T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ NO TİPİ LİGANTLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Hasan TAMAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Prof. Dr. Veli KASIM danışmanlığında, Hasan TAMAR ‘in hazırladığı **‘‘Yeni NO Tipi Ligantların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri’’** konulu bu çalışma 02/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Veli KASIM ……..…..…….……....

Üye : Doç. Dr. Fatih ASLAN ……..…….……..**....**

Üye : Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL ……....…..……...

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

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 16036

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 v
SİMGELER DİZİNİ vi
1.GİRİŞ 1
1.1. Schiff Bazları (İminler) 2
1.2. Schiff Bazlarının Sentezi 3
1.3. Schiff Bazı Metal Kompleksleri 4
1.4. Katalizör 6
1.5. Karbon dioksit ve Karbon dioksitin Genel Özellikleri 7
1.6. Karbon dioksitin Kimyasal Dönüşümü 9
1.7. Karbon dioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümü 9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 12
3. MATERYAL ve YÖNTEM 26
3.1. Materyal 26
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler 26
3.1.2. Kullanılan kimyasallar 26
3.1.3. Kullanılan cihazlar 26
3.2. Yöntem 27
3.2.1. Ligantların ve komplekslerin sentezi 27
3.2.1.1. 9-((Siklopentilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3,2,1ij]kinolin-8-ol Ligandının Sentezi (HL_1) 27
3.2.1.2. 9-((Siklohekzilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3,2,1ij]kinolin-8-ol Ligandının Sentezi (HL_2) 28
3.2.1.3. 9-((Sikloheptilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3,2,1ij] kinolin-8-ol Ligandının Sentezi (HL_3) 29
3.2.1.4. 9-((Siklooktilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3,2,1ij] kinolin-8-ol Ligandının Sentezi (HL_4) 29
3.2.1.5. Bis((9-((siklopentilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Bakır Kompleksi :[$Cu(L_1)_2$] 30
3.2.1.6. Bis((9-((siklohekzilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Bakır Kompleksi :[$Cu(L_2)_2$] 31
3.2.1.7. Bis((9-((sikloheptilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro- 1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Bakır Kompleksi :[$Cu(L_3)_2$] 31
3.2.1.8. Bis((9-((siklooktilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro- 1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Bakır Kompleksi :[$Cu(L_4)_2$] 32
3.2.1.9. Bis((9-((siklopentilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro- 1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Paladyum Kompleksi :[$Pd(L_1)_2$] 33
3.2.1.10. Bis((9-((siklohekzilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Paladyum Kompleksi :[$Pd(L_2)_2$] 34
3.2.1.11. Bis((9-((sikloheptilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Paladyum Kompleksi :[$Pd(L_3)_2$] 34
3.2.1.12. Bis((9-((siklooktilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro- 1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) Paladyum Kompleksi :[$Pd(L_4)_2$] 35
3.2.2. Katalitik çalışmalar 36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 37
4.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu 37
4.1.1. IR spektrumları 37
4.1.2. UV-Vis spektrumları 39
4.1.3. ^{1}H-NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi 40

4.1.4. $Cu(L_x)_2$ komplekslerinin manyetik momentum sonuçları 42
4.2. Katalitik Çalışma Sonuçları 43
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 49
KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 55
EKLER 56
EK 1 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları..... 56
EK 2 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları 62
EK 3 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumları 72

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ NO TİPİ LİGANTLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Hasan TAMAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veli KASIM
YIL: 2018, Sayfa: 79

Bu çalışmada 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin'den çıkılarak yeni N-O tipi (HL_1, HL_2, HL_3 ve HL_4) ligant sistemleri sentezlendi. Bu bileşiklerin Cu(II) ve Pd(II) asetat tuzları ile reaksiyonu sonucunda Pd(II) ve Cu(II) kompleksleri ($Pd(L_1)_2$, $Pd(L_2)_2$, $Pd(L_3)_2$, $Pd(L_4)_2$, $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Cu(L_3)_2$ ve $Cu(L_4)_2$) sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları ^1H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, FTIR, UV/Vis spektroskopisi, elementel analiz, manyetik momentum ölçüm değerleri ve erime noktası ölçümü yöntemleriyle aydınlatıldı. Elde edilen ve literatürde yeni olan metal kompleksleri karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Çalışmalar sonucunda katalizörlerin katalitik etkisinin yüksek olduğu gözlemlendi. Katalizörler arasında en iyi katalitik etkiye sahip olan $Pd(L_3)_2$ katalizörü ile katalitik çalışmalara ait farklı parametreler (epoksit, baz, sıcaklık, zaman ve basınç) değiştirilerek optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

ANAHTAR KELİMELER: Karbon dioksit, Katalizör, Halkalı karbonat, Schiff bazı

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF METAL COMPLEXES WITH THE NEW NO TYPE LIGANTS AND CATALYTIC PROPERTIES

Hasan TAMAR

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Veli KASIM
Year: 2018, Page: 79

In this study, novel N-O type (HL_1, HL_2, HL_3 and HL_4) ligand systems were synthesized by using a 1,1,7,7-tetramethyl-8-hydroxy-9-formyljujolidine. These Pd(II) and Cu(II) complex compounds ($Pd(L_1)_2$, $Pd(L_2)_2$, $Pd(L_3)_2$, $Pd(L_4)_2$, $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Cu(L_3)_2$ and $Cu(L_4)_2$) have been synthesized using Cu(II) and Pd(II) acetate salts. The structures of these compounds were characterized by ^{1}H and ^{13}C-NMR spectroscopy, FTIR, UV/Vis spectroscopy, elemental analysis, magnetic momentum measurement values and melting point measurement methods. The obtained and the metal complexes that is new in the literature were used as catalyst in the transformation reactions to cyclic carbonate of carbon dioxide. As a result of the studies, ıt was observed that the catalytic effect of the catalysts was high. The optimization studies were carried out by changing various parameters (epoxide, bas, temperature, time and pressure) with $Pd(L_3)_2$ catalyst that is the best of catalytic effect among catalysts.

KEY WORDS: Carbon dioxide, Catalyst, Cyclic carbonate, Schiff bases

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde, çalışmalarımda yardımcı olan danışmanım sayın Prof. Dr. Veli KASIM ’a ve tez çalışmalarımda ve uygulamasında bana her konuda yardımını esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Emine AYTAR ‘a teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK’a çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi 3
Şekil 1.2. Karbon dioksitten elde edilen bazı organik kimyasallara örnekler 9
Şekil 1.3. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi 10
Şekil 1.4. Sanayide halkalı karbonatların üretimi için izlenen yol 10
Şekil 1.5. Halkalı karbonatlardan hazırlanan bazı bileşikler 11
Şekil 2.1. Sentezlenen ilk sentetik julolidin 12
Şekil 2.2. Anilinden 1,1,7,7-tetrametil julolidin sentezi 13
Şekil 2.3. Molekül içi Friedel-Craft döngüsü ile julolidin sentezi 13
Şekil 2.4. Lee ve Hu tarafından julolidin sentezi 14
Şekil 2.5. Julolidine bazlı ligantların sentezi 15
Şekil 2.6.Julolidin bazlı bor kompleksleri 15
Şekil 2.7. Pd(II) metali merkezli dört dişli schiff bazı kompleksi 15
Şekil 2.8. Yeni Julolidinden çıkılarak schiff bazı ve metal kompleksi sentezi 16
Şekil 2.9. Benzofenoksazinyum klorürden schiff bazlarının sentezi 16
Şekil 2.10. Julolidin ve türevlerinden çıkılarak yeni schiff bazı sentezi 17
Şekil 2.11. BODİPY Merkezli (a) ve boronillerin (b) florlu sübstitüen örnekleri 17
Şekil 2.12. Grignard reaksiyonu sonucu oluşan florlu sübstitüenler 18
Şekil 2.13. 52 ve 53 nolu çiftin sentezi 19
Şekil 2.14. Sterik engelli HL^x ligantları ve onların ML_2^x kompleksleri 20
Şekil 2.15. Düz zincirli ve siklohalkalı aminlerden dizayn edilen Cu(II) komplekslerinden Cu(II) fenoksil radikallerinin jenerasyonu 20
Şekil 2.16. Cu(II) komplekslerinin sentezi ve onların radikal jenerasyonu şeması 21
Şekil 2.17. 2-Hydroxy Schiff bazları ve metal kompleksleri 23
Şekil 2.18. Multinükleer Cu(II) schiff bazı kompleksleri 24
Şekil 3.1. HL_1 ligandının sentezi 28
Şekil 3.2 HL_2 ligandının sentezi..... 28
Şekil 3.3. HL_3 ligandının sentezi 29
Şekil 3.4. HL_4 ligandının sentezi 30
Şekil 3.5. $Cu(L_1)_2$ kompleksinin sentezi 30
Şekil 3.6. $Cu(L_2)_2$ kompleksinin sentezi 31
Şekil 3.7. $Cu(L_3)_2$ kompleksinin sentezi 32
Şekil 3.8. $Cu(L_4)_2$ kompleksinin sentezi..... 33
Şekil 3.9. $Pd(L_1)_2$ kompleksinin sentezi 33
Şekil 3.10. $Pd(L_2)_2$ kompleksinin sentezi 34
Şekil 3.11. $Pd(L_3)_2$ kompleksinin sentezi 35
Şekil 3.12. $Pd(L_4)_2$ kompleksinin sentezi 36
Şekil 4.1. Epiklorhidrinin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri..45
Şekil 4.2. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları 46
Şekil 4.3. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında bazların kıyaslanmaları 46
Şekil 4.4. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi 47
Şekil 4.5. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi 47
Şekil 4.6. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında zamanın katalitik dönüşüme etkisi 48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Ligantların **(HL_1- HL_4)** FT-IR frekansları (vC=N cm^{-1} , KBr disk) …….. 38
Çizelge 4.2. Komplekslerin **($Cu(L^1)_2$- $Pd(L^4)_2$)** FT-IR frekansları (vC=N cm^{-1} , KBr disk) …… 38
Çizelge 4.3. Ligantların (L_1-L_4) UV-Vis spektrumları, λ, nm (logε, $M^{-1}cm^{-1}$) ……. 39
Çizelge 4.4. Komplekslerin ($Cu(L_1)_2$-$Pb(L_3)_2$) UV-Vis spektrumları, λ, nm (logε, $M^{-1}cm^{-1}$) ….. 40
Çizelge 4.5. Ligantların ve Komplekslerin ^{1}H-NMR Spektrum Sonuçları …… 42
Çizelge 4.6. Karbon Dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yeni N-O tipi metal komplekslerin katalitik etkisi …….. 44

SİMGELER DİZİNİ

THF	Tetra Hidrofuran
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
$Pd(OAc)_2$	Paladyum asetat
$Cu(Ac)_2.H_2O$	Bakır asetat mono hidrat
DMF	N'N-Dimetilformamit
PPh_3	Trifenilfosfin
X	Halojen
GC	Gaz Kromotoğrafisi
PO	Propilenoksit
SO	Sitirenoksit
SHO	Siklohegzanoksit
EB	Epoksibütan
EK	Epiklorhidrin
DMAP	Dimetilaminopiridin
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
PPh_3	Trifenil fosfin
Met_3	Trietil amin
CH_3CN	Asetonitril
C_5H_5N	Piridin

1. GİRİŞ

Genel bir ifadeyle karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondezasyonu sonucunda yapıda imin grubu (-C=N) oluşturan azometin bileşikleri, ilk defa 1864'te Schiff tarafından sentezlendiğinden o zamandan bugüne Schiff bazları olarak bilinmektedirler (Schiff, 1869). Schiff bazlarının genel formülü R - CH = NR' şeklinde gösterilirler. Bu formüllerdeki R ve R' aril ya da alkil sübstitüenleridir.

Koordinasyon kimyası bileşiklerinde schiff bazları çok sık kullanılan ligantlardandır. Schiff bazı ligantları karbonil bileşikleri ve özellikle keton ve aldehitlerin primer aminle kondenzasyona girmesiyle oluşmaktadırlar. Bu bazlar, eğer karbonil bileşikleriyle aminler ya da ikisininde aktif fonksiyonel gruplar içerirlerse aktif şelat grubu oluşturmaktadırlar. Bundan ötürü bu bazlar kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardandır (Erdemir, 2007).

Schiff bazı ligantı azot donor ligantı (-C=N) olarakta bilinmektedirler. Schiff bazı ligantları koordinasyon bileşiklerinin oluşumunun sırasında metal iyonlarına bir ya da daha fazla elektron çifti vermektedirler. Schiff bazları baya kararlı 4, 5 ya da 6 halkalı komplekler oluşturması için azometin grublarına mümkün oldukça yakın olmasıyla yer değiştirebilecek hidrojen atomlarına sahip olan ikinci başka bir fonksiyonel grubu bulundurması gerekmektedir. Hidroksil grubu tercihen bu gruplardan olabilir (Patai ve ark., 1973).

Alman bir Kimyacı olan H.Schiff tarafından 1869 yılında ilk olarak keşfedildiğinden ötürü halen günümüzde de Schiff bazı adı ile anılmaktadır (Schiff, 1869). Bu bazların bilimsel alandaki ilk kullanımları 1932 yılında başlamıştır. Ünlü bir kimyacı olan Alman P.Pfeifer özellikle 2-hidroksi benzaldehit ile hazırlamış olduğu Schiff bazlarını ve farklı renklerde onlarca farklı kompleks hazırlayarak koordinasyon kimyasının alanına Schiff bazlarını sokmuştur (Pfeiffer ve ark., 1933). 1932'den sonrada Schiff bazı inorganik kimyanın içine daha doğrusu koordinasyon kimyasının bir parçası haline getirilmiştir. P.pfeifer'in çalıştığı yıllardan sonraki

yıllarda Schiff bazı tabanlı yüzlerce ve daha fazla patentli pigment boyalar ortaya çıkmıştır. 1950' den 1980'lere kadar olan uzun yıllar boyunca endüstriyel olarak Schiff bazları kendisine fazla bir kullanım alanı bulamamıştır. Bilimsel araştırmalar üzerinde daha çok kullanılmıştır.

1980'li yıllardan sonra Schiff bazları ve Schiff bazlarının kompleksleri tıpta, izleme tekniklerinde, sıvı Kristal üretimi, HPLC cihazları gibi ileri teknolojide boya endüstrisinde, elektronik materyallerde (Oyama ve ark., 1997) kullanılmıştır. Ayrıca plastik sanayinde ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır ve bu konularda araştırmaların devam ettiğide bilinmektedir (Bella ve ark., 2004; Taylor ve ark.,2004). Schiff bazlarının polimerleştirilmesi ile pillerde, anyon olarak polielektrolit hidrometalujide, yanmaz malzeme üretiminde, yapay olarak yapılan dişlerde, seçici absorban metal yapımında (Hanack ve ark., 1988), nükleer kimyada (su kirliliğinin kontrolünde) da yerlerini almışlardır (Ciardelli ve ark., 1989). Schiff bazları kompleksleri kansere karşı etkinlik göstermesinden dolayı tıp dünyasında antikanser olarak önemi giderek artıyor ve bu konu üzerinde araştırmalar ve çalışmalar devam etmektedir (Scovill ve ark., 1980; West ve ark., 1989).

Elektoronegatif azot atomu bir substitue bulundurduğu taktirde azometin bileşiklerinin kararlılığıda artmakta. Örneğin; azot atomundaki bir hidroksil grubunu bulunduran oksimlerle –NH grubları taşıyanlar fenil hidrazonler, azot atomundaki aril ya da alkil substitue taşıyan gruplar schiff bazlarına göre hidrolize daha dayanıklıdır. Bu bazlar alkalilere kararlılık gösterdikleri halde düşük pH aralıklarında hidroliz olur. Kendini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar.

1.1. Schiff Bazları (İminler)

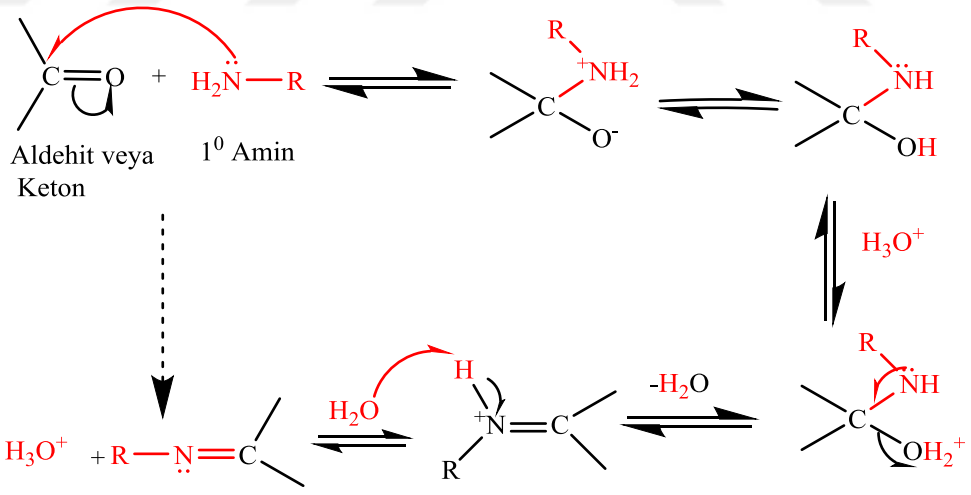
İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen azometin grubu içeren bileşiklere ''Schiff Bazları'' denir. Bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır. Bu koordinasyon bileşikleri açısından önemli bir olaydır. Çünkü o

güne kadar bilim adamları $–NH_2$, $H_2N\text{-}NH_2$, $C_2O_4^{2-}$ ve CN^- gibi küçük moleküllü ligantları kullanmak zorundaydılar.

Bu ligantlar koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti verebilmektedir. Schiff bazları çok kararlı 4, 5 ve 6 olan halkalı komplekslerin oluşabilmesi için azometin gruplarında mümkün olduğunca yakın olmalı ve yer değiştirilebilir hidrojen atomlarına sahip olan ikinci bir fonksiyonel grubunda bulunması gerekmektedir. Bu gruplarda tercih edilen hidroksil grubudur. $RCH=NR^1$ schiff bazlarının alkil veya aril sübstitüentlerdir (Karaca, 2010).

1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Primer amin grupları içeren schiff bazı bileşiklerinin alifatik aldehit ya da aromatik bileşikleriyle katılarak suyun ayrılması sonucunda elde edilebilirler. Örnek olarak α-amino asitler, o-amino fenoller, amino alkollere asetilaseton ve aminotioller ya da salisilaldehit ile benzerlerinin katılmasıyla elde edilebilirler.

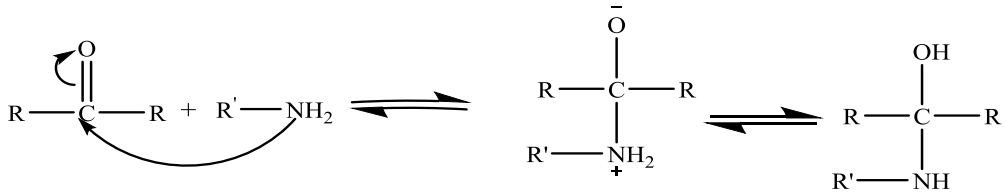


Şekil 1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

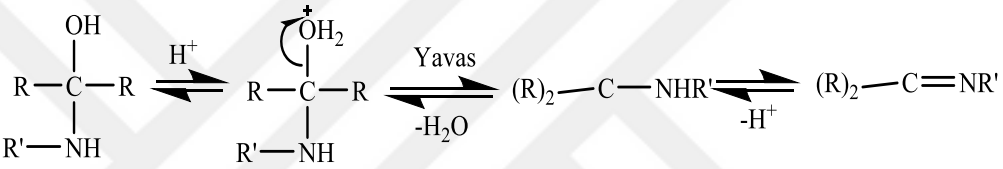
Primer aminler ile karbonil bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda elde edilebilen schiff bazları oluşumu mekanizmasının iki basamaklı olduğu bilinmektedir. İlk basamağında, primer aminlerin karbonil grubu kondenzasyonundan bir karbinol amin ara ürün bileşiğinin meydana geldiği biliniyor. Sonraki basamaktaysa bu karbonil amin

ara ürün bileşiği dehidrasyonu sonucunda Schiff bazlarını oluşturur. Amonyak kullanılarak elde edinilen Schiff bazlarının dayanıklı olmadıkları ve bunların bekletilmeleri suretiyle polimerleşe bilirler. Fakat amonyak kullanmak yerine primer aminlerin kullanılmasında elde edilen sonuç daha dayanıklı bileşiklerin elde edilebileceğidir.

1.basamak katılma



2. basamak ayrılma



Aminler, amonyak ve benzer diğer bileşiklerin azot atomunda ortaklaşmamış olan elektron içerir ve karbonil karbonuyla ona karşı nükleofil olarak davranır. Reaksiyon sırasında oluşan ilk ürün dört yüzlü katılma ürünü olan yarı bir asetale benzer, fakat oksijenlerden birinin yerine -NH geçmiştir. İminlerin oksijen yerine NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzer. Bunlar biyokimyasal bazı tepkimelerde ve özellikle bir çok enzimde bulunabilen amin gruplarına karbonil bileşiklerinin bağlanması sırasında önemli ara ürünlerdirler.

1.3. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Ligantlar, merkez atomuna elektron çifti veren Lewis bazıdır. İmindeki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğundan elektron verici özellikte olup bazik karakter göstermektedir. Azometin azotlu olarakta tanımlanan bu atomlar schiff bazlarının öncelikli koordinasyon noktasındandır.

Azot atomundaki çift bağın bağlanmış oldukları azometin sistemi de π-orbitallerinin sağladığı geri bağlanılmaya uygun d-metal iyonları koordinasyon

bölgesinde olabilir. Sonuçta azot atomunda bulunan bu gruplar hem σ-donör hem de π-donör akseptör fonksiyonları gösterebilmektedirler. Bu oluşan durum schiff bazının oluşturduğu metal komplekslerin yüksek kararlılıklarının nedenlerindendir (Canpolat, 2003).

Azometin gruplarının ligant olarak kararlı komplekslerin oluşturulmasında diğer önemli faktör ise moleküldeki hidrojen atomunun kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi azometin bağında yakın fonksiyonel bir grup bulunmasıdır. Böylelikle meydana gelmiş olan 5'li ya da 6'lı şelat halkalarının oluştuğu ortaya çıkar ki, bu oluşan komplekslerin metalde kantitatif olarak bağlandığı yapılardandır (Dede, 2007).

Elektron çekici grup (-Cl, -Br gibi) içeren ligantların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, tüberküloz mikrobu koli basiline karşı oldukça yüksek anti mikrobik aktivite gösterdiği (Muslin, 1953) bilinmektedir. Bütün Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin (Elzbieata ve ark., 1964), özellikle hidroksi sübsititüe Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanlarına sahiptir (Reddy ve ark.,1994; Sharaby, 2007), örneğin Cu^{2+} ve Gd^{2-} komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisinde ve görüntülemede kullanıldığı (Blower, 1998; Reichert ve ark.,1999), platin kompleksleri anti-tümör olarak aktivite gösterdiği, kobaltların komplekslerinin oksijenin ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksiyen taşıyıcı olan bir model olarak kullanıldığı biliniyor. Ru ve Mn kompleksleri suyun fotolizine katalizlediği (Salman, 1991), Fe kompleksleri ise oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesinde bir katalizör olarak kullanılmış olduğu bilinmektedir (Gaber ve ark., 1989). Katalizörlerin laboratuvarlarda, doğada ve endüstride yaygın olarak kullanılmakta olduğu bilinmektedir (Atkins ve ark., 1999). Ayrıca kimyasal üretimi yaklaşık olarak %90'ının katalizörler yardımıyla yürütüldüğü ve bu katalizörlerde kullanılan ana elementleri geçiş metalleridir. Örnek olarak Ni, yağların hidrojen ile doyurulmasında (hidrojenasyon); Rh, Pd ve Pt, otomobillerin katalitik konvertörlerinde; Fe_3O_4, SO_2'nin SO_3'e dönüşümünde sülfürik asit elde edilmesinde kullanılır (Petrucci ve ark., 2002). Bu son zamanlardaki bazı çalışmalarda da Schiff bazının Co(II), Ni(II), Mn(II) ve Cu(II) gibi metaller ile oluşturdukları, Schiff bazı metal komplekslerinin CO_2 'in

halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Kılıç ve ark., 2010).

1.4. Katalizör

Kimyasal reaksiyonda reaksiyon hızını artıran ya da azaltan maddelerdir. Katalizör terim olarak 1835'te ilk kez, İsveçli bir kimyacı olan Jöns Jakob Berzelius tarafında kullanılmıştır. Jöns, katalizörlerin bir reaksiyonda reaksiyon oluşumundaki maddelerin bağlarını çözerek bunların daha hızlı bir şekilde reaksiyona girmesine katkı sağladığını kabul etmiştir. Bazı katalizörlerin ise reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Bu tür katalizörlere negatif katalizörler denilir. Negatif özellikli katalizörler olmasına rağmen çoğu katalizör reaksiyon hızını artırır yani pozitif katalizörlerdir. Katalitik işlemler petrol ürünlerinin eldesinde ve sanayide birçok alanda kullanılır.

Katalizörler, katı, sıvı ya da gaz tipi karakterde maddeler olup reaksiyonlara etki edebilirler. Bu yapılarına rağmen katalitik reaksiyonlarda tipik özellikler gösterdiği ve yalnızca belirli maddelerin belirli reaksiyonlarında katalitik etki gösterirler. İlk başlarda reaksiyona katılan katalizörlerin hiç bir şekilde etkilenmedikleri ve değişime uğramadıkları düşünülmüştü. Fakat sonraki yıllarda reaksiyon sırasında değişikliğe uğradığı ancak reaksiyon sonunda şekil ve miktar olarak ilk hallerine dönmüş oldukları tespit edilmiş oldu.

Bazı katalizör türlerinin reaksiyon devam ettiği sürece reaksiyonda şekillerinin sürekli değiştiği farklı haller aldığı bilinmektedir. Katalizörler genel olarak çok az yani küçük miktarlarda tesirlidirler. Katalizörlerin etkileri kendilerinin bir kaç bin katından fazla olan maddelerin reaksiyonuna etki edebilmelerinden anlaşılabilir. Katalizörler reaksiyon hızını arttırırken tersinir olarak bir reaksiyon denge noktasına herhangi bir tesir etmezler. Katalizörler reaksiyonun hızını arttırdığından reaksiyonun kısa bir zaman içinde denge noktasına gelmesini sağlarlar.

Palas tarafından 1803 yılında keşfedilen paladyum metalinin, önceleri sadece metal kaplamada ve değerli ziynet eşyalarının yapımında kullanılıyordu. Wacker

prosesi ile endüstride 1959 yıllarında modern paladyum kimyasına geçmiş oldular. Metallerin katalizör olarak kullanılmasına olan ilgi alkenlerde $CuCl_2$'nin yerine $PdCl_2$'um aldehitlere yükseltgenmesinin keşfinden dolayı artmıştır (Livingtone ve ark., 1973).

Paladyum metalinin, sentez aşamasında grubun nikel ve platin gibi diğer üyelerine göre daha kararlılık ve daha iyi etkinlik göstermesinin, yükseltgenme basamağı (0) ve (+2) değerlikli olmasıdır. İstenmeyen yan reaksiyonlarında minimum seviyeye indirgenmesi açısından yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Kolay olarak hazırlanan paladyum komplekslerinin, toksik olmayıp havadaki oksijenin ve nemine karşı hassasiyeti oldukça azdır (Comils ve ark., 2000). Organik kimyada da C-C bağının oluşumunu gerektiren reaksiyonların önemi kuşkusuz çok önemli bir yere sahiptir. Bu C-C bağı oluşumunda, basit yapılardan daha çok kompleks moleküllerin yapılarına geçişte oldukça önemli rol oynamaktadırlar. C-C bağ oluşumun reaksiyonlarda kullanılan metalden biride paladyumdur. Pd(II) bileşiklerinin genel olarak yükseltgen özellikli olarak, bazı reaksiyonlardaysa katalizör görevinde kullanılırlar (Çelik, 2007; Miyaura ve ark., 1995).

1.5. Karbon dioksit ve Karbon dioksitin Genel Özellikleri

Kovalent bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşan moleküle sahip, normal koşullarda gaz halinde bulunan bileşiğin adıdır. Karbon dioksit renksizdir. Düşük konsantrasyonlarda gazı kokusuzdur. Yüksek konsantrasyonlarda ise keskin bir asit kokusu yayar. 1 atmosfer basınçta -78.5 derecenin altındaki sıcaklıklarda gaz halinden doğrudan katı faza geçer ve benzer şekilde bu dereceden yüksek bir derecede katı fazdan gaz fazına süblimleşir ve bu nedenle kuru buz olarak da isimlendirilir.

Kardon dioksit, fotosentez olarak bildiğimiz karbon döngüsü esnasında ışık ve su ile birlikte, algler, bitkiler ve siyanobakteriler tarafından kendilerine karbonhidrat enerjisi oluşturmak için absorbe edilir. Bu nedenle yaşamın devamlılığı için vazgeçilmezdir. Karbon dioksit, kömür veya hidrokarbonların yanması, sıvıların fermantasyonu ve insanlar ile hayvanların solunumu sonrasında oluşur.

Karbon dioksitin özellikleri İskoç bir fizikçi olan Joseph Black tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. Black, kalsiyum karbonatın ısıtıldığında veya asit ile muamele edildiğinde ortaya yoğunluğu havadan daha fazla olan karbon dioksit gazının çıktığını, bu gazın ateş ve hayvan yaşamına ters etki ettiğini bulmuştur. 1772 yılında kimyacı Joseph Priestley karbondioksit üretmek amacı ile kireç taşının üzerine sülfirik asit damlatıp, bir şişe suyun içinde çözmeye çalışmış ve böylece sodayı icat etmiştir.

Karbon dioksit, Micheal Faraday ve Humpry Davy tarafından ilk kez 1823 yılında yüksek basınç altında sıvılaştırılmış ve 1834 yılında Charles Thilorier tarafından katılaştırılmıştır. Böylelikle, endüstriyel anlamda ilk kez soğutma amaçlı karbondioksit kullanılmaya başlanmıştır.

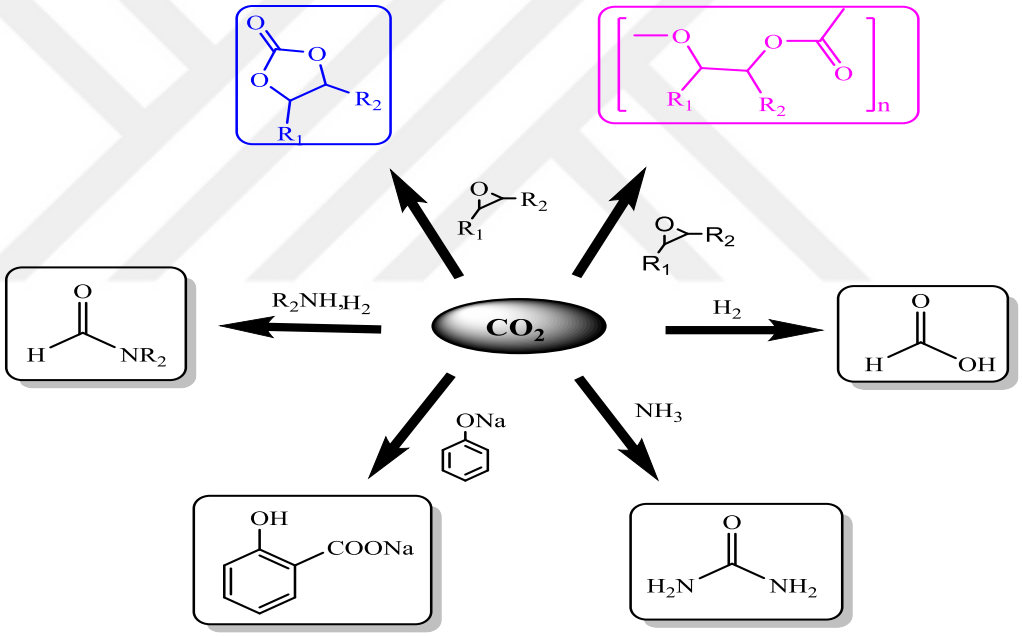
Karbon dioksit gıda sanayinden yağ sanayisine kadar birçok farklı alanda, farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bunlardan belki de en bilineni gazlı içeceklerdir ki burada gaz olarak tabir edilen şey karbondioksittir. Bira ve şarap yapımında da kullanılmaktadır. Gıdalarda genellikle asit düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Yangın söndürme tüplerinin etken maddesi yine karbondioksittir. Sıvı ve katı formları iyi bir soğutucudur ve özellikle sağlık alanında olmak üzere bu amaçla birçok alanda kullanımı yaygındır. Yüzme havuzlarında pH kontrolü için kullanıldığı gibi bilinen ilk lazer çeşidi karbon dioksit lazerdir.

Karbon dioksit çevre üzerine etkisi çok önemlidir. Atmosferde sera gazı etkisi yapar ve küresel ısınma ve antropojenik iklim değişikliklerinde önemli rol alır. Karbon dioksit gazı tek başına %55 oranında sera etkisi yapabilme özelliğinden dolayı da tüm canlıların devamlılığı açısından da kritik bir rol oynamaktadır. Aynı zamanda, zayıf asit özelliği gösteren karbonik asit formunda suda çözündüğü zaman okyanusların asitlenmesinin en önemli kaynaklarından biri olur. Karbon dioksit, suda karbonik asit vermek üzere, çok az çözünür.

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(s)} \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

1.6. Karbon dioksitin Kimyasal Dönüşümü

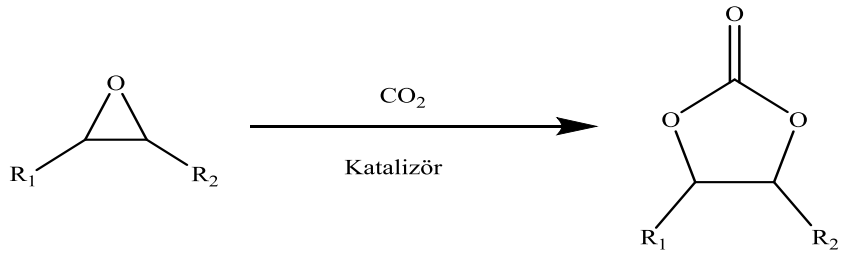
Karbon dioksit, bol bulunan, atmosferde sera gazı etkisi yapan ve küresel ısınmaya neden olan, bir kimyasaldır. Gerek küresel ısınmaya sebep olan gerekse de bol, ucuz ve toksik olmayan bir gaz olması dolayısıyla da dikkat çekmektedir. Böylesine önemli olan bu gaz, organik sentezlerde C_1 kaynağı olarak, başka kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik açıdan da büyük ilgi çekmektedir (Aresta ve ark., 2007). Fakat karbon dioksit kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorunu seçici ve etkin bir katalizörün kullanımı ile çözülebilir. Bu alandaki en umut verici dönüşüm karbondioksit ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş halkalı karbonatların sentezidir.



Şekil 1.2. Karbon dioksitten elde edilen bazı organik kimyasallara örnekler

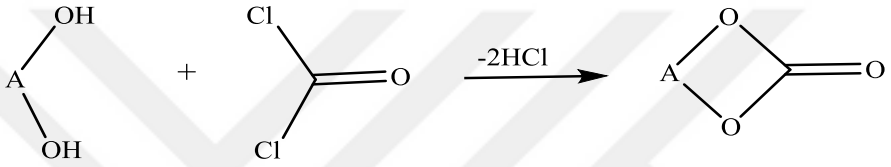
1.7. Karbon dioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümü

Karbon dioksit ve epotsitlerin eşleşmeleri sonucu halkalı karbonatların elde edilmekte olduğu bilinmektedir. Bu bileşikler endüstride polar aprotik çözücü, küçük moleküllerin sentezinde ara ürün, katkı maddesi, anifiriz için köpük önleyici ve ayrıca plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Lee ve ark., 2008).



Şekil 1.3. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi

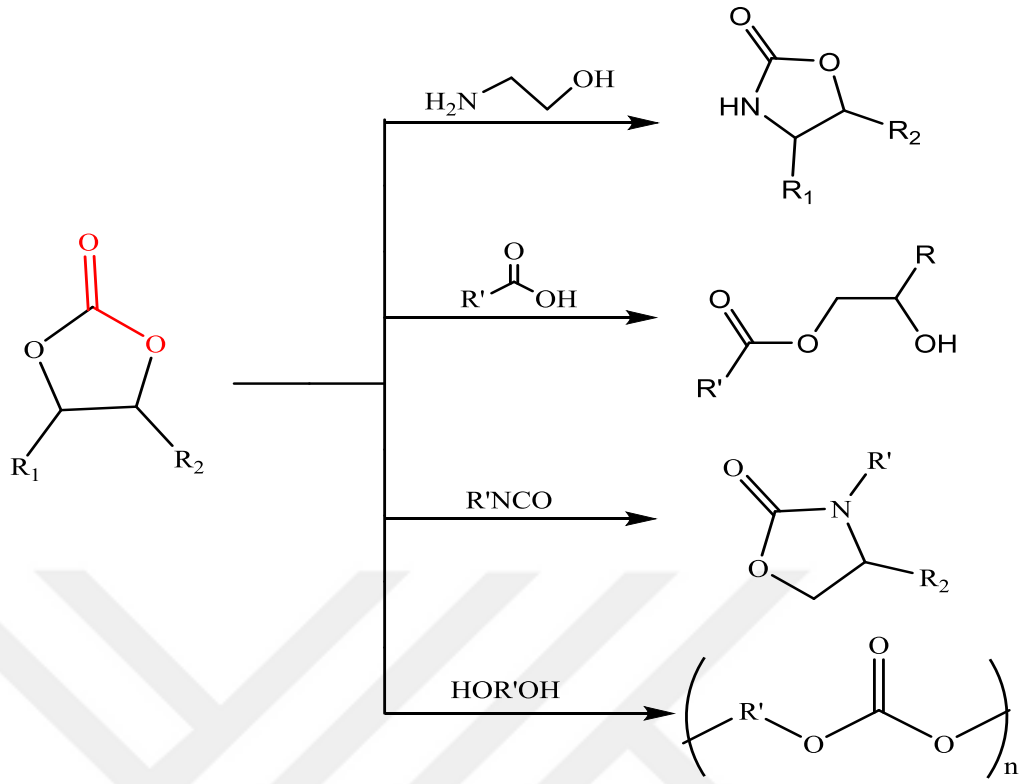
Aynı zamanda endüstride toksik bir gaz olan fosgen ile diollerin etkileştirilmesi sonucunda da halkalı karbonatlar elde edilmektedir.



Şekil 1.4. Sanayide halkalı karbonatların üretimi için izlenen yol: A= etilen, propilen gibi bağlayıcı grupları gösterir.

Oysa aynı ürünü karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağı (CO_2) ve etkin bir katalizör kullanılarakta elde edilebilir.

Halkalı karbonatlardan çıkılarak ekonomik değeri olan değerli ürünler de elde edilmektedir (Şekil 1.5).



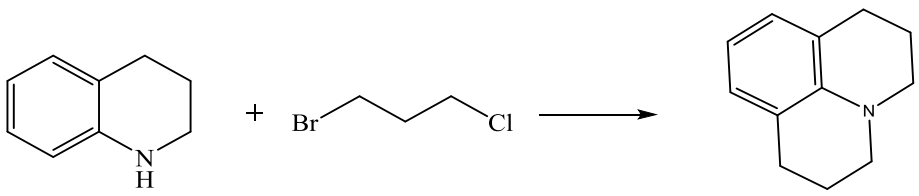
Şekil 1.5. Halkalı karbonatlardan hazırlanan bazı bileşikler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatür taramaları sterik engelli fonksiyonel gruplar veya halkalı fragmanlar içeren schiff bazları ve onların metal kompleksleri hem katalizör olarak hem de sağlık alanında kullanılan değişik ilaçların dizaynında etkili oldukları göstermiştir. Örneğin; sterik engelli alifatik gruplar ve halojenür atomlarını (F, Cl, I) içeren schiff bazları ve onların bazı komplekslerinin zirai ilaçların dizaynında yaygın olarak kullanılmalarıyla beraber bu bileşiklerin değişik halkalı karbonatların ve polimerlerin sentezinde de etkili katalizör olduğu gözlenmiştir. Bizim önceki çalışmalarımızda sterik engelli fenol fragmanları içeren salisil aldeminlerin metal komplekslerinin etkin katalitik özelliklerini göstermeleriyle beraber onların salisil aldeminlerin ligantlarının ipek böceğinin verime artırdığı gözlemlenmiştir.

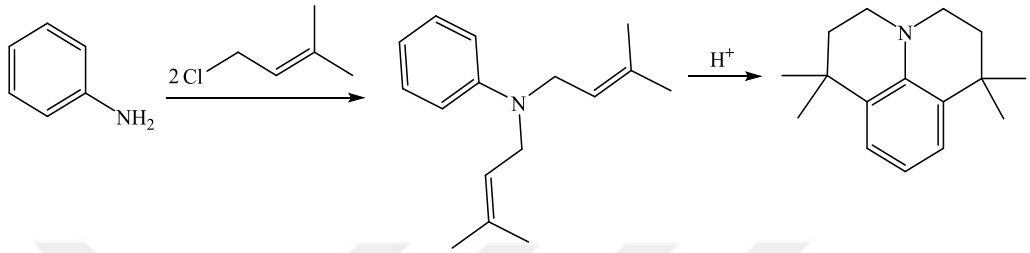
Literatür taramasında sterik engelli salisil aldeminlerin ligant ve komplekslerinin değişik alanlarda katalizör etkileri, ilaç etkileri (anti kanser ve antioksidan özellikleri) gösterdiğinden dolayı çalışmamızda sterik etkisi gösteren bileşikler geliştirmek amacıyla sterik etkisi daha kuvvetli olabilen julolidin fragmanları içeren bileşikler temelinde schiff bazları ve onların metal kompleksleri sentezi çalışmamızda ele alınmıştır.

Julolidin ilk defa Pinkus tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.1.) (Pinkus; 1892). Fakat daha sonra başka araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda aynı tepkime 20 saat boyunca geri soğutucu altında yapıldığında daha yüksek verimle julolidin sentezlendiği görülmüştür (Glass ve Weissberger, 1955).



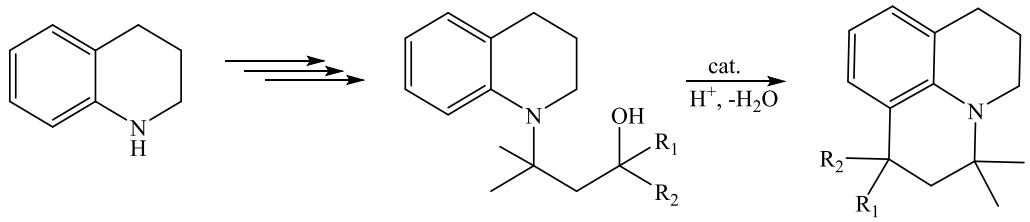
Şekil 2.1. Sentezlenen ilk sentetik julolidin

Chen ve arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada anilinden çıkılarak simetrik 1,1,7,7-tetrametil julolidin sentezlenmiştir (Şekil 2.2.). Farklı asidik ortamlarda reaksiyonu test etmelerine rağmen düşük verim ve sentez zorluğu yüzünden bu yöntemi terk edip yerine hidroksil grubu içeren 1,1,7,7-tetrametil julolidini kullanmışlar (Chen ve ark., 2003).



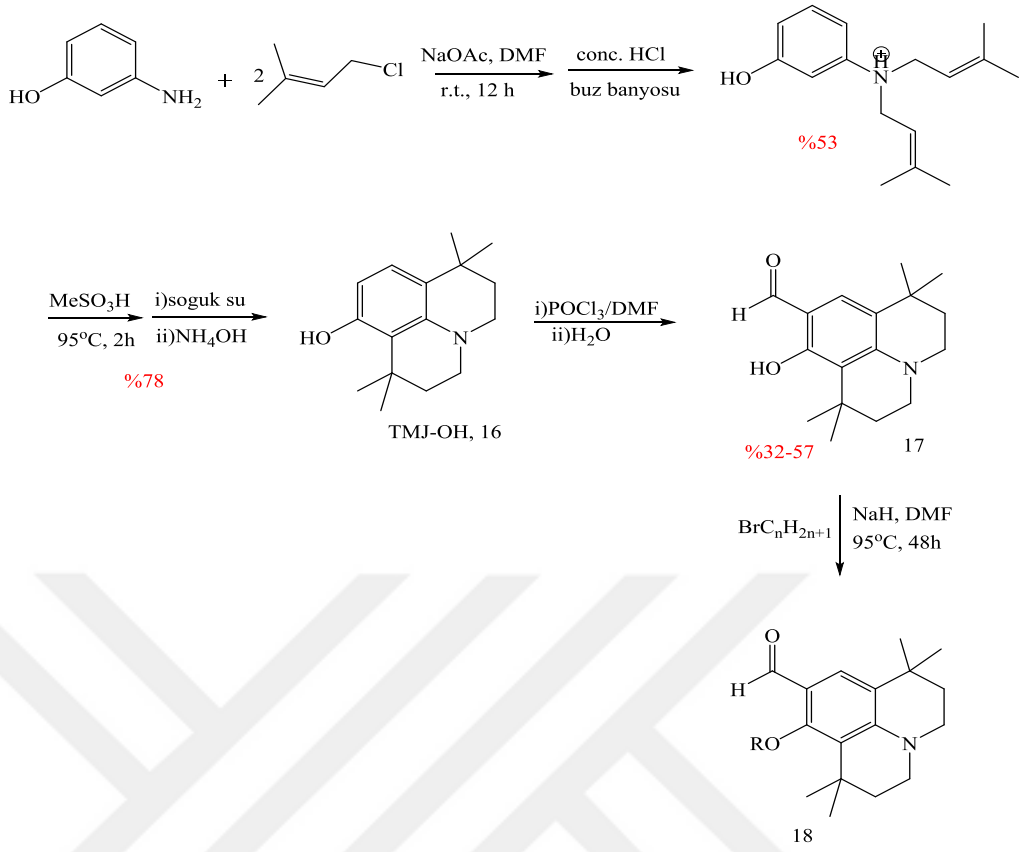
Şekil 2.2. Anilinden 1,1,7,7-tetrametil julolidin sentezi

Friedel-Craft metodu ile julolidin halkası sentezlenmiştir. Sentetik organik kimyada sayısız gelişmiş yöntem olmasına rağmen yine de julolidin türevlerinin sentezi olmaktadır. Julolidine türevleri Bronsted Lewis asidi katalizörleri olarakta kullanılabilirler (Şekil 2.3.) (Abdel ve ark., 2014).



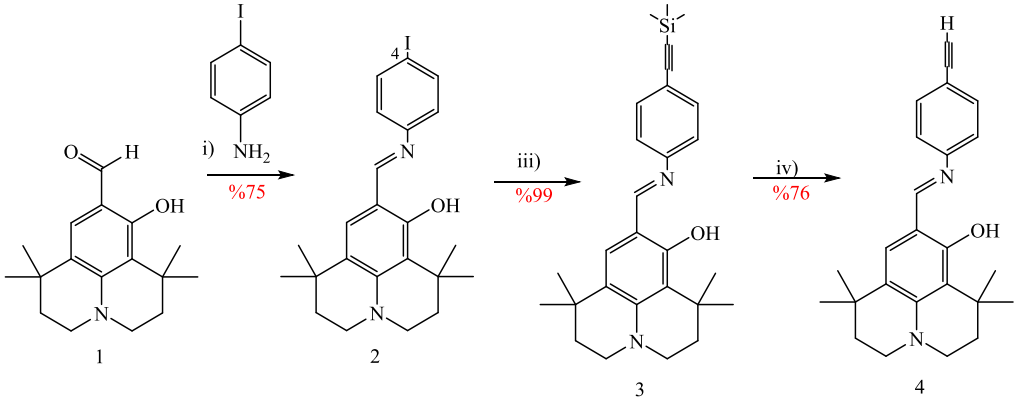
Şekil 2.3. Molekül içi Friedel-Craft döngüsü ile julolidin sentezi

TMJ-OH (1,1,7,7-Tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]julolidin) Lee ve Hu tarafından 2003 yılında sentezlenmiştir. 3-aminofenolün 1-kloro-3-metil-2-bütandan DMF çözeltisinde sentezlenmiştir. Sentez sırasında onların amonyum tuzları HCl ile etkileştirilmiştir. Bunun sonucunda oluşan bis-alkillenmiş amonyum tuzları 2 saat zarfında 95^{o}C 'de metansülfonik asit ortamında ısıtılmıştır. Bunun sonucunda oluşan julolidin 16 nolu elde edilen bis halkalı julolidin amonyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek bazik ortamda julolidin maddesi çözelti altında elde edilmiştir (Lee ve Hu, 2003).



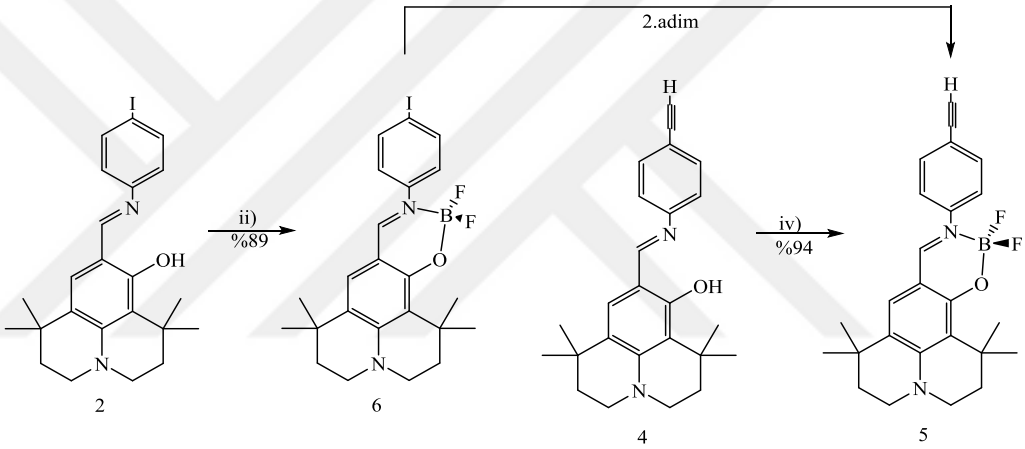
Şekil 2.4. Lee ve Hu tarafından julolidin sentezi

Frath ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada geri soğutucu altında etil alkol çözeltisinde 4-iyodoanilinle N-O tipi ligantların tepkimesinden 1 nolu bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.5.). 2 ve 4 nolu schiff bazları ise geri soğutucu altında katalitik miktarlardaki p-TsOH çözeltisinde sentezlenmiş ve etil alkolde saflaştırılarak yüksek verimle elde edilmiştir. İyodoanilin 2 ve asetilen anilin 4, ikiside N,N-diizopropiletilenamin(DIPEA), 1,2-dikloroetan içinde 3 saat sürede, iki dişli N-O grubu içeren borontrifloriteterat reaksiyonu tetrahedral yapısında oluşan bordiflorür (Şekil 2.6.) 5 ve 6 nolu kompleksler yüksek verimle elde edilmiştir. (Frath ve ark., 2011).



i)P-TsOH, kuru EtOH, 95°C, iii) $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$%10 mol, TMS asetilen, $^iPr_2NH$, THF, iv) KF(100eq), MeOH/H_2O, THF

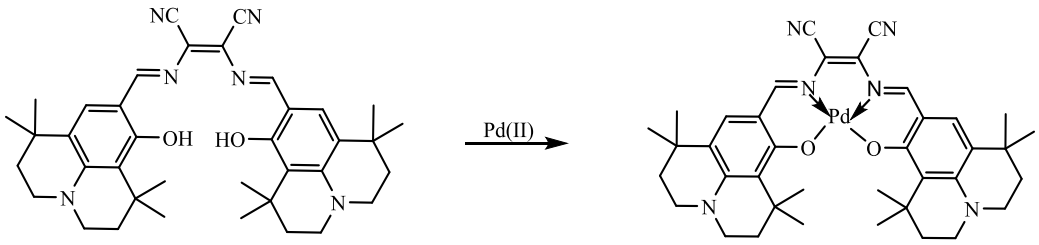
Şekil 2.5. Julolidine bazlı ligantların sentezi



ii) BF_3Et_2O, 1,2-dikloroetan, DIPEA iv) BF_3Et_2O, 1,2-dikloroetan, DIPEA

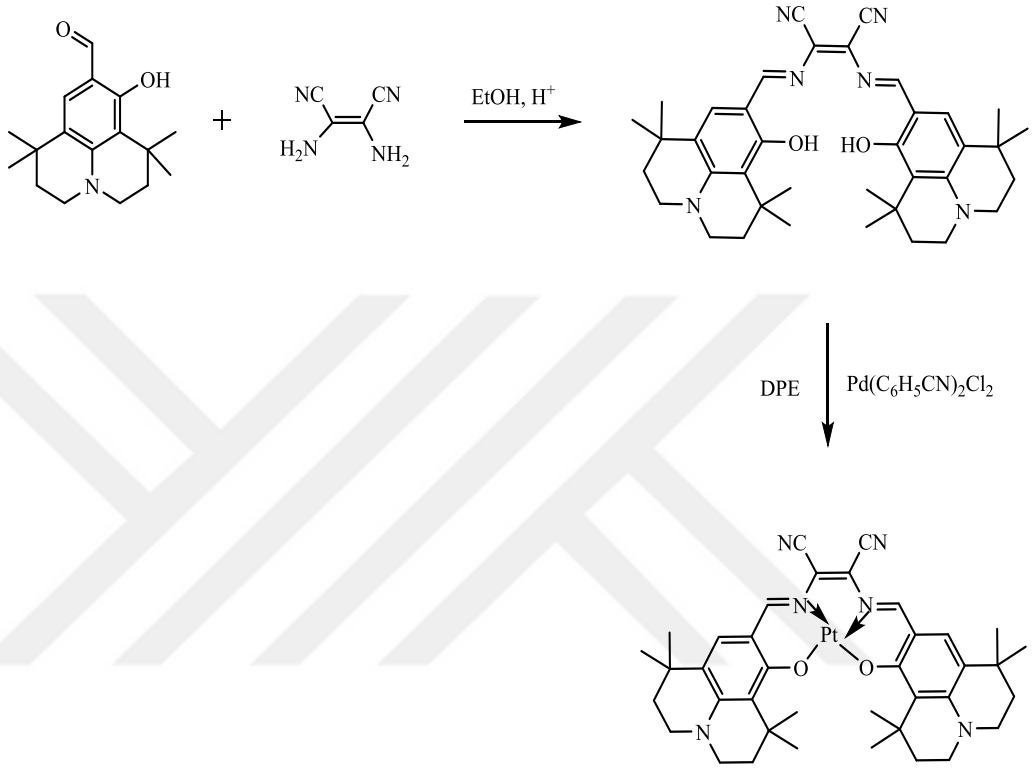
Şekil 2.6.Julolidin bazlı bor kompleksleri

Borisov ve arkadaşları tarafından 2013'teki çalışmalarında, julolidin içeren dört dişli ligant sentezlenmiş ve daha sonra Pd^{+2} ve Pt^{+2} metal komplekslerini sentezmiş, optik özelliklerini incelemişler (Şekil 2.7.) (Borisov ve ark., 2013).

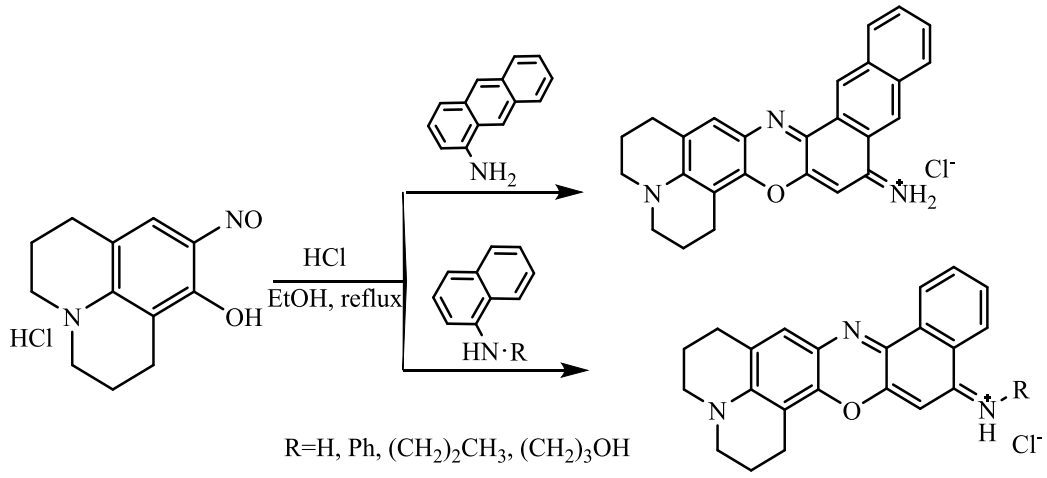


Şekil 2.7. Pd(II) metali merkezli dört dişli schiff bazı kompleksi

Sergey ve arkadaşları tarafından Schiff bazları kullanılarak yeni Pt(II) ve Pd(II) metal kompleksleri iki adımda sentezlenmiştir (Şekil 2.8.) (Sergey ve ark., 2013). Diğer bir çalışmada, Gonçalves ve arkadaşları tarafından da julolidin' den yola çıkılarak çeşitli schiff bazları sentezlenmiştir (Şekil 2.9.) (Gonçalves ve ark., 2014).

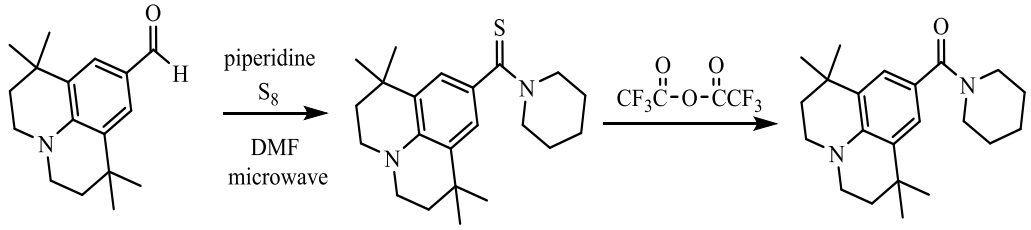


Şekil 2.8. Yeni julolidinden çıkılarak schiff bazı ve metal kompleksi sentezi



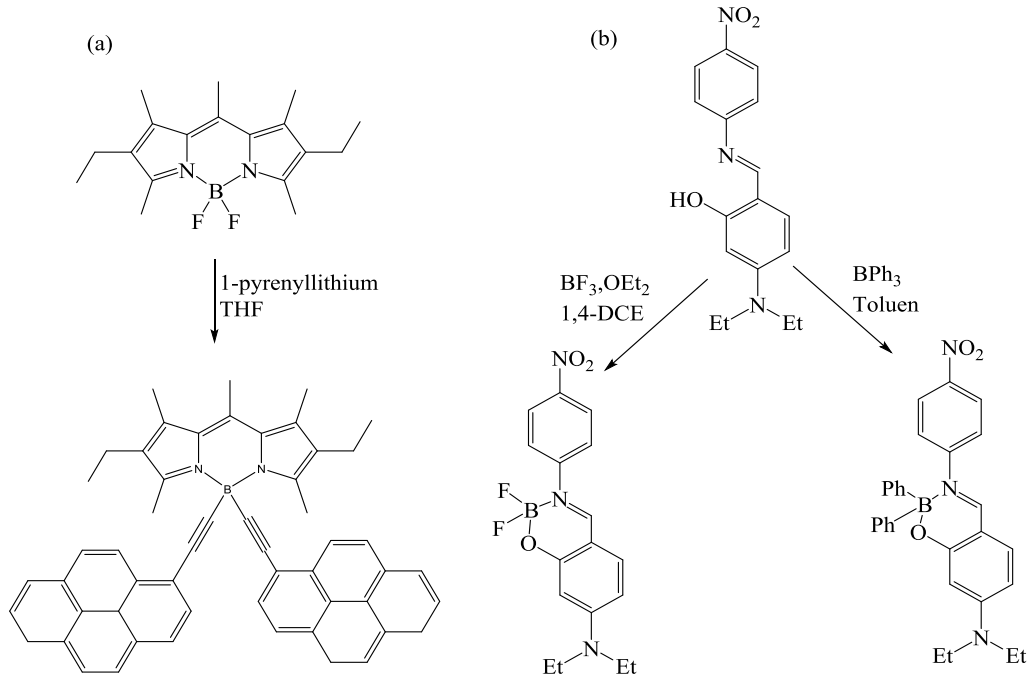
Şekil 2.9. Benzofenoksazinyum klorürden schiff bazlarının sentezi

Şekil 2.10.'te görüldüğü üzere Detty ve arkadaşları tarafından da yine julolidin ve türevlerinden yola çıkılarak literatürde yeni olan çeşitli schiff bazları sentezlenmiştir (Detty ve ark., 2007) .



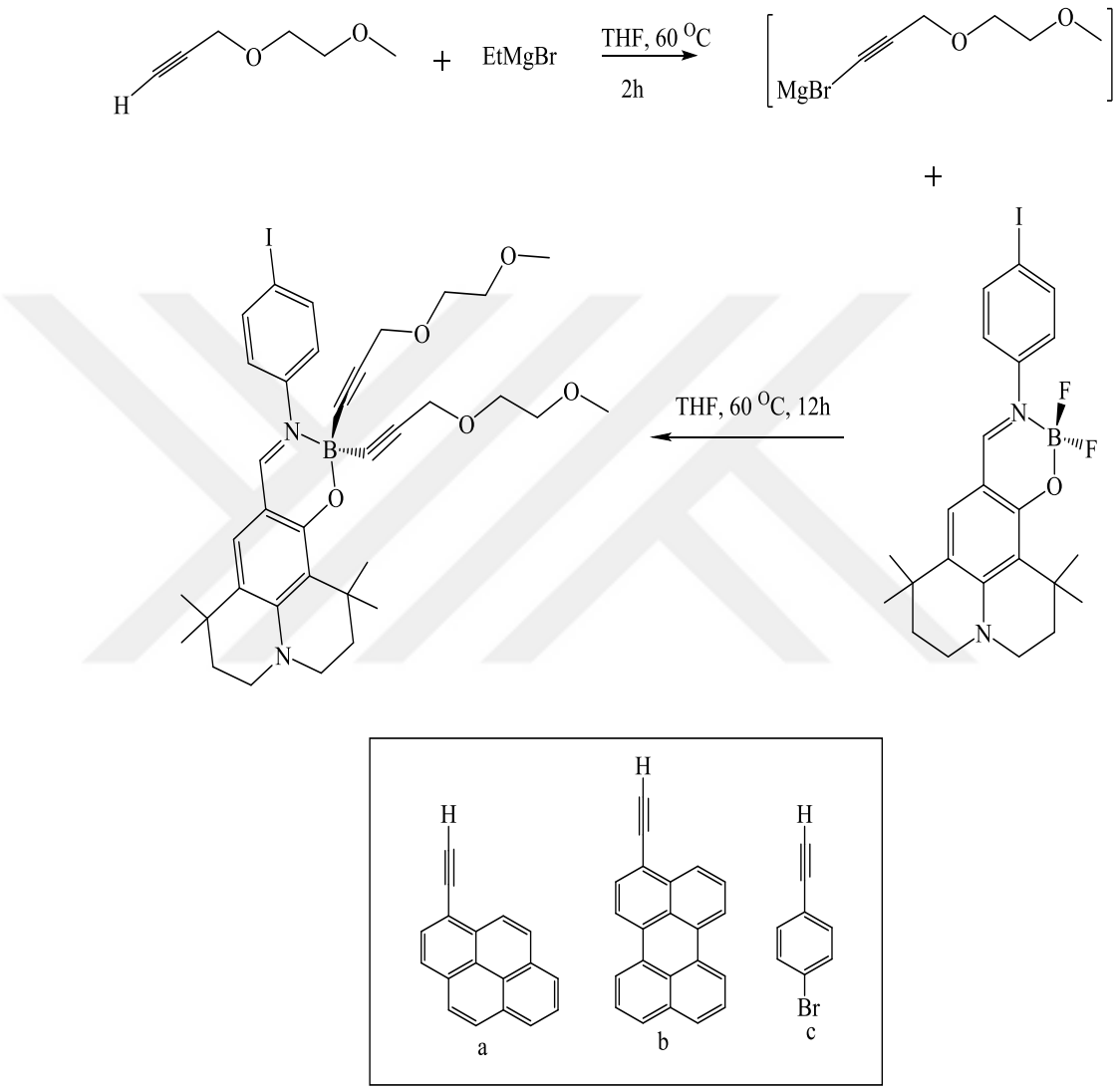
Şekil 2.10. Julolidin ve türevlerinden çıkılarak yeni schiff bazı sentezi

Literatürdeki bu çalışmalarında Ziessel grubu flor sübstitüe ve sterik engelli sübsitüe julolidin bileşiklerinin boyar maddelerin kuantum verimlerini artırdığını gözlenmiştir. Aromatik sübstitüenlerin eklenmesiyle benzer bileşiklerin enerji transferlerinde de uygulandığı belirtilmiştir. Ziessel ve Waluk çalışmalarında BODİPY (Bor Di-Pirometen) ile borflorür (BF_2) gruplarını taşıyan bor anillerde kullanılmıştır(b). Enerji transferinde kuantum verimini artırdığı belirlenmiştir(Şekil 2.11.) (Ziessel ve ark., 2013).



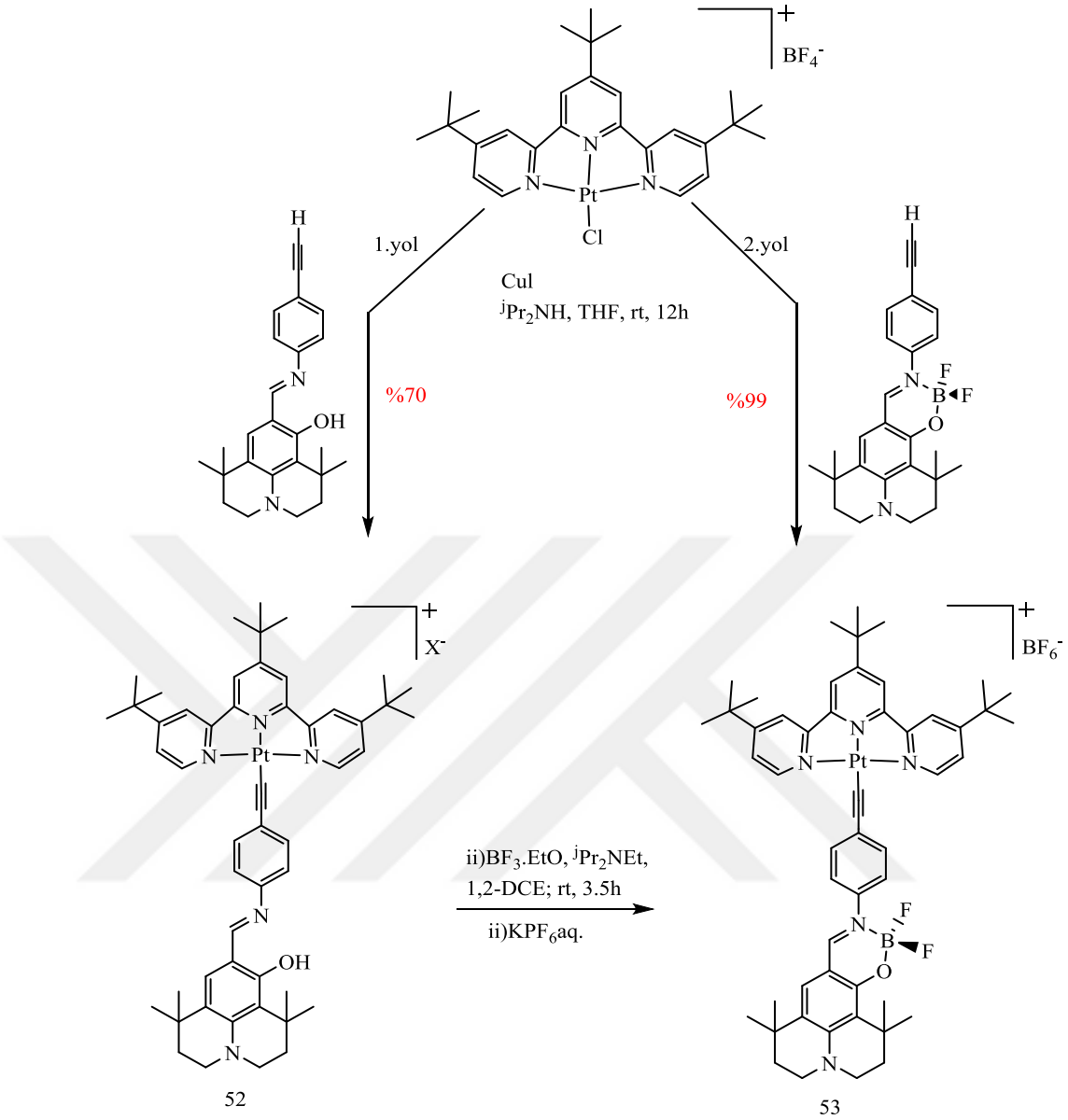
Şekil 2.11. BODİPY Merkezli (a) ve boronillerin (b) florlu sübstitüen örnekleri

Sunalan çalışmada değişik gruplar bağlamakla boranilin flor grubunun substitüenleri ile Grignard reaksiyonu sonucunda oluşan yeni grupların julolidine bağlanmasıyla N-O tipi bor kompleksleri sentezlenmiştir(Şekil 2.12.)(Ziessel ve ark., 2013).



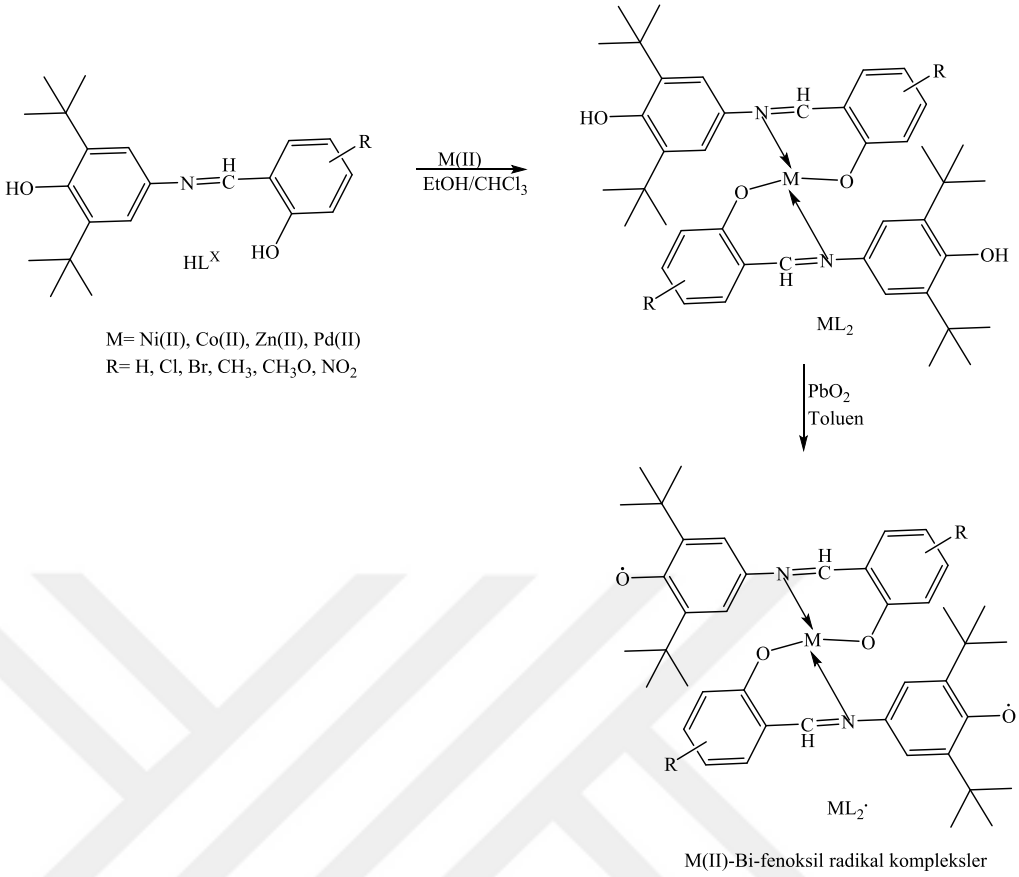
Şekil 2.12. Grignard reaksiyonu sonucu oluşan florlu sübstitüenler

Julolidin temelinde tersiyer bütil grubu içeren ve çok halkalı pridin grupları içeren kompleks bileşikler sentezlenmiştir(Şekil 2.13.)(Cheng ve ark., 1993).



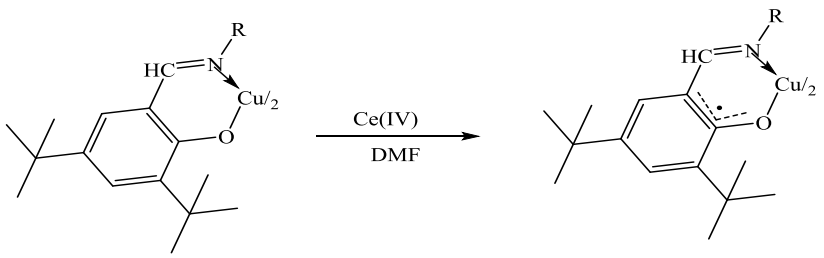
Şekil 2.13. 52 ve 53 nolu çiftin sentezi

Kasumov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada iki dişli N-O tipi ligantları sentezlenmiştir ve bu ligantlar arasında sterik engelli tersiyer gruplar içeren anilin ve salisilaldehitlerin türevleri ile geliştirilen (HL^x) ligantları ve metal komplekslerini (ML_2^x) ilk kez Kasumov ve arkadaşları tarafından dizayn edilmiştir. Şekil 2.14.'daki reaksiyonda metal komplekslerinin (ML_2^x) PbO_2 yükseltgeniyle havasız ortamda oksitleştiği zaman kararlı M(II)-di-radikal komplekslerin jenere edildiği ESR spektrometre ile kanıtlanmıştır (Kasumov ve Medjidov, 1989).



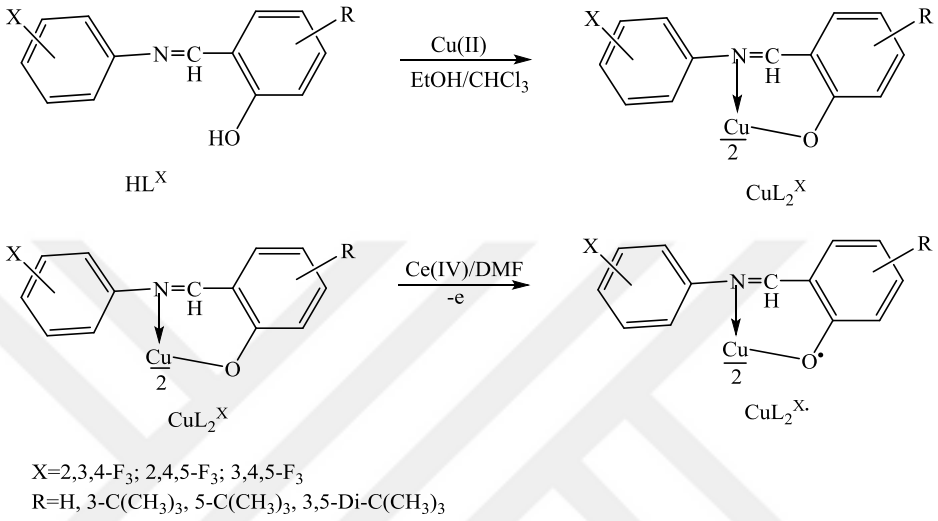
Şekil 2.14. Sterik engelli HL^x ligantları ve onların ML_2^x kompleksleri

Kasumov ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada alifatik aminlerden sentezlenen Cu(II) kompleksleri benzer aromatik aminlerden dizayn edilen Cu(II) komplekslerinden farklı olarak bir elektronlu Ce(IV) yükseltgeni ile oksitleştiğinde hava koşullarında kararlı olan fenoksil ve Cu(II)-fenoksil radikallerinin oluştuğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.15.) (Kasumov ve ark., 2004).



Şekil 2.15. Düz zincirli ve siklohalkalı aminlerden dizayn edilen Cu(II) komplekslerinden Cu(II)-fenoksil radikallerinin jenerasyonu

Şekil 2.16.'de Kasumov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sterik engelli tersiyer bütil grupları içeren iki dişli, üç dişli ve dört dişli N-O tipi ligantları Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bunların yapılarını manyetik ve elektron transfer özelliklerini, katalitik etkilerini ve anti kanser davranışlarını incelemişler (Kasumov ve ark., 2014).



Şekil 2.16. Cu(II) komplekslerinin sentezi ve onların radikal jenerasyonu şeması

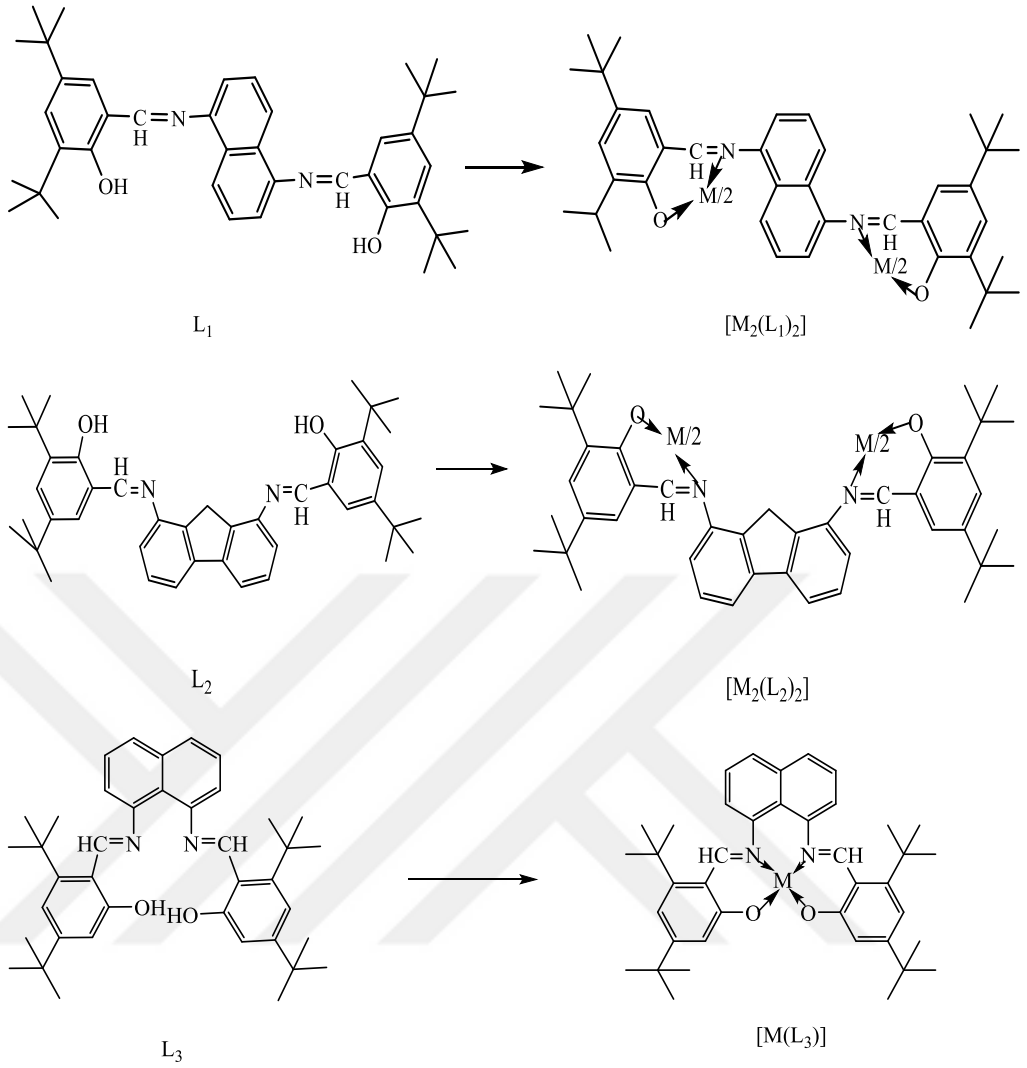
Literatürde, geçen yüzyılın sonlarında atmosfere yılda verilen CO_2 miktarının ortalama 355 ppm olduğu, içinde bulunduğumuz yüzyılda ise bu değerinin iki katına çıkabileceğini göstermektedir. Birçok matematiksel iklim model sonuçları CO_2 miktarındaki bu iki kat artışın 2050 yıllarında küresel sıcaklıkta ortalama olarak 1,5 ile 4,5 derece arasında bir sıcaklık artışına neden olacağını ortaya koymaktadır. Ancak bu tür çalışmalarda bazı belirsizlikler de ortaya çıkmaktadır. CO_2 artışına, fosil yakıt kullanımından daha çok, orman tahribatları temel neden olarak gösterilerse, CO_2 miktarı tahmin edilenden daha az, dolayısıyla küresel ısınmanın değeri de daha düşük olacaktır (Ahrens, 1994).

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 dönüştürülmesinde ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne katkısı açısından da

büyük ilgi çekmektedir. Ancak CO_2 kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör yardımıyla giderilebilir. Bu alanda en umut verici dönüşümlerinden biri CO_2 ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş halkalı karbonatların sentezidir. Genel olarak, yapılan çalışmalarda metal merkezli Lewis asidi ve Lewis bazının birlikte çalışması ile epoksit halkası açılır ve karbondioksitle bir halka açılma ve tekrar halkalaşma sonucu halkalı karbonatların oluştuğu bilinmektedir (Shen ve ark., 2003; Field ve ark., 2002).

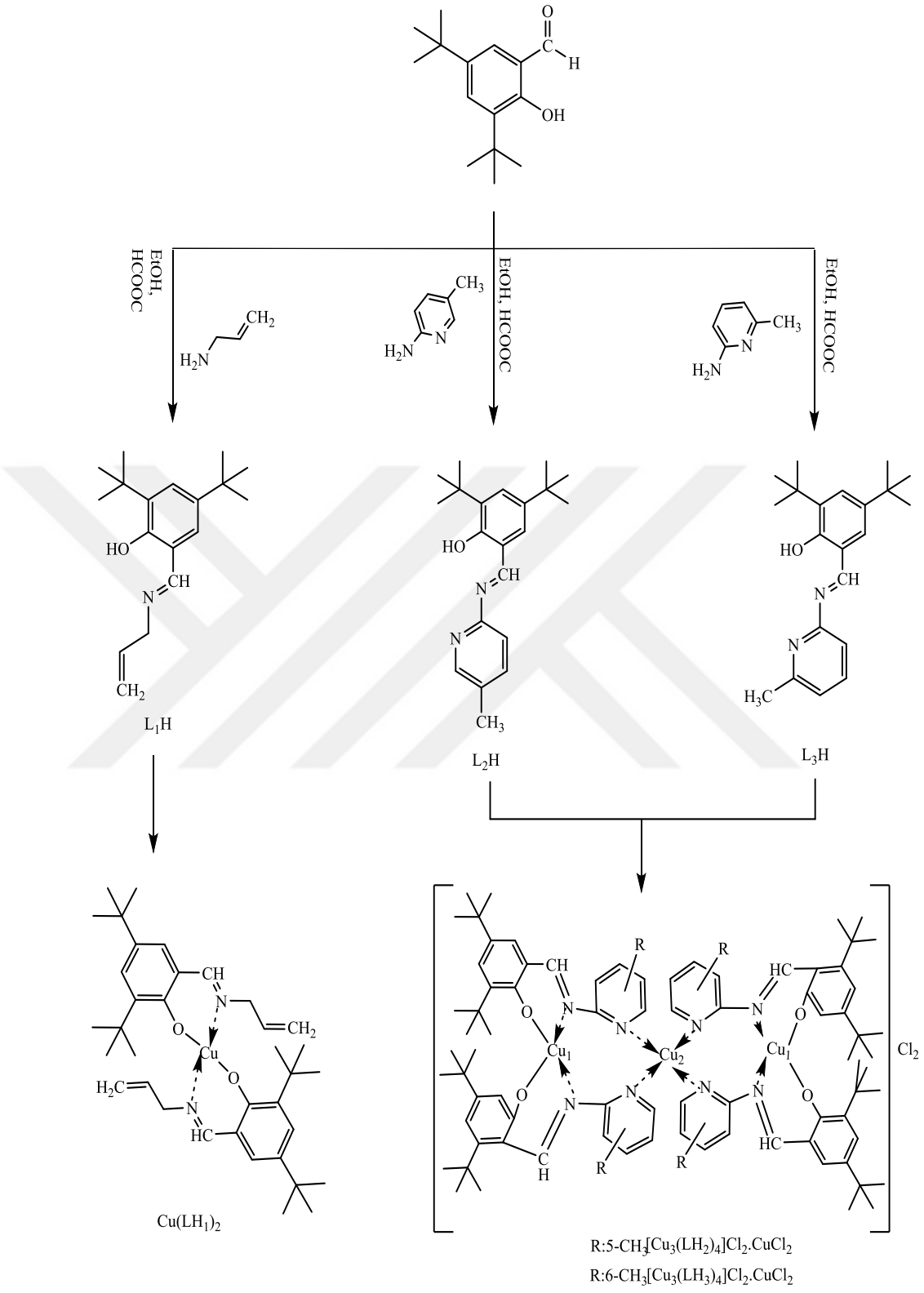
Darensbourg ve diğer araştırmacılar CO_2 ve epoksitlerin eşleşmesiyle tepkime koşullarına bağlı olarak monomerik veya polimeri organik karbonatlar elde edilebileceğini göstermişlerdir. Tepkime sıcaklığı, basınç, kullanılan katalizör ve yardımcı katalizör oluşan ürünün verim ve seçiciliğini etkilemektedir (Paddock ve Nguyen, 2001).

2010 yılında Kılıç ve arkadaşları tarafından 2-Hydroxy Schiff bazları ve onların metal kompleksleri sentezlenmiş CO_2'in epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır(Kılıç ve ark., 2010).



Şekil 2.17. 2-Hydroxy Schiff bazları ve metal kompleksleri

Kılıç ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptığı çalışmada da multinükleer Cu(II) schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. Bu literatürde yeni olan multinükleer schiff bazları CO_2'in halkalı karbonatlara dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 2.18.) (Kılıç ve ark., 2011).



Şekil 2.18. Multinükleer Cu(II) schiff bazı kompleksleri

Literatürde yapılan araştırmalarda birçok schiff bazı ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Schiff bazlarını metal komplekslerinin CO_2'in halkalı karbonatlara dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımı sonucu iyi bir verim elde edildiği bilinmektedir. Buradan yola çıkılarak bu çalışmada 4 yeni schiff bazı ile bunların Pd(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Literatürde yeni olan toplam 8 adet katalizör, CO_2'in halkalı karbonatlara dönüşüm reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. En ideal şartların belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

Cam malzeme olarak; farklı boyutlarda balonlar, farklı ebatlarda beherler, ayırma hunileri, huniler, değişik soğutucular, geri soğutucular. Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, vakumlu süzme, sıcaklık ölçümü için dijital termometre. Isıtma için su banyoları, yağ banyoları ve ısıtıcılar kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Kimyasallar; anilin ve türevleri, formik asit, asetik asit, para sülfonik asit, bakır asetat monohidrat ($Cu(Ac)_2H_2O$), paladyum asetat ($Pd(OAc)_2$), asetonitril (CH_3CN), trietilamin (Met_3), trifenilfosfin (PPh_3), dimetilaminopiridin (DMAP), piridin (C_5H_5N), metanol (MeOH) ve etanol (EtOH) kullanıldı.

Epoksitler; epiklorohidrin (EK), epoksibütan (EB), stirenoksit (SO), siklohekzenoksit (SHO) ve propilenoksit (PO) kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **Nükleer Manyetik Rezonans (^{1}H-NMR):** Agilent NMR 400 Mhz NMR Spektroskopi Cihazı Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuarı (HÜMEL).
- **Nükleer Manyetik Rezonans (^{13}C-NMR):** Agilent NMR 400 Mhz NMR Spektroskopi Cihazı Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuarı (HÜMEL).
- **FT-IR:** Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Analiz Laboratuarı.

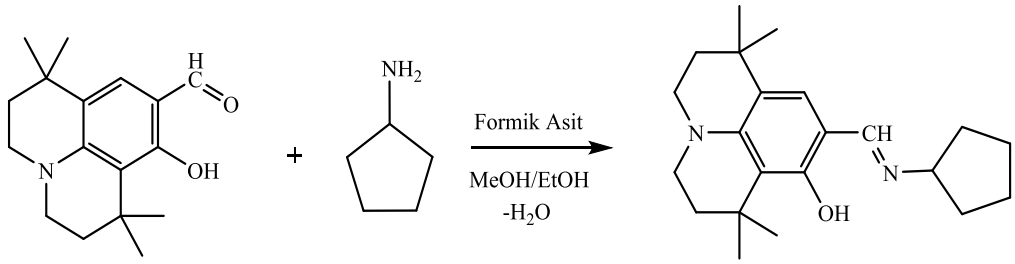
- **Ultraviyole-Visible(UV-Vis) Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific SMP3 Melting Point Apparatus.
- **Magnetik Süssebtibilite Cihazı:** Sherwood Scientific, Cambridge, England.
- **Reaktör:** Parr 4590 25 mL Paslanmaz Çelik Basınç Reaktörü (otoklav).
- **Gaz Kromatoğrafisi:** Agilent 7820A model Gaz Kromatoğrafisi tekniği kullanılarak ölçüldü.
- **Hassas Terazi:** AND GR 200.
- **Etüv:** AKDEMİR SA 120.

3.2. Yöntem

3.2.1. Ligantların ve komplekslerin sentezleri

3.2.1.1. 9-((Siklopentilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil -2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_1)

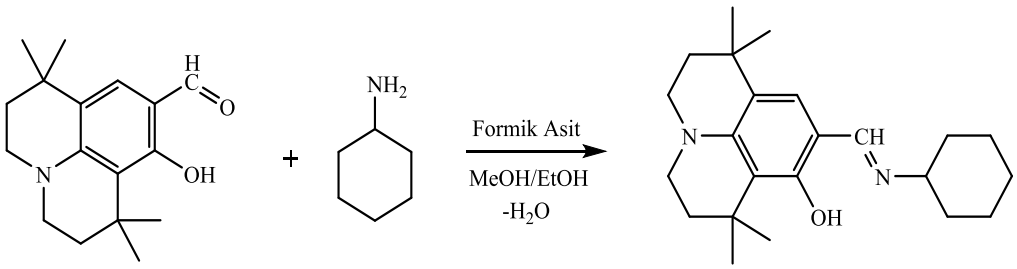
Cam bir balonda 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin (400mg, 1.5mmol) ısıtılmak ve karıştırılmakta olan 50ml MeOH içerisine eklendi ve çözeltisine eşdeğer oranda siklopentilamin (127.5mg, 1.5mmol)'in 5ml EtOH'daki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen karışıma 2-3 damla formik asit ilave edildi ve karışım 8-10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının hacmi 20ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı ve zamanla sarı renkli kristaller meydana geldi. Vakum edilerek kalan çözücü uzaklaştırıldı. Safsızlığı gidermek için 2 defa soğutulmuş MeOH ile yıkandı ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz: $C_{22}H_{32}N_2O$, hesaplanan (%) C=77,60; H=9,47; N=8,23; bulunan (%) C=76,58; H=9,09; N=8,11. Verim %60, E.n:127 ^oC.



Şekil 3.1. 9-((Siklopentilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_1)

3.2.1.2. 9-((Siklohekzilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil -2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_2)

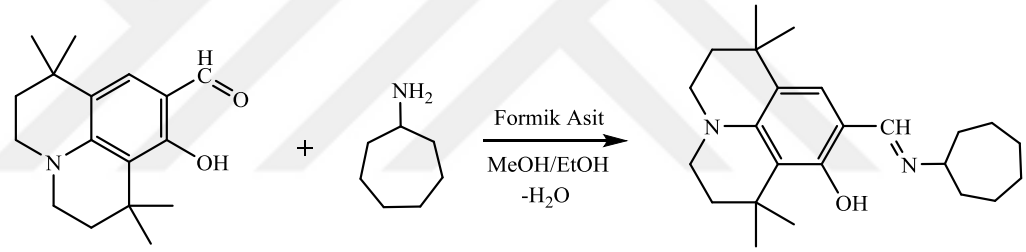
Cam bir balonda 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin (400mg, 1.5mmol) ısıtılmak ve karıştırılmakta olan 50ml MeOH içerisine eklendi ve çözeltisine eşdeğer oranda siklohekzilamin (148.7mg, 1.5mmol)'in 5ml EtOH'daki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen karışıma 2-3 damla formik asit ilave edildi ve karışım 8-10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının hacmi 20ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı ve zamanla sarı renkli kristaller meydana geldi. Vakum edilerek kalan çözücü uzaklaştırıldı. Safsızlığı gidermek için 2 defa soğutulmuş MeOH ile yıkandı ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz: $C_{23}H_{34}N_2O$, hesaplanan (%) C=77,92; H=9,67; N=7,90; bulunan (%) C=76,76; H=9,10; N=7,76. Verim %70, E.n:121 ^oC.



Şekil 3.2. 9-((Siklohekzilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_2)

3.2.1.3. 9-((Sikloheptilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil -2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_3)

Cam bir balonda 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin (400mg, 1.5mmol) ısıtılmak ve karıştırılmakta olan 50ml MeOH içerisine eklendi ve çözeltisine eşdeğer oranda sikloheptilamin (169.8mg, 1.5mmol)'in 5ml EtOH'daki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen karışıma 2-3 damla formik asit ilave edildi ve karışım 8-10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının hacmi 20ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı ve zamanla sarı renkli kristaller meydana geldi. Vakum edilerek kalan çözücü uzaklaştırıldı. Safsızlığı gidermek için 2 defa soğutulmuş MeOH ile yıkandı ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz: $C_{24}H_{36}N_2O$, hesaplanan (%) C=78,21; H=9,85; N=7,60; bulunan (%) C=77,89; H=9,40; N=7,15. Verim %55, E.n:96,7 ^oC.

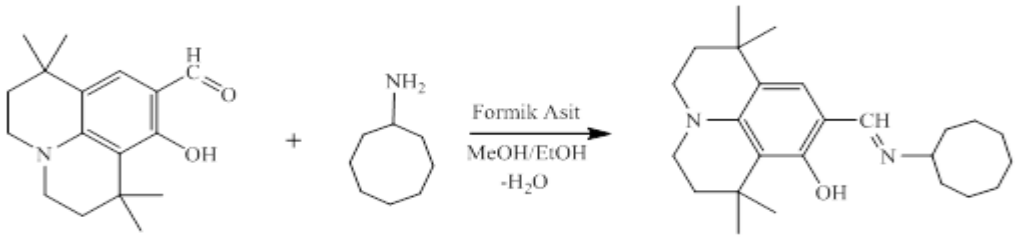


Şekil 3.3. 9-((Sikloheptilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_3)

3.2.1.4. 9-((Siklooktilimino)metil) -1,1,7,7- tetrametil -2,3,6,7- tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_4)

Cam bir balonda 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin (400mg, 1.5mmol) ısıtılmak ve karıştırılmakta olan 50ml MeOH içerisine eklendi ve çözeltisine eşdeğer oranda siklooktilamin (190.8mg, 1.5mmol)'in 5ml EtOH'daki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen karışıma 2-3 damla formik asit ilave edildi ve karışım 8-10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının hacmi 20ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı ve zamanla sarı renkli kristaller meydana geldi. Vakum edilerek kalan çözücü uzaklaştırıldı. Safsızlığı gidermek için 2 defa soğutulmuş MeOH ile yıkandı ve süzüldü. Oda

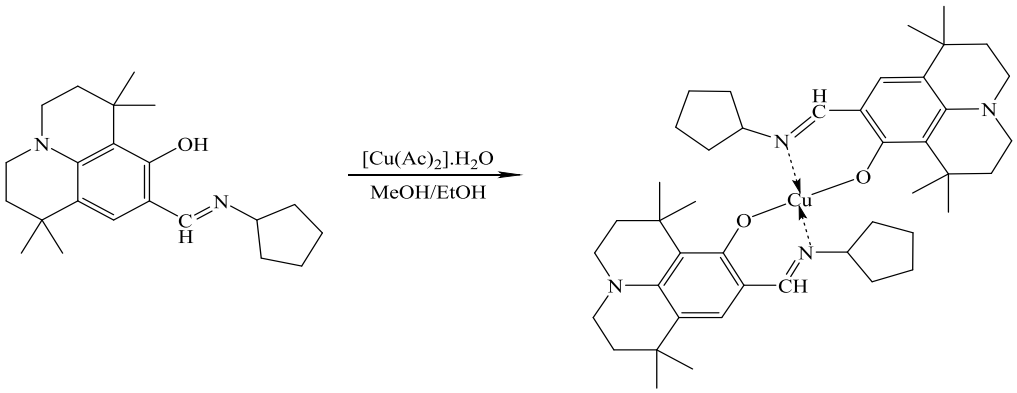
sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz: $C_{25}H_{38}N_2O$, hesaplanan (%) C=78,48; H=10,01; N=7,32; bulunan (%) C=77,30; H=9,30; N=7,00. Verim %65, E.n:99,2 ^oC.



Şekil 3.4. 9-((Siklooktilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1ij] kinolin-8-ol ligandının sentezi (HL_4)

3.2.1.5. Bis((9-((siklopentilimino)metil) -1,1,7,7- tetrametil -2,3,6,7- terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi :[$Cu(L_1)_2$]

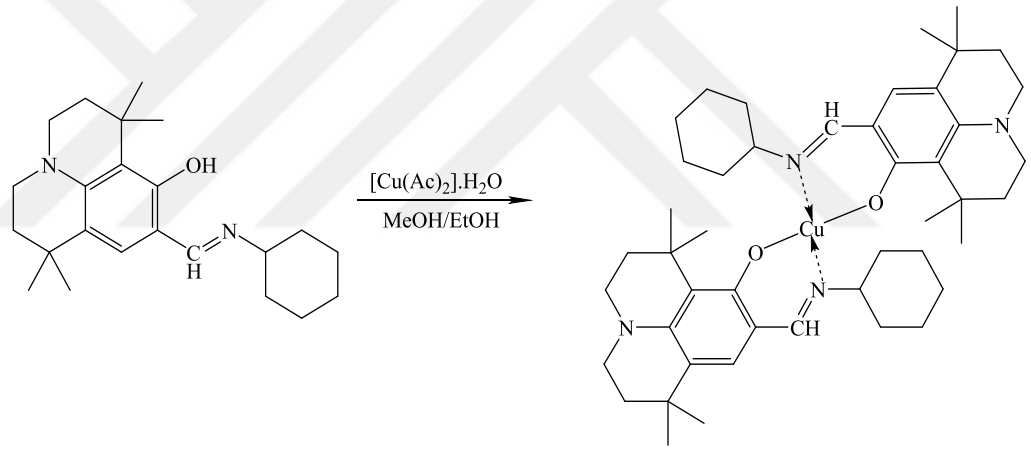
HL_1 ligandı (340.5mg, 1mmol)'u 50ml EtOH'de ısıtıldı manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve çözündü. Metalin (99.83mg, 0.5mmol) $Cu(Ac)_2.H_2O$ 15ml MeOH'de düşük sıcaklıktaki çözeltisi ligant çözeltisi üzerine ilave edildi (Bakır asetat mono hidrat tuzunu MeOH'de çözmemizin nedeni tuzun bozulmasını engellemek)**.** Geri soğutucu altında 2-3 saat kaynatıldı daha sonra açık bir beherde reaksiyon hacmi 15-20ml olana kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve asetonitril (CH_3CN) eklenerek kristaller oluştu. Kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{44}H_{62}N_4O_2Cu$, hesaplanan (%) C=71,17; H=8,42; N=7,55; bulunan (%) C=70,80; H=8,36; N=6,97. Verim %60, E.n:160 ^oC.



Şekil 3.5. Bis((9-((siklopentilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil -2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi

3.2.1.6. Bis((9-((siklohekzilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi :[Cu(L_2)$_2$]

HL_2 ligandı (354.5mg, 1mmol)'u 50ml EtOH'de ısıtıldı manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve çözündü. Metalin (99.83mg, 0.5mmol) $Cu(Ac)_2.H_2O$ 15ml MeOH'de düşük sıcaklıktaki çözeltisi ligand çözeltisi üzerine ilave edildi (Bakır asetat mono hidrat tuzunu MeOH'de çözmemizin nedeni tuzun bozulmasını engellemek). Geri soğutucu altında 2-3 saat kaynatıldı daha sonra açık bir beherde reaksiyon hacmi 15-20ml olana kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve asetonitril (CH_3CN) eklenerek kristaller oluştu. Kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{46}H_{66}N_4O_2Cu$, hesaplanan (%) C=71,70; H=8,63; N=7,27; bulunan (%) C=70,10; H=7,90; N=6,74. Verim %72, E.n:209 ^oC.

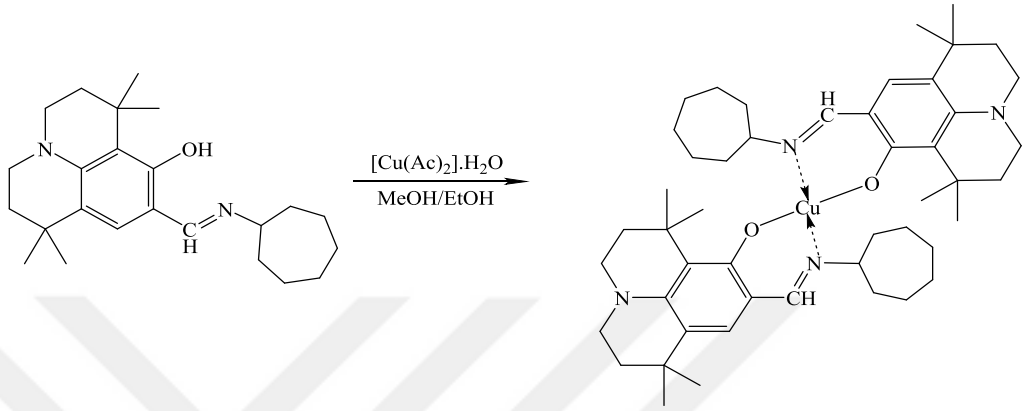


Şekil 3.6. Bis((9-((siklohekzilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi

3.2.1.7. Bis((9-((sikloheptilimino)metil) -1,1,7,7- tetrametil -2,3,6,7- terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi :[Cu(L_3)$_2$]

HL_3 ligandı (368.6mg, 1mmol)'u 50ml EtOH'de ısıtıldı manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve çözündü. Metalin (99.83mg, 0.5mmol) $Cu(Ac)_2.H_2O$ 15ml MeOH'de düşük sıcaklıktaki çözeltisi ligand çözeltisi üzerine ilave edildi (Bakır asetat mono hidrat tuzunu MeOH'de çözmemizin nedeni tuzun bozulmasını engellemek). Geri soğutucu altında 2-3 saat kaynatıldı daha sonra açık bir beherde reaksiyon hacmi 15-

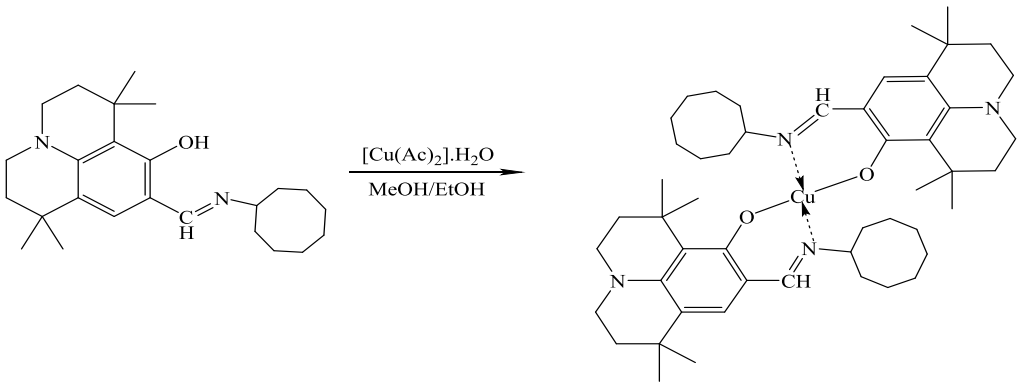
20ml olana kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve asetonitril (CH_3CN) eklenerek kristaller oluştu. Kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{48}H_{70}N_4O_2Cu$, hesaplanan (%) C=72,19; H=8,83; N=7,02; bulunan (%) C=71,51; H=8,47; N=6,46. Verim %57, E.n:230 ^oC.



Şekil 3.7. Bis((9-((sikloheptilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil -2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi

3.2.1.8. Bis((9-((siklooktilimino)metil) - 1,1,7,7 - tetrametil - 2,3,6,7 - terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi :$[Cu(L_4)_2]$

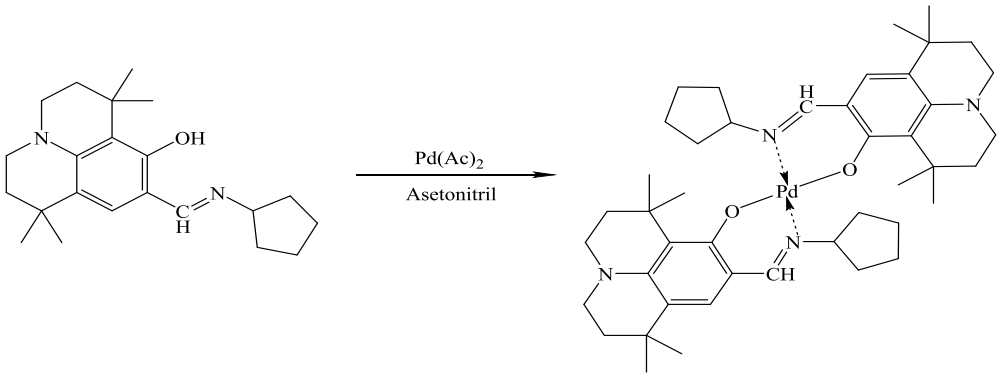
HL_4 ligandı (382.6mg, 1mmol)'u 50ml EtOH'de ısıtıldı manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve çözündü. Metalin (99.83mg, 0.5mmol) $Cu(Ac)_2.H_2O$ 15ml MeOH'de düşük sıcaklıktaki çözeltisi ligant çözeltisi üzerine ilave edildi (Bakır asetat mono hidrat tuzunu MeOH'de çözmemizin nedeni tuzun bozulmasını engellemek)**.** Geri soğutucu altında 2-3 saat kaynatıldı daha sonra açık bir beherde reaksiyon hacmi 15-20ml olana kadar buharlaştırıldı. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve asetonitril (CH_3CN) eklenerek kristaller oluştu. Kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{50}H_{74}N_4O_2Cu$, hesaplanan (%) C=72,64; H=9,02; N=6,78; bulunan (%) C=71,47; H=8,96; N=6,12. Verim %65, E.n:220 ^oC.



Şekil 3.8. Bis((9-((siklooktilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) bakır kompleksi

3.2.1.9. Bis((9-((siklopentilimino)metil) - 1,1,7,7 - tetrametil - 2,3,6,7 - terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi:[Pd(L_1)$_2$]

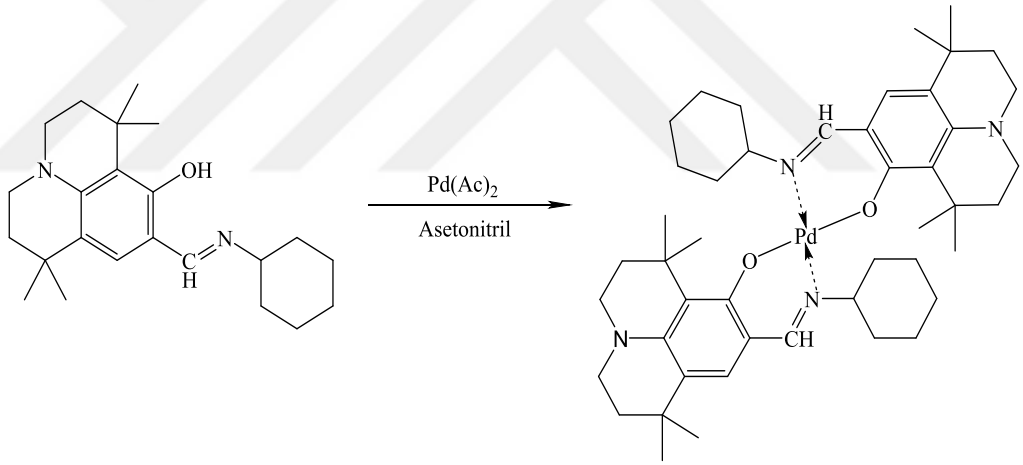
HL_1 ligandı (340.5mg, 1mmol)'u 10ml asetonitril (CH_3CN) ve 15ml kloroform ($CHCl_3$) karışımının üzerine ilave edildi. (112.3mg, 0.5mmol) paladyum asetat ($Pd(OAc)_2$) bu karışım üzerine direk ilave edildi. Çökeleğin hemen oluştuğu gözlendi ve sarı olan reaksiyon ortamının rengi turuncuya dönüştü. Bu karışımın üzerine 5ml asetik asit (CH_3COOH) ilave edildi (asetik asit eklememizin nedeni paladyumun bozulmasını önlemek). 2-3 saat 40-45^{0}C arasında reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon hacmi 10 ml kalınca kadar buharlaştırıldı. Daha sonra soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu ve kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{44}H_{62}N_4O_2Pd$, hesaplanan (%) C=67,29; H=7,96; N=7,13; bulunan (%) C=66,97; H=8,54; N=7,35. Verim %71, E.n:270 ºC.



Şekil 3.9. Bis((9-((siklopentilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi

3.2.1.10. Bis((9-((siklohekzilimino)metil) -1,1,7,7-tetrametil -2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi:[Pd(L_2)$_2$]

HL_2 ligandı (354.5mg, 1mmol)'u 10ml asetonitril (CH_3CN) ve 15ml kloroform ($CHCl_3$) karışımının üzerine ilave edildi. (112.3mg, 0.5mmol) paladyum asetat ($Pd(OAc)_2$) bu karışım üzerine direk ilave edildi. Çökeleğin hemen oluştuğu gözlendi ve sarı olan reaksiyon ortamının rengi turuncuya dönüştü. Bu karışımın üzerine 5ml asetik asit (CH_3COOH) ilave edildi (asetik asit eklememizin nedeni paladyumun bozulmasını önlemek). 2-3 saat 40-45^{0}C arasında reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon hacmi 10 ml kalınca kadar buharlaştırıldı. Daha sonra soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu ve kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{46}H_{66}N_4O_2Pd$, hesaplanan (%) C=67,92; H=8,18; N=6,89; bulunan (%) C=67,01; H=8,16; N=7,29. Verim %66, E.n:237 ^{o}C.

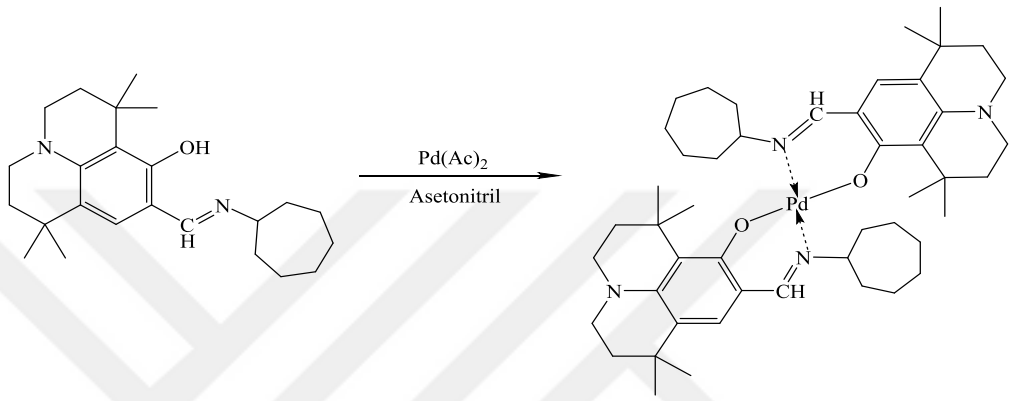


Şekil 3.10. Bis((9-((siklohekzilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi

3.2.1.11. Bis((9-((sikloheptilimino)metil) - 1,1,7,7- tetrametil - 2,3,6,7 - terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi:[Pd(L_3)$_2$]

HL_3 ligandı (368.6mg, 1mmol)'u 10ml asetonitril (CH_3CN) ve 15ml kloroform ($CHCl_3$) karışımının üzerine ilave edildi. (112.3mg, 0.5mmol) paladyum asetat ($Pd(OAc)_2$) bu karışım üzerine direk ilave edildi. Çökeleğin hemen oluştuğu gözlendi ve sarı olan reaksiyon ortamının rengi turuncuya dönüştü. Bu karışımın üzerine 5ml

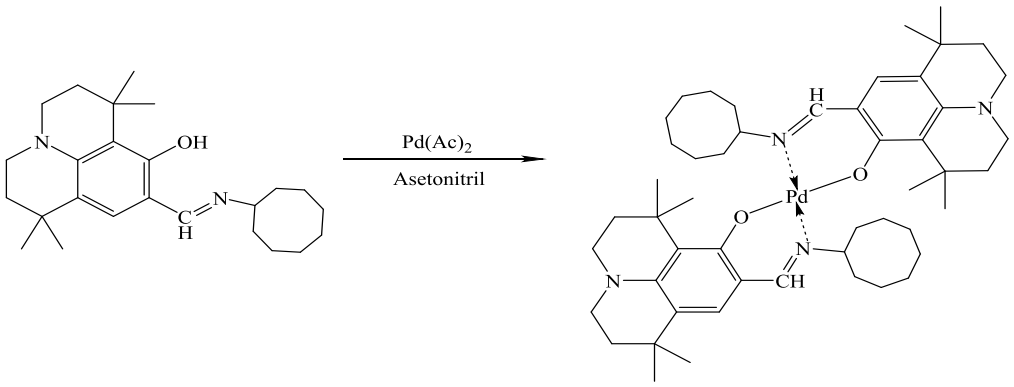
asetik asit (CH_3COOH) ilave edildi (asetik asit eklememizin nedeni paladyumun bozulmasını önlemek). 2-3 saat 40-45^{0}C arasında reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon hacmi 10 ml kalınca kadar buharlaştırıldı. Daha sonra soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu ve kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{48}H_{70}N_4O_2Pd$, hesaplanan (%) C=68,51; H=8,38; N=6,66; bulunan (%) C=66,97; H=8,09; N=7,58. Verim %72, E.n:233 ºC.



Şekil 3.11. Bis((9-((sikloheptilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi

3.2.1.12. Bis((9-((siklooktilimino)metil) - 1,1,7,7 – tetrametil - 2,3,6,7 - terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi: [Pd(L_4)$_2$]

HL_4 ligandı (382.6mg, 1mmol)'u 10ml asetonitril (CH_3CN) ve 15ml kloroform ($CHCl_3$) karışımının üzerine ilave edildi. (112.3mg, 0.5mmol) paladyum asetat ($Pd(OAc)_2$) bu karışım üzerine direk ilave edildi. Çökeleğin hemen oluştuğu gözlendi ve sarı olan reaksiyon ortamının rengi turuncuya dönüştü. Bu karışımın üzerine 5ml asetik asit (CH_3COOH) ilave edildi (asetik asit eklememizin nedeni paladyumun bozulmasını önlemek). 2-3 saat 40-45^{0}C arasında reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon hacmi 10 ml kalınca kadar buharlaştırıldı. Daha sonra soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu ve kalan çözücü vakumla uzaklaştırılarak kompleks kurutuldu. Elementel analiz: $C_{50}H_{74}N_4O_2Pd$, hesaplanan (%) C=69,06; H=8,58; N=6,44; bulunan (%) C=68,72; H=7,97; N=7,57. Verim %69, E.n:232 ºC.



Şekil 3.12. Bis((9-((siklooktilimino)metil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-terahidro-1H,5H–pirido[3,2,1-ij] kinolin-8-ol)oksi) paladyum kompleksi

3.2.2. Katalitik çalışmalar

Halkalı karbonatlara dönüşüm reaksiyonlarında karbon dioksit ile yapılan çalışmalar Parr 4590 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 25 ml'lik çelik reaktör içerisine, $4.5x10^{-5}$ mol katalizör olarak kullandığımız metal kompleks, üzerine $9x10^{-5}$ mol dimetilaminopiridin (DMAP) ve $4.5x10^{-2}$ mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Bunlar yapıldıktan sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbondioksit gazı geçirildi. Reaksiyon istenilen basınç ve sıcaklığa ayarlanarak belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda reaktörün sıcaklığını 5-10 ^{o}C'ye kadar soğutmak için buz banyosunda bekletildi. Bu sıcaklık aralığında reaktör içendeki basıncı düşürmek için gaz yavaşça boşaltılarak basınç düşürüldü. Tepkime karışımından alınan numunenin verimi ve seçiciliği Agilent 7820A model Gaz Kromatoğrafisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yapılan tez çalışmasında 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin ve eşdeğer mol oranında siklopentilamin, siklohekzilamin, sikloheptilamin ve siklooktilamin ile etkinleştirilmeleri sonucunda amaçlanan ligant sistemleri elde edildi. Daha sonra belirtilen amaçlara uygun yeni N-O tipi ligantların metal komplekslerinin (Pd(II), Cu(II)) sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi. Tüm ligand ve metal kompleksler sistemlerinin yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak ^{1}H, ^{13}C NMR, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemleriyle yapıldı. Sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerinde olduğu görüldü.

Daha sonra sentezlenerek yapısal karakterizasyonu yapılan yeni N-O ligantları'nın metal tuzları ile çözücü içinde etkileştirilerek toplamda 8 adet yeni ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi.

Elde edilen ligant ve metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu ^{1}H, ^{13}C NMR, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemleriyle yapıldı. Bütün bileşiklerin spektrumları önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

4.1.1. IR spektrumları

Sentezlenmiş bileşiklerin FT-IR spektrumları incelenince HL_1, HL_2, HL_3 ve HL_4 ligantlarının sırasıyla 2849-2945, 2847-2948, 2851-2918 ve 2849-2917 cm^{-1} aralığında gözüken pikler alifatik CH_2, CH_3 gruplarından kaynaklanır. 1612, 1611, 1594 ve 1613 sırasıyla ligantlara ait olan pikler C=N gerilme titreşimi olduğu görülmektedir. 1660 cm^{-1} civarında (-C=O) bandın kaybolduğu ve 1610 cm^{-1} Civarında yeni piklerin çıkması, azometin (-C=N-) grubunun oluştuğuna işaret etmektedir.

Bakır metalin bağlanması ile oluşan $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Cu(L_3)_2$ ve $Cu(L_4)_2$ komplekslerin FT-IR spektrumu incelendiğinde metal komplekslerindeki metalin azometin grubundaki (C=N) azot atomuna koordine olmasıyla sırasıyla 1612-1596, 1611-1595, 1594-1591, 1613-1595 cm^{-1} ye kaydığı gözlemlenmiştir. İnfraretteki düşük frekanslı oksijen-metal υ(M-O) ve azot-metal υ(M-N) gerilme titreşim bantları da sırasıyla 598-638, 502-629, 588-637, 549-640 ve 459-683, 502-656, 493-637, 499-616 cm^{-1} civarlarında yeni metal ligand geçiş bantlarının ortaya çıktığı görülmüştür.

$Pd(L_1)_2$, $Pd(L_2)_2$, $Pd(L_3)_2$ ve $Pd(L_4)_2$ metal komplekslerine paladyum metalinin bağlanmasıyla, metalin azometin grubundaki (C=N) azot atomuna koordine olası ile sırasıyla 1612-1596, 1611-1594, 1594-1598, 1613-1598 cm^{-1} ye kaydığı gözükmektedir. İnfraretteki düşük frekanslı oksijen-metal υ(M-O) ve azot-metal υ(M-N) gerilme titreşim bantları da sırasıyla 598-643, 502-611, 588-645, 549-622 ve 459-601, 502-659, 493-658, 499-621 cm- civarlarında yeni metal ligand geçiş bantlarının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1. Ligandların **(HL_1- HL_4)** FT-IR frekansları (vC=N cm^{-1} , KBr disk)

Bileşik No	(CH) Benzen	(C=N)	(C=C)	($C\text{-}O_{Aromatik}$)	($C\text{-}H_{Alifatik}$)
HL_1	3000	1612	1499	1155	2865
HL_2	3005	1611	1498	1154	2847
HL_3	3104	1594	1504	1156	2851
HL_4	3004	1613	1494	1157	2849

Çizelge 4.2. Komplekslerin **($Cu(L^1)_2$- $Pd(L^4)_2$)** FT-IR frekansları (vC=N cm^{-1} , KBr disk)

Bileşik No	(C=N)	($C\text{-}H_{Alifatik}$)	($C\text{-}O_{Aromatik}$)	($C\text{-}O_{Aromatik}$)	(M-O)
$Cu(L_1)_2$	1596	2851	1170	1504	538
$Cu(L_2)_2$	1595	2850	1155	1504	529
$Cu(L_3)_2$	1591	2847	1167	1500	524
$Cu(L_4)_2$	1595	2848	1167	1501	532
$Pd(L_1)_2$	1596	2855	1166	1499	543
$Pd(L_2)_2$	1594	2854	1155	1502	511
$Pd(L_3)_2$	1598	2849	1155	1502	545
$Pd(L_4)_2$	1598	2848	1157	1504	522

Yukarıda FTIR sonuçlarına bakıldığında komplekslerin bileşiklerindeki C=N bağlarının gerilme titreşim frekanslarında bir miktar düşme gözlemlenmiştir. Bu

durum ligantlarda bulunan imin azotu üzerinden metale koordinasyon sonucunda, elektron yoğunluğunun, azalmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

IR spektrumlarında 2630-2720 civarında yayvan pik gözlemlenmiştir. Bu pikler molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmış piklerdir. 1596 'larda iki tane küçük pikte benzen halkasından kaynaklanıyor. 3000 'deki küçük pik benzen halkasındaki CH 'tan kaynaklanıyor.

4.1.2. UV-Vis spektrumları

HL_1, HL_2, HL_3 ve HL_4 ligantlara ait olan 222-343 ve 345-376 nm aralıklarında olan bandlar sırası ile π-π^*, n-π^* geçişlerini göstermektedirler. Lakin absorbans katsayısı(ε) 1000 üzerinde ise bu alandaki piklerin ligand-ligand yük transfer (LCT) geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu alandaki ligantların n→ π^* absorbasyon katsayısının küçük olduğundan ötürü ligand-ligand yük transferleri geçişlerin altında kalırlar.

Komplekslerde $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Cu(L_3)_2$, $Cu(L_4)_2$ ve $Pd(L_1)_2$, $Pd(L_2)_2$, $Pd(L_3)_2$ ve $Pd(L_4)_2$ ise 204-280 ve 343-394 nm sırası ile π-π^*, n-π^* geçişlerini göstermektedirler. Lakin absorbans katsayısı (ε) 1500 üzerinde ise bu alandaki piklerin ligand metal yük transfer (MLCT) geçişlerinden ötürü kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alandaki metallerden kaynaklanan d-d geçişleri ya da kompleksin n→ π^* absorbasyon katsayısının küçük olduğundan ötürü ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerin altında kalırlar. Metal komplekslerinde yüksek dalga boyunda 492 ve 700 nm aralığında gözlenen bantlarda ise Cu(II)'nin d-d geçişlerinden kaynaklandığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. (**L_1-L_4**) UV-Vis spektrumları, λ, nm (logε, $M^{-1}cm^{-1}$)

Molekül	Çözücü	λ, nm (logε, $M^{-1}cm^{-1}$)
HL_1	EtOH	222(4.387), 253(3.98), *269(3.75), 346(4.45), *376(4.19)
HL_2	EtOH	222(4.72), 251(4.28), *270(4.15), 345(4.72), *370(4.54)
HL_3	EtOH	225(4.31), 254(3.92),*269(3.79), 346(4.38), *372(4.15)
HL_4	EtOH	223(4.53), 253(4.15), *269(3.98), 343(4.58), *369(4.40)

Çizelge 4.4. (**Cu(L_1)$_2$-Pb(L_3)$_2$**) UV-Vis spektrumları, λ, nm (logε, $M^{-1}cm^{-1}$)

Molekül	Çözücü	λ, nm (logε, $M^{-1}cm^{-1}$)
Cu(L_1)$_2$	EtOH	239(4.55), 370(4.49), *558(4.24), ~*650(4.82)
Cu(L_2)$_2$	EtOH	215(4.99), 247(4.98), *270, 351(5.01), 597(5.07), ~700
Cu(L_3)$_2$	EtOH	212(4.17), 245(4.23), *343(4.24), 366(4.27), 493(4.25), ~700
Cu(L_4)$_2$	EtOH	217(4.13), 243(4.15), 346(4.21), *369(4.20), 492(4.31) ~*700
Pb(L_1)$_2$	EtOH	215, 259, *280, 352, 365
Pb(L_2)$_2$	EtOH	218, 258, 278, 359
Pb(L_3)$_2$	EtOH	204, 216, 250, *279, 349, *394
Pb(L_1)$_2$	DMF	280(4.32), 361(4.56)
Pb(L_2)$_2$	DMF	280(4.13), 358(3.90)
Pb(L_3)$_2$	DMF	278(4.88), 357(4.14)
Pb(L_4)$_2$	DMF	*278(3.60), 350(3.89)
Cu(L_1)$_2$	DMF	367(4.76),~*545(2.348)
Cu(L_2)$_2$	DMF	347(4.99), *378(4.88), 400(4.75), 500(4.27),~*690(2.94)
Cu(L_3)$_2$	DMF	354(4.51), 397(4.49), *490(3.42), 676(3.01)
Cu(L_4)$_2$	DMF	351(4.99), 491(3.86),~*700(2.99)

*=Omuz

4.1.3. ^{1}H-NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi

HL_1 ligandının $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda OH grubuna ait bir protonluk pik 14.06 ppm ‘de singlet, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 8.02 ppm ‘de singlet piki görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.805 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikleri 3.655-3.626 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait şiddetli singlet proton pikleri ise 1.466 ve 1.228 ppm ‘de görülmektedir.

HL_2 ligandının $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda OH grubuna ait bir protonluk pik 14.169 ppm ‘de singlet, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 8.0117 ppm ‘de singlet piki görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.802 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikleri 3.188-3.159 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.470 ve 1.228 ppm ‘de görülmektedir.

HL_3 ligandının $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda OH grubuna ait bir protonluk pik 14.128 ppm ‘de singlet, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 8.023 ppm ‘de singlet piki görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait

proton piki ise 6.802 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikler 3.185-3.092 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.498 ve 1.244 ppm ‘de görülmektedir.

HL_4 ligandının $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda OH grubuna ait bir protonluk pik 14.131 ppm ‘de singlet, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 8.004 ppm ‘de singlet piki görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.810 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikleri 3.173-3.094 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.476 ve 1.232 ppm ‘de görülmektedir.

$Pd(HL_1)_2$ kompleksin $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 7.142 ppm ‘de singlet olarak görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.728 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikleri 3.151-3.137 ve 3.050-3.024 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.362 ve 1.192 ppm ‘de görülmektedir.

$Pd(HL_2)_2$ kompleksin $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 7.132 ppm ‘de singlet olarak görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.707 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikleri 4.598-4.550 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.394 ve 1.189 ppm ‘de görülmektedir.

$Pd(HL_3)_2$ kompleksin $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 8.006 ppm ‘de singlet olarak görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.714 ppm ‘de singlet, HC-N grubuna ait proton pikleri 4.426 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.391 ve 1.185 ppm ‘de görülmektedir.

$Pd(HL_4)_2$ kompleksin $CHCl_3$ alınan ^{1}H-NMR spektrumunda, -HC=N- azometin grubundaki bir protonluk pik 7.226 ppm ‘de singlet olarak görülmektedir. Benzen halkasında –CH grubuna ait proton piki ise 6.691 ppm ‘de singlet,

HC-N grubuna ait proton pikleri 3.142-3.128 ppm ‘de triplet, -CH_3 grubuna ait singlet proton pikleri ise 1.430 ve 1.223 ppm ‘de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Ligantların ve Komplekslerin ^{1}H-NMR Spektrum Sonuçları

Molekül	-OH	HC=N	HC-N	-CH	$-CH_2$	$-CH_3$
HL_1	14.06	8.02	3.656-3.626	6.805	3.184-3.150, 3.104-3.076, 1.783-1.604	1.466, 1.228
HL_2	14.16	8.0117	3.188-3.159	6.802	3.188-3.159, 3.107-3.080, 1.802-1.688,	1.470, 1.228
HL_3	14.128	8.023	3.185-3.092	6.802	3.296-3.253, 1.910-1.798, 1.750-1.691	1.498, 1.244
HL_4	14.131	8.004	3.173-3.094	6.810	3.173-3.094, 1.778-1.561,	1.476, 1.232
$Pb(L_1)_2$	-----	7.142	4.984-4.947	6.728	3.151-3.024 1.862-1.676,	1.362-1.192
$Pb(L_2)_2$	-----	7.132	4.598-4.550	6.707	3.096-3.058, 1.749-1568,	1.394, 1.189
$Pb(L_3)_2$	-----	8.006	4.437-4.416	6.714	3.173-3.126, 1.854-1.662,	1.391, 1.185
$Pb(L_4)_2$	-----	7.276	4.474-4.455	6.691	3.158-3.128, 1.839-1.650,	1.430, 1.223

4.1.4. $Cu(L_x)_2$ komplekslerinin manyetik momentum sonuçları

Eşleşmemiş elektronlar içeren geçiş metallerin bileşiklerin önemli özelliklerinden biriside onların manyetik momentumlarını ile ilgilidir. Eşleşmemiş elektronlar içeren maddeler genellikle paramanyetik olarak isimlendirilir. Eşleşmemiş elektronların sayısı arttıkça bileşiğin manyetik momentumu da artıyor. Ayrıca manyetik momentumun değeri kompleks bileşikteki eşleşmemiş elektronların sayısına, geometrisine, paramanyetik moleküllerin yapısına, ve moleküller arasındaki etkileşimin karakterine (paramanyetik ve antiparamanyetik etkileşimler), sıcaklığa, ölçümlerin yapıldığı yere de bağlıdır. Manyetik momentum değerlerine dayanarak kompleks bileşiğin tek çekirdekli mi, iki çekirdekli veya çok çekirdeklimi olması ile bilgiler elde edile bilir. Bilindiği gibi tek çekirdekli Cu(II) komplekslerinin Manyetik momentumları değerleri (μ_{ef}) 1.73 M.B. civarında gözlenmektedir. Fakat çekirdekler arası ferromanyeti veya antiferrmanyeti etkileşimlerden dolayı Cu(II) komplekslerinin μ_{ef} değerleri 1.60-2.22 M.B. aralığında değişebilir. Bizim Tez çalışmamızda

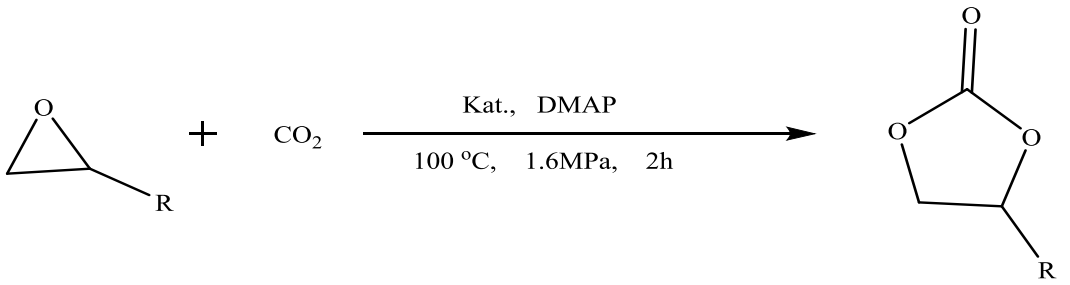
sentezlediğimiz $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Cu(L_3)_2$ ve $Cu(L_4)_2$ komplekslerin 18 ^oC ölçülen μ_{ef} değerleri sırasıyla 1.79 M.B., 1.73 M.B., 1.96 M.B. ve 1,82 M.B. olarak bulunmuştur. Cu(II)-N_2O_2 tipi alifatik sübistitüe Cu(II) iyonunun oluşturduğu komplekslerin karedüzlem yapılarda olduğu Sacconi ve Ark (1964), tarafından belirtilmiştir. Bu değerlerde dayanarak $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$ ve $Cu(L_4)_2$ kompleksinin Cu(II)-N_2O_2 birimi kare düzlem yapıda sahip olduğu, manyetik momentumu μ_{ef} = 1.96 M.B olan $Cu(L_3)_2$ kompleksinin tetrahedral yapıda olduğu söylenilebilir.

4.2. Katalitik Çalışma Sonuçları

Karbon dioksitten çıkılarak elde edilen ürünler arasında halkalı karbonatların çok özel bir yeri vardır. Çünkü bu dönüşümlerde atom ekonomisi %100 değerine ulaşmakta ve bu bileşikler gün geçtikçe yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmada sentezlenmiş olan ve literatürde yeni olan 8 adet N-O tipi metal kompleksleri beş-üyeli halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak kullanılmışlardır.

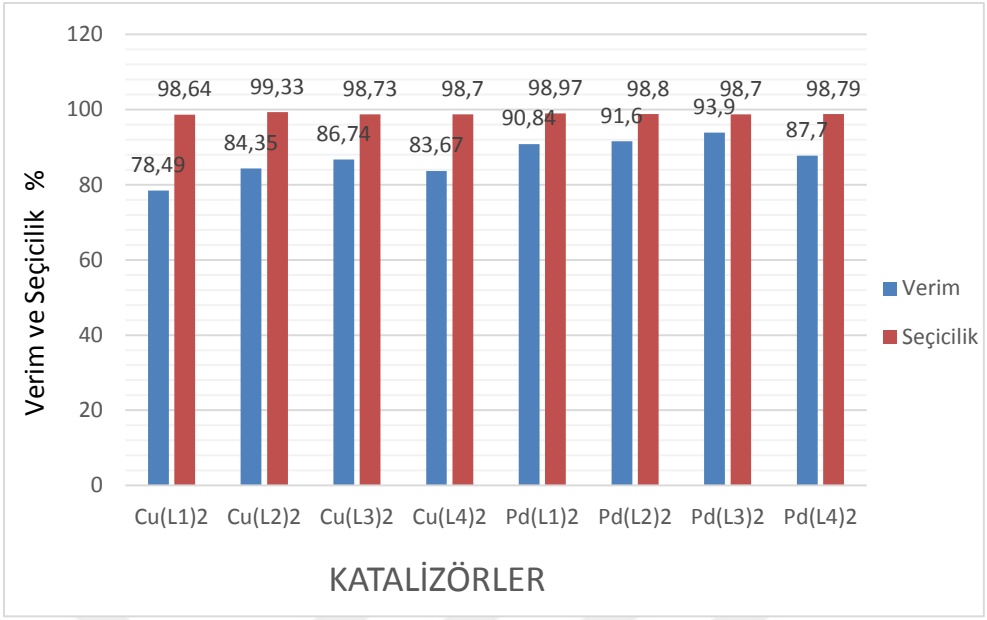
Literatürde yeni olan 8 adet N-O tipi metal kompleksleri kullanılarak karbon dioksitin epiklorhidrin ile siklo katılma reaksiyonu sonucu 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on ürününe dönüşümü ve diğer epoksitlerin ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Karbon Dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yeni N-O tipi metal komplekslerin katalitik etkisi



R= Epoksibütan (EB), Epiklorhidrin (EK), Propilenoksit (PO), Stirenoksit(SO), Siklohekzanoksit (SHO), 4-dimetilaminopiridin (DMAP)

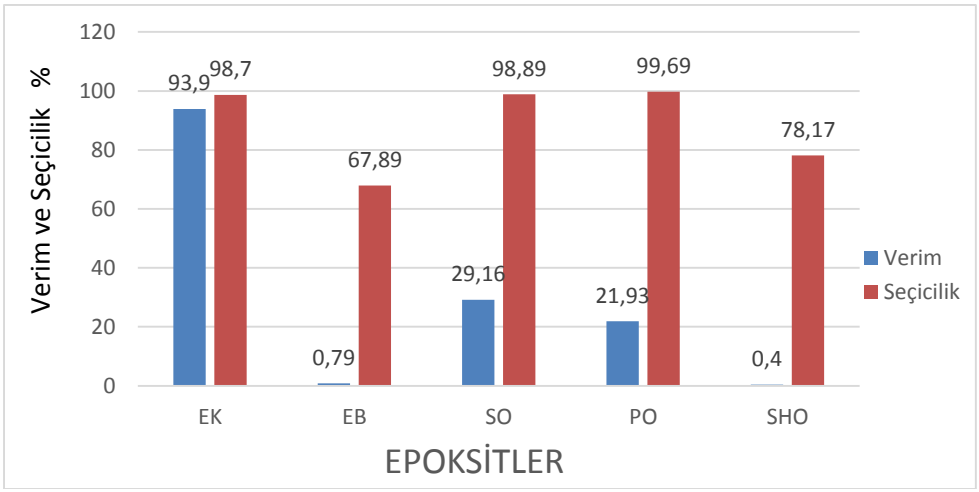
SIRA	KATALİZÖR	EPOKSİT	t°C	h saat	P MPa	BAZLAR	% VERİM	% SEÇİCİLİK
1	---	EK	100	2	1.6	DMAP	5.00	99.00
2	**Cu(L_1)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	78.49	98.64
3	**Cu(L_2)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	84.35	99.33
4	**Cu(L_3)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	86.74	98.73
5	**Cu(L_4)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	83.67	98.70
6	**Pd(L_1)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	90.84	98.97
7	**Pd(L_2)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	91.60	98.80
8	**Pd(L_3)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	93.90	98.70
9	**Pd(L_4)$_2$**	EK	100	2	1.6	DMAP	87.70	98.79
10	**Pd(L_3)$_2$**	EB	100	2	1.6	DMAP	0.79	67.89
11	**Pd(L_3)$_2$**	SO	100	2	1.6	DMAP	29.16	98.89
12	**Pd(L_3)$_2$**	PO	100	2	1.6	DMAP	21.93	99.69
13	**Pd(L_3)$_2$**	SHO	100	2	1.6	DMAP	0.40	78.17
14	**Pd(L_3)$_2$**	EK	100	2	1.6	PPh_3	71.39	99.02
15	**Pd(L_3)$_2$**	EK	100	2	1.6	C_5H_5N	85.15	96.31
16	**Pd(L_3)$_2$**	EK	100	2	1.6	Net3	80.43	97.92
17	**Pd(L_3)$_2$**	EK	100	2	1.6	CH_3CN	69.65	98.41
18	**Pd(L_3)$_2$**	EK	75	2	1.6	DMAP	14.14	98.53
19	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	2	1.6	DMAP	95.78	97.54
20	**Pd(L_3)$_2$**	EK	150	2	1.6	DMAP	78.19	81.44
21	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	2	0.5	DMAP	90.34	93.95
22	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	2	1	DMAP	94.33	96.54
23	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	2	2.5	DMAP	94.85	95.78
24	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	2	4	DMAP	93.26	95.44
25	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	0.5	1.6	DMAP	48.81	97.99
26	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	1	1.6	DMAP	72.62	98.49
27	**Pd(L_3)$_2$**	EK	125	4	1.6	DMAP	89.63	98.81



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

Şekil 4.1. Epiklorhidrinin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

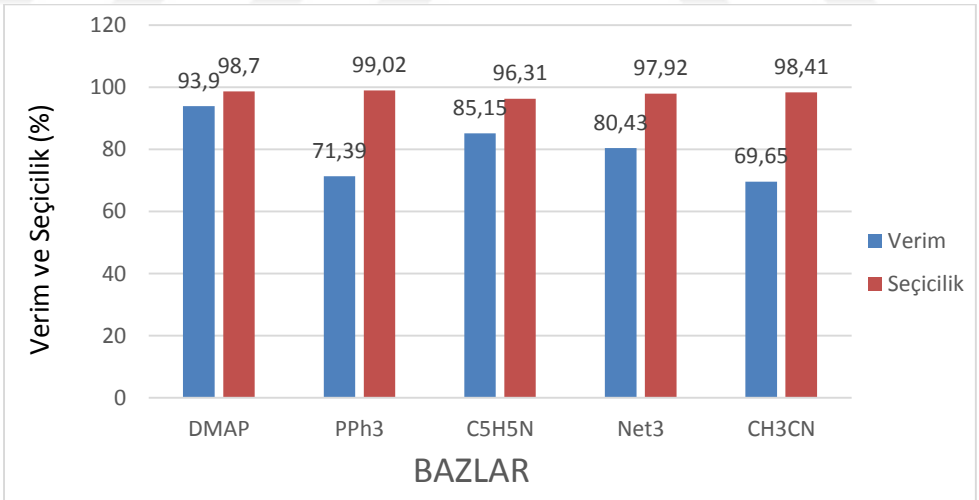
Yukarıda şekil 4.1 ‘de görüldüğü üzere farklı katalizörlerin karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün % 93.9 verim ve % 98.7 seçicilik ile $Pd(L_3)_2$ metal kompleksi olduğu tespit edildi (Çizelge 4.2, Sıra 7). Aynı şartlarda en aktif katalizör belirlendikten sonra epoksit, sıcaklık, zaman ve basınç gibi faktörlerinin katalitik aktiviteyi nasıl etkilediği araştırıldı.



Reaksiyon şartları: [$Pd(L_3)_2$] ($4.5x10^{-5}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1.6 MPa CO_2 gazı, 2 h ve 100°C

Şekil 4.2. [$Pd(L_3)_2$] katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları

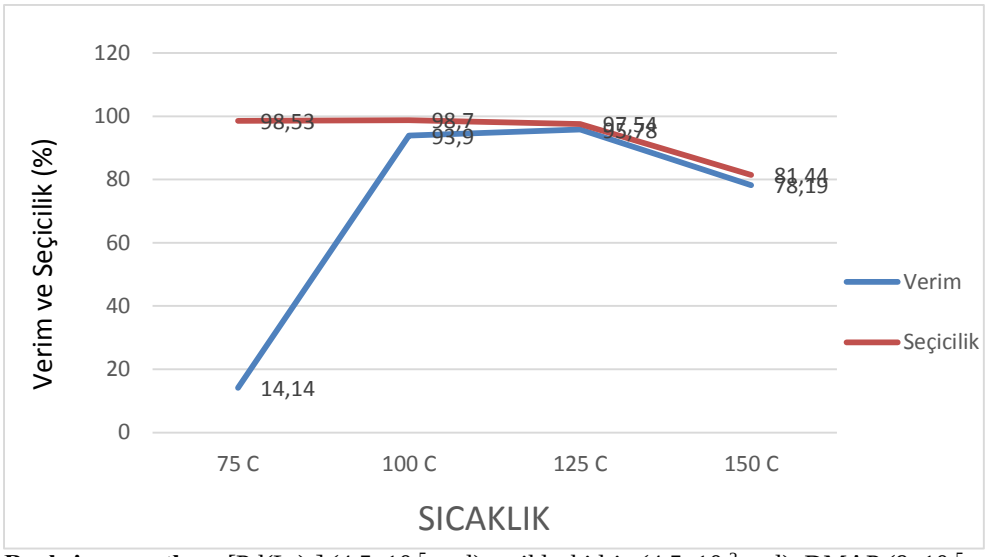
En aktif katalizörün $Pd(L_3)_2$ olduğu belirlendikten sonra aynı reaksiyon şartlarında farklı epoksitler kıyaslandı. Şekilde görüldüğü üzere en iyi verime sahip olan epoksitin 2- konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran, epiklorhidrin olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: [$Pd(L_3)_2$] ($4.5x10^{-5}$ mol); EK ($4.5x10^{-2}$ mol); 1.6 MPa CO_2 gazı, 2 h ve 100°C

Şekil 4.3. [$Pd(L_3)_2$] katalizörü varlığında bazların kıyaslanmaları

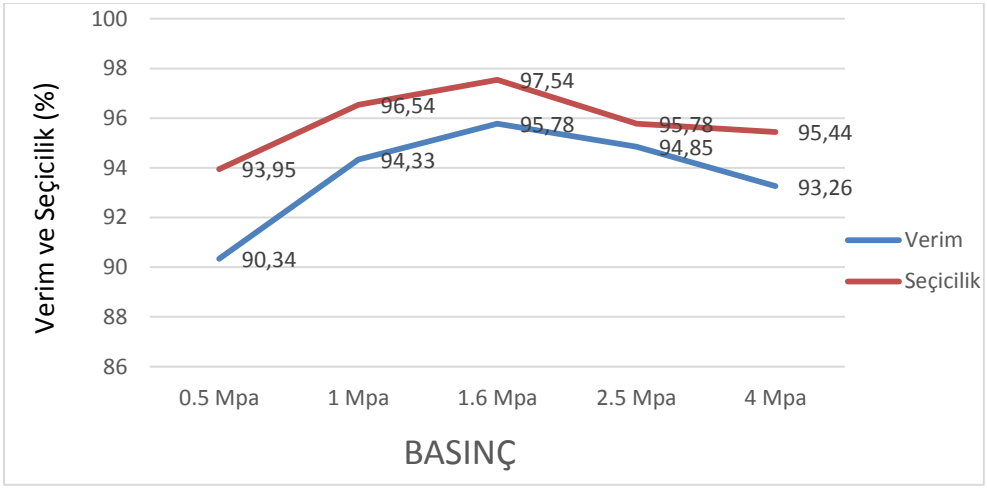
Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde bazların (DMAP, PPh_3, C_5H_5N, Net_3, CH_3CN) etkisi incelendi ve şekil 4.3'de görüldüğü üzere %93.9 verim ve %98.7 seçicilikle en iyi bazın DMAP olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $[Pd(L_3)_2]$ ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin ($4,5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 2 h

Şekil 4.4. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

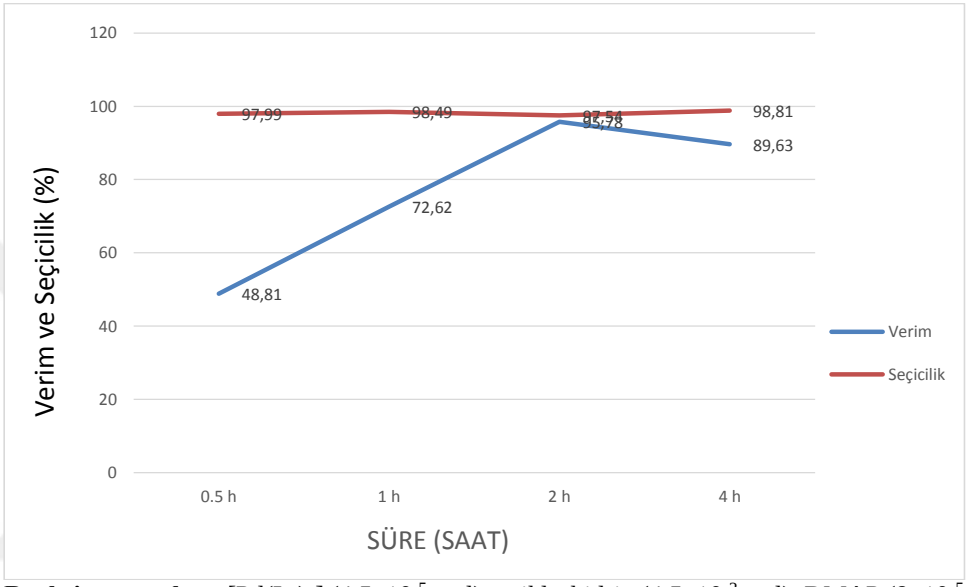
Şekilde görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla verim ve seçiciliğin önce arttığı (75-125 ºC arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesiyle oluşan halkalı karbonatların tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığını (125-150 ºC arasında) tespit edilmiştir. Böylece verimin en yüksek olduğu (%95.78 verim ve %97.54 seçicilik) sıcaklık değerinin 125ºC olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $[Pd(L_3)_2]$ ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin ($4,5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 125 ºC ve 2 h

Şekil 4.5. $[Pd(L_3)_2]$ katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi

Şekilde görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde basıncın etkisi incelendi. Basıncın artması ile verim ve seçiciliğin önce arttığını (0,5-1,6 MPa arasında) daha sonra ise basıncın artmasıyla oluşan halkalı karbonatın bir kısmının tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (1,6-4,0 MPa arasında) tespit edildi. Böylece en ideal basıncı %95.78 verim ve %97.54 seçicilikle1.6 MPa olduğu belirlendi.



Reaksiyon şartları: [Pd(L_3)$_2$] ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin ($4,5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 125 ^oC

Şekil 4.6. [Pd(L_3)$_2$] katalizörü varlığında zamanın katalitik dönüşüme etkisi

Şekilde görüldüğü üzere karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde en aktif katalizör ve en iyi başlatıcı bileşiği belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelendi. Reaksiyon süresinin artması ile verim ve seçiciliğin 2 saate kadar arttığı lakin ısının etkisiyle belli bir süre sonra oluşan ürünün bir taraftan bozunmaya başlayabileceği için verim 4 saat sonunda düşmüştür.

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Katalizörler gerekli olan enerji ihtiyacını azaltıp, seçiciliği attırdığı için ve daha az zararlı tepkime koşulları sağladığından kimyada önemli bir yere sahiptir. Tepkimede katalizör kullanılması gerekliyse, katalitik miktarlarda kullanılmalıdır. Birde kullandığımız katalizörün yüksek dönüşüm sayısına sahip olmasına dikkat etmeliyiz.

Karbon dioksit için en umut verici çalışmalardan bir tanesi karbondioksitin uygun ve seçici bir katalizör yardımıyla epoksitler ile eşleşmeleri yoluyla beş halkalı karbonatlara dönüşümüdür. Bu halkalı karbonatlar endüstride polar aprotik çözücü, küçük moleküllerin sentezinde ara ürün, katkı maddesi anifiriz için köpük önleyici ve plastikleştirici olarak uygun bir şekilde kullanılmaktadırlar (Lee ve ark., 2008).

Bu çalışmanın ilk basamağında; 1,1,7,7-tetrametil-8-hidroksi-9-formüljulolidin çıkış maddesi uygun sıcaklıkta çözücü ortamında eşdeğer mol oranında aynı ortama eklenen aromatik aminlerle etkileştirilmesiyle istenilen N-O tipi ligant sistemleri elde edildi. Daha sonra yapılan bu tez çalışmasında amaçlara uygun literatürde yeni olan N-O tipi ligantlar (HL_1, HL_2, HL_3 ve HL_4)'nın Pd(II) ve Cu(II) komplekslerinin ($Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Cu(L_3)_2$, $Cu(L_4)_2$, $Pd(L_1)_2$, $Pd(L_2)_2$, $Pd(L_3)_2$ ve $Pd(L_4)_2$) sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlenen ligantlar ve metal komplekslerinin tümünün yapısal karakterizasyonu ^{1}H - ^{13}C NMR spektroskopisi, FTIR, erime noktası tayini ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. Sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü.

Sentezlenen ve literatürde yeni olan 8 tane N-O tipi katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde etkileri incelendi ve en aktif verimli katalizörün $[Pd(L_3)_2]$ olduğu tespit edildi. Katalizör olarak kullanılan ve en aktif olan $[Pd(L_3)_2]$ metal komplesinin epoksitlerle (EK, EB, SO, PO VE SHO) kimyasal tepkimesinin halkalı karbonat oluşumuna etkisinin incelenmesiyle EK'nın en etkili epoksit olduğu görüldü. EB ve SHO epoksitlerinin neredeyse hiç halkalı karbonat oluşturmadığı

görüldü. Belirlenen bu EK epoksitiyle karbon dioksitin $Pd(L_3)_2$ metal kompleksli katalizörü varlığında halkalı karbonat oluşumuna etkisi çeşitli parametreleri (süre, sıcaklık ve basınç) kullanılarak gerçekleştirildi.

Yapılan bu çalışmada 8 tane metal kompleks sistemi içerisinde bir takım (sıcaklık, basınç, süre gibi) optimizasyon çalışmaları gerçekleştirerek reaksiyonun en ideal şartları tespit edildi. Bu sistem içerisinde en aktif katalizör olan $[Pd(L_3)_2]$'nın EK ile 125^{o}C, 1,6MPa ve 2h'lık şartların %95.78 verim ve %97.54 seçicilik ile halkalı karbonat oluşum reaksiyonunda en ideal şartlar olduğu belirlendi. Reaksiyonun en ideal şartları 125 ^{o}C sıcaklıkta, 1,6 MPa basınçta ve 2 saatlik sürede en aktif katalizör olan $[Pd(L_3)_2]$'in EK ile %95.78 verim ve %97.54 seçicilik ile de halkalı karbonat oluşumuna olumlu katkı sağlandığı belirlendi.

KAYNAKLAR

A. KILIÇ, M. DURGUN, M. ULUSOY and E. TAŞ., 2010. Conversion of CO_2 into Cyclic Carbonates in the Presence of Metal Complexes as Catalysts. J. Chem. Res-S., 34(11): 622-626.

ABD EL-AAL, H. A. K., KHALAF, A. A. ve EL-KHAWAGA, A., 2014. Efficient Syntheses of Some New Julolidines via Cyclialkylations of Heteroaryl Carbinols. Journal of Heterocyclic Chemistry, 51(1): 262-268.

AHRENS, C. D.,1994. Meteorology Today, An Introduction to Weather, Climate an The Environment. West Publishing Company, United States, 591s.

ARESTA, M. and DİBENDETTO, A., 2007. Utilisation of CO_2 as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges. Dalton Trans., 28: 2975-2992.

ATKİNS, P.W. and SHRİVER, D. F., 1999. Shriver & Atkins inorganic chemistry. Oxford University Press, New York, 824s.

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

BALAGANESAN, B., WEN, S.-W., 2003. Synthesis and Characterization of (2E) -1-[4- (2, 4- Dithio –3– Ethylimino -5- Substitutedimino -1,3,5- Triazino -6- Yl) Aminophenyl] -3- (3, 4 –Dimethoxyphenyl) Prop -2- En -1- One. Tetrahedron Lett., 44: 145-147.

BELLA, S. D., FRAGALA, I., LEONARDİ, N. and SORTİNO, S., 2004. Self-assembled monolayers of bis(salicylaldiminato)nickel(II) Schiff-base complexes: synthesis and structure. Inorganica Chimica Acta, 357: 3865-3870.

BERALDO, H. and GAMBİNO, D., 2004. Exploring the Versatility of Cycloplatinated Thiosemicarbazones as Antitumor and Antiparasitic Agents. Coord. Chem. Rev., 31 (16): 5791–5799.

BLOWER, P. J., 1998. Small Coordination Complexes as Radiopharmaceutical for Cancertargeting. Transition Met. Chem., 23: 109-112.

BORİSOV, S. M., SAF, R., FİSCHER, R., KLİMANT, I., 2013. Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet–Triplet Annihilation-Based Upconversion. Inorg. Chem., 52(3): 1206-1216.

CANPOLAT, E., 2003. İmin ve Oksim İçeren Ligantların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 140s.

CHEN, C. H., BALAGANESAN, B.,WEN, S. –W., 2003. Synthetic study of tetramethyljulolidine—a key intermediate toward the synthesis of the red dopant DCJTB for OLED applications. Tet.Lett., 44(1): 145-147.

CİARDELLİ, F., CARLİNİ, C., PERTİCİ, P. and VALENTİNİ, G., 1989. Polymer Effect on Catalysis by Macromolecules / Transition Metal Complexses. J.Macromol. Scl. Chem., 26(3): 327-347.

CORNİLS, B., HERMANN, W. A., SCHLÖGL, R. and WONG, C., 2000. Catalysis from A to Z. Wiley-VCH, Weinheim, 2516s.

ÇELİK, C., 2007. Heterobisiklik Sistemlerin Çeşitli Reaksiyonları, İzoindolin Sentezleri. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 236s.

DEDE, B., 2007. Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterisazyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta, 135s.

DETTY, M.R., JASON, J. H., CALİTREE, B. D., VİNCEK, J. ve GANNON, M. K.,2007. A Microwave-Assisted Synthesis of Julolidine-9-carboxamide Derivatives and Their Conversion to Chalcogenoxanthones via Directed Metalation. J. Org. Chem., 72(7): 2690-2693.

ELZBİETA, C., ZYGMUNT, E. and ROMUALD, K., 1964. Diss. Pharm., 15: 369-378.

ERDEMİR, S., 2007. Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 107s.

FIELD, L. D., SHAW, W. J. and TURNER, P., 2002. Functionalisation of Carbon Dioxide by an Iron(II) Complex. Chem. Commun., 26: 46-47.

FRATH, D.,AZİZİ, S., ULRİCH, G., RETAİLLEAU, P., ZİESSEL, R., 2011. Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boranil Complexes. Org. Lett., 13:3414-3417.

GABER, M., ISSA R. M., ALY, F. A. and AYAD M. I., 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N_2O_2 ; Shiff Bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with Aromatic Diamines. Thermochimica Acta, 155: 309-316.

GLASS, D. B., WEİSSBERGER, A., 1955. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Org. Synth, Wiley, New York, 504s.

GONÇALVES, T. M., COUNTİNHO, J. G.,RİBEİRO, G. and RAJU, B. R., 2014. Synthesis and photophysics of new benzophenoxazine derivatives fused with julolidine. Ultrason Sonochem., 18: 360-368.

HANACK, M., DEGER, S. and LANGE, A., 1988. Bisaxially Coordinated Macrocyclic Transitionmetal Complexes. Coord. Chem. Rev., 83: 115-136.

KARACA, F., 2010. Yeni Tip Asimetrik Shiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 79s.

KASUMOV, V.T., KÖKSAL, F., KÖSEOĞLU, R., 2004. Synthesis, spectroscopy and Redoks Chemistry of Bis(N-Aryl-3,5-ditertbutylsalicyaldiminato) Copper(II) Complexes. J.Coord. Chem., 57: 591-603.

KASUMOV, V.T., MEDJİDOV, A.A., 1989. Pd(II)'ın N-(3,5-ditertbütil-4-hidroksifenil) Salisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi ve Yüksltgenme - indirgenme Özelliklerinin İncelenmesi. Koord. Kim., 15: 1404-1407.

KASUMOV, V.T., SÜZERGÖZ, F., SAHİN, E., ÇELİK, Ö., ASLANOĞLU, M., 2014. Synthesis, Charactrization and Effect of the Flurine Substitution on the Redox Reactivity and in Vitro Anticancer Behaviors of N-Polyfluorophenyl-3,5-di tert butylsalicylaldimines and Their Cu(II) Complexes. Journal of Fluorine Chemistry., 162: 78-89.

KASUMOV, V.T., UÇAR, I., BULUT, A., 2010. Synthesis Structural, Spectroscopyic and Reaktivity Properties of a New N-2,3,4-triflorophenyl-3,5-di-tert-

butilsalicylaldinine ligand and ist Cu(II) and Pd(II) Complexes, Spectrochimica. Journal of Fluorine Chemistry, 131: 59-65.

KUCUKGUZEL, I., KUCUKGUZEL, S. G., ROLLAS, S. and KIRAZ, M., 2001. Some 3-thioxo/alkylthio-1,2,4-triazoles with a substituted thiourea moiety as possible antimycobacterials. Bioorg. Chem. Lett., 11(13): 1703-1707.

LEE C.-C. and HU,A.T., 2003. Synthesis and optical recording properties of some novel styryl dyes for DVD-R. Dyes and Pigments, 59(1): 63–69.

LEE, E., AHN, J., PARK, S. and KİM, I., 2008. Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO_2 using ionic liquids as catalysts. Catalysis Today, 131(4): 130-134.

LİVİNGSTONE, S. E., J.C. BAİLAR, H. J. EMELEUS, R. NYHOLM and A.F. TROTMAN-DİEKESON, 1973. In Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford, 30(4): 1237-1238.

M. SAMEİRO T. GONÇALVES, B. RAMA RAJU, GESSİCA RİBEİRO and PAULO J. G. COUNTİNHO, 2014. Syntesis and Photophysics of New Benzophenoazine Derivatives Fused with Julolidine. Centro de Fisico and Centro de Ouimica Universidade do Minho Campus de Gualtar, Braga, Portugal, 57: 4710-4718.

M. ULUSOY, E. ÇETİNKAYA ve B. ÇETİNKAYA, 2009. Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates Using Diimine Ru(II) Complexes as Catalysts. Appl. Organometal Chem., 23(2): 68-74.

M. ULUSOY, O. ŞAHİN, A. KILIÇ ve O. BÜYÜKGÜNGÖR, 2011. Multinuclear Cu(II) Schiff Base Complex as Efficient Catalyst Fort He Chemical Coupling of CO_2 and Epoxides: Syntesis, X-ray Structural Characterization and Catalytic Activity. Catai Lett, 141(5): 717-725.

MİCHAEL R. DETTY, JASON J. HOLT, BRANDON D. CALİTREE, JOSİAH VİNCEK and MİCHAEL K. GANNON, 2007. A Microwave-Assisted Synthesis of Julolidine-9-carboxamide Derivatives and Their Convesion to Chalcogenoxanthones via Directed Metalation, J. Org. Chem., 72(7): 2690-2693.

MİRLOUP, A., RETAİLLEAU, P., ZİESSEL, R., 2013. Luminescent molecular solar concentrators made of multi-Bodipy dyes. Tetrahedron Lett., 54(33): 4456-4462.

MİTRA GHASSEMZADEH, LEYLA FALLAHNEDJAH, MAJİD M. HERAVİ and BERNHARD NEUME'LLER, 2008. Synthesis Characterization and Crystal Structure of New Silver (I) and Palladium(II) Complexes Containing 1,2,4-triazole moities. Plyhedron, 27: 1655-1664.

MİYAURA, N. and SUZUKİ, A., 1995. Palladium-catalyzed Cross-coupling Reactions of Organoboron Compounds. Chemical Reviews, 95: 2457-2483.

MUSLIN, L., ROTH, W. and ERLENMAYER, H., 1953. Über die tuberkulostatische Aktivität einiger Schift'scher Basen. Metallionen und biologische Wirkung, 13. Mitteilung. Helv. Chim. Acta, 36(4): 886-890.

OMAE, I., 2006.Aspects of carbon dioxide utilization. Catalysis Today, 115(1):33-52.

OYAMA, N., TAKEO and NAKANİSHİ, M., 1997. Electrochemically Polymerized N,N-dimethylaniline Film Contaning tris-(bathophenanthrolinedisülfonoto) İron (II/III) Complexes. J.Macromol. Scl. Chem., 24 (3): 375-388.

PADDOCK, R. L. and NGUYEN, S. T., 2001. Chemical CO_2 Fixation: Cr(III) Salen Complexescas Highly Efficient Catalysts fort he Coupling of CO_2 and Epoxide. J. Am. Chem. Soc., 123(46):11498-11499.

PATAİ, S., WİASEL, Y., SUCHİ, R. ve MİCHMAN, M., 1973. Modes of reaction of grignard reagents with carbamates. Tetrahedron Letters, 14(40): 3907-3910.

PETRUCCI, R. H., HARWOOD, W. S. and HERRİNG, F. G., 2002. Genel kimya 2 , Palme Yayıncılık, Ankara, 674s.

PFEİFFER, P., BREİT, E., LÜBBE, E. and TSUMAKİ, T., 1933. Tricyclische Orthokondenzierte Nebenvolenzringe. Annalen der Chemie, 503: 84-127.

PINKUS, G., 1892. Synthesis of Julolidines from Anilines. Ber., 25: 2798-2803.

REDDY, S. P. and REDDY H. K., 1994. Transition metal complexes of benzil-α-monoxime (BMO); X-ray structure determination of $Co(BMO)_3$. Polyhedron, 19(14): 1687-1692.

REİCHERT, D. E., LEWİS, J. S. and ANDERSON, C. J., 1999. Metal Complexes as Diagnostic Tools. Coordination Chem. Rev., 184(1): 3-66.

SACCONİ, L. and CİAMPOLİNİ. M., 1964. Pseudo-tetrahedral structure of some α-branched copper(II) chelates with Schiff bases. Journal of the Chemical Society, 45: 276-280.

SCHİFF, H., 1869. Untersuchungen Uber Salicin Derivate. Eur. J. Org. Chem., 150: 193-200.

SCOVİLL, J.P., KLAYMAN, D. L., MAKEEVER, R. M. and WEST, D. X., 1984. Copper(II) complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine and its n-oxide. Polyhedron, 3(8):947-955.

SERGEY M. BORİSOV, ROBERT SAF, ROLAND FİSCHER AND INGO KLİMANT, 2013. Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(ll) and Palladium(ll) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion. İnorg. Chem., 52(3): 1206-1216.

SHARABY, C. M., 2007. Synthesis, Spectroscopic, Thermal and Antimicrobial Studies of Somenovel Metal Comlexes of Shiff Base Derived from [N1-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene Carboxaldehyde. Spectrochimica Acta, 66(5): 1271-1278.

SHEN, Y. M., DUAN, W. L. and SHI, M., 2003. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu and Co Salen-Type Complexes. J. Org. Chem., 68(4): 1559-1562.

SOLİMAN, A. A., SAADİA, A. A. and ADEL ORABI, 2006. Spectral and Thermal Studies of Somechromium and Molybdenum Complexes with ONO Donor Schiff Bases. Spectrochimica Acta, 65(3): 841-845.

TAYLOR, M. K., REGLİNSKİ, J. and WALLECE D., 2004. Coordination geometry of tetradentate Schiff's base nickel complexes: the effects of donors, backbone length and hydrogenation. D. Polyhedron , 23(18): 3201-3209.

WEST, D. X. and PANNELL, L. K., 1989. Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridineN-oxide. II. The4 N-dimethyl derivative. Transition Met. Chem., 14(6): 457-462.

YİP, H.-K., CHENG, L.-K., CHEUNG, K.-K., CHE, C.-M., 1993. Luminescent platinum(II) complexes. Electronic spectroscopy of platinum(II) complexes of 2,2′:6′,2″-terpyridine (terpy) and p-substituted phenylterpyridines and crystal structure of [Pt(terpy)CI][CF3SO3]. J.Chem. Soc., 19:2933-2938.

ZİESSEL, R., MİRLOUP, A. ve RETAİLLEAU, P., 2013. Luminescent molecular solar concentrators made of multi-Bodipy dyes. Tetrahedron Letters, 54(33): 4456-4462.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hasan TAMAR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri : Şanlıurfa
Doğum Tarihi : 10/02/1989
Telefon : 0541 868 48 55
E-mail : hasantamar@windowslive.com

EĞİTİM

Derece		Bitirme Yılı
Lise	: Şanlıurfa İMKB Çok Programlı Lisesi	2007
Ön lisans	: Harran Üniversitesi Tıbbi Görüntüleme Teknikleri	2017
Lisans	: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümü	2013
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011	Şirikçioğlu Tekstil	Stajyer
2017	Harran Üniversitesi Hastanesi	Stajyer

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya

YABANCI DİLLER

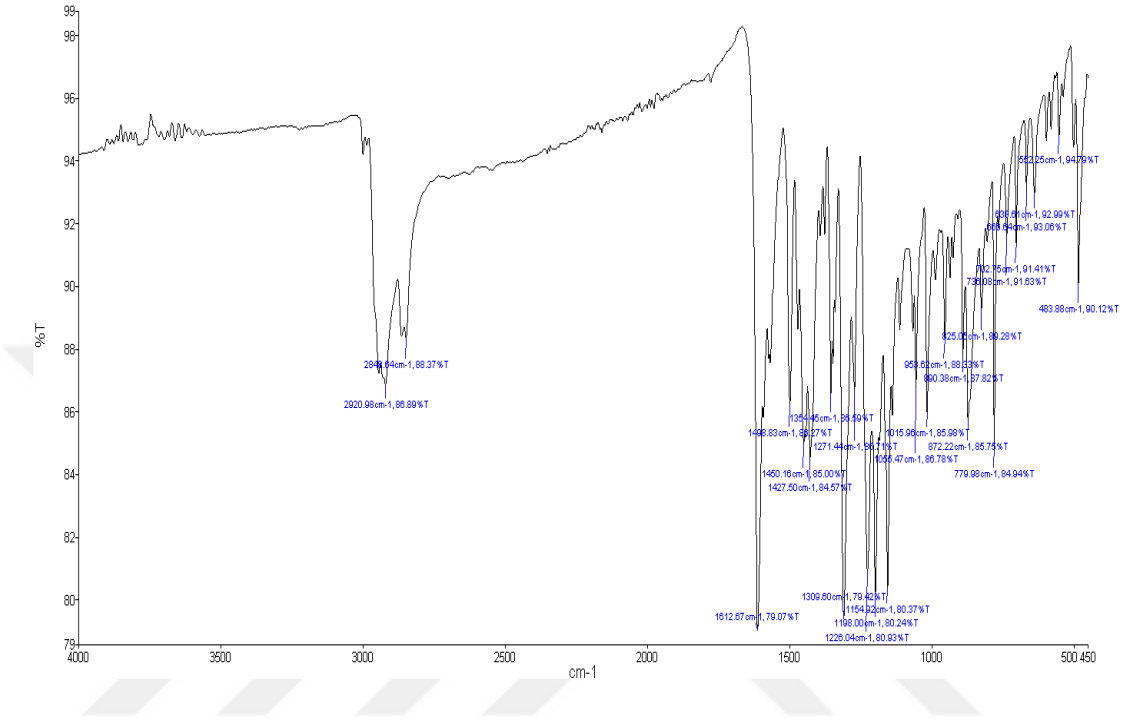
İngilizce

YAYINLAR

Selçuk Demir, Sinem Usta, Hasan Tamar ve Mahmut Ulusoy, 2017. Solvent free utilization and selective coupling of epichlorohydrin with carbon dioxide over zirconium metal-organic frameworks. Microporous and Mesoporous Materials, 244: 251-257.

EKLER

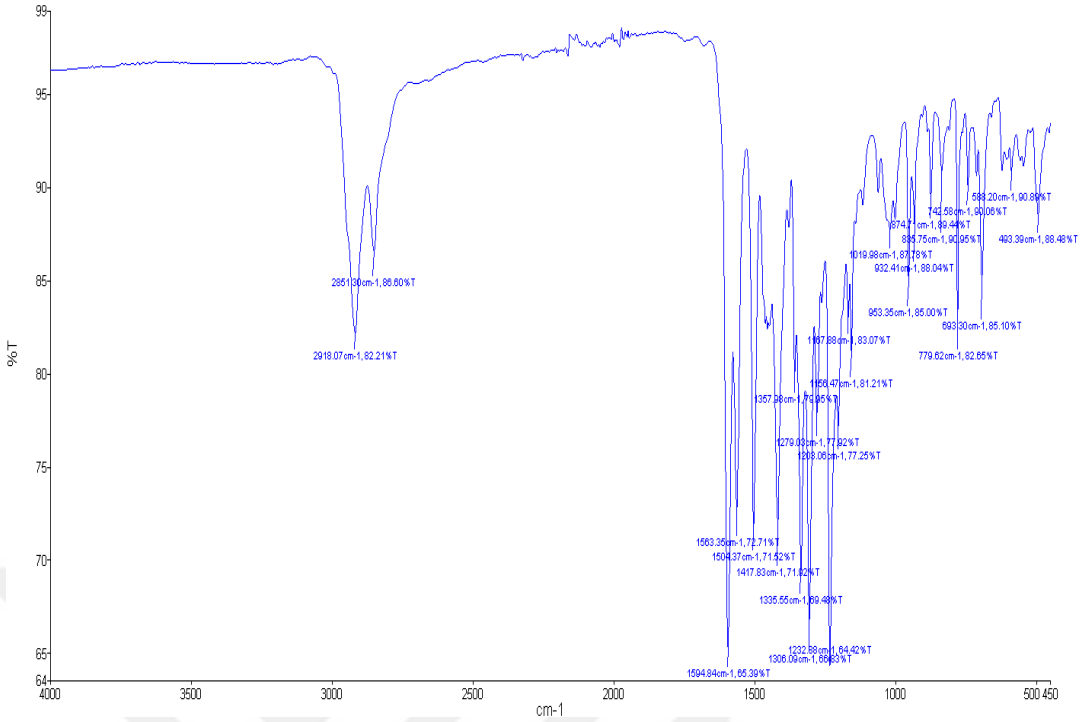
EK 1 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



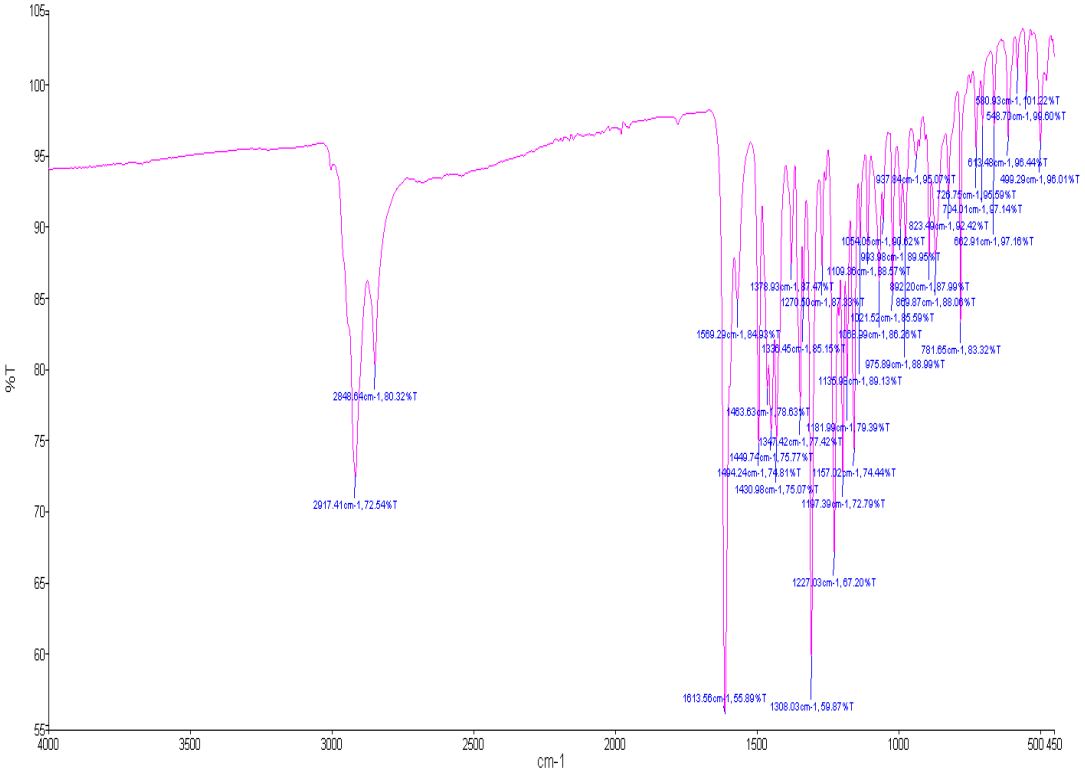
HL_1 Ligandının FT-IR Spektrumu



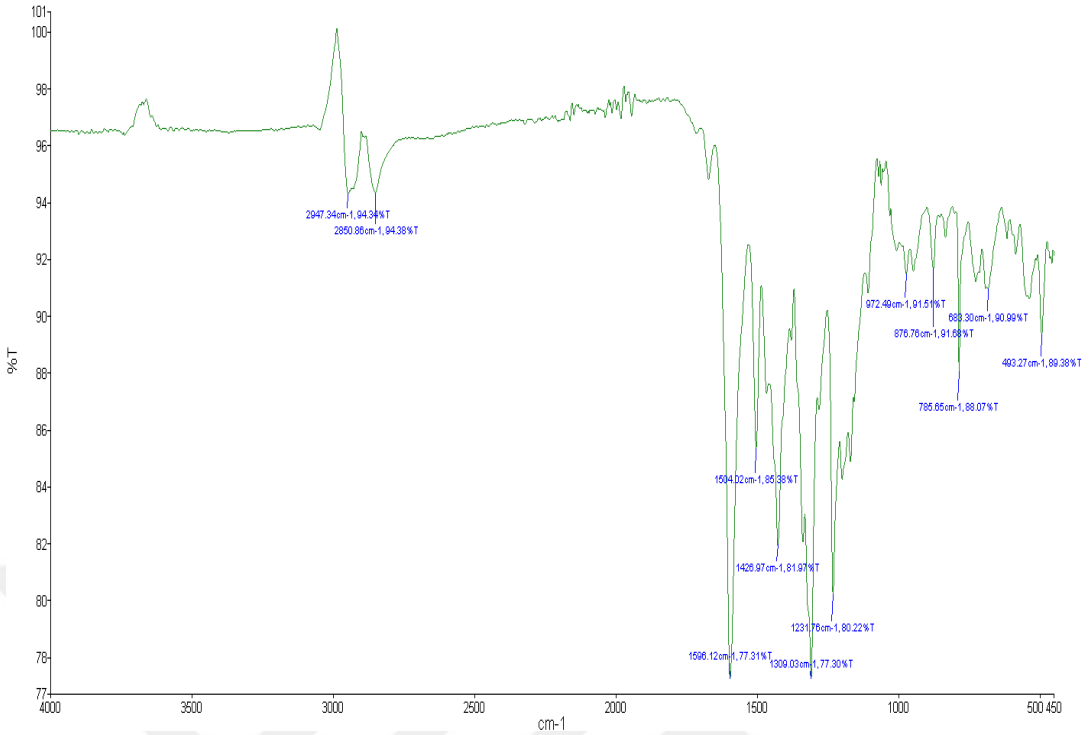
HL_2 Ligandının FT-IR Spektrumu



HL_3 Ligandının FT-IR Spektrumu



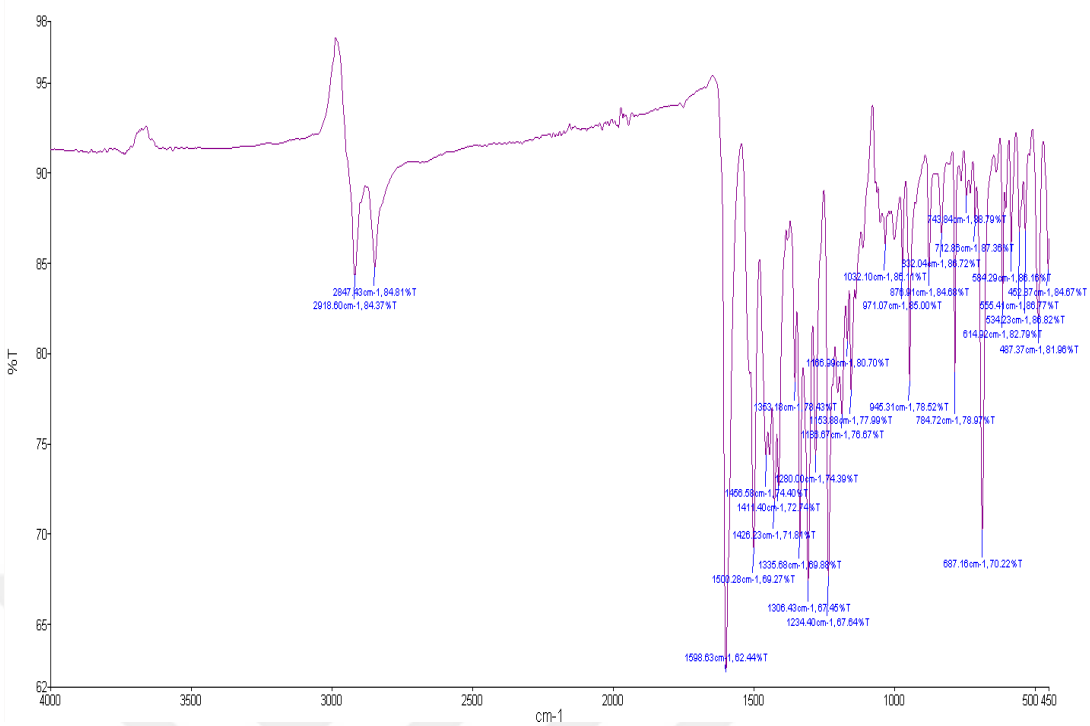
HL_4 Ligandının FT-IR Spektrumu



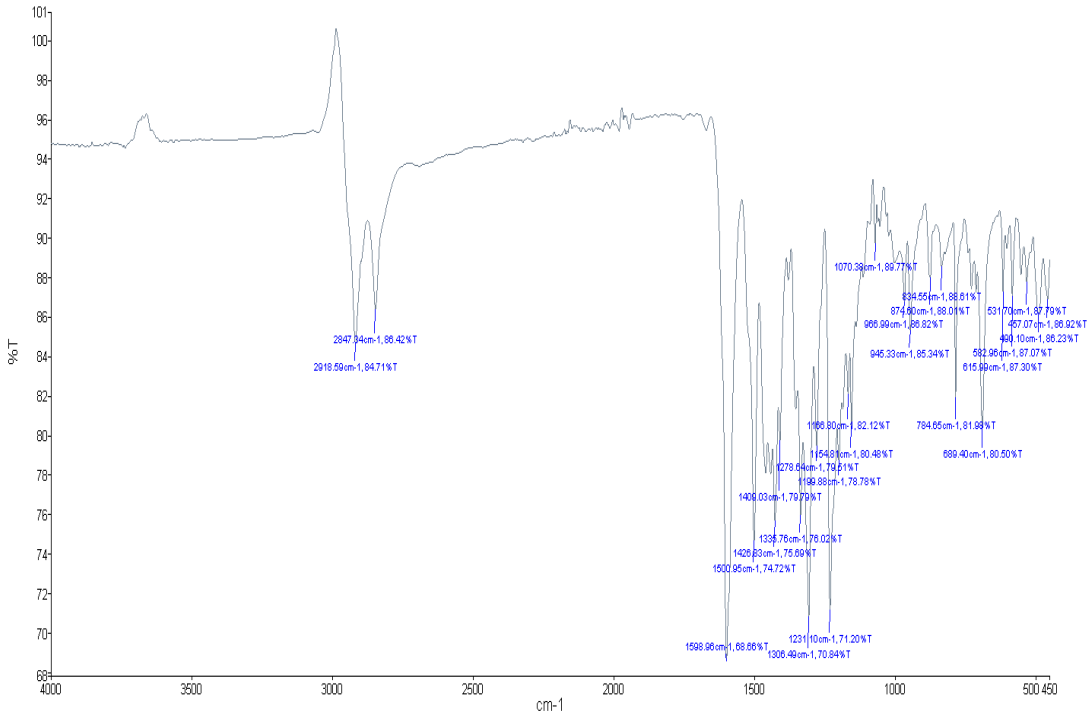
$Cu(L_1)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



$Cu(L_2)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



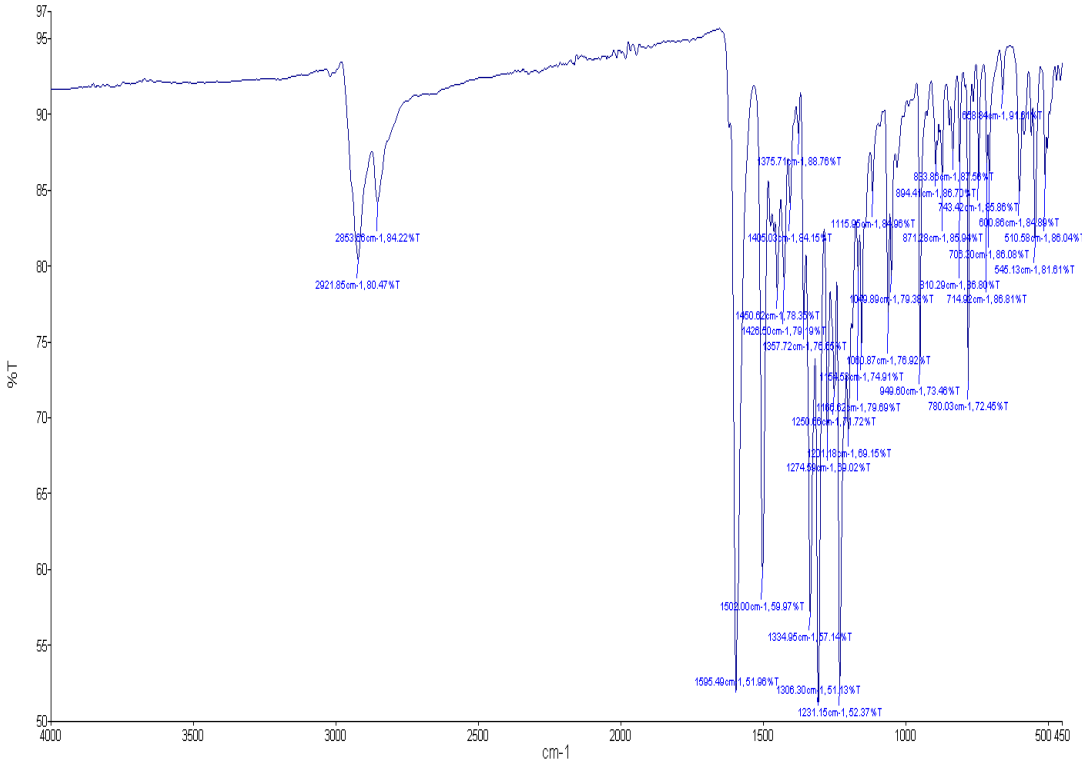
$Cu(L_3)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



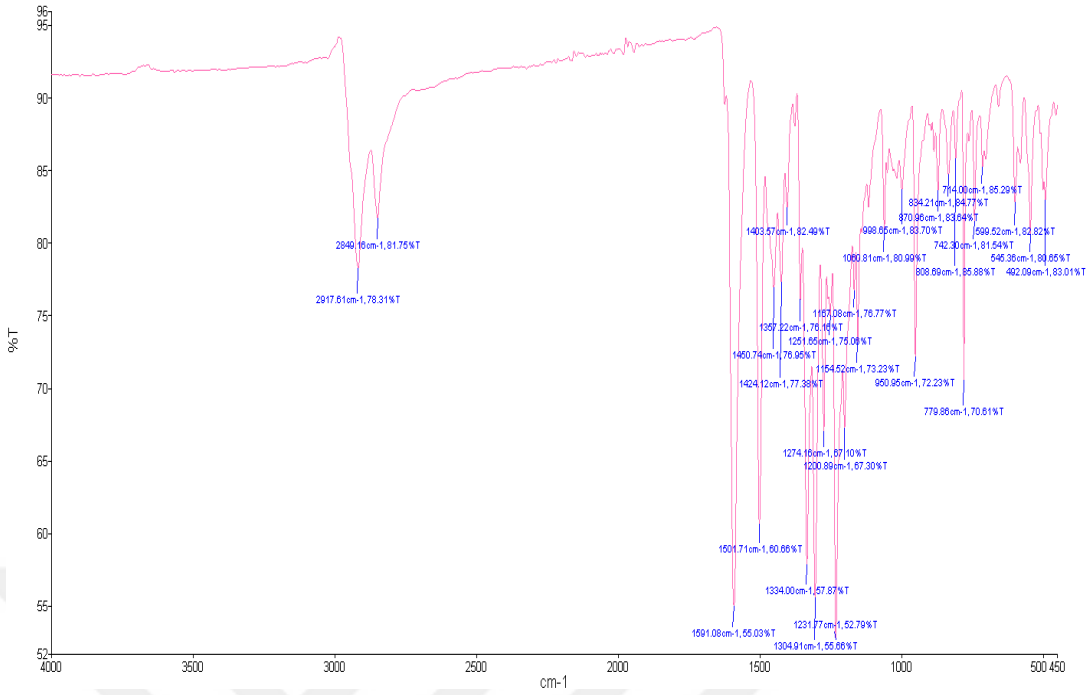
$Cu(L_4)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



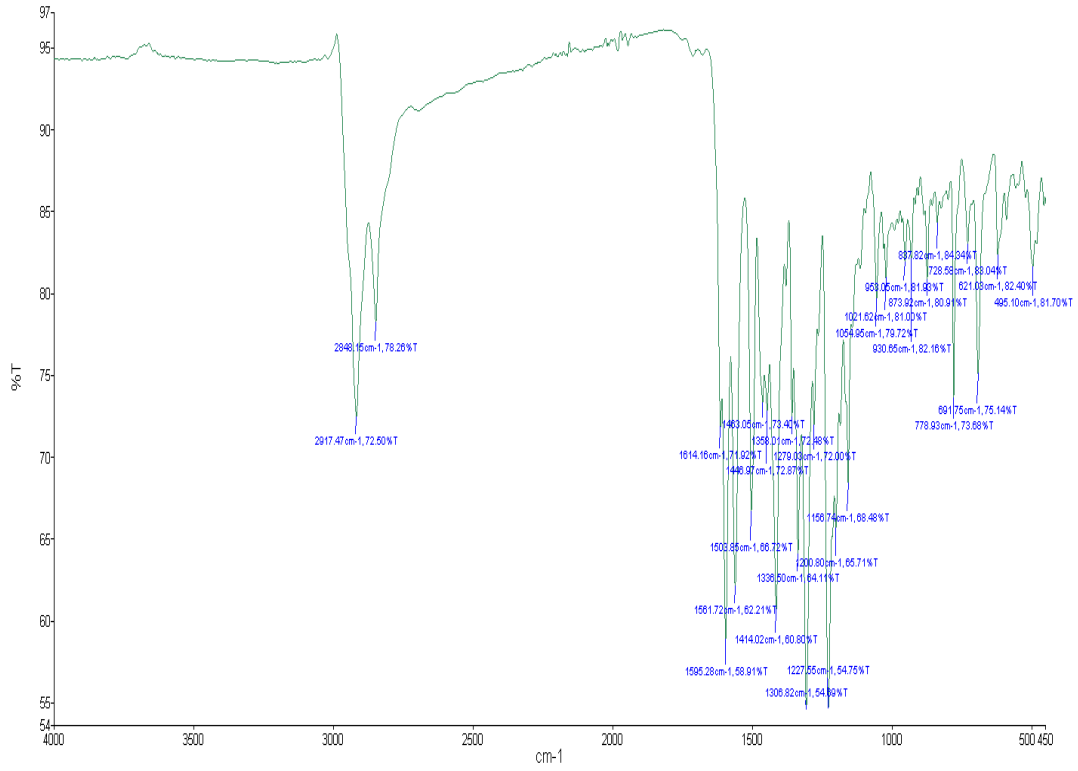
$Pd(L_1)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



$Pd(L_2)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

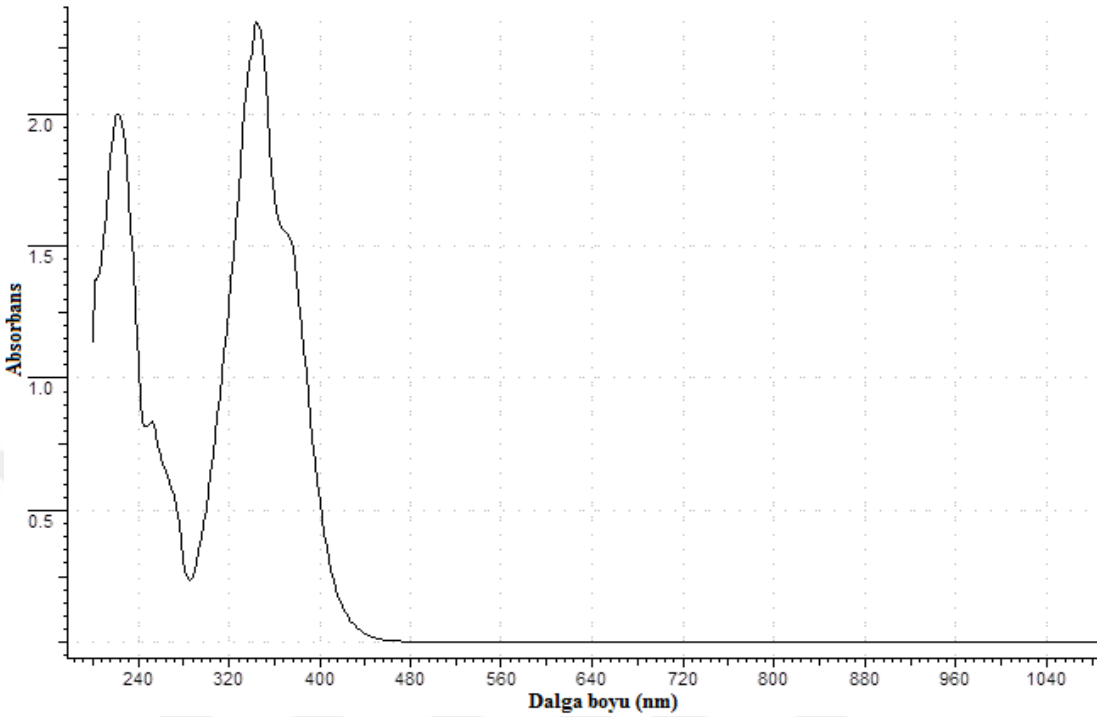


$Pd(L_3)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

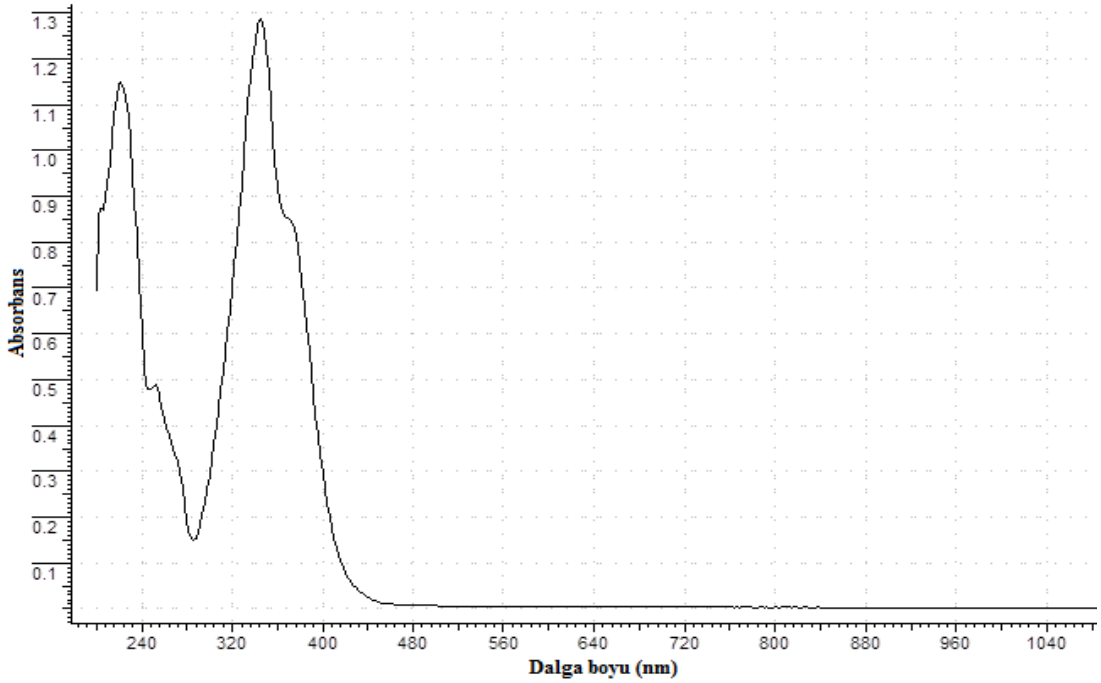


$Pd(L_4)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

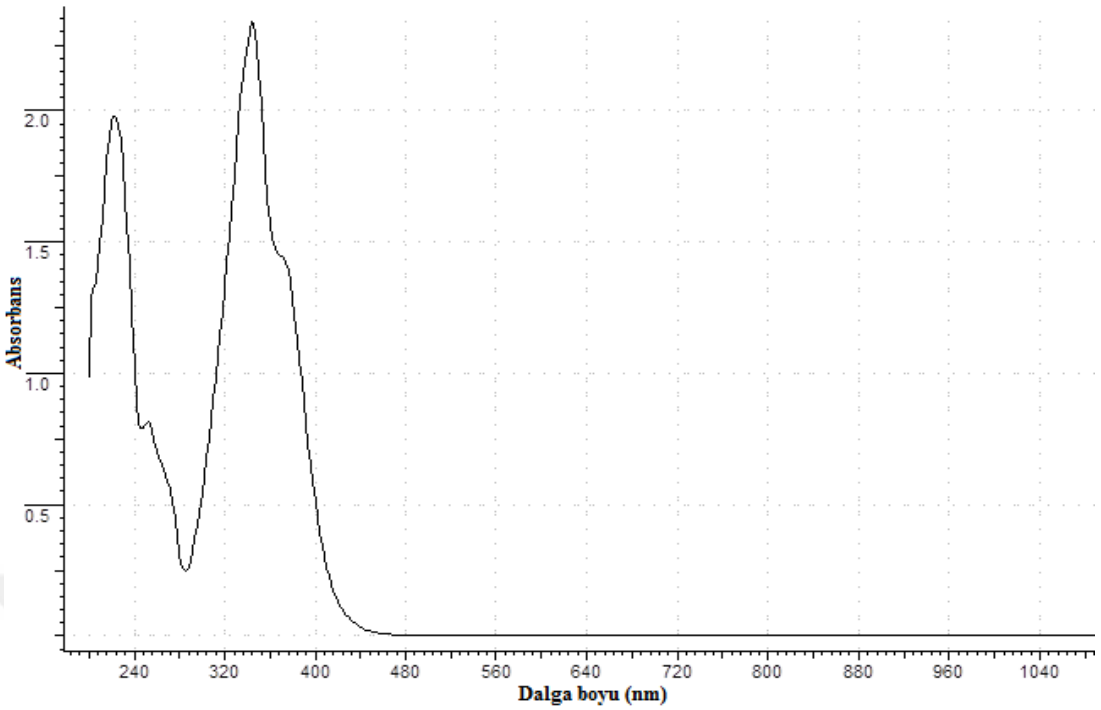
EK 2 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları



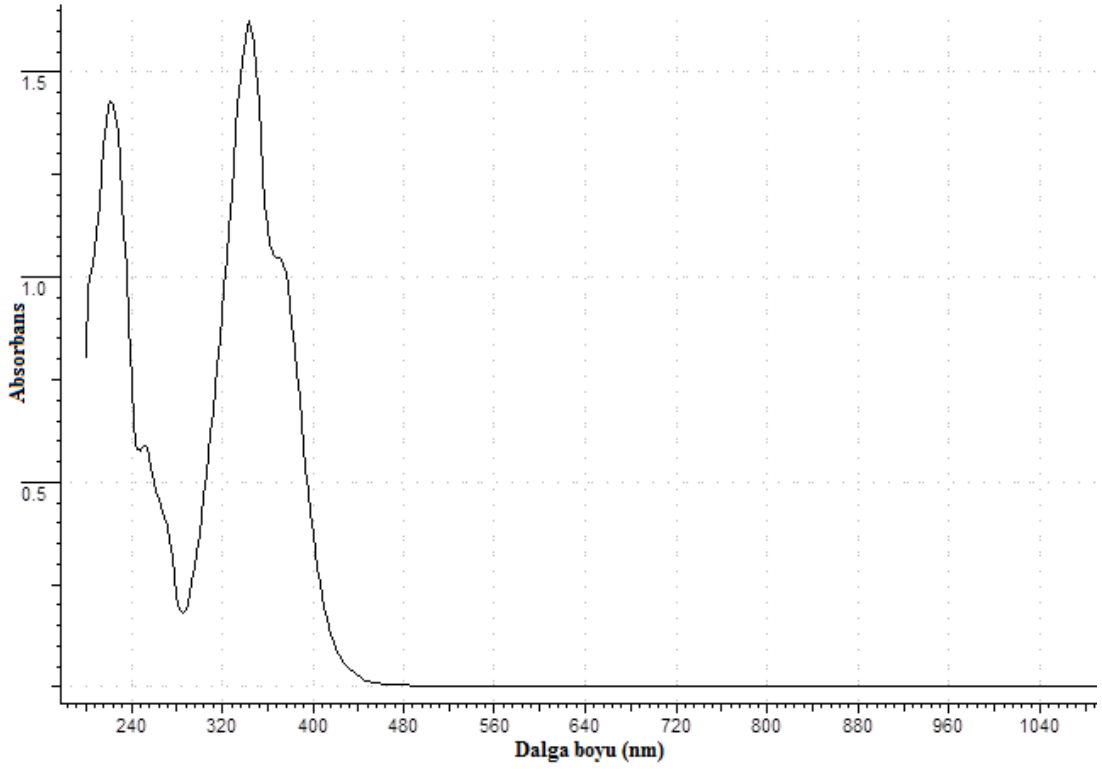
HL_1 Ligandının UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



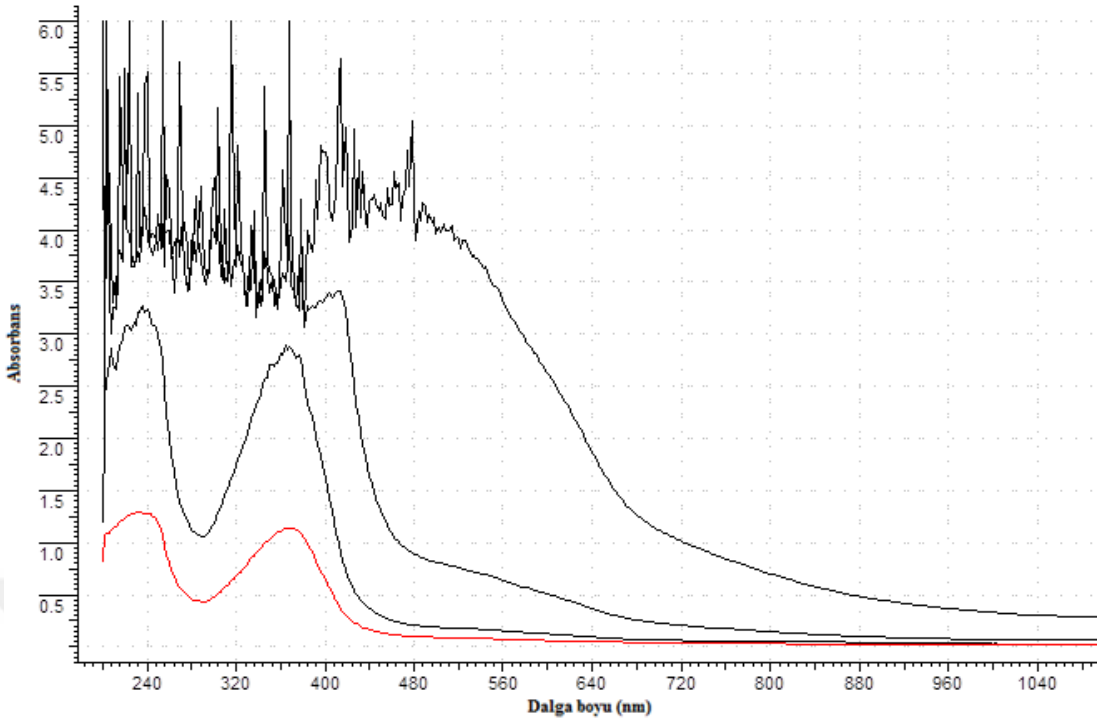
HL_2 Ligandının UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



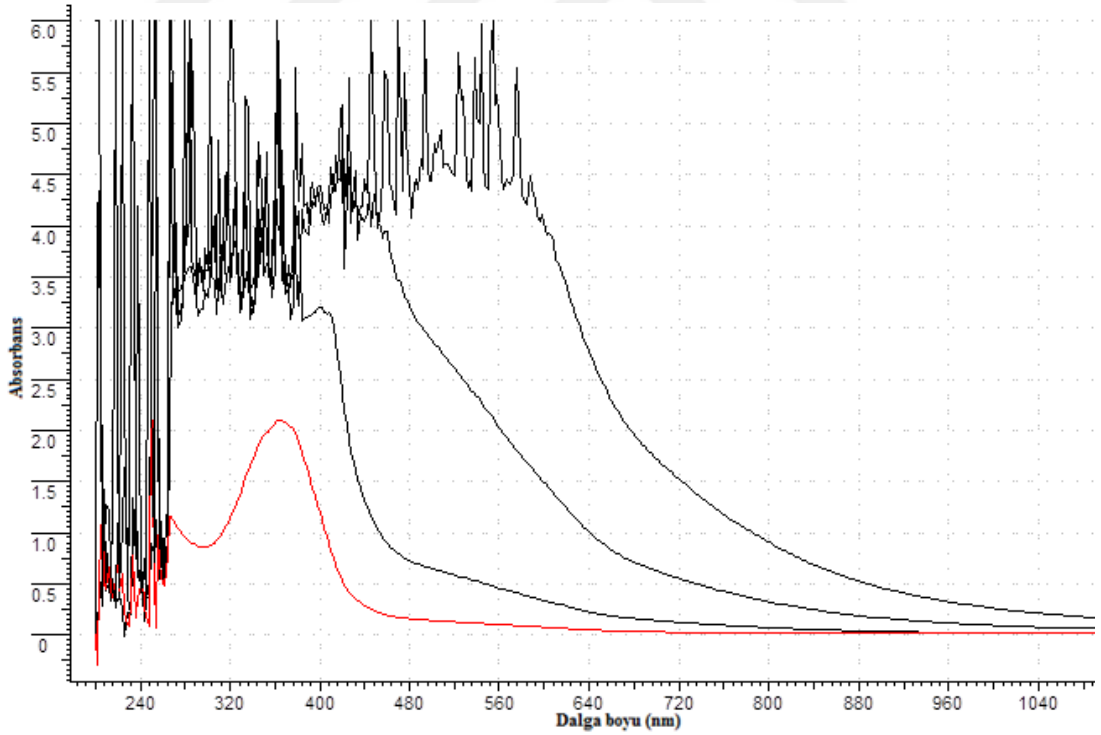
HL_3 Ligandının UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



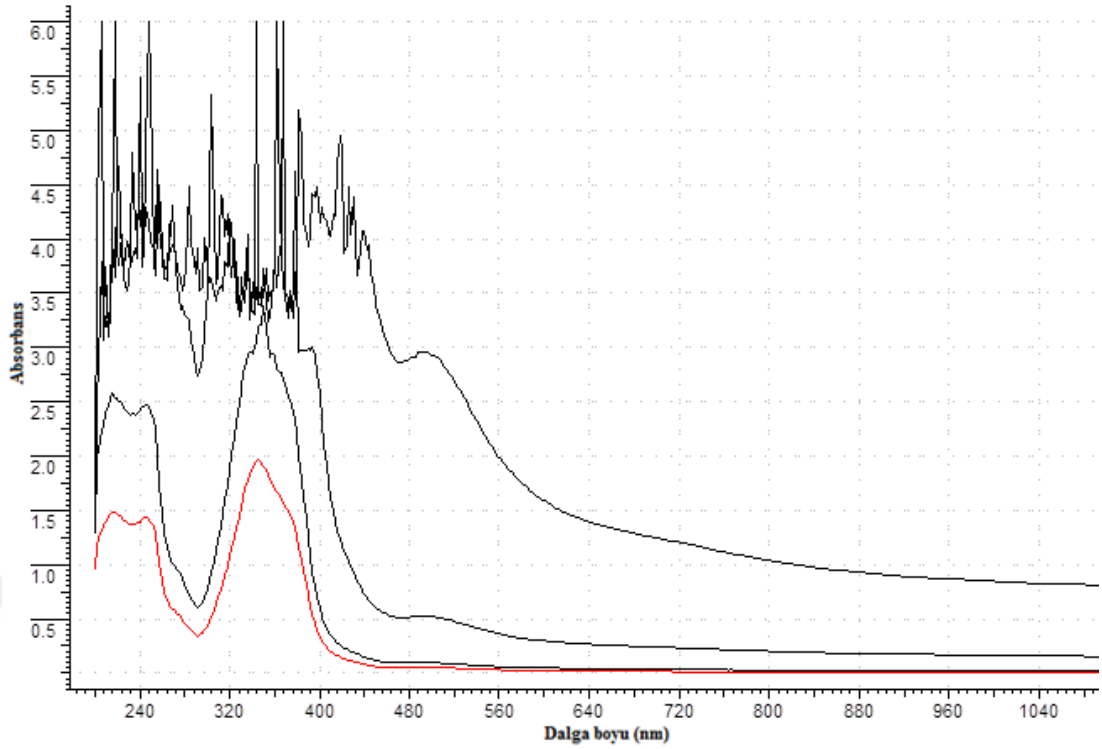
HL_4 Ligandının UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



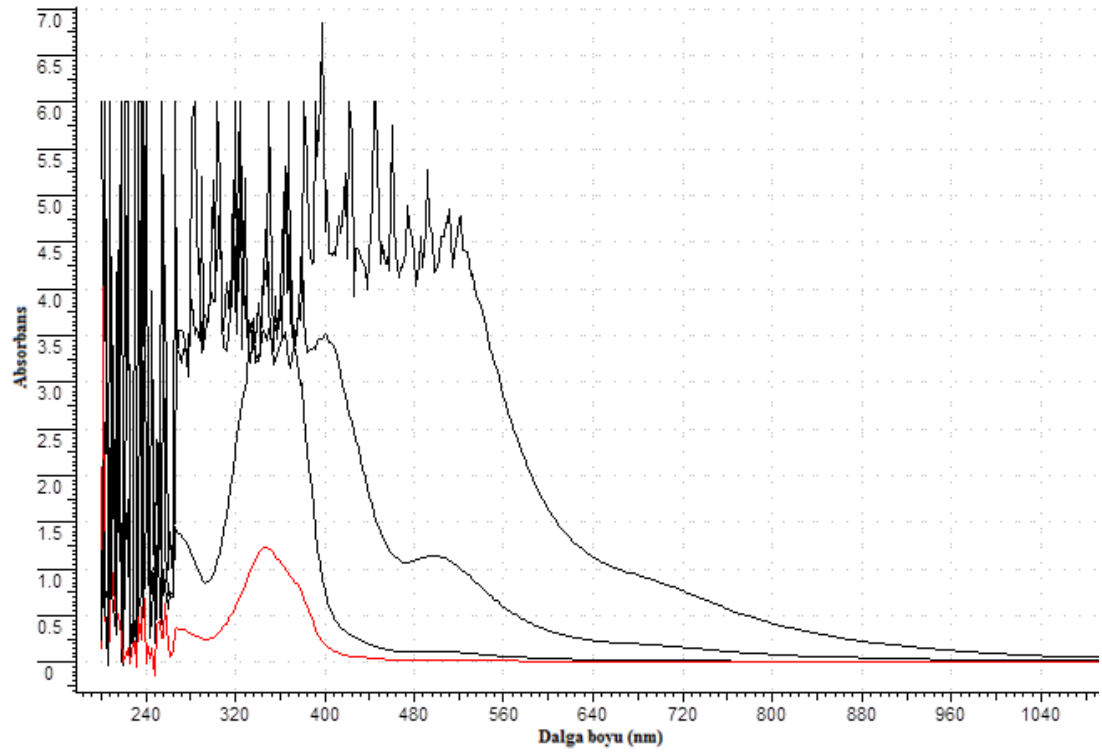
$Cu(L_1)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



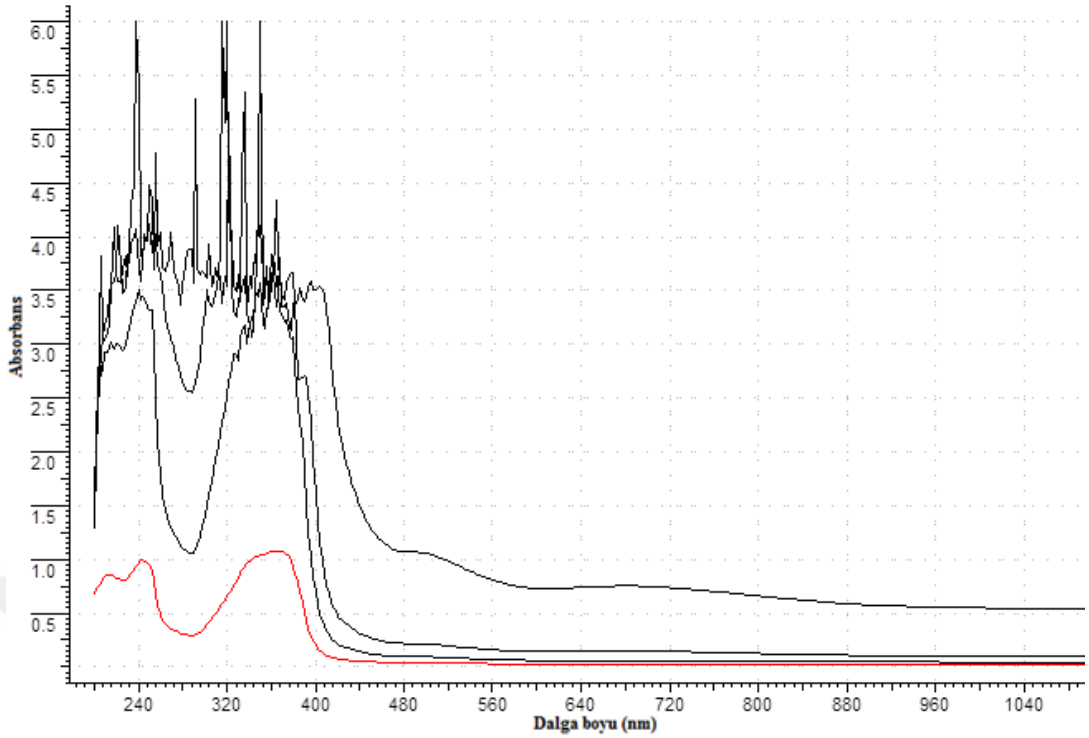
$Cu(L_1)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır



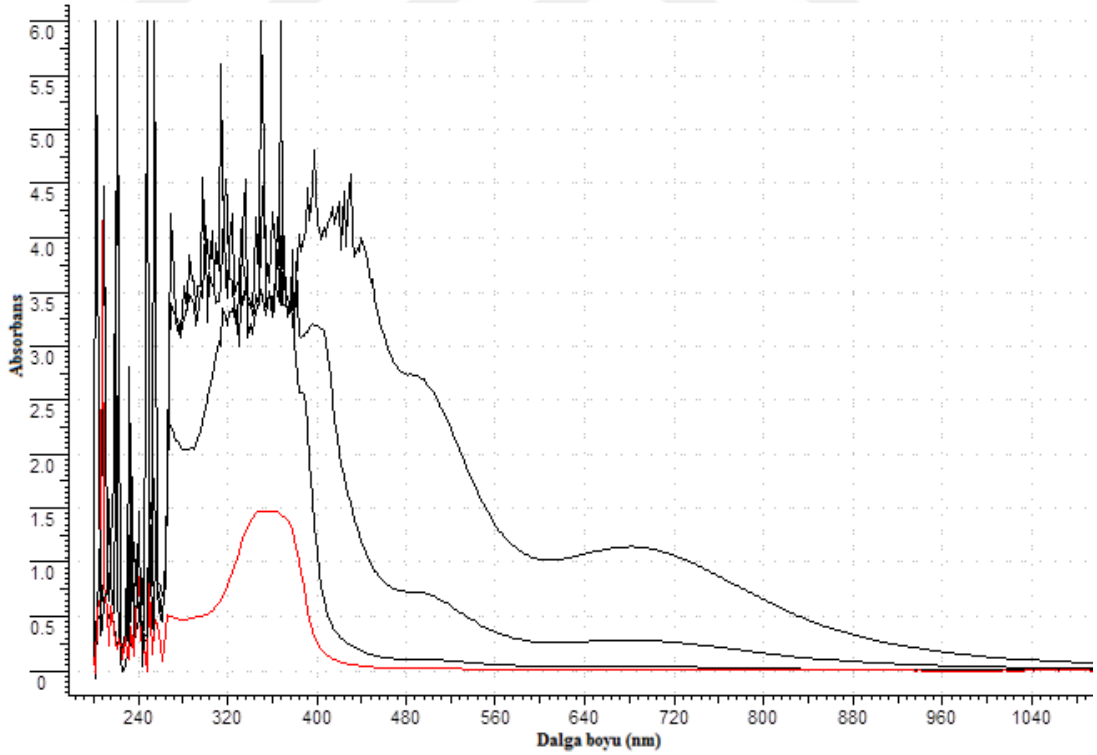
$Cu(L_2)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



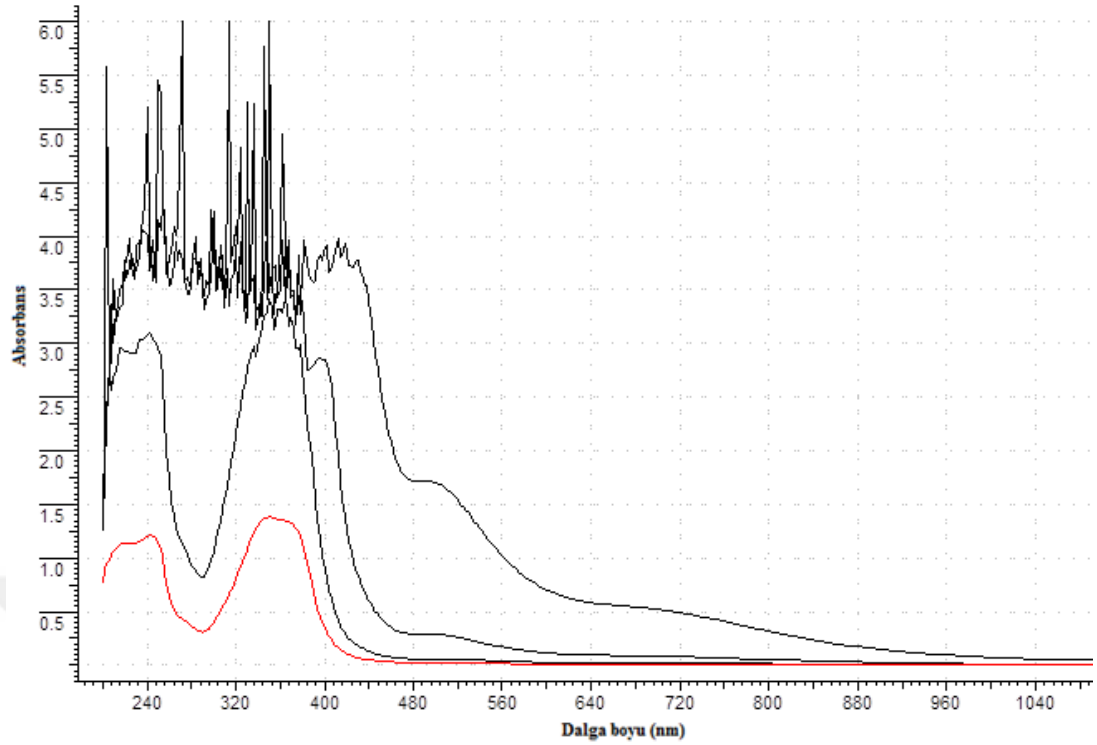
$Cu(L_2)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır



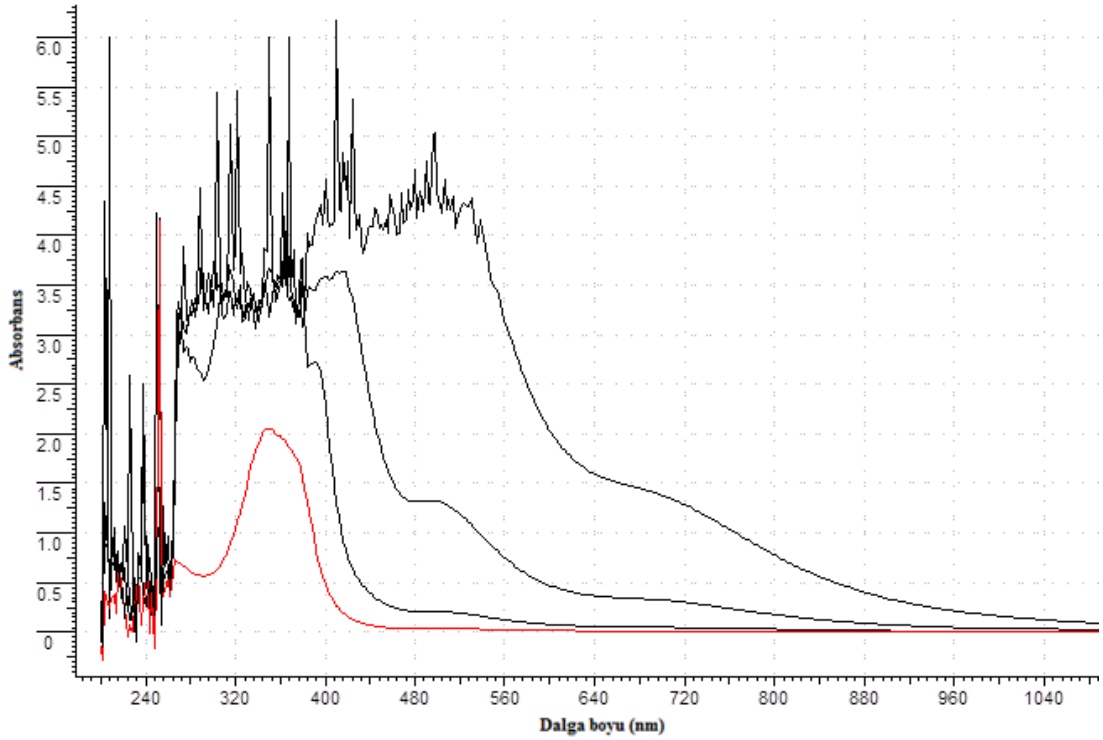
$Cu(L_3)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



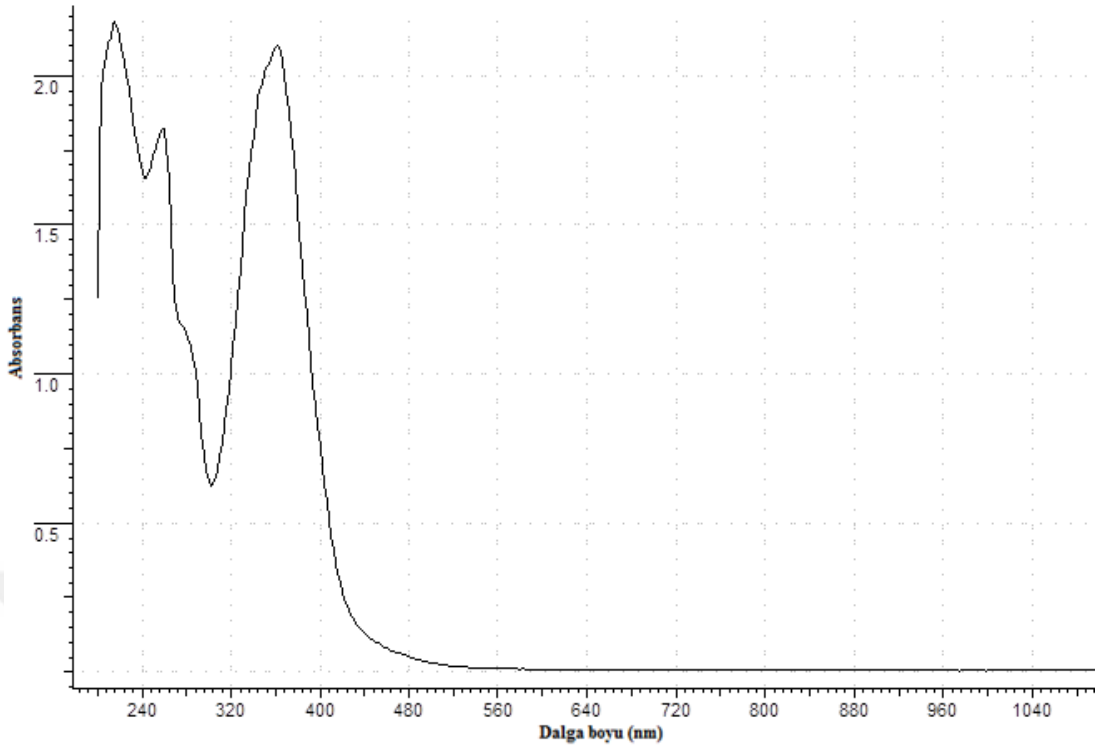
$Cu(L_3)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır



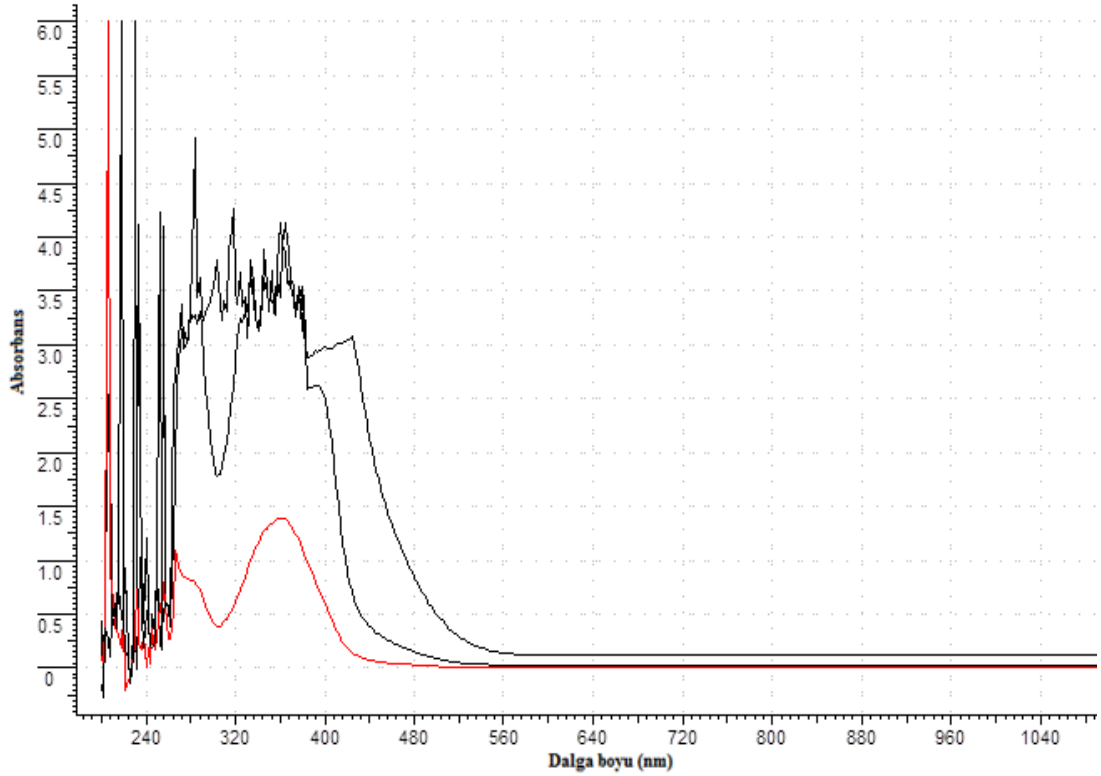
$Cu(L_4)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



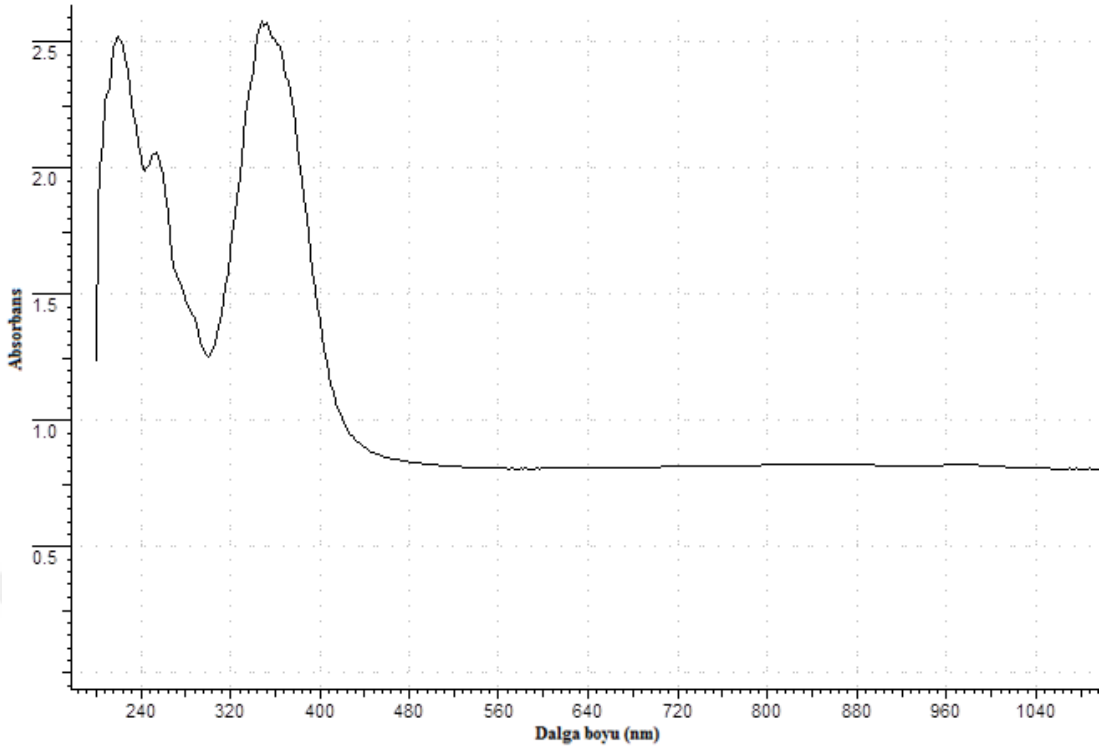
$Cu(L_4)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır



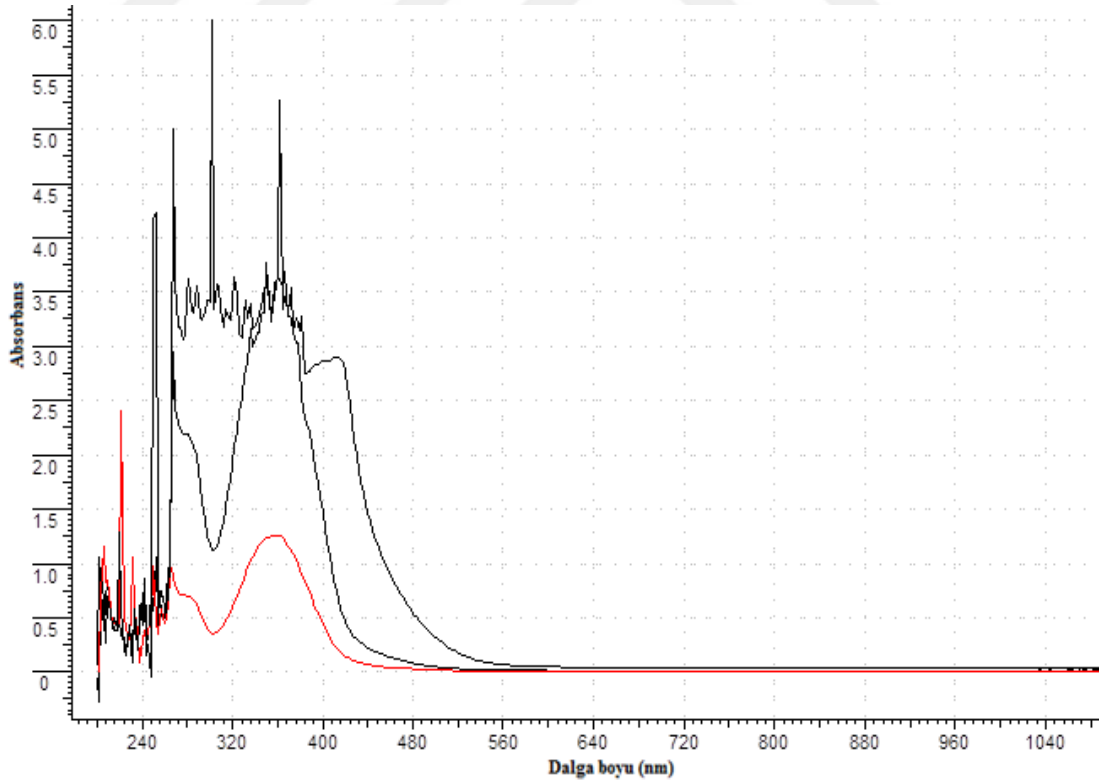
$Pd(L_1)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



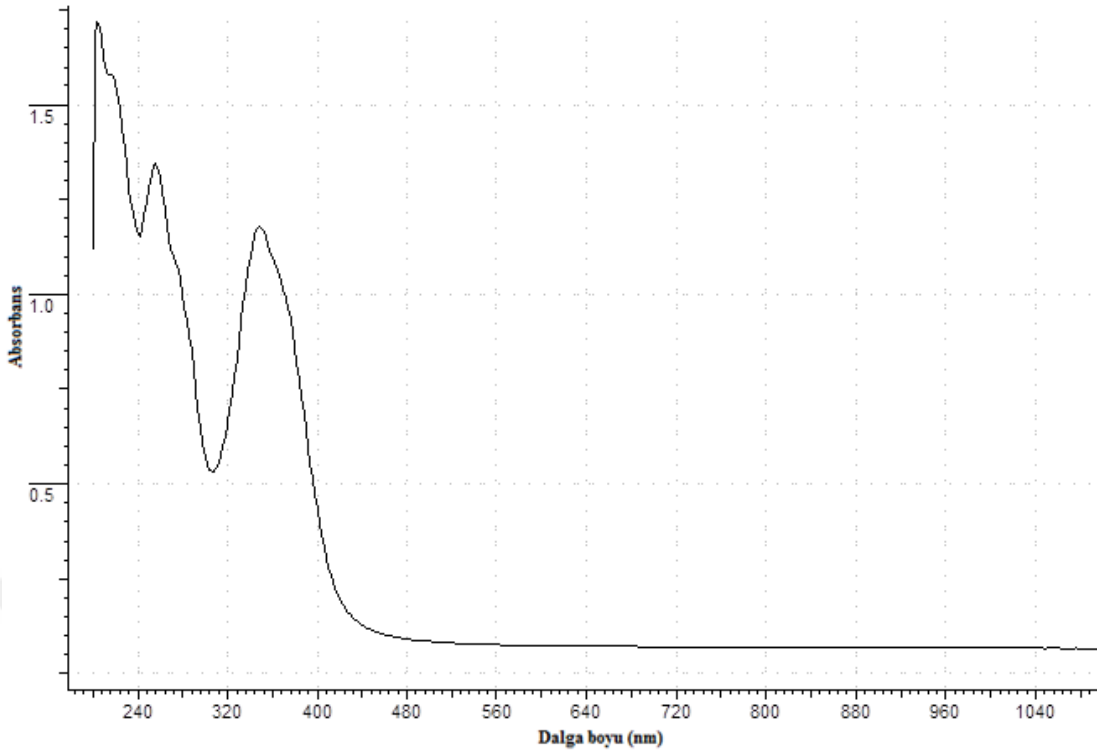
$Pd(L_1)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır



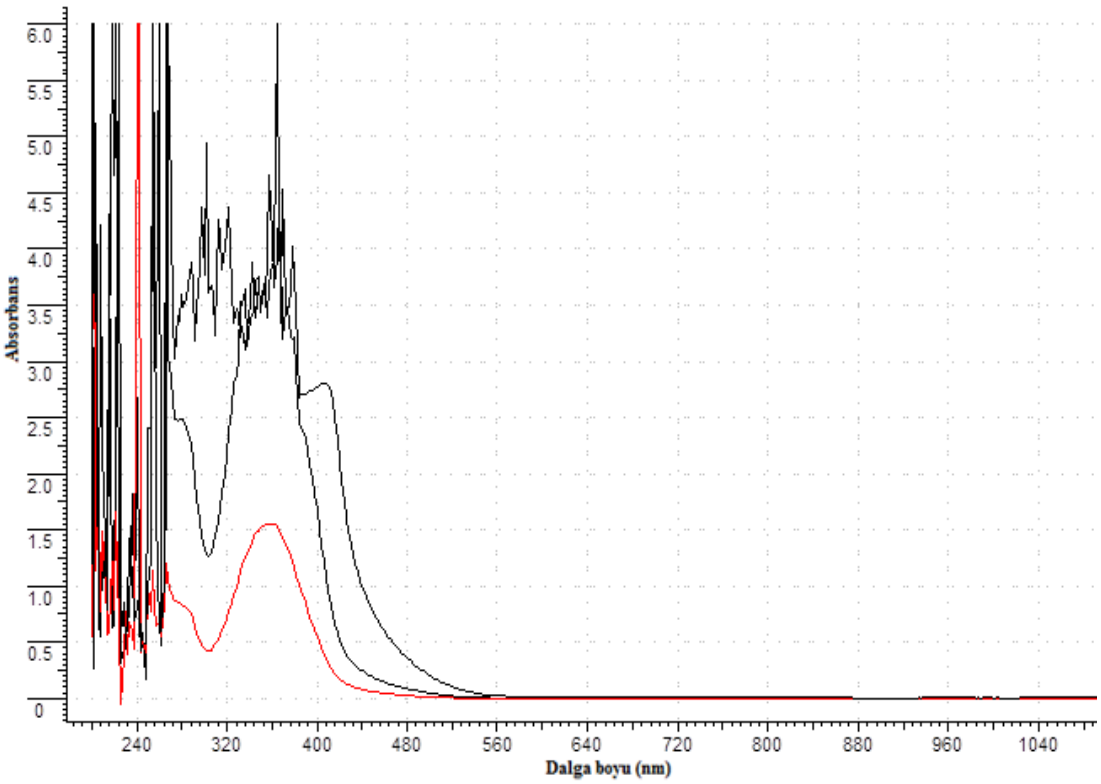
$Pd(L_2)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır



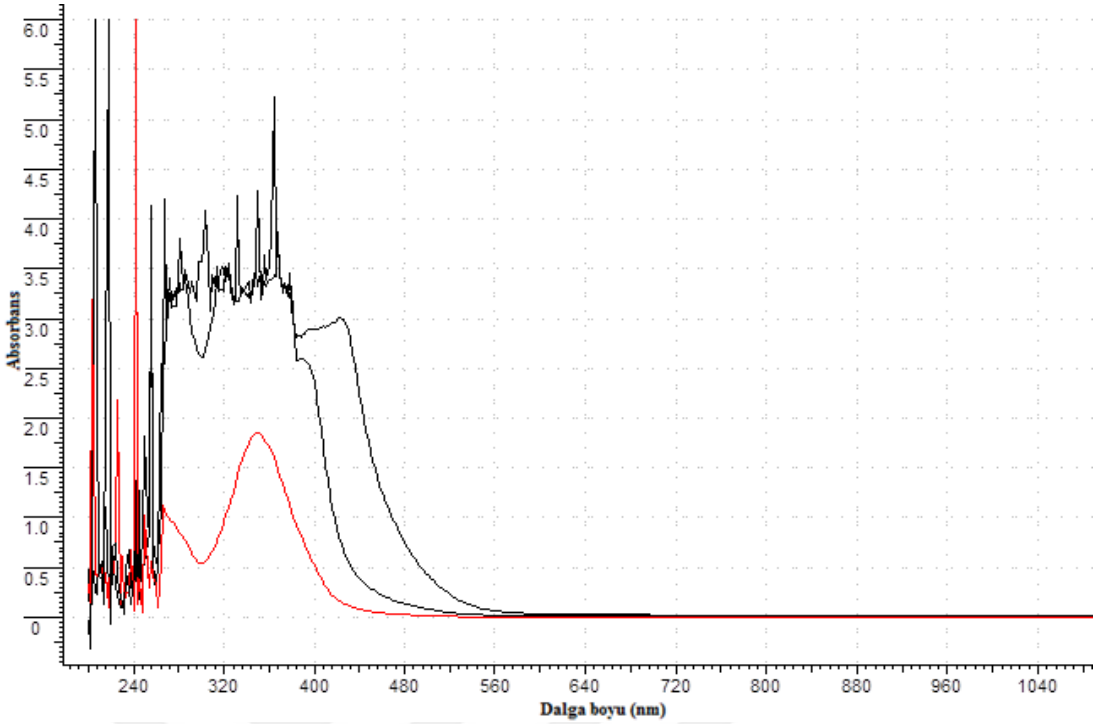
$Pd(L_2)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır



$Pd(L_3)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu EtOH Çözeltisinde Alınmıştır

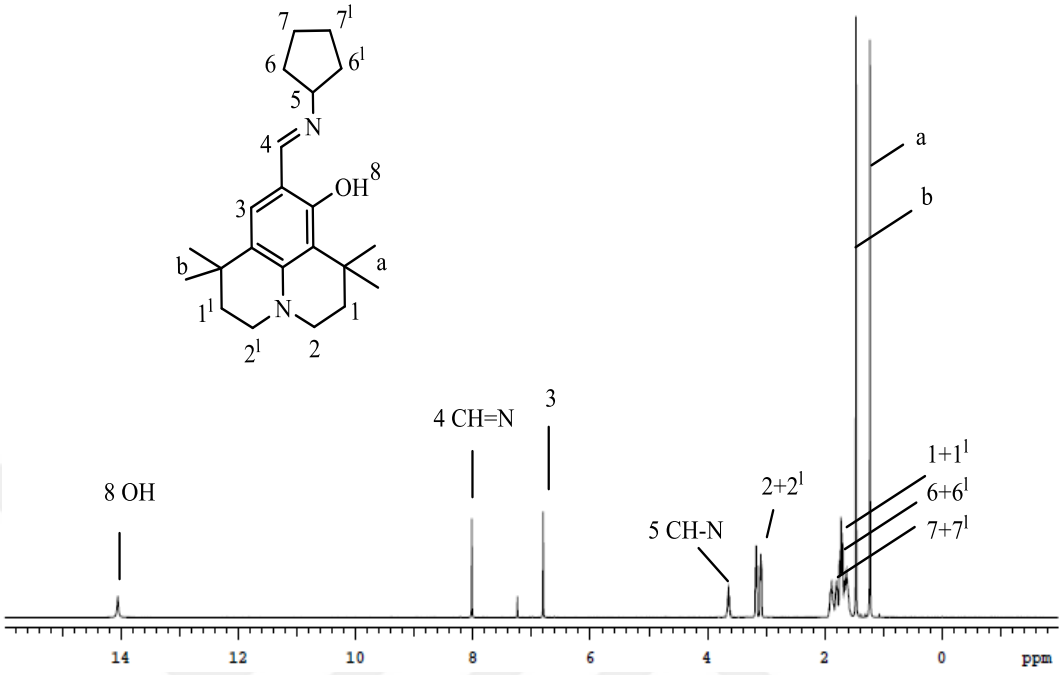


$Pd(L_3)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır

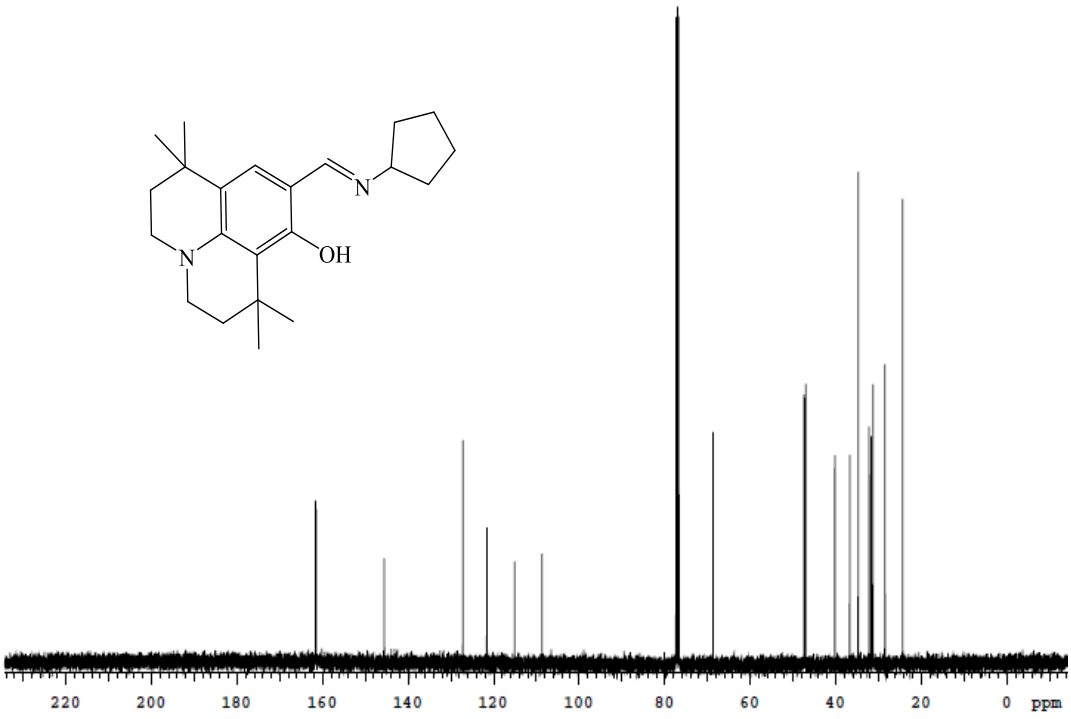


$Pd(L_4)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu DMF Çözeltisinde Alınmıştır

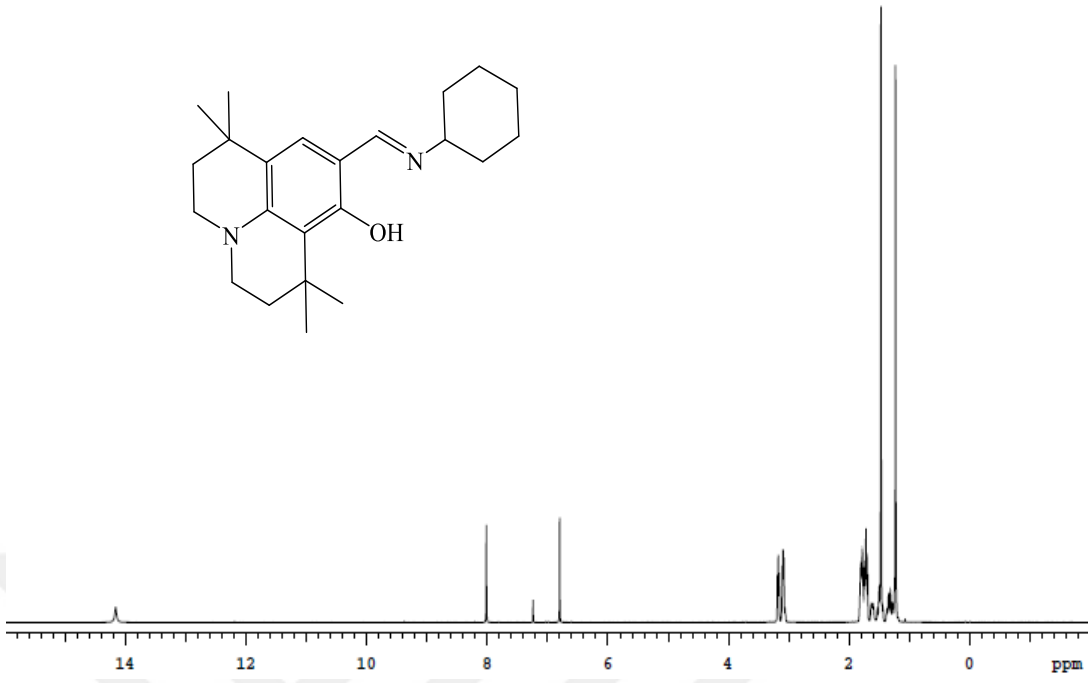
EK 3 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumları



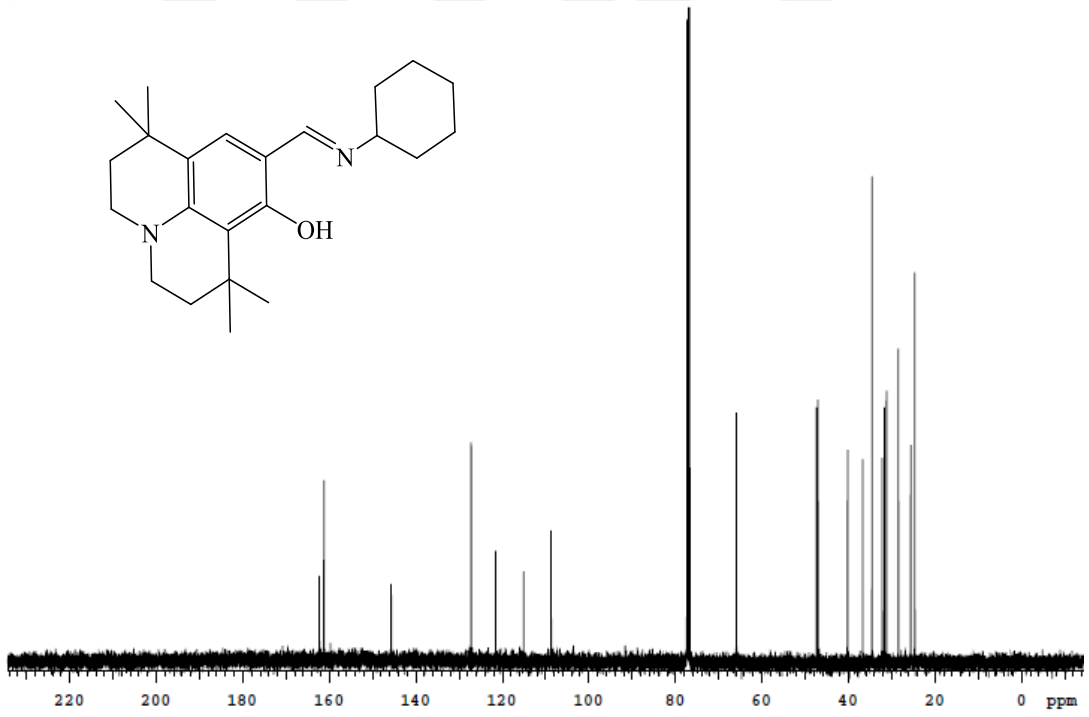
HL_1 Ligandının ^{1}H-NMR Spektrumu



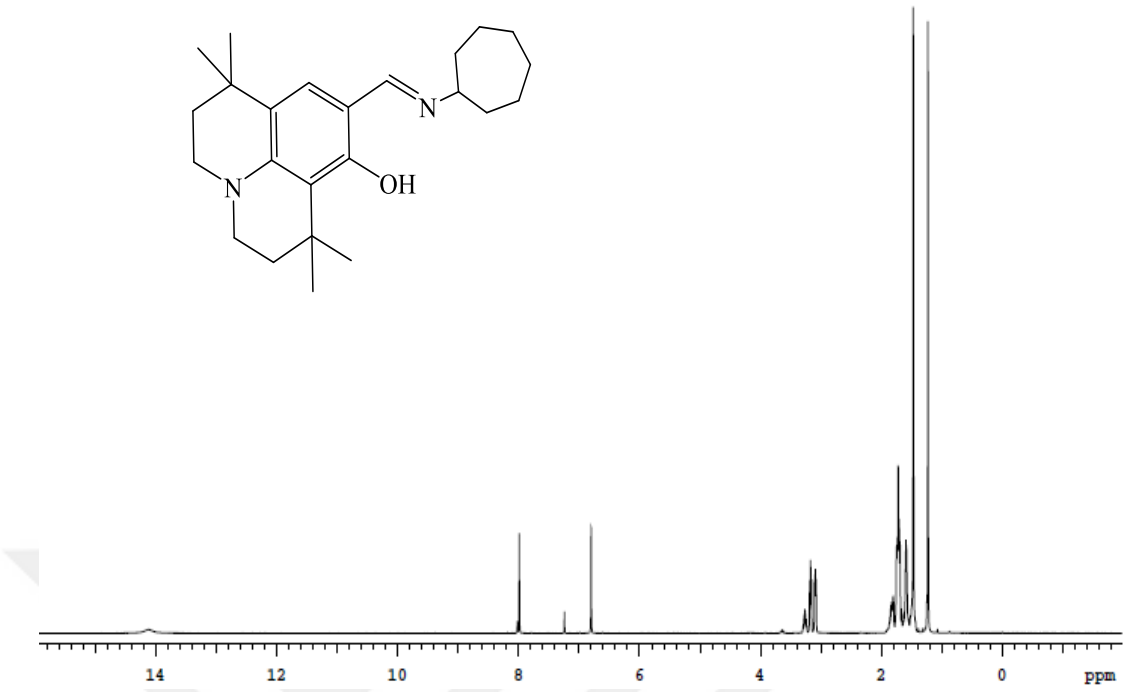
HL_1 Ligandının ^{13}C-NMR Spektrumu



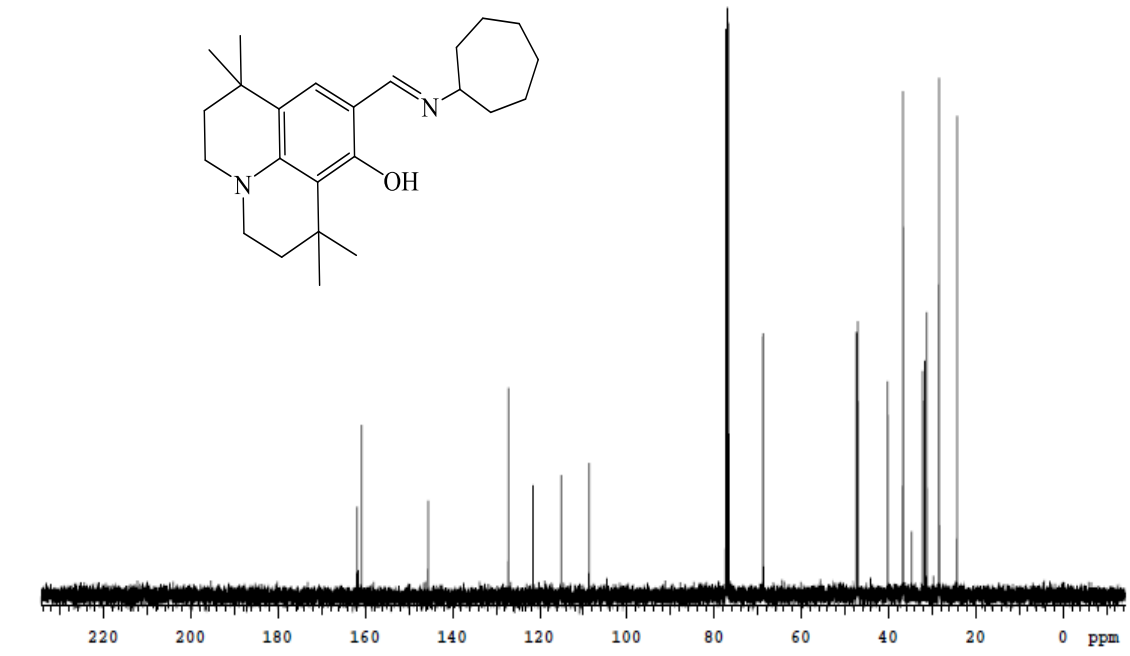
HL_2 Ligandının ^{1}H-NMR Spektrumu



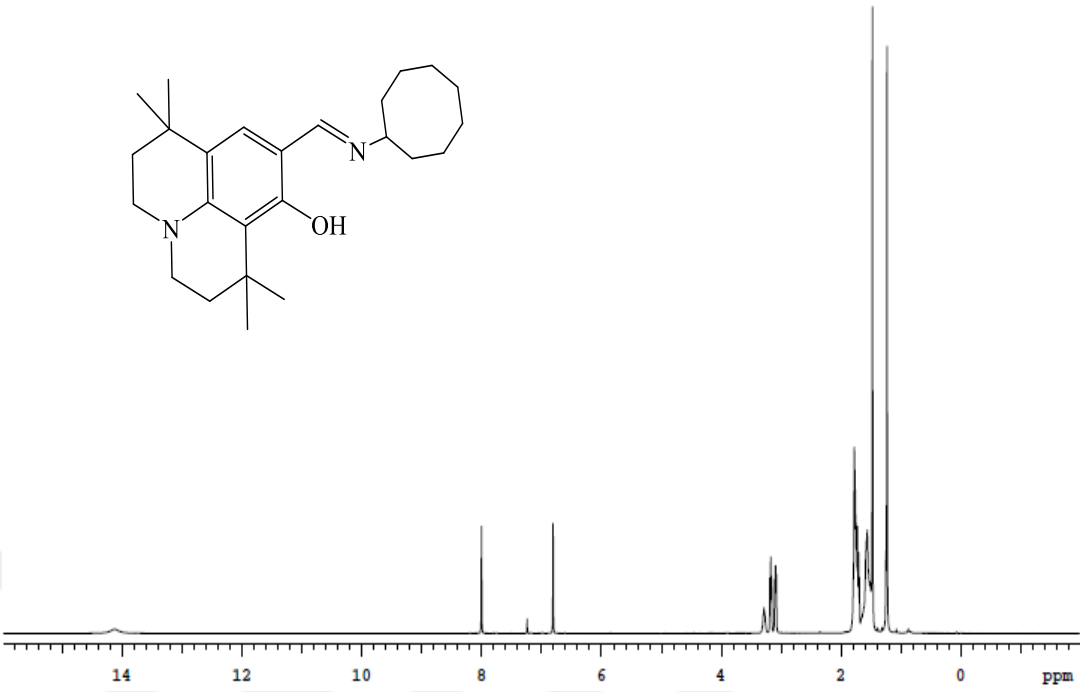
HL_2 Ligandının ^{13}C-NMR Spektrumu



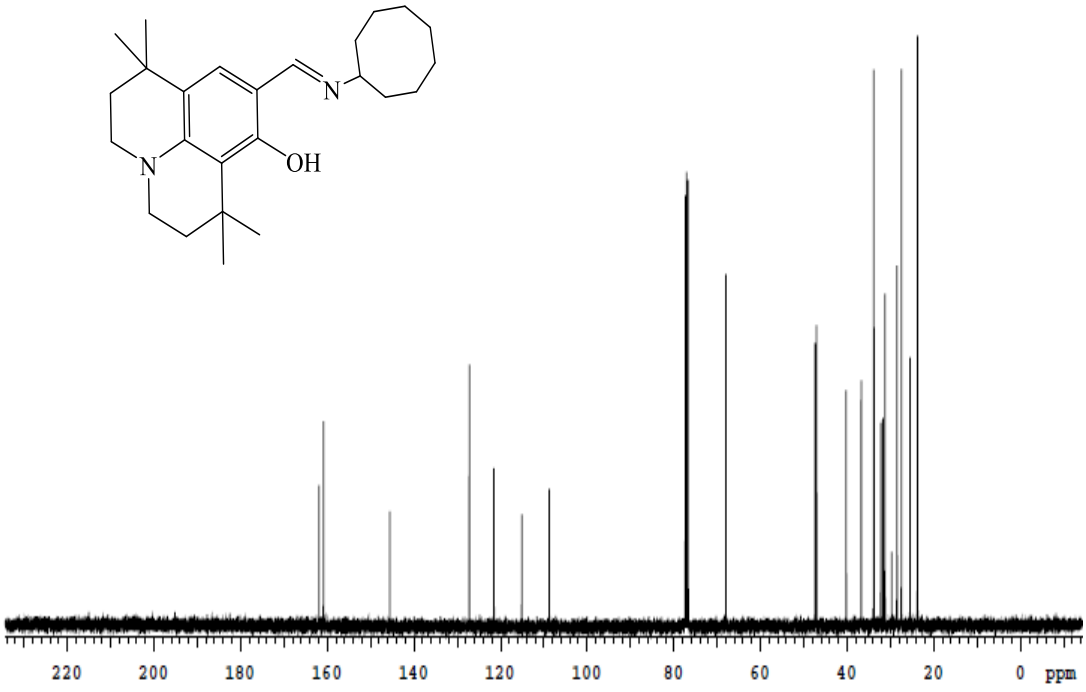
HL_3 Ligandının ^{1}H-NMR Spektrumu



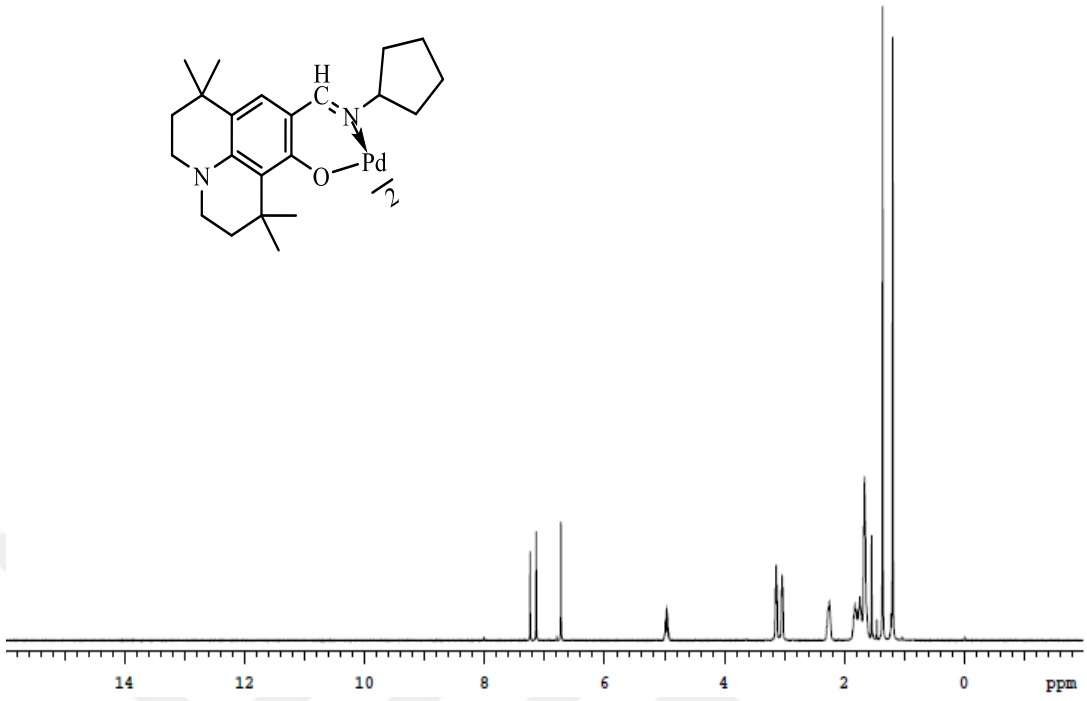
HL_3 Ligandının ^{13}C-NMR Spektrumu



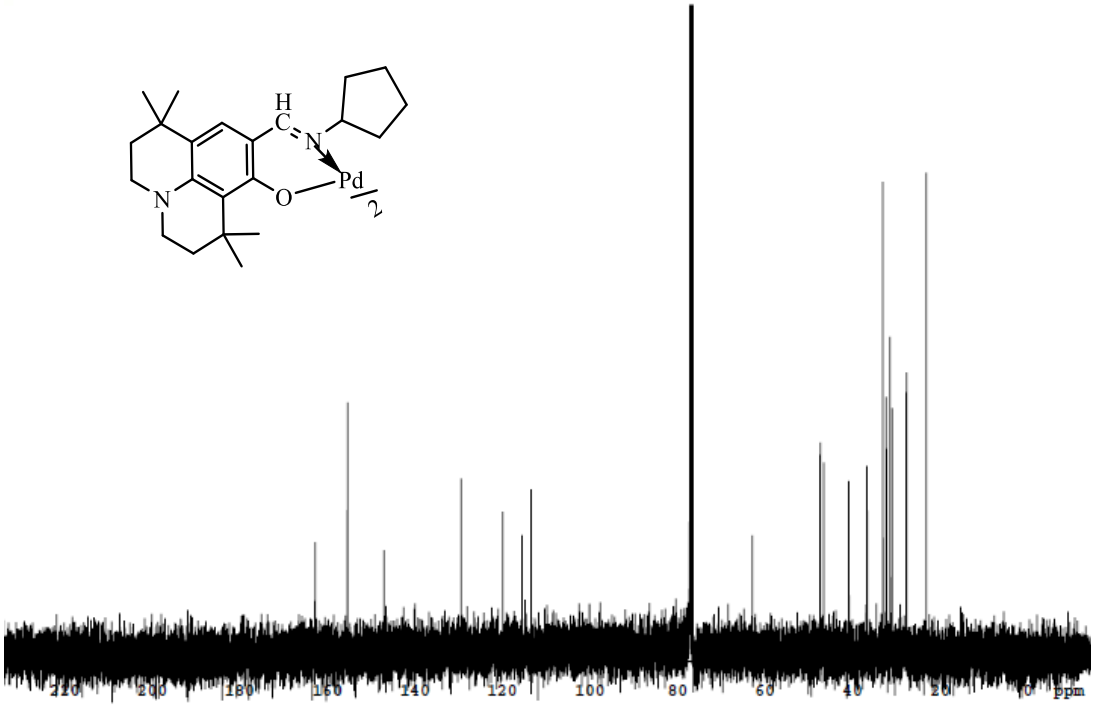
HL_4 Ligandının ^{1}H-NMR Spektrumu



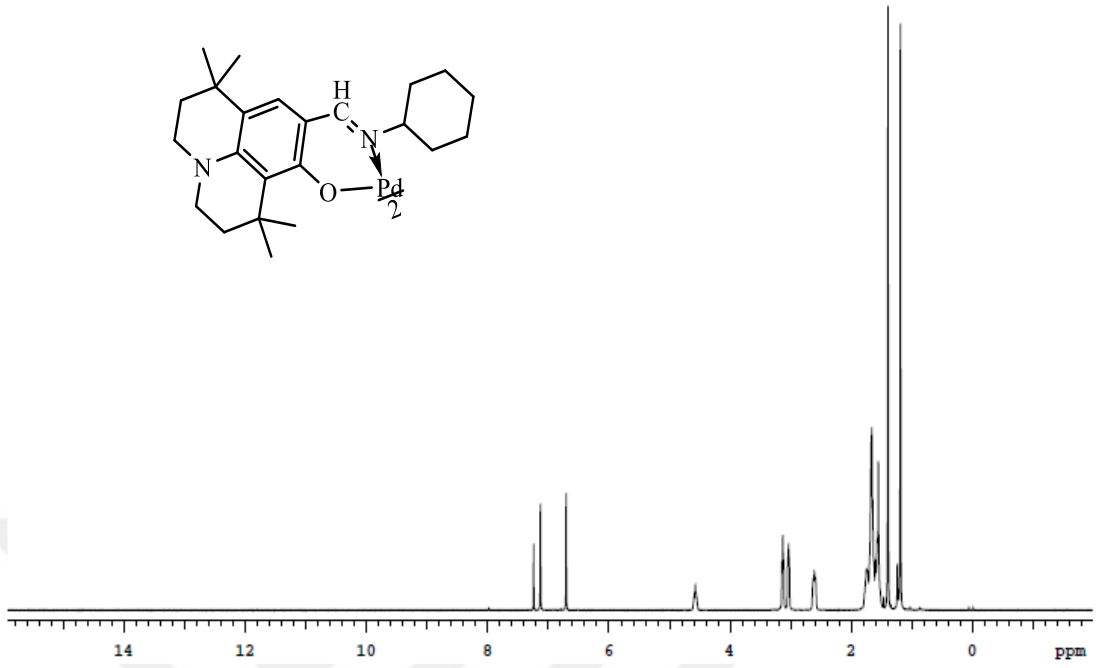
HL_4 Ligandının ^{13}C-NMR Spektrumu



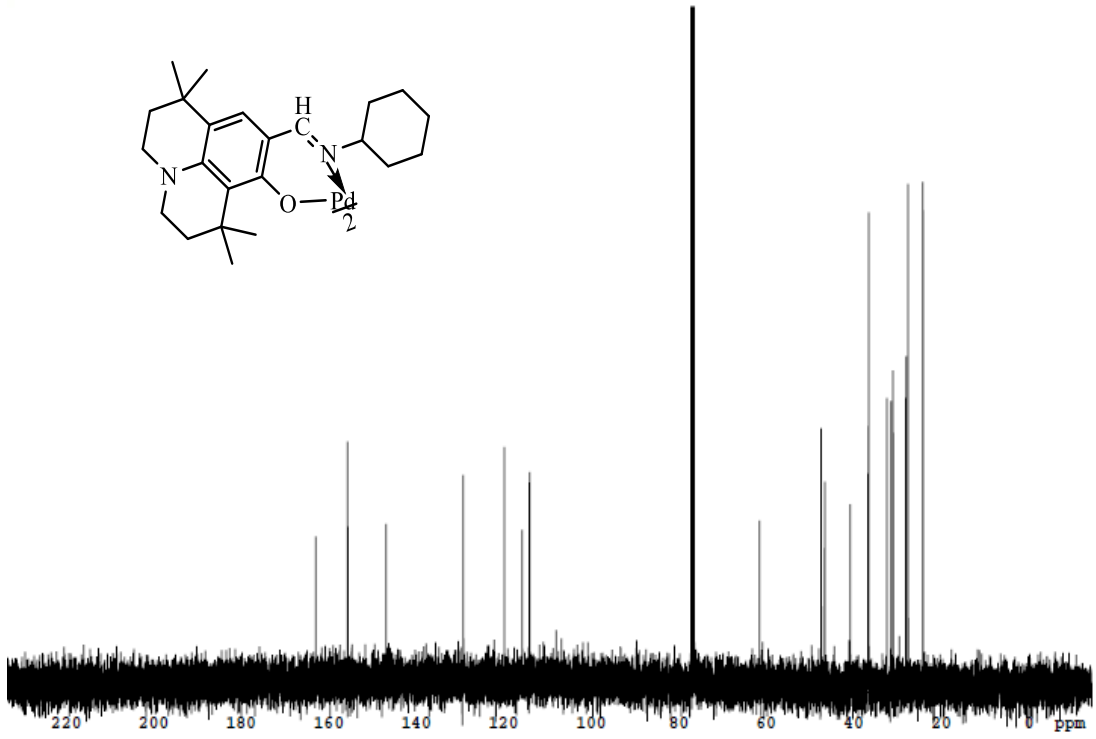
$Pd(L_1)_2$ Kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu



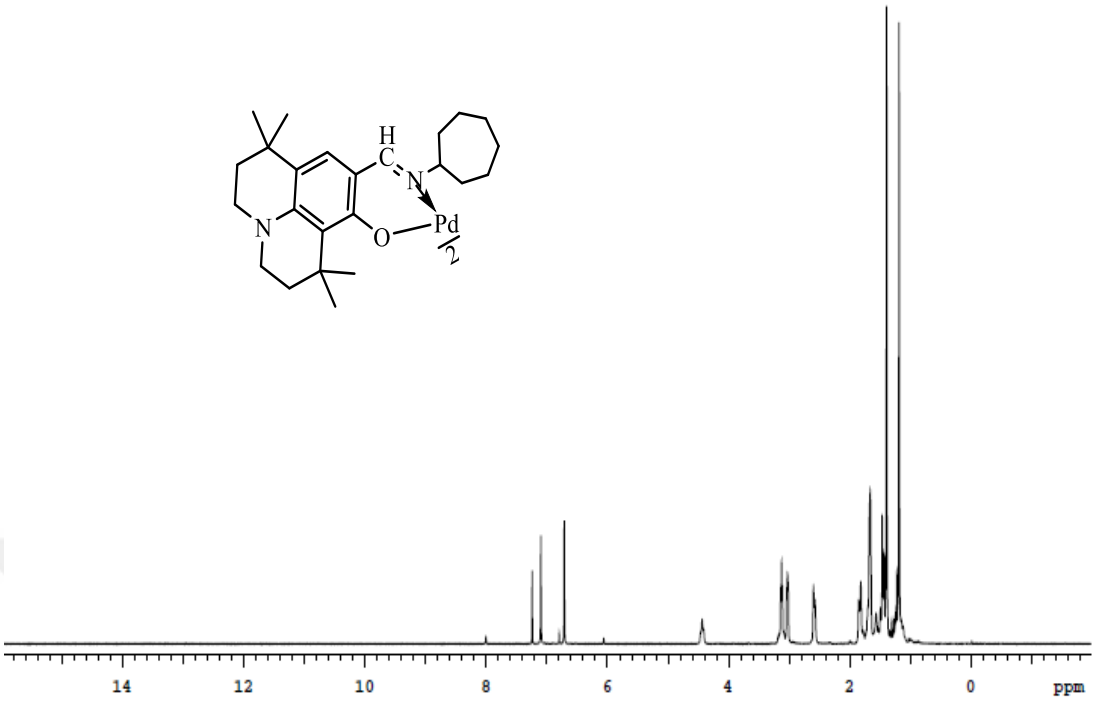
$Pd(L_1)_2$ Kompleksinin ^{13}C-NMR Spektrumu



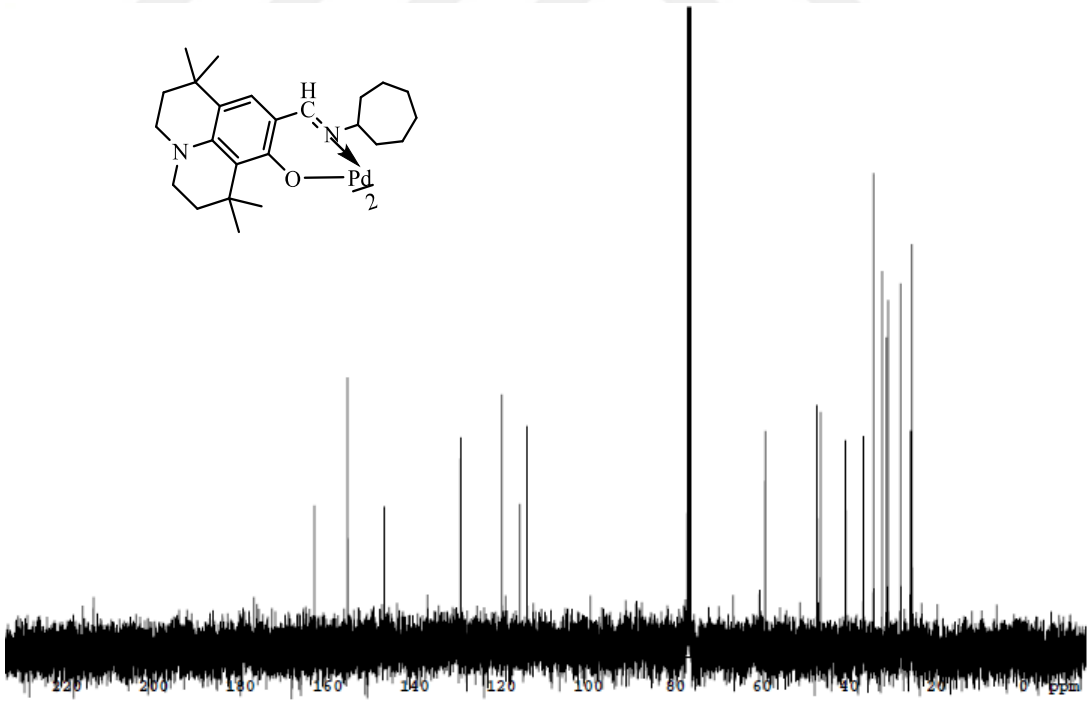
$Pd(L_2)_2$ Kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu



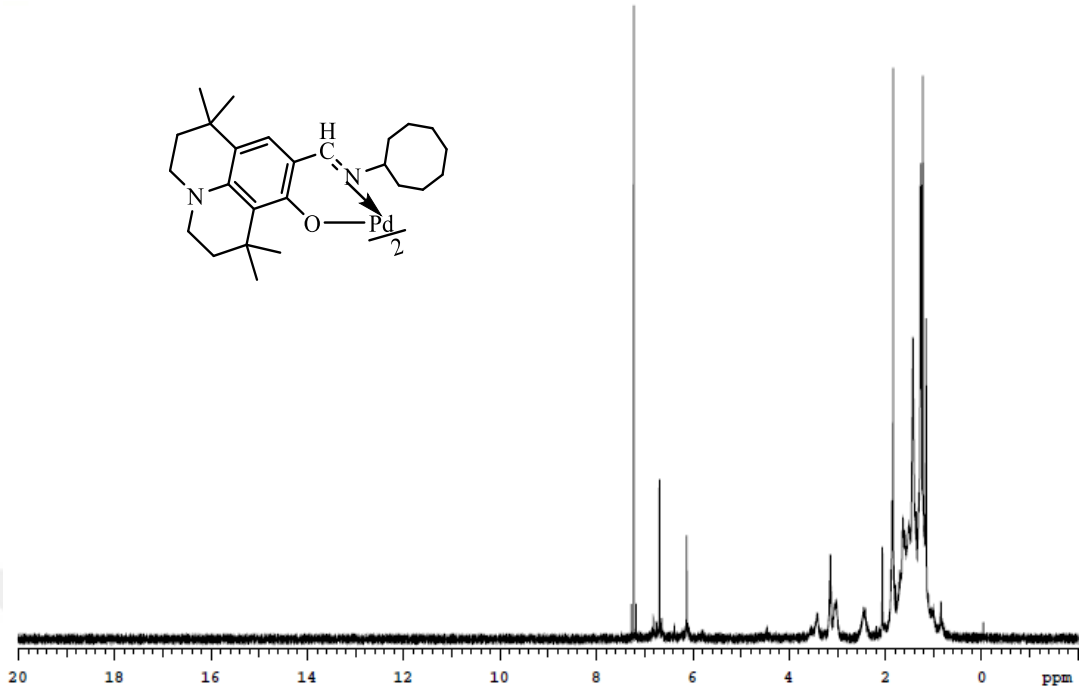
$Pd(L_2)_2$ Kompleksinin ^{13}C-NMR Spektrumu



$Pd(L_3)_2$ Kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu



$Pd(L_3)_2$ Kompleksinin ^{13}C-NMR Spektrumu



$Pd(L_4)_2$ Kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu