.

GNİCHTEL ,H., MÖLLER,B., 1981. Chemie der Amino-oxime, XIV. Synthese und Reaktionen von 2-[α-(E)-(Hydroxyimino) benzyl]-3-imidazolin-3-oxiden Chemische Berichte, Wiley Online Library, 114: 3170–3175.

GUPTA, B.D., TİWARİ, U., BARCLAY, T., CORDES, W., 2001. Inorganic C Cobaloximes with Mixed Dioxime Equatorial Ligands: A Convenient One Pot Synthesis and Cis Influence Studies: X-Ray Crystal Structures of N_3Co^{III}(Dmgh)(Dpgh)Py and N_3Co^{III}(Chgh)(Dpgh)Py. Journal of Organometallic Chemistry, 629: 83-92.

GUPTA, P., DUTTA, S., BASULİ, F., PENG, S.M., LEE, G.H., BHATTACHARYA, S., 2006. Ruthenium mediated C-H activation of 2-(arylazo)phenols: characterization of an intermediate and the final organoruthenium complex. Inorg Chem., 9;45(1): 460-467.

GUPTA, B.D., VIJAIKANTH, V., SINGH, V., 2004. Synthesis,Characterization, and Variable-Temperature H NMR Behavior of Organo-Bridged Dicobaloximes. Organometallics, 23 (9): 2069-2079.

GUREL, Z., 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

GOLAS, P.L., MATYJASZEWSKI, K., 2007. "Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials", QSAR Comb. Sci., 26: 1116.

HUSEYINZADE, A., IREZ, G., 1991. Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II), Synth. React., Onorg. Met.-Org. Chem., 21(2): 301-312.

IREZ, G. and BEKAROGLU, O., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13: 781-797.

JURICEK, M., KOUWER, P. H. J., REHAK, J., SLY, J. VE ROVAN, A. E., 2008. "A Novel Modular Approach to Triazole-Functionalized Phthalocyanines Using Click Chemistry", J. Org. Chem., 74: 21-25.

KANTEKIN, H., OCAK, Ü., GÖK, Y., ACAR, I., 2003. he Synthesis and Characterization of a Novel Macrocyclic (E,E)-Dioxime and its Mono and Heterotrinuclear Complexes Containing 18-Membered Dioxadithiadiaza Macrocycle, J. Coord. Chem, 56: 193–202.

KARIPCIN, F., ERDEM-TUNCMEN, M., BASKALE-AKDOGAN, G., DEDE, B., 2009. Synthesis and Characterization of Some Borylated (4-Biphenyl)(N-arylamino)glyoxime Complexes. Polish Journal of Chemistry, 83(4): 525–535.

KILIC, A., TAS, E., YILMAZ, I., 2009. Synthesis, Spectroscopic and Redox Properties of the Mononuclear Niıı, Niıı(Bph2)2 Containing (B–C) Bond and Trinuclear Cu^{II}–Ni^{II}–Cu^{II} Type-Metal Complexes of N,N′-(4-Amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime. Journal of Chemical Sciences, 121 (1): 43–56.

KILIC, A., PALALI, A. A., DURGUN, M., TASCI, Z., ULUSOY, M., DAGDEVREN, M., YILMAZ, I. 2013. "Synthesis, characterization, electrochemical properties and conversions of carbon dioxide to cyclic carbonates mononuclear and multinuclear oxime complexes using as catalyst", Inorganica Chimica Acta, 394: 635-644.

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E. 2014. "The multinuclear cobaloxime complexes-based catalysts for direct synthesis of cyclic carbonate from of epichlorohydrin using carbondioxide: Synthesis and characterization", Inorganica Chimica Acta, 411: 17-25.

KILIC, A. ULUSOY, M. DURGUN, M. TASCI, Z. CETINKAYA, B., 2010. Hetero- and homo-lepticRu(II) catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO_2; Synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical properties, Appl. Organomett. Chem., 6: 446-453.

KILIC, A., YILMAZ, I., ULUSOY, M., TAŞ, E., 2008. ''Synthesis, spectral characterization, electrochemical studies and catalytic properties in Suzuki-Miyaura coupling reactions of the mononuclear Pd(II), trinuclear Pd(II)(BPh(2))(2) and Ru(II)-Pd(II)-Ru(II) type complexes containing 4-amino-1-benzyl piperidine and phenyl groups ''Appl.Organomet.Chem., 22(9): 494-502.

KOLB, HC. FINN, MG. SHARPLESS, KB. 2001. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions., Angew. Chem., Int. Ed. 40: 2004–2021.

KURTOGLU, M., 1999. Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA

LEWIS, W.G. GREEN, L.G., GRYNSZPAN, F., RADIC, Z., CARLIER, P.R., TAYLOR, P., FINN, M.G., SHARPLESS, B.K., 2002. Click Chemistry In Situ: Acetylcholinesterase as a Reaction Vessel for the Selective Assembly of a Femtomolar Inhibitor from an Array of Building Blocks. Angew chemie. int. ed., 41:1054-1057.

LI, Z., SEO, T., JU, J., 2004. 1,3-Dipolar cycloaddition of azides with electron-deficient alkynes under mild condition in water., Tetrahedron. Lett. 45: 3143-3146.

MUSLUOĞLU, E., GUREK., AHSEN, V., TAN, N., BEKAROGLU, O., 1990. ”Synthesis and compexation of 1,2-bis (2,3,5,6,8,9,11,12 actahydro1,4,10,13,7-benzotetraoxa-azacylopentadecin7yl)Glyoxime”, J.Chem. Resarch(s); 146

MOLENGRAFT, A., 2005. “Click Chemistry a New Approach to Familiar Reactions”.

MOSES, E. J. VE MOORHOUSE, A. D., 2007, “The Growing Application of Click Chemistry” , Chem. Soc. Rev., 36: 1249-1262.

NAVANETTHA, N., NAGARJUN, P.A., SATYANARAYANA, S., 2007. Study of the SpectroscopicCharacteristics of Methyl (Ligand) Cobaloximes and Their Antibacterial Activity.Journal of Chemical Sciences, 119 (1): 29-34.

OMAE, I., 2006. Aspects of carbon dioxide utilization Catalysis Today, 115: 33-52.

PANZIO, G. ve BALDROCCO, F., 1930. Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chemica Italiana, 60: 415-429.

PATA, S., 1970. The chemistry of the Carbon –Nitrogen Double Bond., 38, London.

PENG, S.M, GORDON, G.C., GOEDKEN, L., 1978. Template Condensation;Metal-Ion- Directed Synthesis of Macrocyolic complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. Inorg. Chem.,17(1): 119-123

SIEGA, P., RANDACCIO, L., MARZILLI, P. A., MARZILLI, L. G., 2006. "Metal Coordination by Sterically Hindered Heterocyclic Ligands, Including 2-Vinylpyridine, Assessed by Investigation of Cobaloximes".Inorg. Chem., 45: 3359-3368

RIEKERD, K., 1980. Process for Preparation of 1,2- Dioximes” United State Patents, 4: 240-981. AMSTERDAM.

ROBINSON, C., EASTLICK , D., 1989. Process fort he separation of a Mixture of Syn and anti oxime İsomers, United State Patent Office, 4:876-351.

ROSTOVTSEV, V., GREEN, L., FOKIN, V., SHARPLESS, B., 2002. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective Ligation of Azides and Terminal Alkynes., Angew.chem int. ed., 41: 2596-2599.

SERIN, S., and BEKAROGLU, O., 1983. The Synthesis and Complex FormationOf1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydoximino)-Imidazoline,Z. Anorgem., Allg. Chem., 496, 197-204.

SERIN, S., 1983. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidro imidozol eldesi, Geometrik izomerleri ve bazı Transzisyon metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora tezi, KTÜ, Trabzon.

SERIN, S., 1980. “1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bis(hidroksimino-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol) Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Trabzon

SMITH, P.A., 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, vol. 2, New York.

TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., 1983. Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylenedione dioxime and Comparison with B12 Model Compounds.Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 13, (6): 667-682.

TANAKA, M., OHKUBO, K., FUKUZUMI, S., 2008. DNA Cleavage Induced

By Photoirradiation of Coenzyme B12 and Organocobaloximes without Dioxygen. Journal of Photobiology A:Chemistry, 197 (1): 94-100.

TOSCANO, P.J., LETTKO, L., SCHERMERHORN, E.J., WAECHTER, J., SHUFON, K., LİU, S.,DİKAREV, E.V., ZUBİETA, J., 2003. Synthesis and Characterization of Diphenylglyoximato Cobalt(III) Complexes. The Molecular Structures of Trans Bis (Diphenylglyoximato) (Alkyl) (Pyridine) Cobalt(III), with Alkyl=CH2SiMe3, CH_2CMe_3 and CF3. Polyhedron, 22 (20): 2809-2820.

UCAN, H.I. and MIRZAOGLU, R., 1990. Synthesis and Complexes Formation of six new unsimetrical vic-dioximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437-449.

UCHIDA, Y. OHASHI, Y. SASADA, 1985. Structure and absolute configuration of (+)589-(2-cyanoethyl)bis[(E,E)-1-phenyl-1,2-propanedione dioximato N,N'](pyridine)cobalt(III), [Co(C3H4N)(C9H9N2O2)2(C5H5N)\], Acta Crystallogr. C, 41: 25.

ULUSOY, M., KILIC, A., DURGUN, M., TASCI, Z., CETINKAYA, B., 2011.'' Silicon containing new salicylaldimine Pd(II) and Co(II) metal complexes as efficient catalysts in transformation of carbon dioxide (CO_2) to cyclic carbonates'' , J. Organomett. Chem. 696: 1372-1379.

ULUSOY, M., SAHIN, O., KILIC, A,. BUYUKGUNGOR, O., 2011.'' Multinuclear Cu(II) Schiff Base Complex as Efficient Catalyst for the Chemical Coupling of CO(2) and Epoxides: Synthesis, X-ray Structural Characterization and Catalytic Activity'', Catalysis Letters 141(5), 717-725.

UYSAL, S., COŞKUN, A., KOÇ, Z.E., UÇAN, H.I., 2008. Synthesis and Characterization of a New Dioxime and Its Heterotrinuclear BF_2^+ Capped Complexes., Journal of Macromolecular Science, 45: 727-732.

XIN, Z., DEYAN, H., YIZHI, L., HUILAN, C., 2006. Structure and Thermal Decomposition Studies on Alkylcobaloxime B12 Model Compounds with 1,2-Cyclohexanedion Dioxime as Equatorial Ligand. Inorganica Chimica Acta, 359: 1121-1128.

YOSHIYAMA, H., SHIBATA, N., SATO, T., NAKAMURA, S. VE TORU, T., 2009, "Synthesis of Triflouroethoxy-coated binuclear phthalocyanines with click spacers and investigation of their clamshell behaviour", Org. Biomol. Chem., 7: 2265–2269.

YOSHIYAMA, H., SHIBATA, N., SATO, T., NAKAMURA, S. VE TORU, T., 2009, "Synthesis of covalently linked binuclear clamshell phthalocyanine by double-click reaction", Org. Biomol. Chem. 6: 4498-4501.

WERMUTH, C.G., SCHWARTH 2, J., 1977, "Improvements in or to o-Aminoalkyl Oximes, Ing. Pat.N. 14743.

WHO., 1982. Metal Complexes May be Beter Anticancer Drugs, Chem. and. Eng., News., 36, April 19.

WU, P., FELDMAN, A.K., NUGENT, A.K., HAWKER, C.J., SCHEEL, A., VOIT, B., PYUN, J., FRECHET, J.M.J., SHARPLESS, B. K., FOKIN, V.V., 2004. Efficiency and Fidelity in a Click-Chemistry Route to Triazole Dendrimers by the Copper(I)-Catalyzed Ligation of Azides and Alkynes., Angew. chem. int. ed. 43: 3928.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	**Seyithan AKDAĞ**
Uyruğu	**:**	**T.C**
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	**Çermik/12.03.1987**
Telefon	**:**	**05375892998**
Faks	**:**	
e-mail	**:**	**seyithan_akdag@hotmail.com**

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	**:**	**Çermik Lisesi-Diyarbakır**	**2004**
Üniversite	**:**	**Dicle Üniversitesi, Fen_Edb. Fakültesi, Kimya Bölümü-Diyarbakır**	**2010**
Yüksek Lisans	**:**	**Harran Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Ş.Urfa**	**2015**
Doktora	**:**		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya, Metal Kompleskler, Yapı Aydınlatma

YABANCI DİLLER

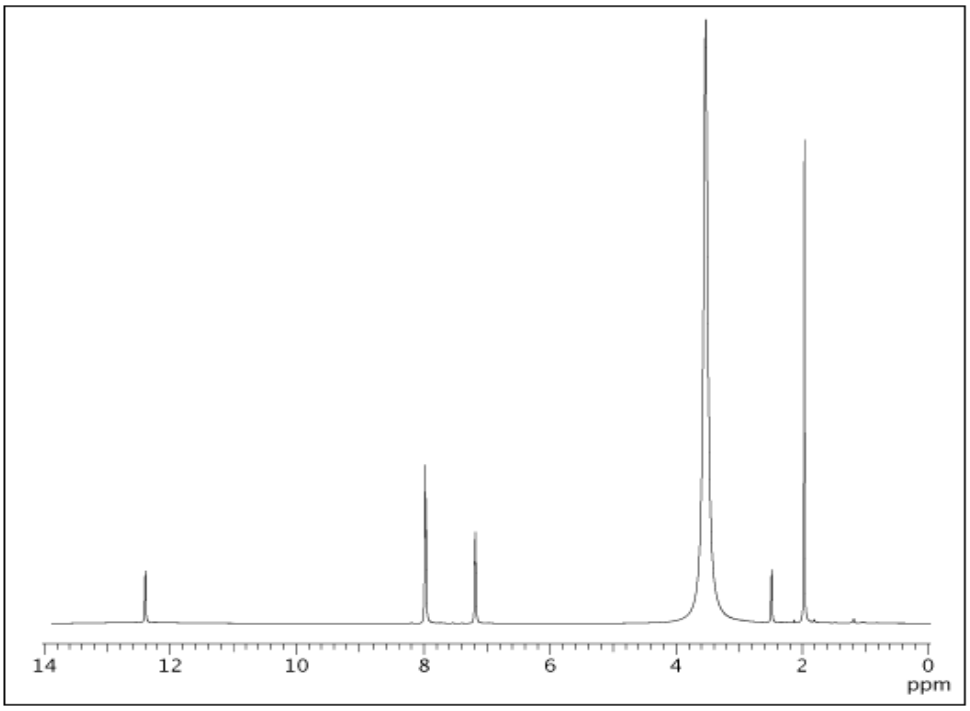
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

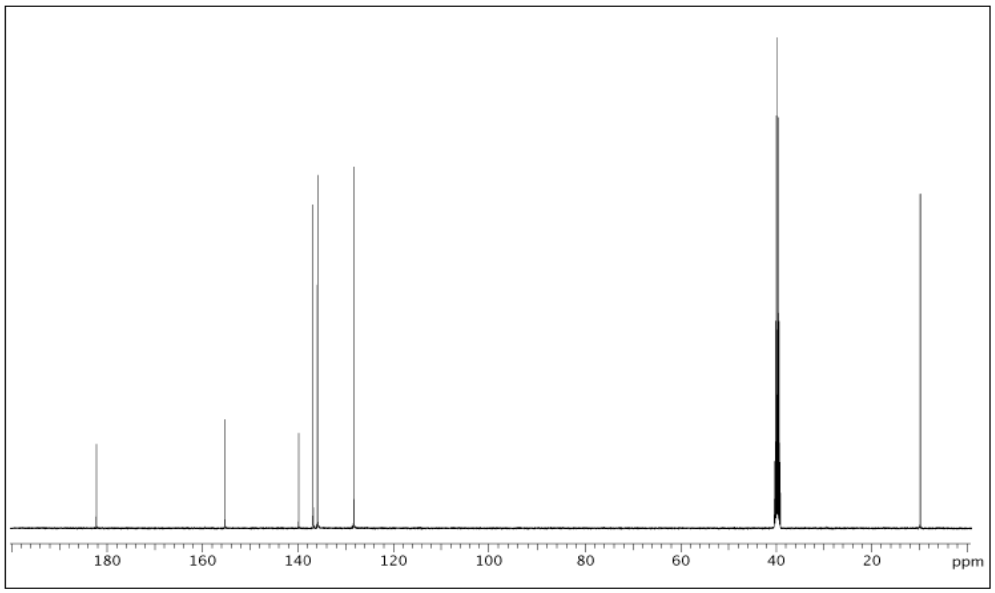
1) **5.Uluslararası Sosyal ve Dayanışma Kongresi Saint Petersburg-RUSYA 2014**
2) **Uluslar arası OEMT Konferansı Fırat Üniversitesi-ELAZIĞ 2015**
3) **5.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi Mersin Üniversitesi-MERSİN 2015**

EKLER

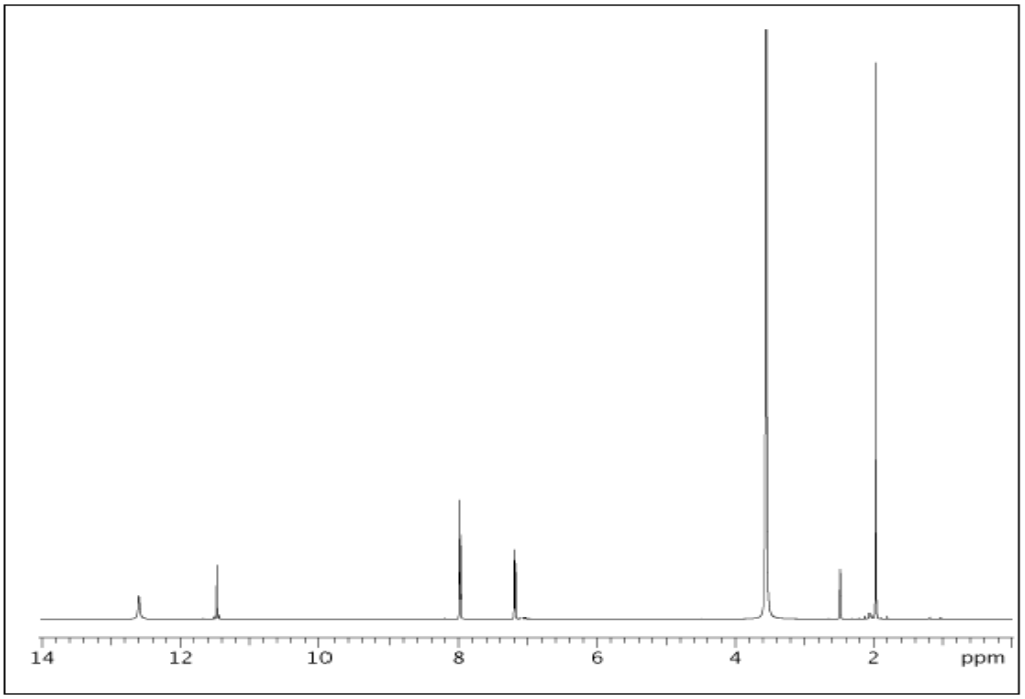
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektrumları



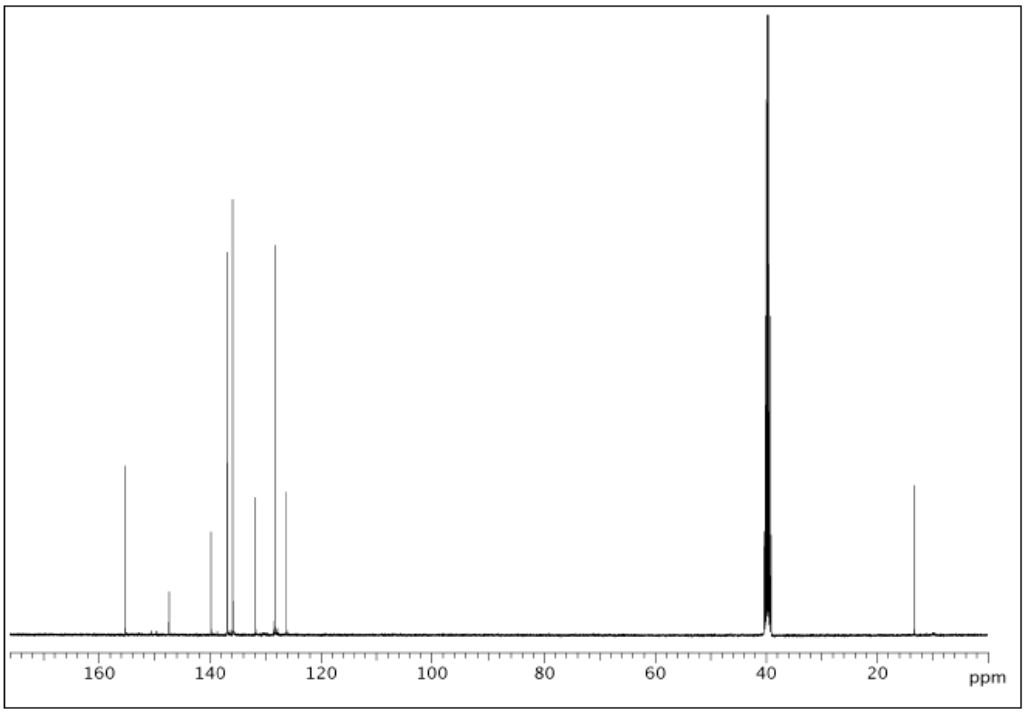
Ek Şekil 1.1. Monoksim **(1)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



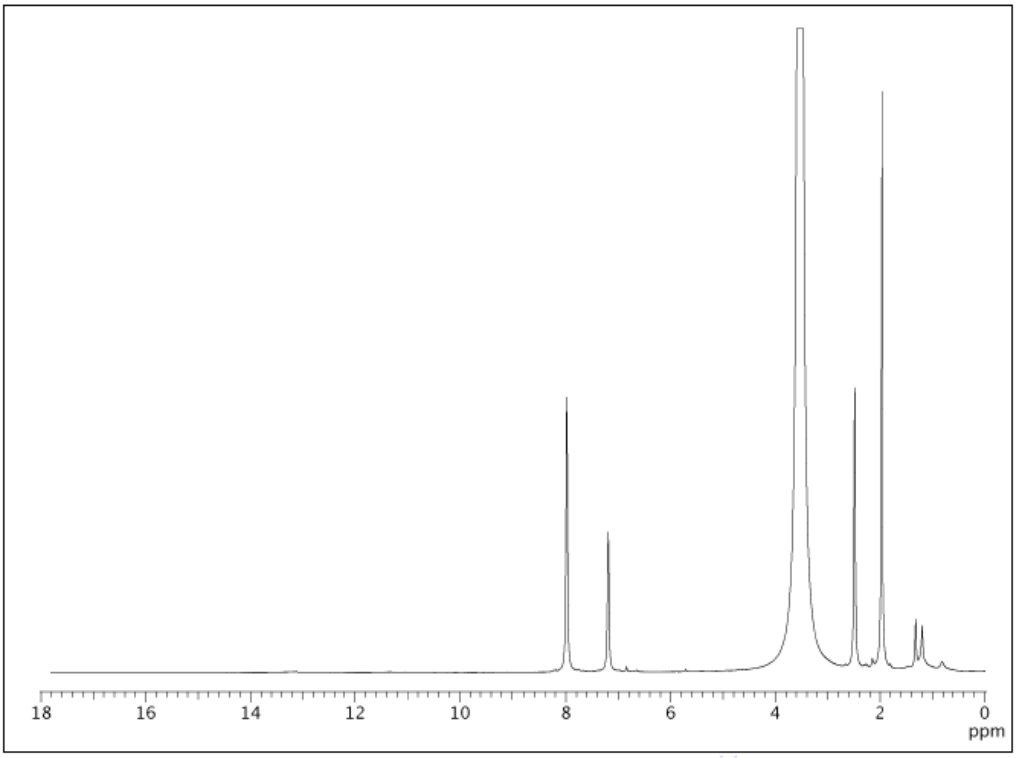
Ek Şekil 1.2. Monoksim **(1)** bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



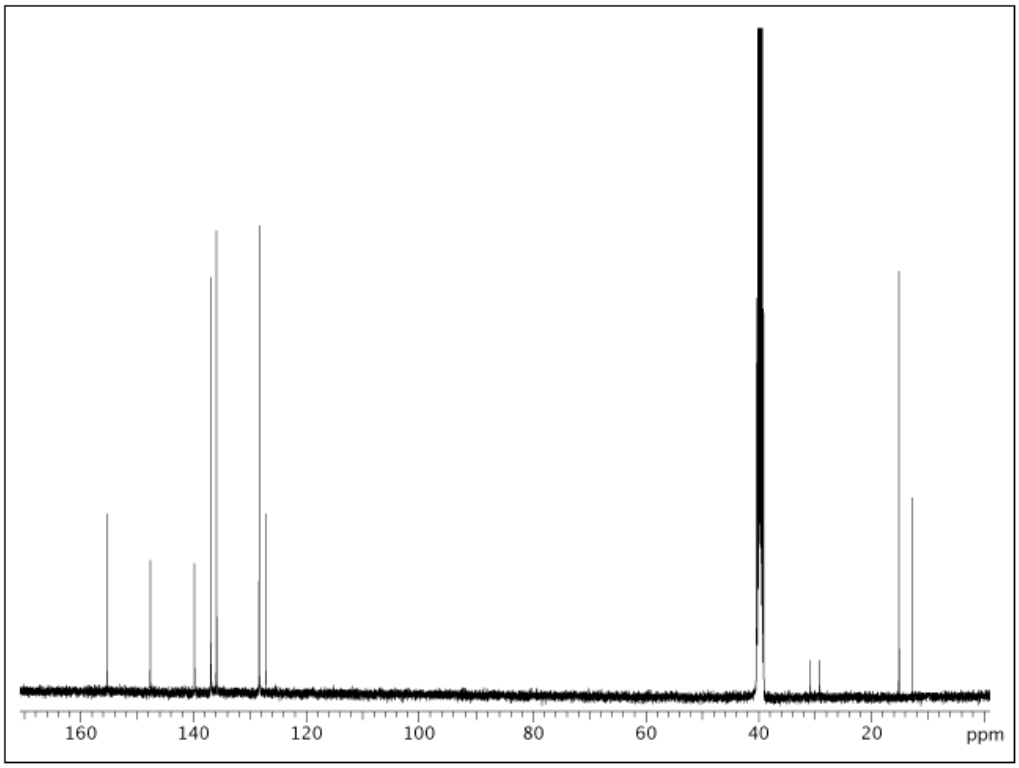
Ek Şekil 1.3. Dioksim **(LH_2)(2)** ligandının ^{1}H NMR spektrumu



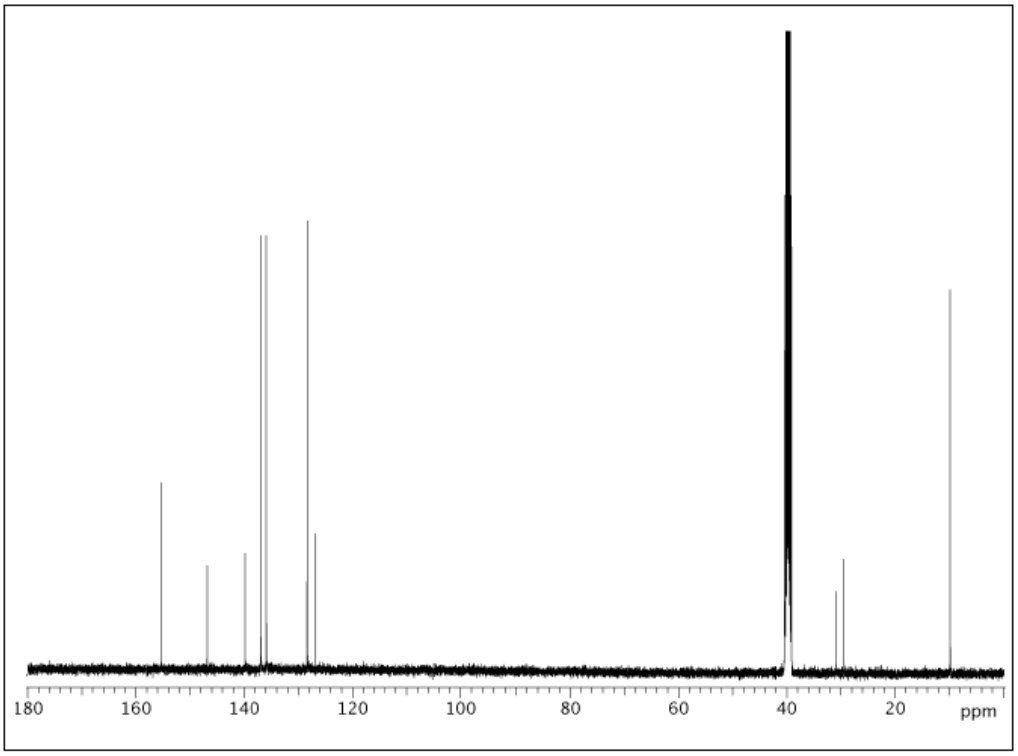
Ek Şekil 1.4Dioksim **(LH_2)(2)** ligandının ^{13}C-NMR spektrumu



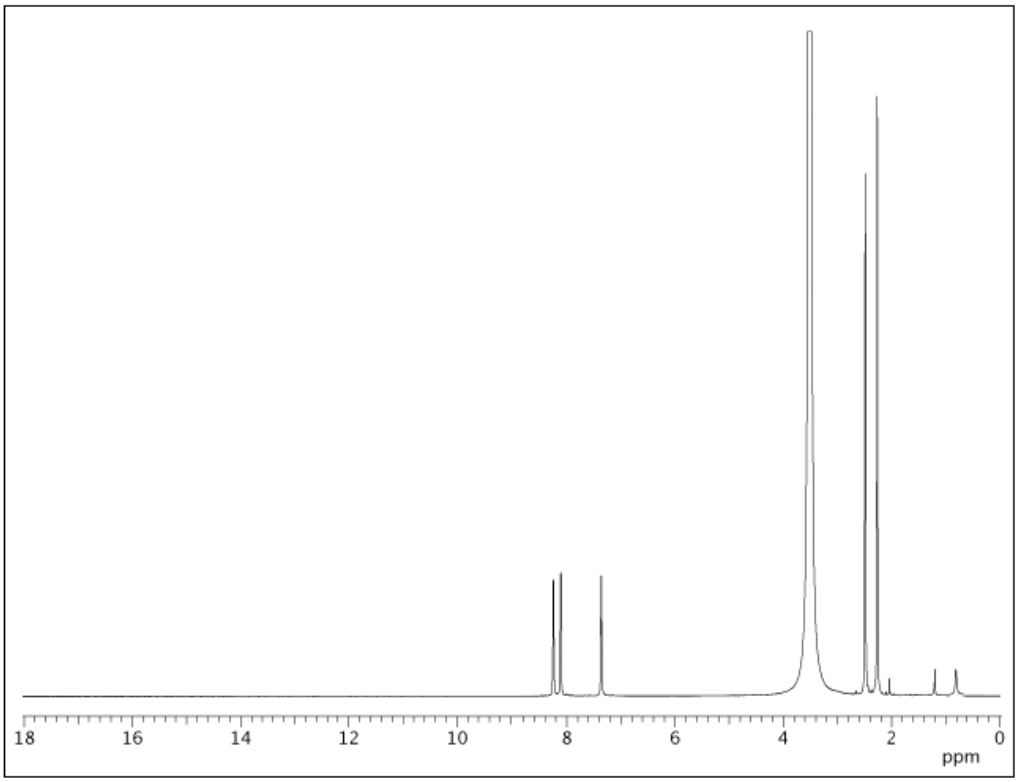
Ek Şekil 1.5. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** kompleksinin ^{1}H NMR Spektrumu



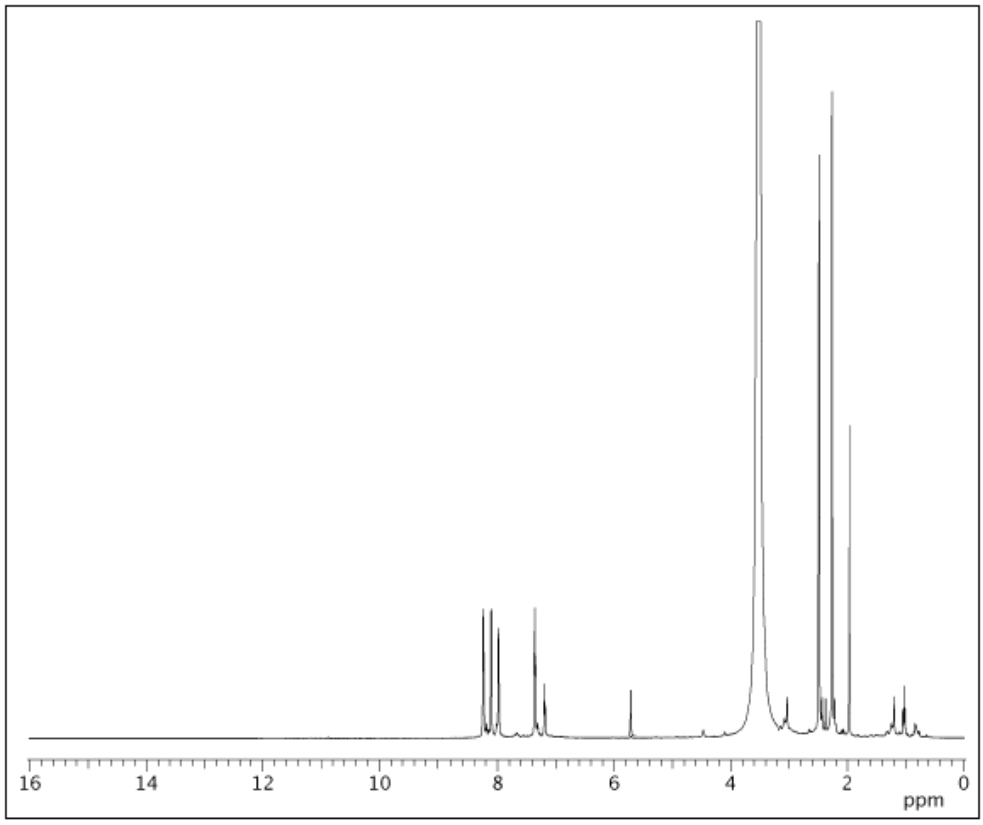
Ek Şekil 1.6. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



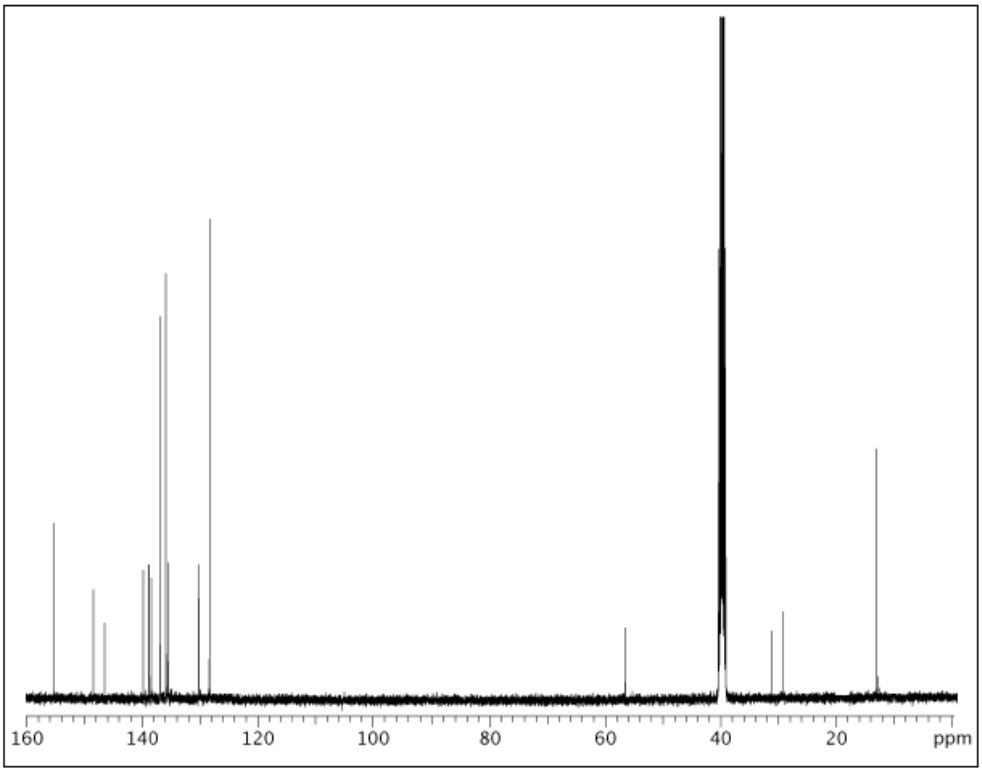
Ek Şekil 1.7. $[(LH)_2ClCo(TEA)]$ **(4)** kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



Ek Şekil 1.8. $[(LH)_2Co(N_3)(AMP)]$ **(5)** kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

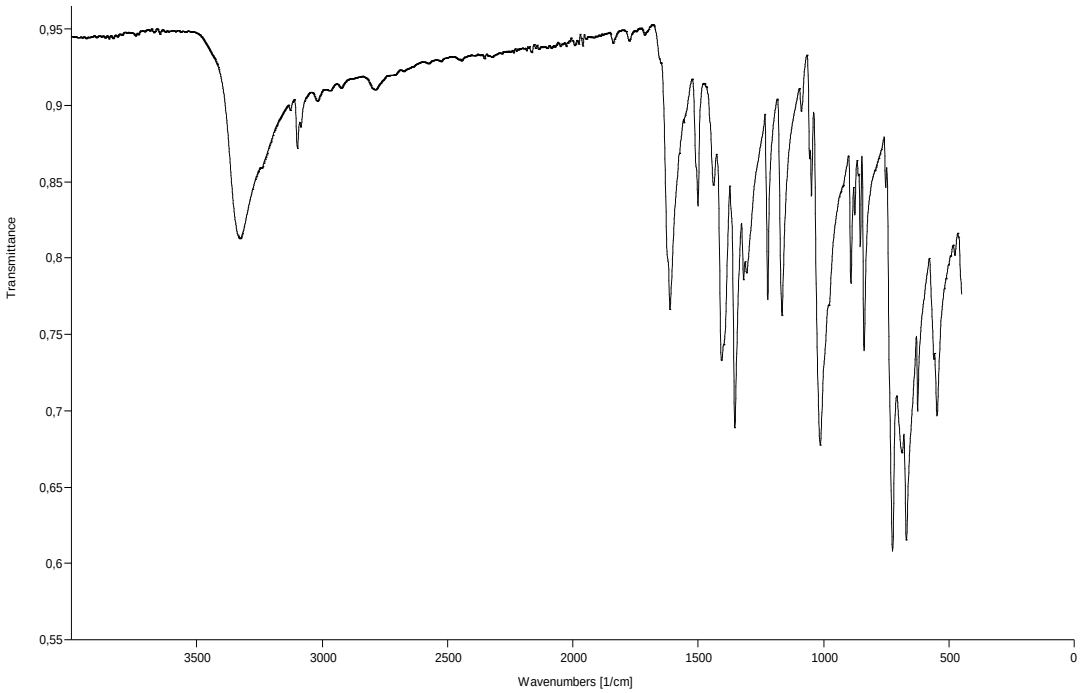


Ek Şekil 1.9. $[(LH)_2Co(triazol)(AMP)]$**(7)** kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

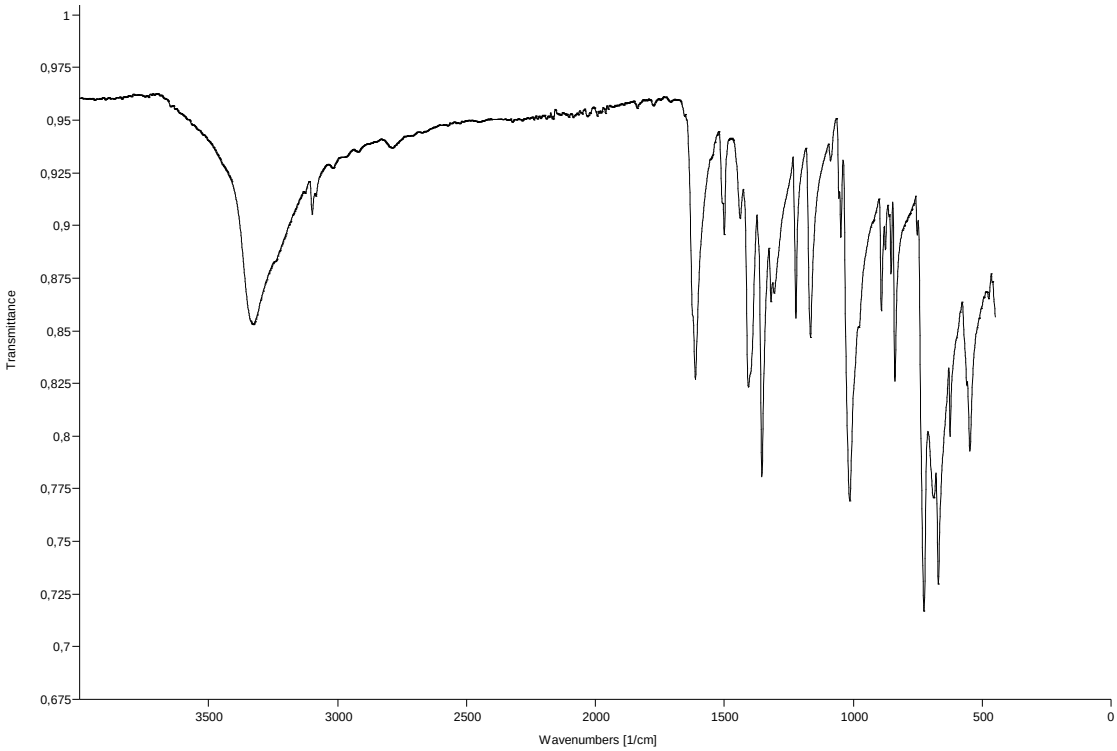


Ek Şekil 1.10. $[(LH)_2Co(triazole)(TEA)]$ **(8)** kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu

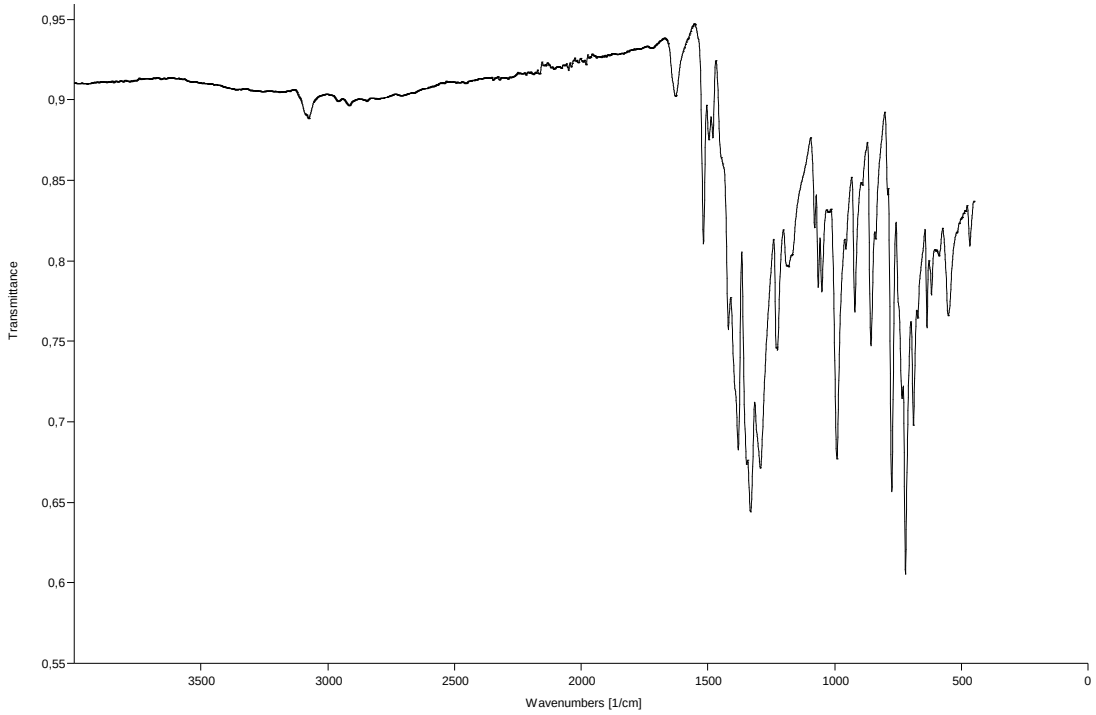
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



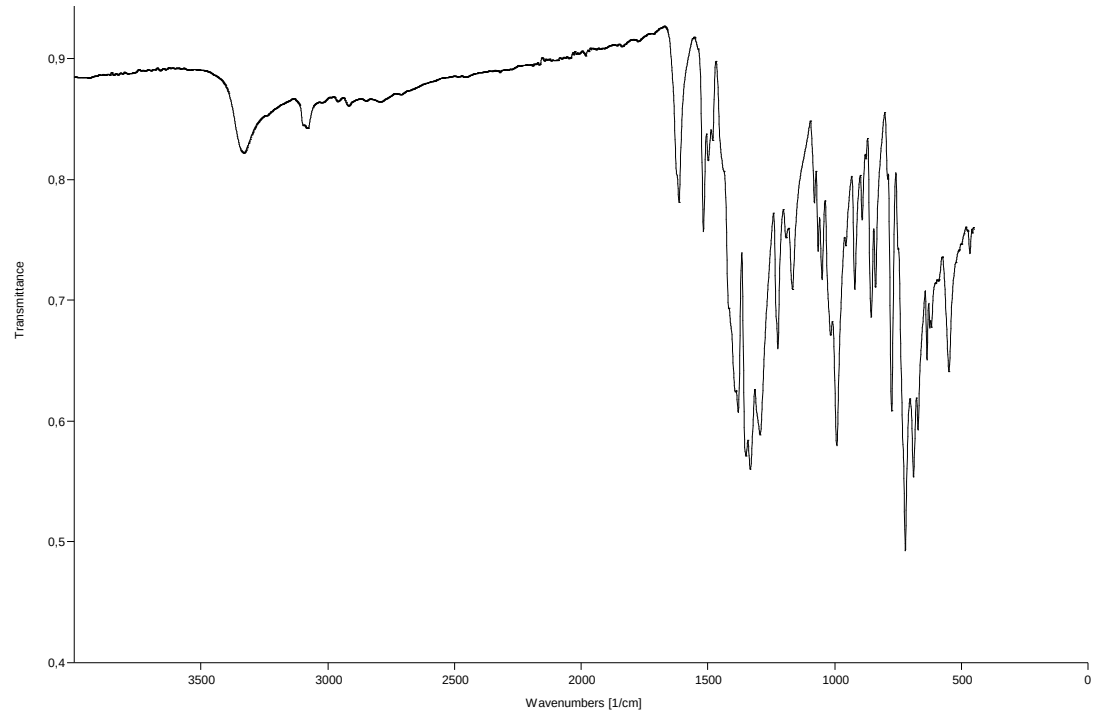
Ek Şekil 2.1. Monooksim **(1)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



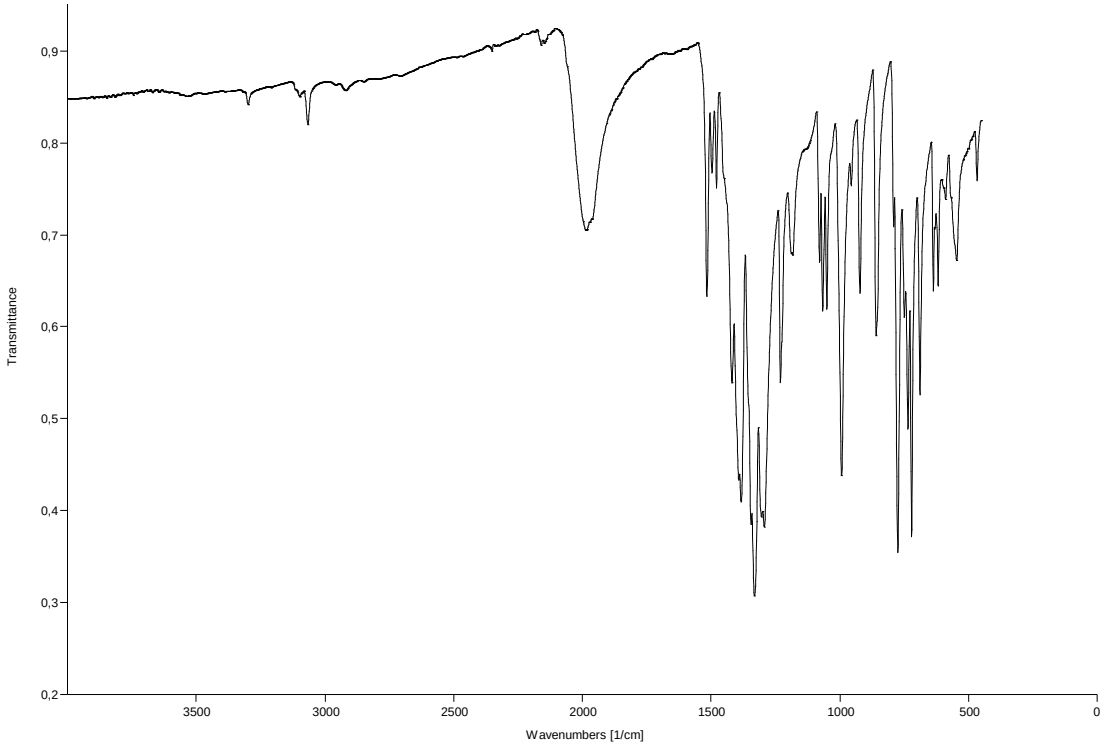
Ek Şekil 2.2. Dioksim **(LH_2) (2)** kobaloksim kompleksinin FT-IRspektrumu



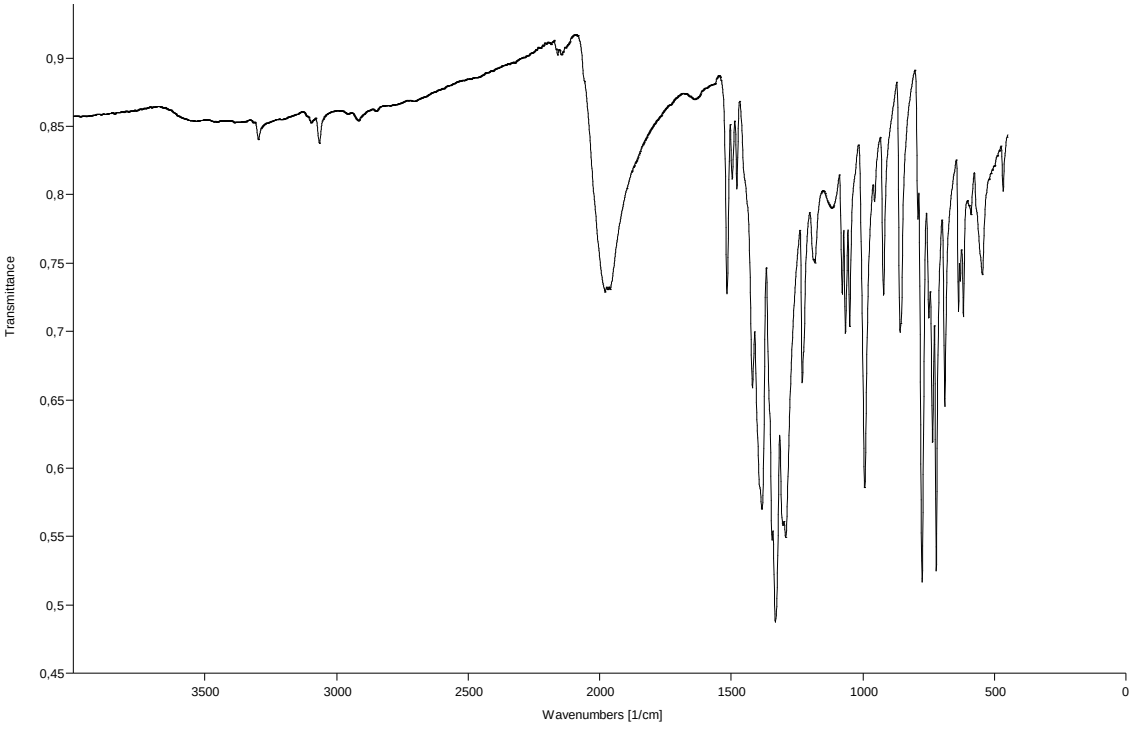
Ek Şekil 2.3. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** kompleksininFT-IR Spektrumu



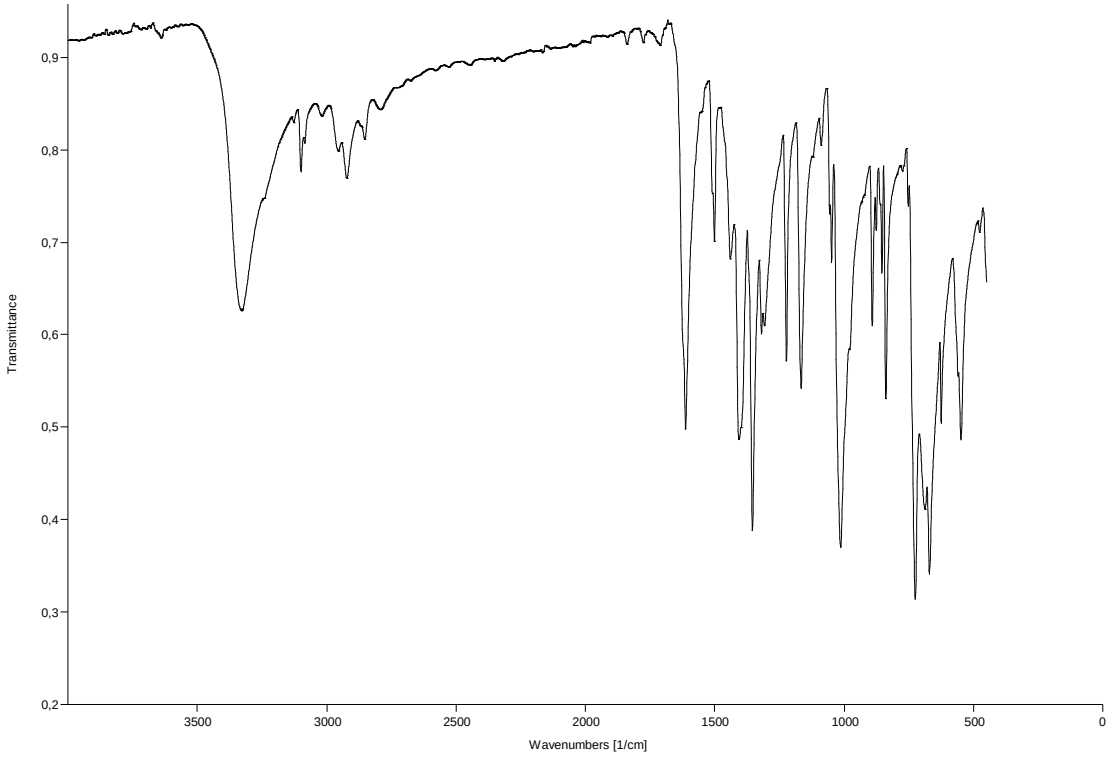
Ek Şekil 2.4. $[(LH)_2ClCo(TEA)]$ **(4)** kompleksinin FT-IR spektrumu



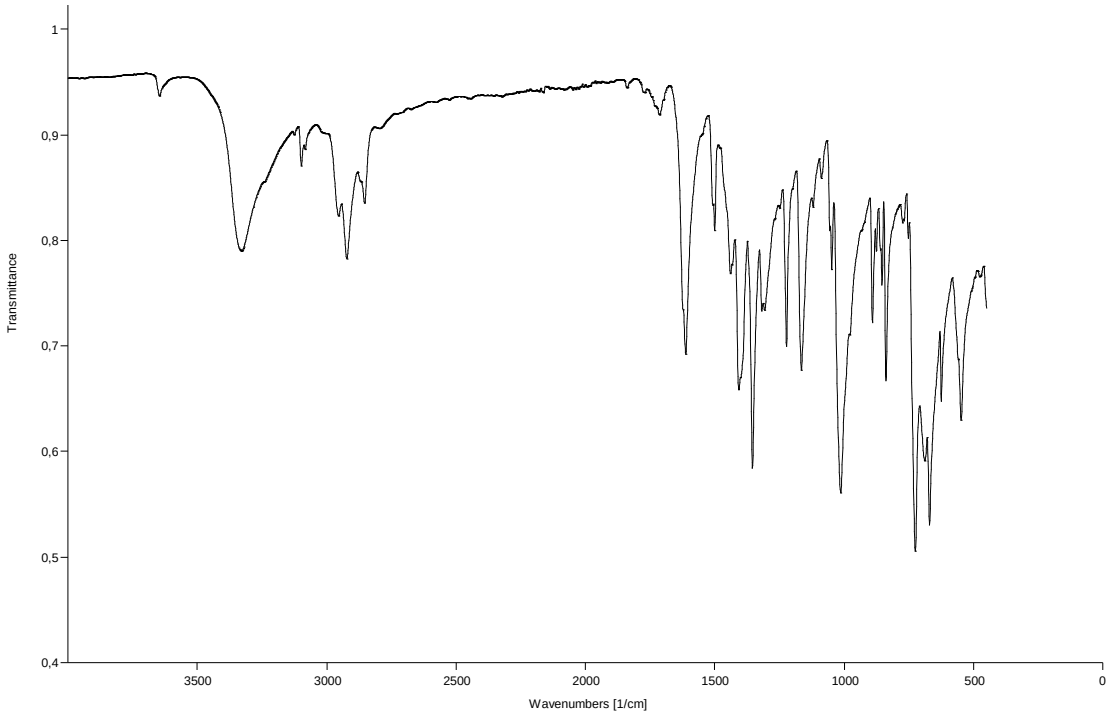
Ek Şekil 2.5. $[(LH)_2Co(N_3)(AMP)]$**(5)** kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 2.6. $[(LH)_2Co(N_3)(TEA)]$ **(6)** kompleksinin FT-IRspektrumu

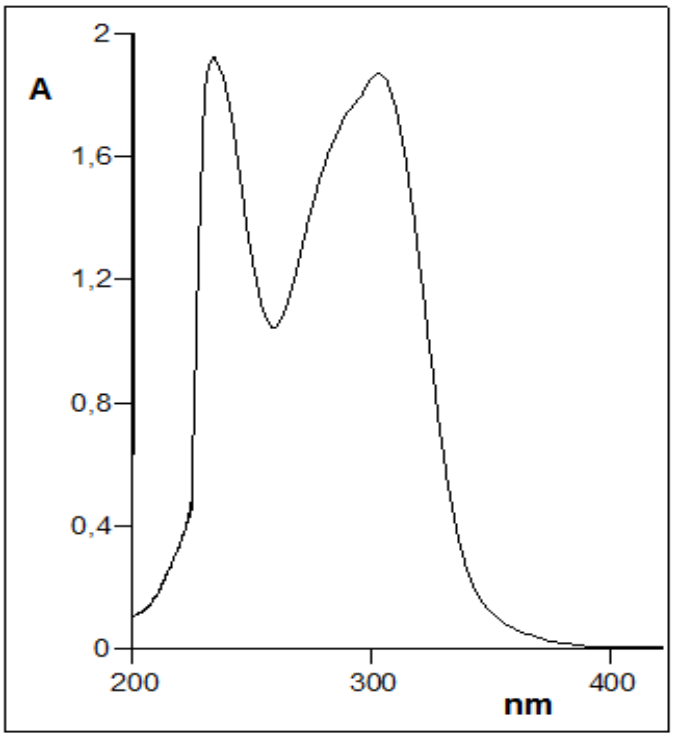


Ek Şekil 2.7. $[(LH)_2Co(triazol)(AMP)]$ **(7)** kompleksinin FT-IRspektrumu

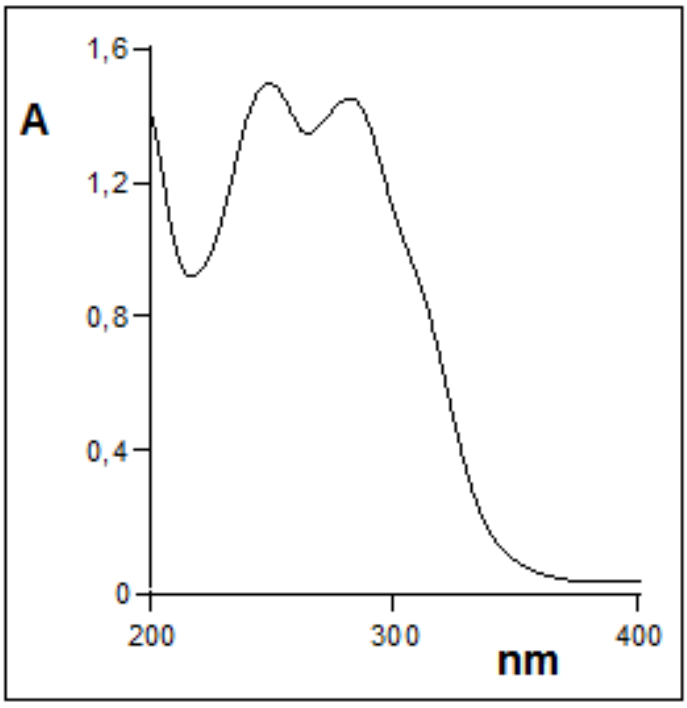


Ek Şekil 2.8. $[(LH)_2Co(triazole)(TEA)]$ **(8)** kompleksininFT-IRspektrumu

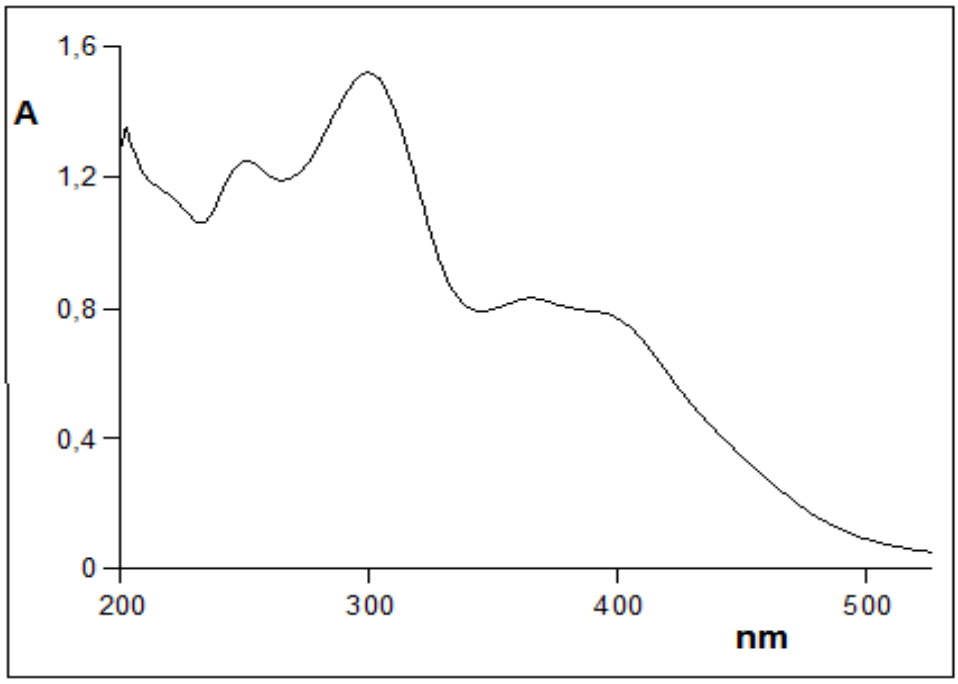
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



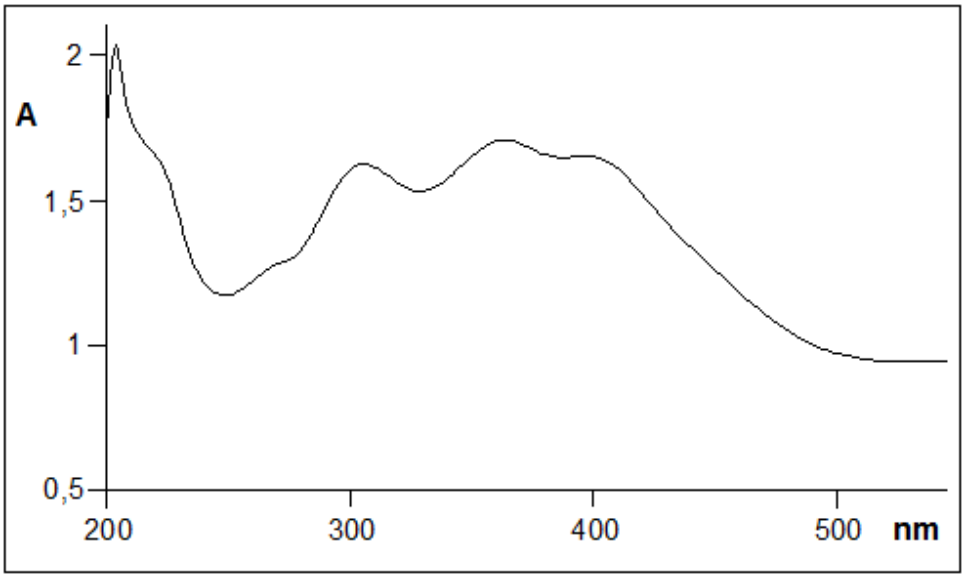
Ek Şekil 3.1. Monooksim **(1)** bileşiğinin CH_2Cl_2 içindeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 3.2. Dioksim **(2)** EtOH içindeki UV-Vis Spektrumu

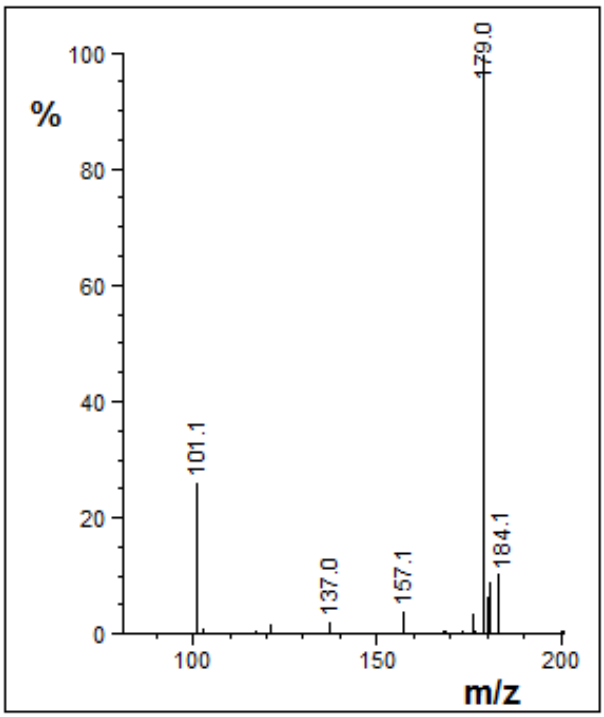


Ek Şekil 3.3. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** kompleksinin CH_2Cl_2 içindeki UV-Vis spektrumu

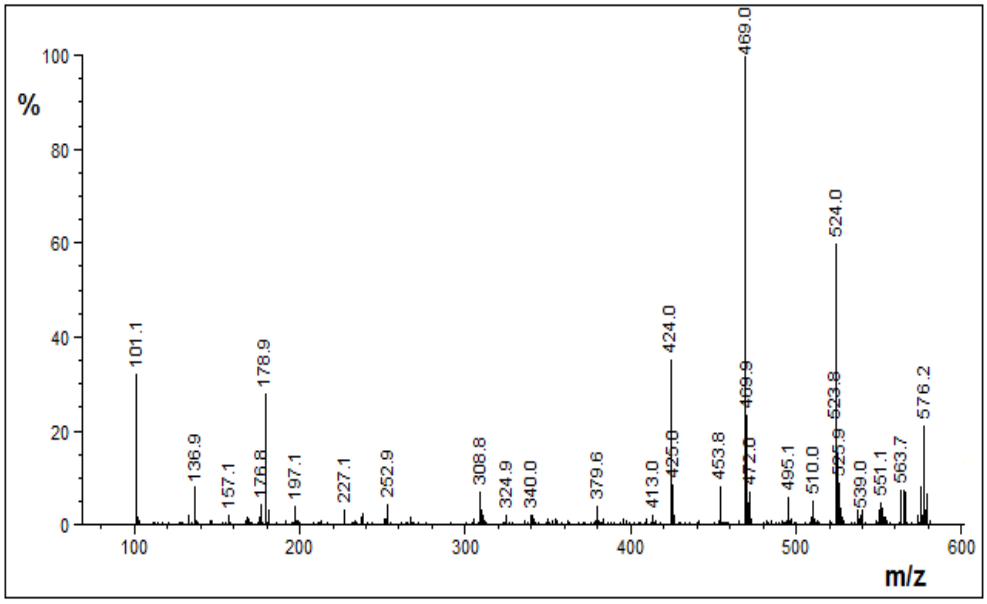


Ek Şekil 3.4$[(LH)_2Co(N_3)(AMP)]$ **(5)** kompleksin EtOH içindeki UV-Vis spektrumu

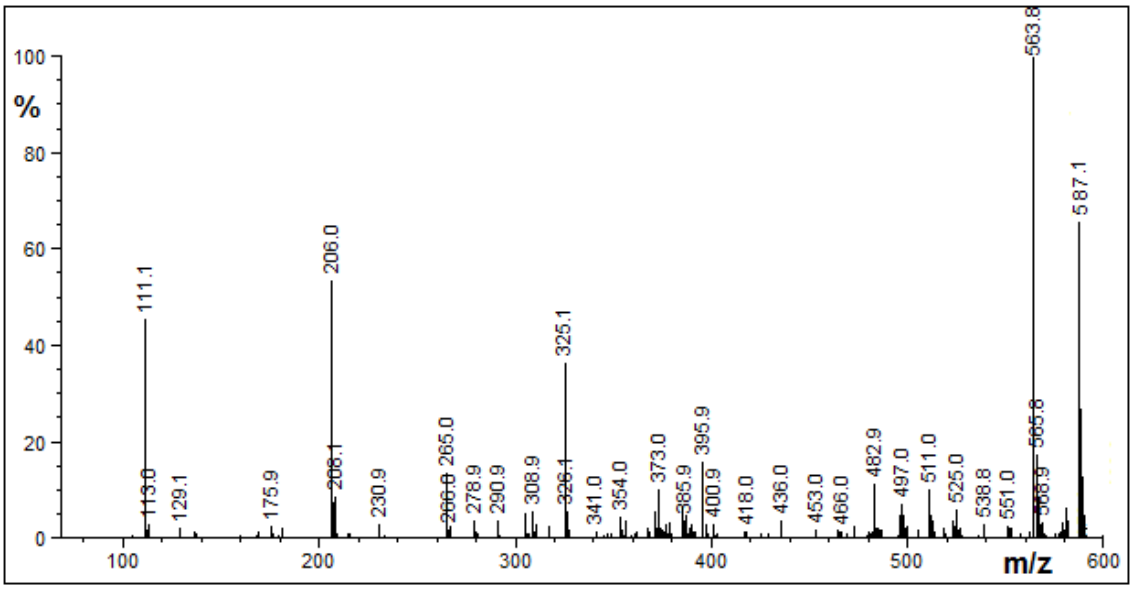
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



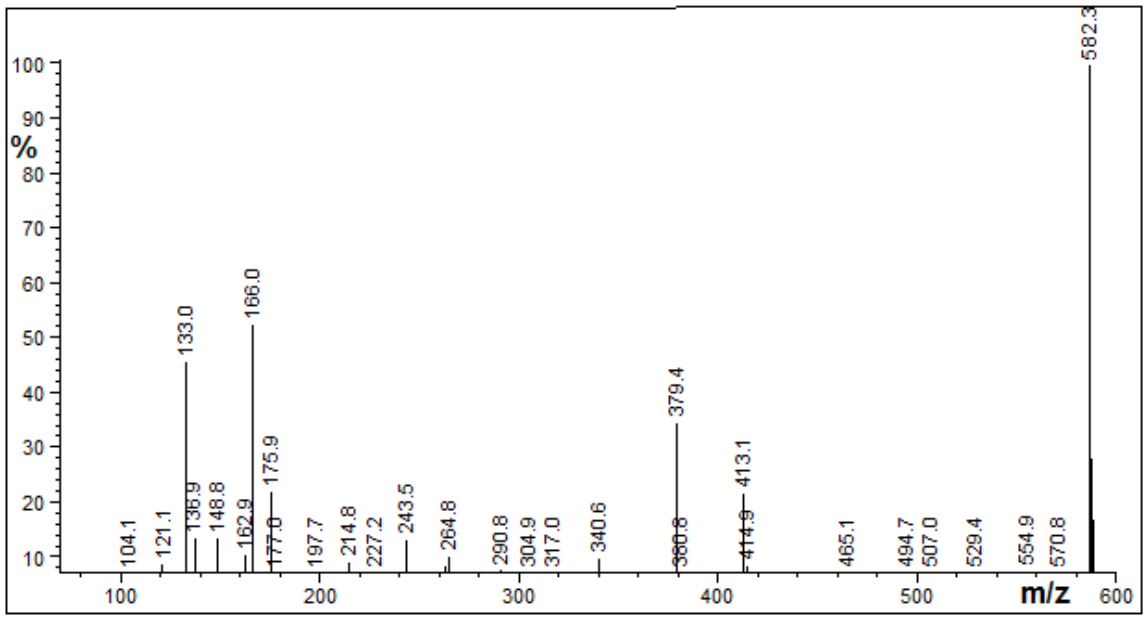
Ek Şekil 4.1. Dioksim **(LH_2) (2)** Ligandının LC-MS Spektrumu



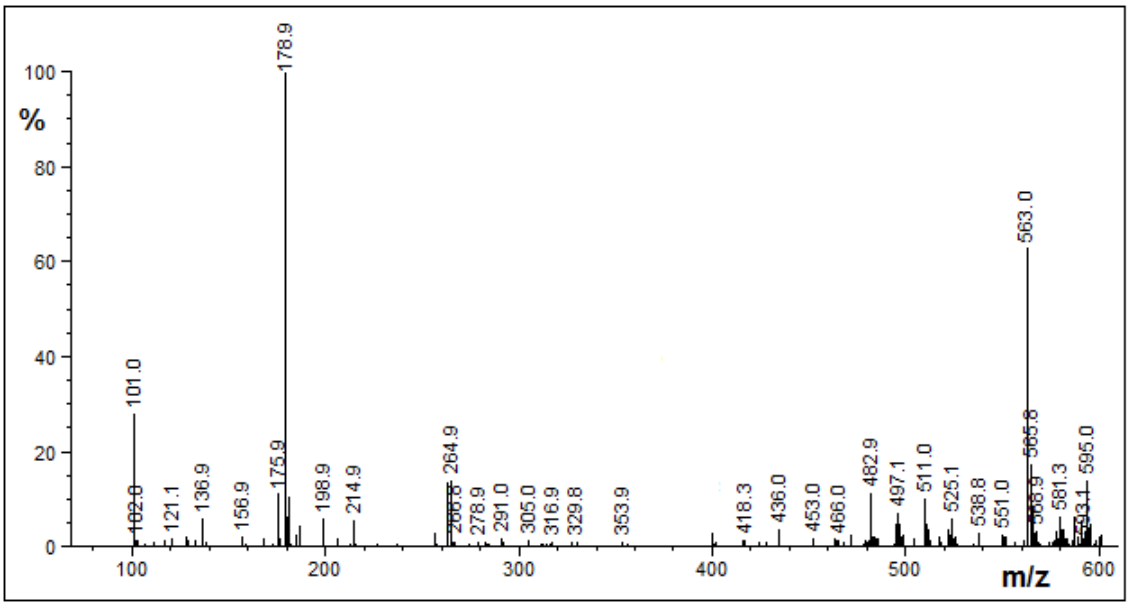
Ek Şekil 4.2. $[(LH)_2ClCo(AMP)]$ **(3)** kompleksininLC-MS spektrumu



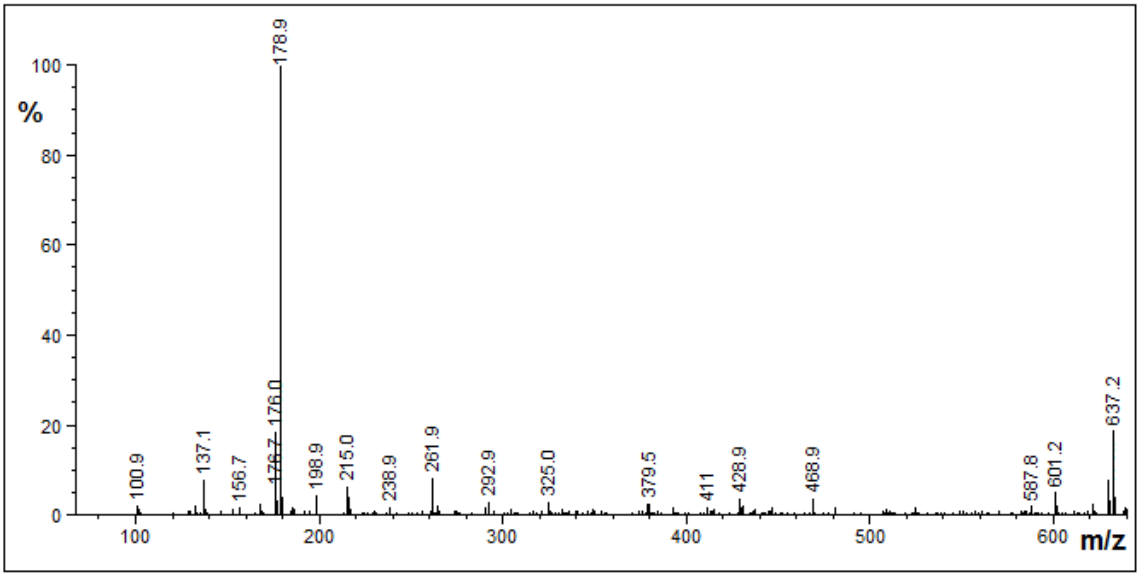
Ek Şekil 4.3. $[(LH)_2ClCo(TEA)]$ **(4)** kompleksinin LC-MS spektrumu



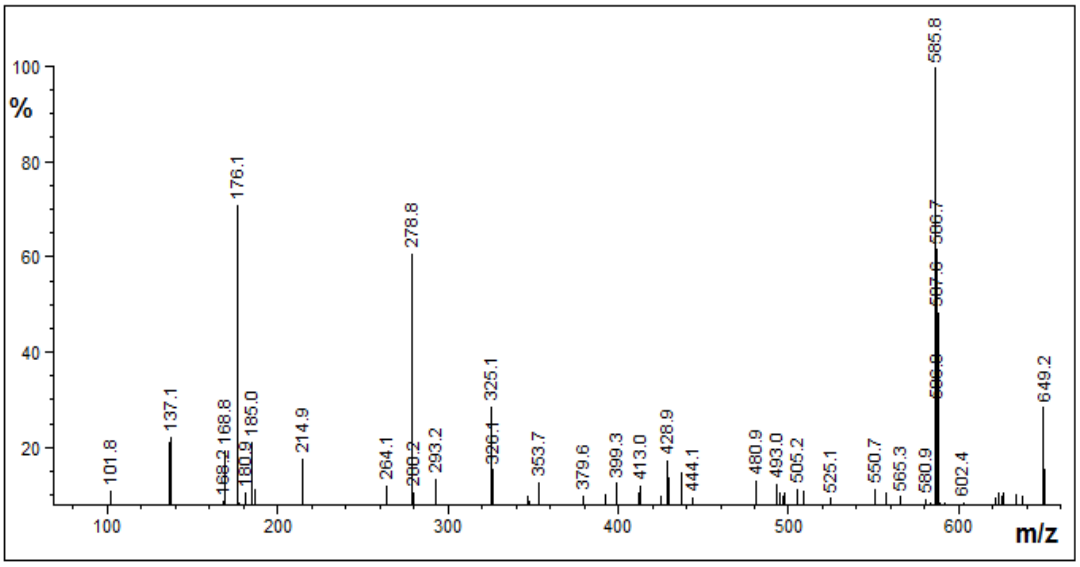
Ek Şekil 4.4. $[(LH)_2Co(N_3)(AMP)]$ **(5)** kompleksininLC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.5. $[(LH)_2Co(N_3)(TEA)]$ **(6)** kompleksinin LC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.6. $[(LH)_2Co(triazol)(AMP)]$ **(7)** kompleksininLC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.7. $[(LH)_2Co(triazole)(TEA)]$ **(8)** kompleksininLC-MS Spektrumu