T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

FARKLI AKSİYAL VE EKVATORYAL GRUP İÇEREN YENİ METAL OKSİM BİLEŞİKLER VE BUNLARIN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Anas ALHAFEZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT……..... ii
TEŞEKKÜR……..... iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. iv
ÇİZELGELER DİZİNİ……..... v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ…….. vi
1. GİRİŞ..... 1
1.1.Oksimler..... 2
1.1.1. Oksimlerin adlandırılması..... 3
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri..... 4
1.1.3. Oksimlerin özellikleri..... 6
1.1.4. Oksimlerin elde edilme metodları..... 6
1.1.4.1. Keton ve aldehitlarin hidroksilamin ile reaksiyonu..... 6
1.1.4.2. Nitrosolama metodu..... 7
1.1.4.3. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu..... 7
1.1.4.4. Primer aminlerin yükseltgenmesiyle..... 7
1.1.4.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle..... 7
1.1.4.6. Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonuyla..... 7
1.1.4.7. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla..... 8
1.1.5. Oksimlerin kompleksleri..... 8
1.1.6. Antioksidan ve antibakteriyel oksim aktiviteleri..... 10
1.1.7. Katalizörler..... 12
1.1.7.1. Biyokatalizörler..... 14
1.1.7.2. Homojen katalizörler..... 15
1.1.7.3. Heterojen katalizörler..... 15
1.1.8. CO_2'nin genel özellikleri..... 17
1.1.9. Karbon dioksitin (CO_2) kimyasal dönüşümü..... 18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 21
3. MATERYAL ve YÖNTEM..... 51
3.1. Materyal..... 51
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler..... 51
3.1.2. Kullanılan kimyasallar..... 51
3.1.3. Kullanılan cihazlar..... 53
3.2. Yöntem..... 54
3.2.1. Asimetrik dioksim ligandının hazırlanması **(L_1H_2) (A)**..... 54
3.2.1.1. $[Cu(L_1H_2)]$ kompleksinin sentezi **(A_1)**..... 55
3.2.1.2. $[Ni(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi **(A_2)**..... 56
3.2.1.3. $[Ti(L1H)_2]Cl_2$ Kompleksinin sentezi **(A_3)**..... 57
3.2.1.4 $[VO(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi **(A_4)**..... 58
3.2.1.5 $[Zn(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi **(A_5)**..... 60
3.2.1.6 $[Co_1(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi **(B_1)**..... 61
3.2.1.7 $[Co_2(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi **(B_2)**..... 62
3.2.1.8 $[Co_3(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi **(B_3)**..... 63
3.2.1.9 $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi **(B_4)**..... 64
3.2.1.10 $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi **(B_5)**..... 66
3.2.1.11 $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi **(B_6)**..... 67
3.2.1.12 $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun basit karşı tuz ile sentezi **(B_7)**..... 69
3.2.1.13 $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun basit karşı tuz ile sentezi **(B_8)**..... 70
3.2.1.14 $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar4B^-$ tek kobaloksim tuzunun basit karşı tuz ile

sentezi **(B_9)** 72
3.2.2. Asimetrik dioksim ligandının hazırlanması **(L_2H_2) (C)** 73
3.2.2.1 $[Co_1(L_2H)_2]$ kompleksinin sentezi **(C_1)** 75
3.2.2.2 $[Co_2(L_2H)_2]$ kompleksinin sentezi **(C_2)** 76
3.2.2.3 $[Co_3(L_2H)_2]$ kompleksinin sentezi **(C_3)** 77
3.2.2.4 $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi **(C_4)** 79
3.2.2.5 $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi **(C_5)** 80
3.2.2.6 $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi **(C_6)** 82
3.2.2.7 $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun basit karşı tuz ile sentezi **(C_7)** 83
3.2.2.8 $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun basit karşı tuz ile sentezi **(C_8)** 85
3.2.2.9 $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun basit karşı tuz ile sentezi **(C_9)** 87
3.2.3 Biyolojik Çalışmalar **(A, A_{1-5})** 88
3.2.3.1 Antioksidan aktivite deneyleri 89
3.2.3.1.1 Metal şelatlama aktivite deneyi 89
3.2.3.1.2 DPPH radikal temizleme testi 89
3.2.3.1.3 ABTS serbest radikal temizleme 90
3.2.3.1.4 Cu(II) Azaltma gücü testi 90
3.2.4 Bileşiklerin Kataliz Çalışmaları **(B_{1-9}, C, C_{1-9})** 91
3.2.4.1 Katalitik CO_2 fiksasyonu için genel prosedür 91
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 92
4.1. Birinci Grup Bulguları ve Tartışmaları **(A, A_{1-5})** 92
4.1.1. Sentez ve karakterizasyon 92
4.1.2 Spektroskopik çalışmalar 93
4.1.3 Vic-dioksim ligandının **(A)** ve metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri **(A_{1-5})** 108
4.1.3.1 Antioksidan çalışmaları 108
4.1.3.2 Antimikrobiyal çalışmaları 110
4.2. İkinci Grup Bulguları ve Tartışmaları **(B_{1-9})** 114
4.2.1. Sentez ve karakterizasyon 114
4.2.2. Spektroskopik çalışmalar 115
4.2.3. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesine ilişkin katalitik çalışmalar 143
4.2.4. İzole edilen halkalı karbonatların ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları 154
4.3 Üçüncü Grup Bulguları ve Tartışmaları **(C_{1-9})** 159
4.3.1. Sentez ve karakterizasyon 159
4.3.2 Spektroskopik çalışmalar 161
4.3.3. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesine ilişkin katalitik çalışmalar 190
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 197
KAYNAKLAR 200

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI AKSİYAL VE EKVATORYAL GRUP İÇEREN YENİ METAL OKSİM BİLEŞİKLER VE BUNLARIN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI İNCELENMESİ

Anas ALHAFEZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2023, Sayfa: 206

Bu çalışmada *vic*-dioksim ligandlar **(A, C)** ve bunların metal kompleksleri **(A_{1-5}, B_{1-9}** ve **C_{1-9})** üç grupta hazırlandı. Birinci grupta yeni *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve Cu(II), Ni(II), Ti(IV), VO(IV) ve Zn(II) tuzları ile kompleksleri **(A_{1-5})** hazırlandı. *Vic*-dioksim ligandın **(A)** ve metal komplekslerin **(A_{1-5})** yapıları NMR (^{1}H ve ^{13}C), LC-MS/MS spektrometresi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, erime noktası,elemental analiz ve manyetik duyarlılık ölçümleri kullanılarak karakterize edildi. *Vic*-dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** ve metal kompleksleri ($[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)**, $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)**, $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)**, $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)**, ve $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)**) sırasıyla, *in vitro* antibakteriyel ve antioksidan aktiviteleri test edildi. İkinci grupta, yeni nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen farklı kobaloksim bazlı (çift ve tek) kompleks tuzlar **(B_{4-9})** hazırlanmıştır. Sentezlenen kobaloksim kompleksler **(B_{1-9})** ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve element analiz teknikleri ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşikler ilk kez, uygun koşullarda herhangi bir organik ve inorganik çözücü kullanmadan epoksit ve CO_2 kullanarak halkalı karbonatların sentezi için katalizör olarak etkinliği değerlendirildi. Sentezlenen tüm kobaoksim kompleksler **(B_{1-9})**, epiklorohidrinin karboksilasyonu için yüksek katalitik aktivite (100 °C'de ve 1.6 MPa CO_2 basıncında) gösterdi. Üçüncü grupta ise yeni nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve çift kobaloksim tuzları **(C_{4-6})** ve bunların basit iyonlu tek tuzları **(C_{7-9})** hazırlanmıştır. Sentezlenen hedef kobaloksimlerin yapısı, ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve elemental analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Yapısı detaylı açıklanan bu kobaloksimler **(C_{1-9})**, CO_2 ve epoksitlerden beş üyeli organik halkalı karbonatların eldesi reaksiyonlarında verimli ve yeşil katalizör olarak etkinlikleri incelendi. Sentezlenen tüm kobaloksim bileşiklerin **(C_{1-9})** yüksek katalitik dönüşüm ve seçiciliği belirlendikten sonra, bu katalizörlerin epoksit, baz, reaksiyon süresi, sıcaklık ve CO_2 basıncı gibi parametrelerin katalitik dönüşüm üzerindeki etkisi araştırıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Kobaloksim, Antibakteriyel, Antioksidan, Katalizör, CO_2 dönüşümü

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF NEW METAL OXIME COMPOUNDS CONTAINING DIFFERENT AXIAL AND EQUATORIAL GROUPS AND REALIZATION OF THEIR PROPERTIES

Anas ALHAFEZ

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2023, Page: 206

In this study, *vic*-dioxime ligands **(A, C)** and their metal complexes **(A_{1-5}, B_{1-9},** and **C_{1-9})** were prepared in three groups. In the first group, new vic-dioxime ligand **(A)** and its complexes **(A_{1-5})** with Cu(II), Ni(II), Ti(IV), VO(IV) and Zn(II) salts were prepared. The structures of *vic*-dioxime ligand **(A)** and metal complexes **(A_{1-5})** were characterized using NMR (^{1}H and ^{13}C), LC-MS/MS spectrometry, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, melting point, elemental analysis, and magnetic susceptibility measurements. *Vic*-dioxime ligand **(L_1H_2) (A)** and metal complexes ($[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)**, $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)**, $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)**, $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)**, and $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)**) were tested for their antibacterial and antioxidant activities, respectively. In the second group, new neutral cobaloximes **(B_{1-3})** and their corresponding different cobaloxime-based (double and single) complex salts **(B_{4-9})** were prepared. The synthesized cobaloxime complexes **(B_{1-9})** were characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, LC-MS/MS spectrometry, melting point and elemental analysis techniques. The synthesized compounds were evaluated for the first time as a catalyst for the synthesis of cyclic carbonates using epoxide and CO_2 without using any organic and inorganic solvents under suitable conditions. All synthesized cobaloxime complexes **(B_{1-9})** showed high catalytic activity (at 100 °C and 1.6 MPa CO_2 pressure) for the carboxylation of epichlorohydrin. In the third group, new neutral cobaloximes **(B_{1-3})** and double cobaloxime salts **(B_{4-6})** and their simple ionic single salts **(B_{7-9})** were prepared. The structure of the synthesized target cobaloximes was characterized using a combination of ^{1}H, ^{13}C and ^{11}B NMR spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, LC-MS/MS spectrometers, melting point and elemental analysis techniques. The efficiency of these cobaloximes **(B_{1-9})**, whose structures are explained in detail, as efficient and green catalysts in the reactions of obtaining five-membered organic carbonates from CO_2 and epoxides was investigated. After determining the high catalytic conversion and selectivity of all synthesized cobaloxime compounds **(B_{1-9})**, the effects of parameters such as epoxide, base, reaction time, temperature and CO_2 pressure of these catalysts on the catalytic conversion were investigated.

KEYWORDS: Cobaloxime, Antibacterial, Antioxidant, Catalyst, CO_2 conversion

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerekse de manevi konularda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet KILIÇ'a çok teşekkür ederim. Ayrıca, sentezlenen tüm bileşiklerin katalizör olarak etkinliklerinin belirleme çalışmalarında yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Emine AYTAR'a çok teşekkür ederim.

Bununla birlikte hedef bileşiklerin biyolojik çalışmaları ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde yardımcı olan Dr. Ahmet SAVCI ve Dr. Yusuf ALAN hocama da çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışma arkadaşlarım Rahime SÖYLEMEZ ve Levent BEYAZSAKAL'a da her türlü destek ve yardımları için çok teşekkür ederim. Son olarak, her zaman yanımda olan, maddi manevi yardımlarını esirgemeyen ve bana gösterdikleri sabırdan dolayı sevgili aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Önerilen [Ni(dioksim)$_2$] ve [Ni(dioksim)$_2$Cu$_2$(N-N)$_2$](ClO$_4$)$_2$] komplekslerinin yapısı ve katalizör olarak bu komplekslerin karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesi…….. 1
Şekil 1.2. Dioksimlerin ve mono oksimlerin genel formülü……... 3
Şekil 1.3. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması…….... 3
Şekil 1.4. Fluvoksaminin *trans* ve *cis* yapılarının elektronik absorpsiyon spektrumları……..... 4
Şekil 1.5. Mono oksimlerde geometrik izomeri…….. 5
Şekil 1.6. Benzildioksimin izomer yapıları…… 5
Şekil 1.7. Fenilglioksimin izomer yapıları…….. 6
Şekil 1.8. Keton ve Aldehitlarin hidroksilamin ile reaksiyonu……..… 6
Şekil 1.9. Nitrosolama metodu……..….. 7
Şekil 1.10. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu……..... 7
Şekil 1.11. Primer aminlerin yükseltgenme reaksiyonu……..... 7
Şekil 1.12. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonu……..... 7
Şekil 1.13. Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonu…….. 7
Şekil 1.14. Disiyan-di-N-oksit katılmasının reaksiyonu……..... 8
Şekil 1.15. Oksimlerin hibrit yapısı……..... 8
Şekil 1.16. Bazı oksimlerin metallere bağlanma formları……... 9
Şekil 1.17. Dioksimlerin (*anti, amfi*)-şekillerinin Ni(II) kompleksi……..... 9
Şekil 1.18. Dimetilglioksim ve diaminoglioksim'in kobalt kompleksleri…….……. 10
Şekil 1.19. Oksim türevinin (antioksidan) ve kompleksinin (antibiyotik) yapıları……. 11
Şekil 1.20. FDA onaylı oksimlerin (antibiyotikler) kimyasal yapıları……... 12
Şekil 1.21. Katalize edilmemiş ve katalize edilmiş reaksiyonlarla ilişkili potansiyel enerjiyi karşılaştıran diyagram…….....…….. 13
Şekil 1.22. Enzim substrat bağlanmasının tasviri……..…….. 15
Şekil 1.23. Karbon monoksitin (CO) oksijen (O$_2$) ile katalitik oksidasyonu için reaksiyon döngüsü ve potansiyel enerji diyagramı……. 16
Şekil 1.24. Karbondioksitten kaynaklanan bazı organik bileşikler……. 20
Şekil 2.1. Hidrozo-oksim, aldazin-oksim türevlerinin Cu(II), Co(II) kompleksleri…… 21
Şekil 2.2. Klik kimyası kullanılarak elde edilen kobaloksimler…….. 23
Şekil 2.3. (LH$_2$) ve (Ni, Co) komplekslerinin önerilen yapıları…….. 24
Şekil 2.4. Ligandın (LH$_2$) ve metal komplekslerinin (Cu(II) ve Ni(II)) sentezi…….. 25
Şekil 2.5. Ligand (LH$_2$) ve komplekslerinin (Co(II), Cu(II)) önerilen yapısı…… 26
Şekil 2.6. Tek ve üç merkezli bazı dioksim metal komplekslerin sentezi……... 27
Şekil 2.7. Uygun şartlar altında farklı epoksitlerin CO2 ile reaksiyonu sonucu halkalı karbonatların elde edilmesi..... 28
Şekil 2.8. Organik katalizörlerin (A-D) hazırlanması ve aktif konumların gösterilmesi için genel yöntem …….. 29
Şekil 2.9. NinapH'nin yapısı, DNA ve ninapH arasındaki etkileşimi…….. 30
Şekil 2.10. Dioksim ligandı ve kobaloksim komplekslerinin sentezi ……..…….. 31
Şekil 2.11. H$_2$L^1 ligandı ve metal komplekslerinin önerilen yapısı ……..... 32
Şekil 2.12. Çok dişli ligandların yapısı (H$_2$1-H$_2$3) **(a)**. Co, Ni ve Zn ile iki çekirdekli çift sarmallı metalohelikatların yapısı **(b)** ve katalitik aktivitesi …… 33
Şekil 2.13. Dikobaloksim/organodikobaloksimlerin önerilen yapıları …….. 34
Şekil 2.14. Üç yeni vanadyum kompleksinin sentezi ……..... 35
Şekil 2.15. Ligandlar (L$_1$H$_2$ ve L$_2$H$_2$) ve metal komplekslerinin önerilen yapısı ……... 36
Şekil 2.16. Kobaloksim bazlı çift kompleks tuzun yapısı [Co(dmgh)$_2$py$_2$]$^+$[Co(dmgBPh$_2$)$_2$Cl$_2$]$^-$... 37
Şekil 2.17. Oksim ligandı ile Cu(II) kompleksinin [Cu(4-MeO-salox)$_2$] hazırlanması …….. 38
Şekil 2.18. Metal komplekslerinin yapısı…… 39
Şekil 2.19. p-Si/TiO$_2$/CoPy-4-X hibrit fotokatotların şematik gösterimi ……... 40
Şekil 2.20. Yeni ligandlar ve bunların metal komplekslerinin yapısı …… 41
Şekil 2.21. Karbondioksit (CO$_2$) dönüşümü için yeni bir Co(II) katalizörü ……... 42

Şekil 2.22. Fenolik oksim yapıları ve Cu(II) komplekslerinin genel yapısı …… 43
Şekil 2.23. Ligand (LH_2) ve komplekslerinin önerilen yapısı (Ni(II), Cu(II))…… 44
Şekil 2.24. Ni(II), Cu(II), UO_2(VI) komplekslerin önerilen yapısı ……..... 45
Şekil 2.25. 4TFVD ve metal komplekslerinin sentez reaksiyonu ……..... 46
Şekil 2.26. Sülfanilamid oksimin kristal yapısı ve 2-aminotiyazol sülfanilamid oksimlerinin yapısı ……..... 47
Şekil 2.27. Aposinin oksim ve esterlerinin sentezi ……..…… 48
Şekil 2.28. Çeşitli fosfor ilidleri ile karıştırılmış oksim palladasikliklerin hazırlanması için sentez yolu ……..…... 49
Şekil 2.29. Önerilen nötral ve katyonik kobaloksimlerin (PCPL) yapısı ……... 50
Şekil 3. 1. Asimetrik monooksim maddesinin **(L_1H)** sentezi …… 54
Şekil 3. 2. Asimetrik dioksim ligandının **(L_1H_2)** sentezi ……..... 55
Şekil 3.3. $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** kompleksinin sentezi …… 56
Şekil: 3.4. $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin sentezi ……... 57
Şekil 3.5. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kompleksinin sentezi …… 58
Şekil 3.6. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin sentezi ……... 59
Şekil 3.7. $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** kompleksinin sentezi …… 60
Şekil 3.8. $[Co_1(L_1H)_2]$ **(B_1)** kompleksinin sentezi ……... 61
Şekil 3.9. $[Co_2(L_1H)_2]$ **(B_2)** kompleksinin sentezi ……... 62
Şekil 3.10. $[Co_3(L_1H)_2]$ **(B_3)** kompleksinin sentezi …… 63
Şekil 3.11. $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** kompleksinin sentezi …….. 65
Şekil 3.12. $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** kompleksinin sentezi …….. 66
Şekil 3.13. $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** kompleksinin sentezi …….. 68
Şekil 3.14. $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** kompleksinin sentezi …… 69
Şekil 3.15. $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** kompleksinin sentezi ……... 71
Şekil 3.16. $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ (**B_9**) kompleksinin sentezi ……... 72
Şekil 3. 17. Asimetrik monooksim maddesinin **(L_2H_1)** sentezi …….. 74
Şekil 3. 18. Asimetrik dioksim ligandının **(L_2H_2)** sentezi …….. 75
Şekil: 3.19. $[Co_1(L_2H)_2]$ **(C_1)** kompleksinin sentezi …… 76
Şekil 3.20. $[Co_2(L_2H)_2]$ **(C_2)** kompleksinin sentezi …… 77
Şekil 3.21. $[Co_3(L_2H)_2]$ **(C_3)** kompleksinin sentezi …… 78
Şekil 3.22. $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** kompleksinin sentezi …….. 79
Şekil 3.23. $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** kompleksinin sentezi …….. 81
Şekil 3.24. $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** kompleksinin sentezi …….. 82
Şekil 3.25. $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** kompleksinin sentezi …… 84
Şekil 3.26. $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** kompleksinin sentezi …… 86
Şekil 3.27. $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** kompleksinin sentezi …… 87
Şekil 4.1.1. Önerilen *vic*-dioksim **(L_1H_2) (A)** ligandı ve metal komplekslerinin $[M(L_1H)_2]$ **($A_{1\text{-}5}$)** yapısı ……..... 93
Şekil 4.1.2. *Vic*-dioksim ligandının **(L_1H_2) (A)** FT-IR spektrumu ……..... 94
Şekil 4.1.3. $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** kompleksinin FT-IR spektrumu ……..... 95
Şekil 4.1.4. $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin FT-IR spektrumu ……..... 95
Şekil 4.1.5. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kompleksinin FT-IR spektrumu ……... 95
Şekil 4.1.6. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin FT-IR spektrumu …….. 96
Şekil 4.1.7. $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** kompleksinin FT-IR spektrumu ……..... 96
Şekil 4.1.8. C_2H_5OH ve $CHCl_3$ içindeki vic-dioxime ligandının **(L_1H_2) (A)** UV-Vis spektrumları ……..... 97
Şekil 4.1.9 C_2H_5OH içindeki metal komplekslerinin $[M(L_1H)_2]$ **($A_{1\text{-}5}$)** UV-Vis spektrumları ……..... 98
Şekil 4.1.10. $CHCl_3$ içindeki metal komplekslerinin $[M(L_1H)_2]$ **($A_{1\text{-}5}$)** UV-Vis spektrumları..... 98
Şekil 4.1.11 *Vic*-dioxime ligandı **(A)** (a) ve $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin (b) DMSO-d_6 içindeki ^1H NMR spektrumları ……..... 101
Şekil 4.1.12. *Vic*-dioxime ligandı **(A)** (a) ve $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin (b) DMSO-d_6 içindeki ^{13}C NMR spektrumları ……..... 102
Şekil 4.1.13. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kompleksinin DMSO-d_6 içindeki ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..... 103
Şekil 4.1.14. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin DMSO-d_6 içindeki ^1H ve ^{13}C NMR

spektrumları ……..... 104
Şekil 4.1.15. [Zn(L_1H)$_2$] **(A_5)** kompleksinin DMSO-d_6 içindeki ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları …..... 105
Şekil 4.1.16. *Vic*-dioxim ligandının **(L_1H_2) (A)** LC-MS/MS spektrumu ……..……...….. 106
Şekil 4.1.17. [Cu(L_1H)$_2$] **(A_1)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu ……..…..... 106
Şekil 4.1.18. [Ni(L_1H)$_2$] **(A_2)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu ……..…. 107
Şekil 4.1.19. [Ti(L_1H)$_2$]Cl$_2$ **(A_3)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu ……..…. 107
Şekil 4.1.20. [VO(L_1H)$_2$] **(A_4)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu ……..… 107
Şekil 4.1.21. [Zn(L_1H)$_2$] **(A_5)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu ……..…. 108
Şekil 4.2.1. Önerilen nötral kobaloksim **(B_{1-3})** ve karşılık gelen kobaloksim tuzlarının **(B_{4-9})** sentezi ……..... 115
Şekil 4.2.2. Nötral kobaloksimin **(B_1)** FT-IR spektrumu ……..... 117
Şekil 4.2.3. Nötral kobaloksimin **(B_2)** FT-IR spektrumu ……..... 117
Şekil 4.2.4. Nötral kobaloksimin **(B_3)** FT-IR spektrumu ……..... 118
Şekil 4.2.5. Çift kobaloksim tuzunun **(B_4)** FT-IR spektrumu ……. 118
Şekil 4.2.6. Çift kobaloksim tuzunun **(B_5)** FT-IR spektrumu ……. 119
Şekil 4.2.7. Çift kobaloksim tuzunun **(B_6)** FT-IR spektrumu ……. 119
Şekil 4.2.8. Tekli kobaloksim tuzunun **(B_7)** FT-IR spektrumu ……..... 120
Şekil 4.2.9. Tekli kobaloksim tuzunun **(B_8)** FT-IR spektrumu ……..... 120
Şekil 4.2.10. Tekli kobaloksim tuzunun **(B_9)** FT-IR spektrumu ……. 121
Şekil 4.2.11. Nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları ……..…..... 122
Şekil 4.2.12. Nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları ……..... 122
Şekil 4.2.13. Çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzlarının C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları ……..... 123
Şekil 4.2.14. Çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzlarının $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları ……..…..... 123
Şekil 4.2.15. Tekli kobaloksim **(B_{7-9})** tuzlarının C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları ……. 124
Şekil 4.2.16. Tekli kobaloksim **(B_{7-9})** tuzlarının $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları ……. 124
Şekil 4.2.17. Nötral kobaloksimin **(B_1)** ^{1}H spektrumu ……..……. 126
Şekil 4.2.18 Nötral kobaloksimin **(B_1)** ^{13}C-NMR spektrumları ……..……..……. 127
Şekil 4.2.19. Nötral kobaloksimin **(B_2)** ^{1}H spektrumu ……..... 127
Şekil 4.2.20. Nötral kobaloksimin **(B_2)** ^{13}C-NMR spektrumları ……..... 128
Şekil 4.2.21. Nötral kobaloksimin **(B_3)** ^{1}H spektrumu …… 128
Şekil 4.2.22. Nötral kobaloksimin **(B_3)** ^{13}C-NMR spektrumları ……. 129
Şekil 4.2.23. Çift kobaloksim [$Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……. 129
Şekil 4.2.24. Çift kobaloksim [Co_1 $(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1$ $(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ……..…….. 130
Şekil 4.2.25. Çift kobaloksim [Co_2 $(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2$ $(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……..…… 130
Şekil 4.2.26. Çift kobaloksim [$Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ……..…….. 131
Şekil 4.2.27. Çift kobaloksim [Co_3 $(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3$ $(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu …… 132
Şekil 4.2.28. Çift kobaloksim [$Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ……..…….. 132
Şekil 4.2.29. Tekli kobaloksim [$Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu …..… 133
Şekil 4.2.30. Tekli kobaloksim [$Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ..….... 133
Şekil 4.2.31. Tekli kobaloksim [$Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu …….. 134
Şekil 4.2.32. Tekli kobaloksim [$Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu …….. 134
Şekil 4.2.33. Tekli kobaloksim [$Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……..... 135
Şekil 4.2.34. Tekli kobaloksim [$Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ……..... 135
Şekil 4.2.35. Nötral kobaloksimin **(B_1)** LC-MS/MS spektrumu ……. 136
Şekil 4.2.36. Nötral kobaloksimin **(B_2)** LC-MS/MS spektrumu ……. 137
Şekil 4.2.37. Nötral kobaloksimin **(B_3)** LC-MS/MS spektrumu ……. 137
Şekil 4.2.38. Çift kobaloksim [$Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları ……..…….. 138
Şekil 4.2.39 Çift kobaloksim [$Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları ……..…….. 139
Şekil 4.2.40. Çift kobaloksim [$Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)**

tuzunun LC-MS/MS spektrumları …….. 140
Şekil 4.2.41. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları..... 141
Şekil 4.2.42. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları.… 142
Şekil 4.2.43. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları … 143
Şekil 4.2.44. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında çift kobaloksim **(B_6)** tuzu kullanılarak farklı epoksitler ile CO_2'ın siklokatılma reaksiyonu. Reaksiyon koşulları: çift kobaloksim **(B_6)** tuzu (% 0,1 mol), DMAP (% 0,2 mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 ºC, yarım saat..... 146
Şekil 4.2.45. Çift kobaloksim **(B_6)** tuzu kullanılarak farklı bazların optimize edilmiş reaksiyon koşulları (çift kobaloksim tuzu **(B_6)** (% 0,1 mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 ºC, yarım saat) altında ECH ile CO_2'ın halkalı karbonat sentezi üzerindeki etkisi……..…… 147
Şekil 4.2.46. Çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon süresinin CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi ……..……. 149
Şekil 4.2.47. Çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon sıcaklığının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi ……..……. 149
Şekil 4.2.48. Çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon basıncının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi ……..……. 150
Şekil 4.2.49. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüşümü için olası reaksiyon mekanizması. 151
Şekil 4.3.1. Önerilen nötral kobaloksim **(C_{1-3})** ve kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** sentezi ……..... 160
Şekil 4.3.2. Nötral kobaloksimin **(C_1)** FT-IR spektrumu …… 162
Şekil 4.3.3. Nötral kobaloksimin **(C_2)** FT-IR spektrumu…..……. 163
Şekil 4.3.4. Nötral kobaloksimin **(C_3)** FT-IR spektrumu …… 163
Şekil 4.3.5. Çift kobaloksim **(C_4)** tuzunun FT-IR spektrumu …….. 164
Şekil 4.3.6. Çift kobaloksim **(C_5)** tuzunun FT-IR spektrumu …….. 164
Şekil 4.3.7. Çift kobaloksim **(C_6)** tuzunun FT-IR spektrumu …….. 165
Şekil 4.3.8. Tekli kobaloksim **(C_7)** tuzunun FT-IR spektrumu ……... 165
Şekil 4.3.9. Tekli kobaloksim **(C_8)** tuzunun FT-IR spektrumu ……... 166
Şekil 4.3.10. Tekli kobaloksim **(C_9)** tuzunun FT-IR spektrumu …….. 166
Şekil 4.3.11. Nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları …….. 167
Şekil 4.3.12. Nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları ……..... 168
Şekil 4.3.13. Çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzlarının C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumu ……... 168
Şekil 4.3.14. Çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzlarının $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumu …….. 169
Şekil 4.3.15. Tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{7-9})** C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları …….. 169
Şekil 4.3.16. Tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{7-9})** $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları …….. 170
Şekil 4.3.17. Nötral kobaloksimin **(C_1)** ^{1}H NMR spektrumu …….. 172
Şekil 4.3.18 Nötral kobaloksimin **(C_1)** ^{13}C NMR spektrumu …….. 172
Şekil 4.3.19. Nötral kobaloksimin **(C_2)** ^{1}H NMR spektrumu ……..… 173
Şekil 4.3.20 Nötral kobaloksimin **(C_2)** ^{13}C NMR spektrumu …….. 173
Şekil 4.3.21. Nötral kobaloksimin **(C_3)** ^{1}H NMR spektrumu ……..... 174
Şekil 4.3.22 Nötral kobaloksimin **(C_3)** ^{13}C NMR spektrumu…..…… 174
Şekil 4.3.23. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……... 175
Şekil 4.3.24. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu …….. 175
Şekil 4.3.25. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……... 176
Şekil 4.3.26. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu …….. 176
Şekil 4.3.27. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu.....…… 177
Şekil 4.3.28. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu …….. 177
Şekil 4.3.29. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……..... 178
Şekil 4.3.30. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ……..... 178
Şekil 4.3.31. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……..... 179
Şekil 4.3.32. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu ……..... 179
Şekil 4.3.33. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu ……..... 180

Şekil 4.3.34. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu …….... 180
Şekil 4.3.35. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu ……... 181
Şekil 4.3.36. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu ……... 181
Şekil 4.3.37. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu.....…… 181
Şekil 4.3.38. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu …..... 182
Şekil 4.3.39. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu …..... 182
Şekil 4.3.40. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu …..... 182
Şekil 4.3.41. Nötral kobaloksimin **(C_1)** LC-MS/MS spektrumu …… 183
Şekil 4.3.42. Nötral kobaloksimin **(C_2)** LC-MS/MS spektrumu …… 184
Şekil 4.3.43. Nötral kobaloksimin **(C_3)** LC-MS/MS spektrumu……. 184
Şekil 4.3.44. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları …… …….. 185
Şekil 4.3.45. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları ……... 186
Şekil 4.3.46. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları ……... 187
Şekil 4.3.47. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları.... 188
Şekil 4.3.48. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları.... 189
Şekil 4.3.49. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları… 190
Şekil 4.3.50. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında çift kobaloksim **(C_6)** tuzu kullanılarak farklı epoksitler ile CO_2'ın siklokatılma reaksiyonu. Reaksiyon koşulları: çift kobaloksim **(C_6)** tuzu (% 0.1 mol), DMAP (% 0.2 mol), CO_2 (1.6 MPa), 100 °C, 1 saat…….....…….... 193
Şekil 4.3.51. Çift kobaloksim **(C_6)** tuzu kullanılarak farklı bazların optimize edilmiş reaksiyon koşulları (çift kobaloksim tuzu **(C_6)** (% 0,1 mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 °C, 1 saat) altında ECH ile CO_2'ın halkalı karbonat sentezi üzerindeki etkisi…….....… 194
Şekil 4.3.52. Çift kobaloksim **(C_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon süresinin CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi ……..... 195
Şekil 4.3.53. Çift kobaloksim **(C_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon sıcaklığının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi …….....……. 196
Şekil 4.3.54. Çift kobaloksim **(C_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon basıncının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi …….....…… 196

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

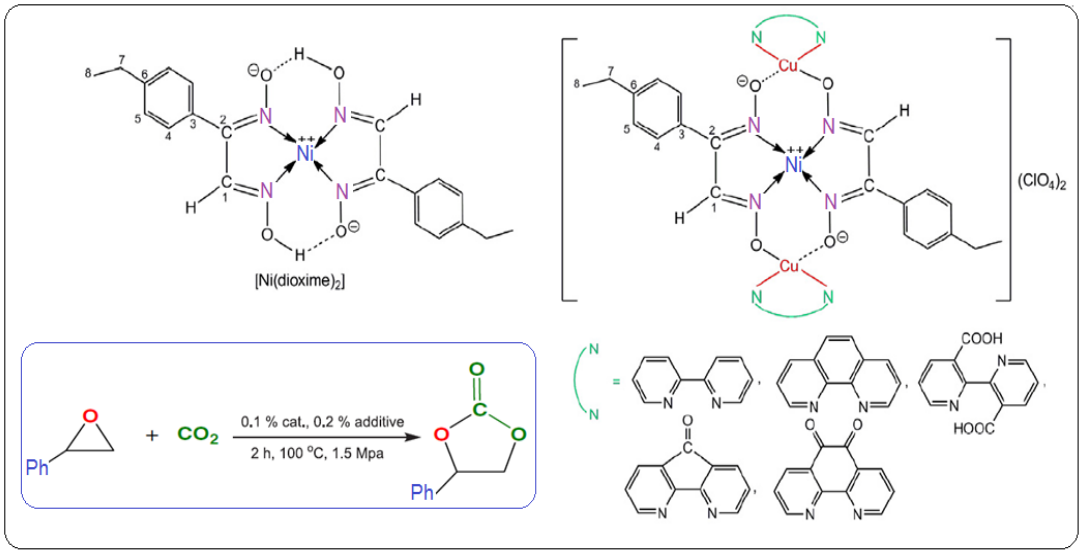
Çizelge 1.1. Heterojen katalize dayalı en büyük işlemler ……..……. 17
Çizelge 4.1.1. *Vic*-dioksim ligandının **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** *in-vitro* antioksidan kapasitesinin standart antioksidanlar (BHA ve AA) ile karşılaştırılması... 108
Çizelge 4.1.2. Farklı derişimlerdeki bileşikler **(A ve A_{1-2})** kullanılarak test edilen mikrobiyal hücrelerin canlılık yüzdesi ……..... 112
Çizelge 4.1.3. Farklı derşimlerdeki bileşikler **(A_{3-5})** kullanılarak test edilen mikrobiyal hücrelerin canlılık yüzdesi..... 113
Çizelge 4.2.1. Katalizör olarak nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** ve kobaloksim **(B_{4-9})** tuzları kullanılarak ECH ile CO_2'den halkalı karbonat sentezi …….. 145
Çizelge 4.2.2. CO_2 dönüşümü için yakın zamanda bildirilen bazı kobalt katalizörleri ile katalitik aktivitelerin karşılaştırılması ……..……... 153
Çizelge 4.3.1. Katalizör olarak nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve kobaloksim **(C_{4-9})** tuzları kullanılarak ECH ile CO_2'den halkalı karbonat sentezi **(C_{1-9})**……. 192

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CH_2Cl_2	Diklorometan
CH_3COONa	Sodyum asetat
$CHCl_3$	Kloroform
CO_2	Karbondioksit
$CoCl_2.6H_2O$	Kobalt klorür
DMAP	Dimetilamino Piridin
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EB	1,2-Epoksibütan
ECH	Epiklorohidrin
ECHC	4-(Klorometil)-1,3-dioksolan-2-on
EtOH	Etilalkol
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
LC-MS/MS	Sıvı Kramotografisi-Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Kimya alanındaki büyük gelişmeler nedeniyle, organik ve anorganik kimyanın birleşmesi ile koordinasyon kimyası gibi yeni alt dallar ortaya çıkmıştır. Bu alanda ilk bilimsel çalışmalar 1910'lu yıllarda Werner tarafından yapılmıştır (Pazarlı, 2013). Bir koordinasyon bileşiği, bir metal iyonu (Lewis asidi) ve elektronca zengin grupların (yüklü türler, Cl^-, CN^-, NO_2^-, vb. veya nötral türler H_2O, NH_3, NO) birleşmesinden oluşan herhangi bir bileşiktir. $[MLn]^{\pm m}$ genel formülü ile temsil edilebilir, burada M bir metal iyonudur, L elektron bakımından zengin türlerdir; n, metal atomuna/iyonuna bağlı L sayısıdır ve m ise metal kompleks iyon üzerindeki yük olarak bilinir (Tiwari, 2021). Günümüzde, *vic*-dioksimlerin koordinasyon kimyası kararlı, hazırlaması kolay ve büyük bir yapısal çeşitliliğe sahip oldukça renkli kompleksler, çok verimli ve çok yönlü biyolojik özellikler nedeniyle ilgi çekicidir Bu nedenle *vic*-dioksim ligandlar ve bunların farklı metal komplekslerinin uygulama alanları detaylı olarak incelenmiştir. Bu uygulama alanlarından biri de *vic*-dioksim bileşiklerin anti-viral, anti-kanser ve anti-bakteriyel özellikleri üzerinde yapılan bazı çalışmaların sonucunda gösterilmiştir. Benzamid oksim, ilaç keşfinde bir yapı taşı olarak kullanılır. Dioksim bileşikleri sinir ajanları için panzehir olarak kullanılmakta ve en etkili oksim sinir ajanı panzehirleri pralidoxim, obidoxim ve metoxim'dir. Oksim, Naylon 6'nın öncüsü olan kaprolaktamın endüstriyel üretiminde bir ara madde olarak kullanılır ve perillaldehit oksimi yapay bir tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Oksimler, analitik, biyolojik sistemler, antifungal reaktifler olarak ve ayrıca ağır metalleri çıkarmadaki büyük yeteneği ile giderek daha önemli hale gelmekte ve boya olarak kullanımları nedeniyle dikkat çekmektedirler (Tas ve ark., 2009; Arjunana ve ark., 2011; Moonshıram ve ark., 2016; Motaleb ve ark., 2019; Belkhettab ve ark., 2020). Bununla birlikte, dioksim bileşiklerin etkin ve yeşil katalizör olarak karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde etkinliği incelenmiştir (Kilic ve ark., 2013).



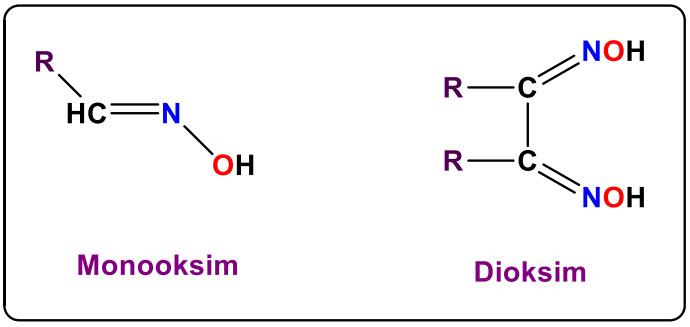
Şekil 1.1. Önerilen $[Ni(dioksim)_2]$ ve $[Ni(dioksim)_2Cu_2(N\text{-}N)_2](ClO_4)_2]$ komplekslerinin yapısı ve katalizör olarak bu komplekslerin karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesi (Kilic ve ark., 2013)

1.1. Oksimler

Oksi ve imin kelimelerinin kısaltmasından oluşan ve yapısında "-C=NOH" fonksiyonel grubu bulunan bileşiklere “oksim” adı verilmiştir. Oksim bileşikleri genellikle aldehit veya ketonların hidroksil aminlerle reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Osborn ve ark., 2002). Oksimler organik kimyada çeşitli formlarda (mono-, di-, tri ve tetra) bulunmasına rağmen koordinasyon kimyasında daha çok monooksimler ve dioksimler olarak sınıflandırılmaktadır. Oksimler, (N ve/veya O) atomlarıyla farklı şekilde merkez atomlarına kovalent veya koordine kovalent bağları ile bağlanabilmektedir (Ramadan ve ark., 1997). Ayrıca, Tschugaeft dimetilglioksim ile nikel ve kobalt kompleksleri sentezlenmiş ve sonra dimetilglioksim kantitatif bir nikel detektörü olarak kullanıldı. Ayrıca izole edilen kobalt(III) kompleksi, bazı biyolojik ve biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşikler olarak önemli bir rol oynamıştır (Coşkun ve ark., 2005).

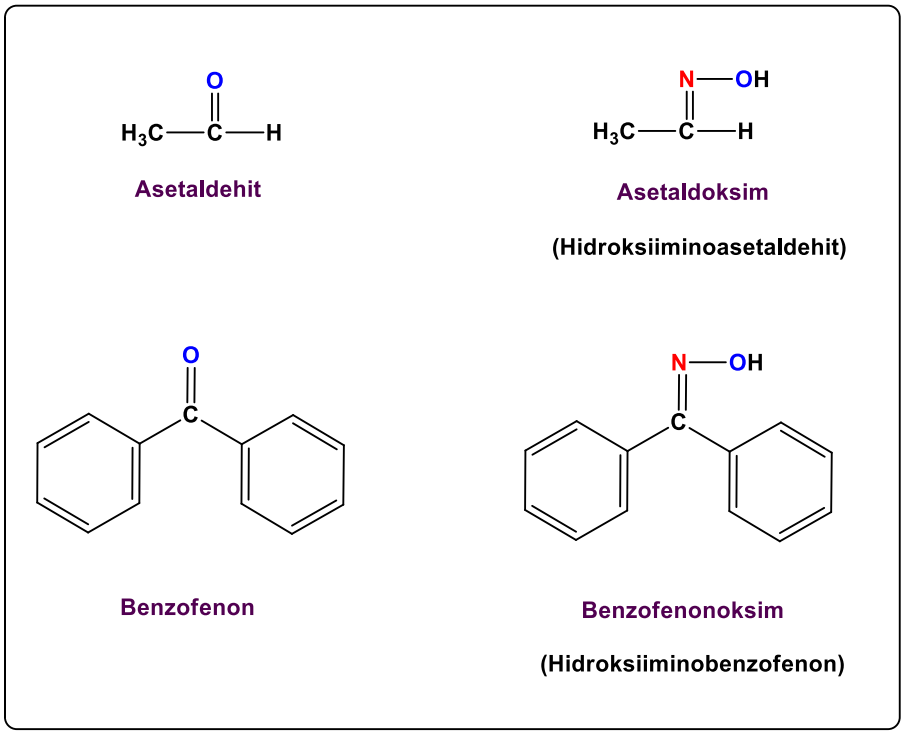
1.1.1 Oksimlerin adlandırılması

Oksimlerin aldehitler ‘‘RCHO’’ ve ketonların ‘‘R_1COR_2’’ hidroksilamin ile kondenzasyon bileşiği olarak tanımlanabileceğini de tanımlanabilmektedir. Basit (mono- ve di-) oksimlerin genel formülü Şekil 1.2 de verilmiştir.



Şekil 1.2. Dioksimlerin ve monooksimlerin genel formülü (Göktekin, 2015)

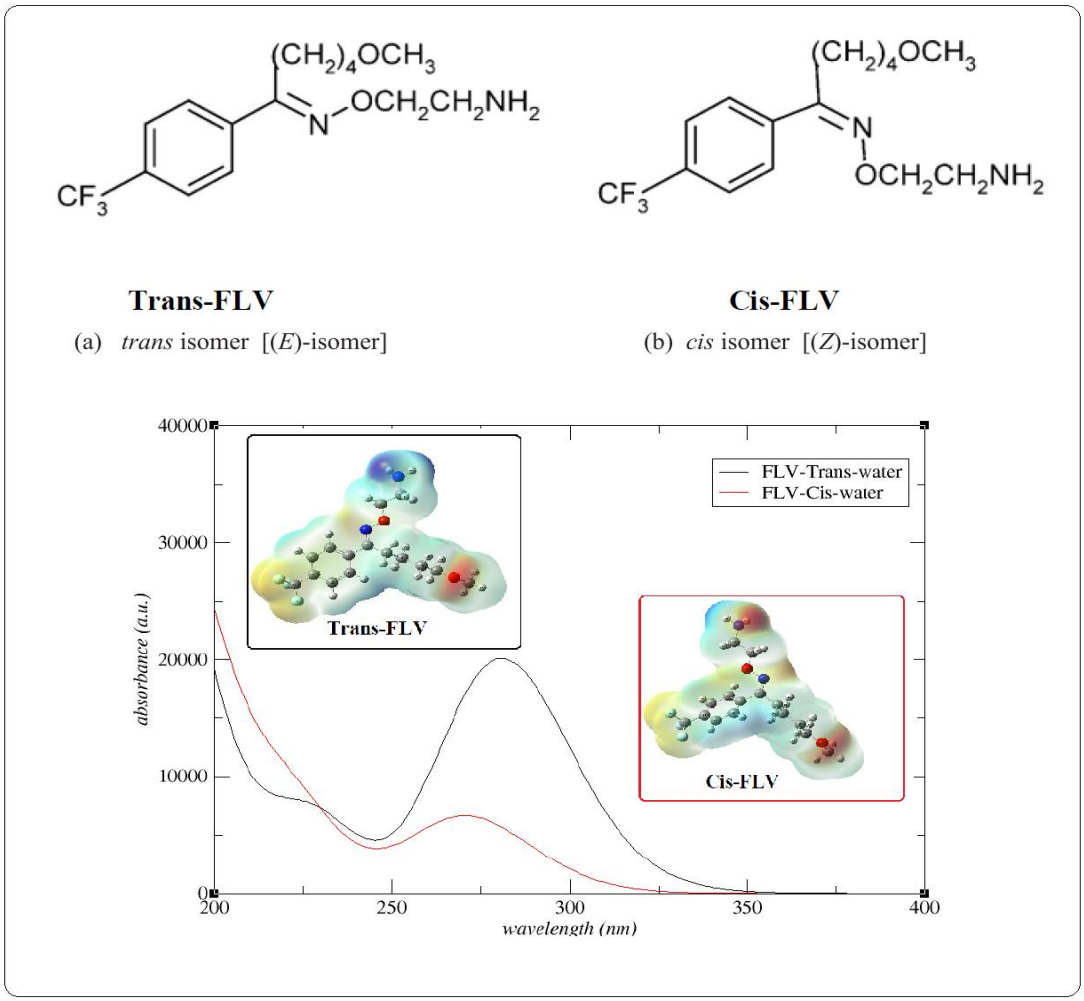
Oksimler bir aldehit veya keton bileşiğinden geldiğinde, ismin sonuna oksim kelimesi (benzofenonoksim gibi) eklenir. Ancak, günümüzde bir aldehit veya keton kaynağı ile oksimlere “hidroksiimino” eki eklenmektedir (Göktekin, 2015).



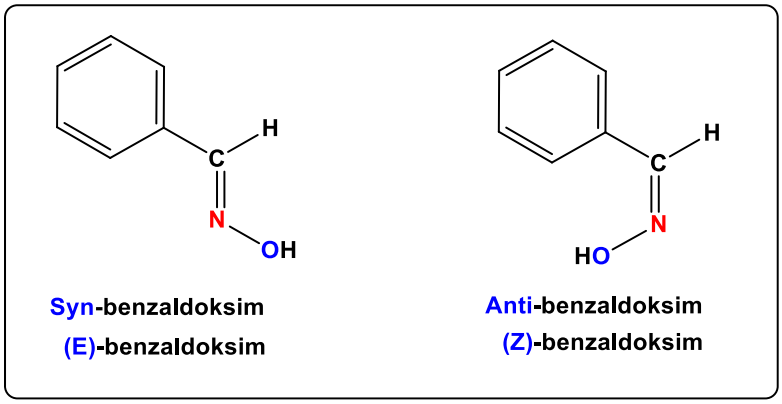
Şekil 1.3. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması (Göktekin, 2015)

1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerde karbon ve azot arasındaki çift bağın varlığı nedeniyle oluşan geometrik izomerleri var olup, çoğunlukla *syn*- veya *anti* ön eki ile kullanılır. Aldoksimlerde *anti*- eki, H atomu ve OH'ın zıt tarafında, *syn*- eki ise H atomu ve OH'ın aynı tarafta olması durumunda kullanılır. Son yıllarda OH ile R grubunun birbirine göre konumuna bağlı olarak Z ve E (Zusammen = beraber ve Entgegen = karşıt) ekleri de kullanılmaya başlanmıştır. Oksimin stereokimyası, sadece E izomerinin aktif olduğu antidepresan fluvoksamin tarafından gösterildiği gibi farmakolojik özellikler için önemli olabiliceği düşünülmüştür (Dadkhah ve ark., 2017; Al-Dabbagh, 2020).

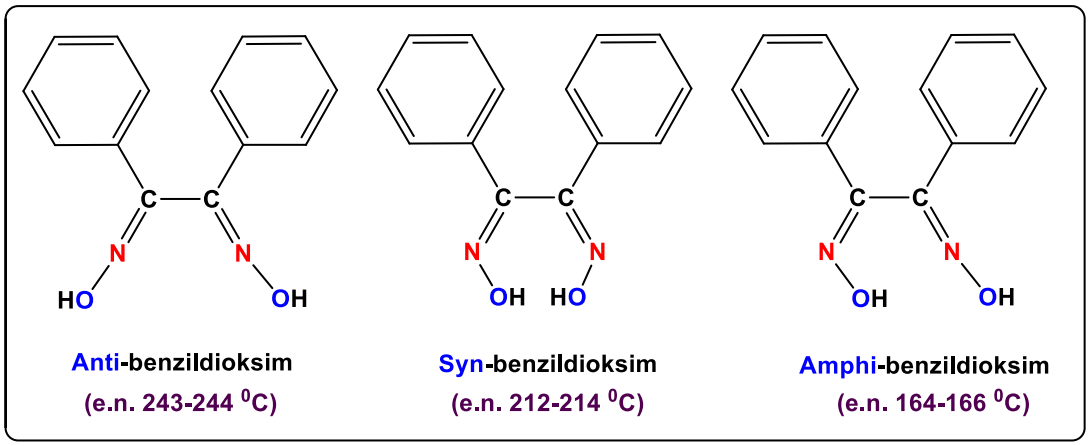


Şekil 1.4. Fluvoksaminin *trans* ve *cis* yapılarının elektronik absorpsiyon spektrumları (Dadkhah ve ark., 2017)



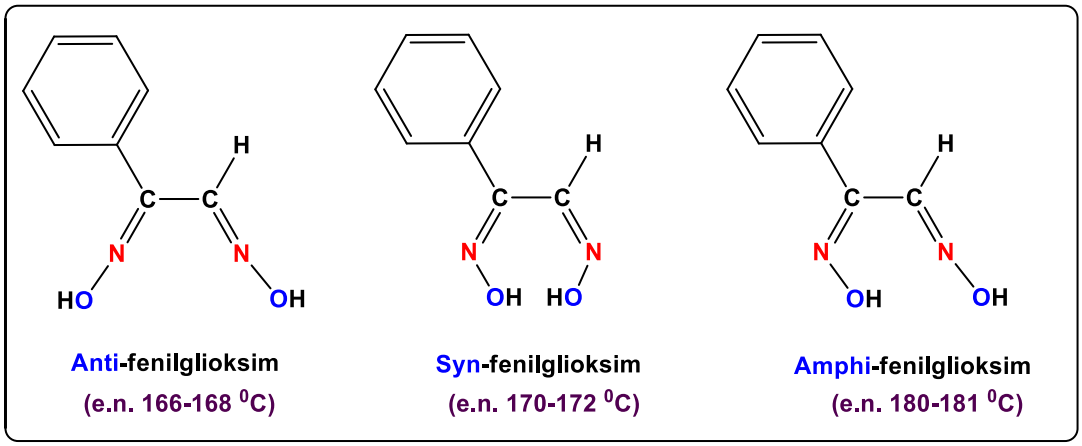
Şekil 1.5. Mono oksimlerde geometrik izomeri (Arılık, 2014)

Vic-dioksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle *syn*-, *anti*- ve amfi- formunda bulunmaktadır ve bunların kararlılık sırası *anti*- > *amfi*- > *syn*- bu şekildedir (Arılık, 2014).



Şekil 1.6. Benzildioksimin izomer yapıları (Arılık, 2014)

Bazı durumlarda, aşağıdaki şekil bazı istisnaları göstermektedir.



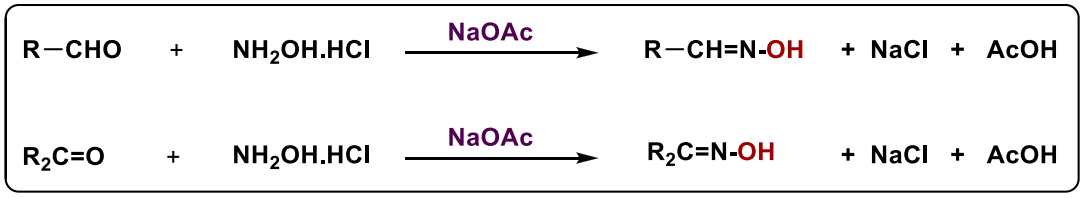
Şekil 1.7. Fenilglioksimin izomer yapıları (Arılık, 2014)

1.1.3. Oksimlerin özellikleri

Oksimler zayıf asidik bileşikler olup CO_2 ile çökerken, seyreltik NaOH çözeltisinde çözünürler. Ayrıca monoksimler α-dioksimlerden daha zayıf asidik özelliğine sahiptir. Ayrıca, azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle oksimler zayıf bazik özellik de göstermektedir. Hidroksil grubların varlığından dolayı, oksimlerin bazlık özellikleri iminlerin bazlığından on kat daha zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Oksimler asit çözeltilerinde su ile seyreltildiğinde çökerler (Uçar, 2009).

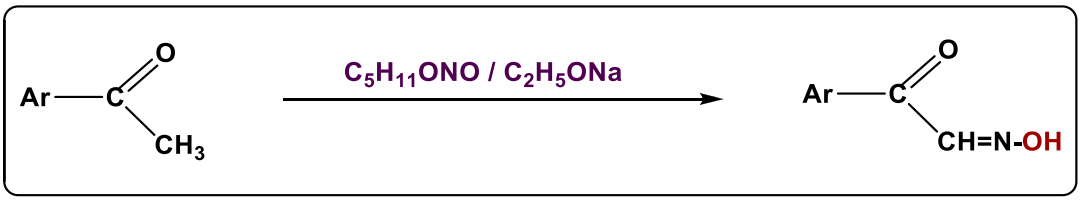
1.1.4. Oksimlerin elde edilme metodları

1.1.4.1. Keton ve aldehitlerin hidroksilamin ile reaksiyonu



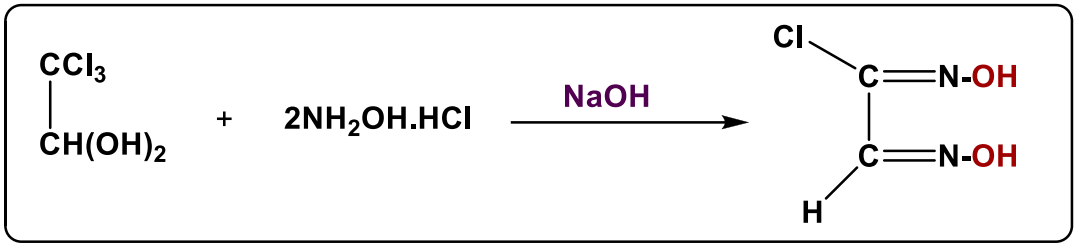
Şekil 1.8. Keton ve aldehitlerin hidroksilamin ile reaksiyonu (Karaman, 2015)

1.1.4.2. Nitrosolama metodu



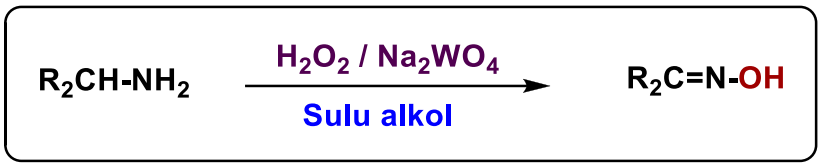
Şekil 1.9. Nitrosolama metodu (Pazarlı, 2013)

1.1.4.3.Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu



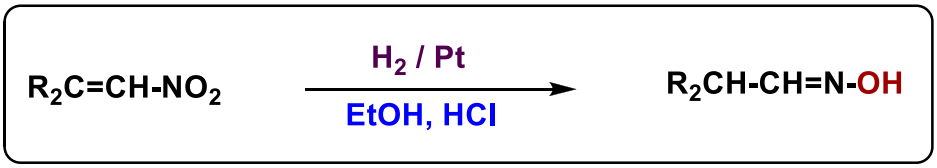
Şekil 1.10. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu (Bayraktar, 2011)

1.1.4.4.Primer aminlerin yükseltgenmesiyle



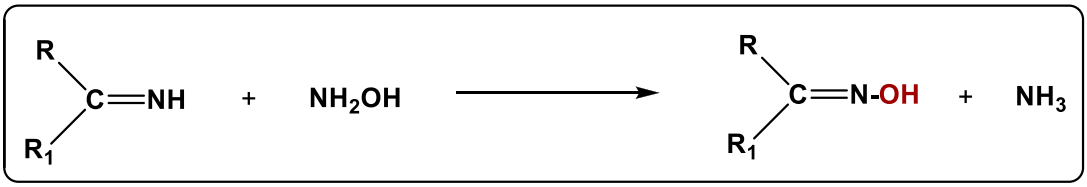
Şekil 1.11. Primer aminlerin yükseltgenme reaksiyonu (Başkale, 2007)

1.1.4.5.Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle



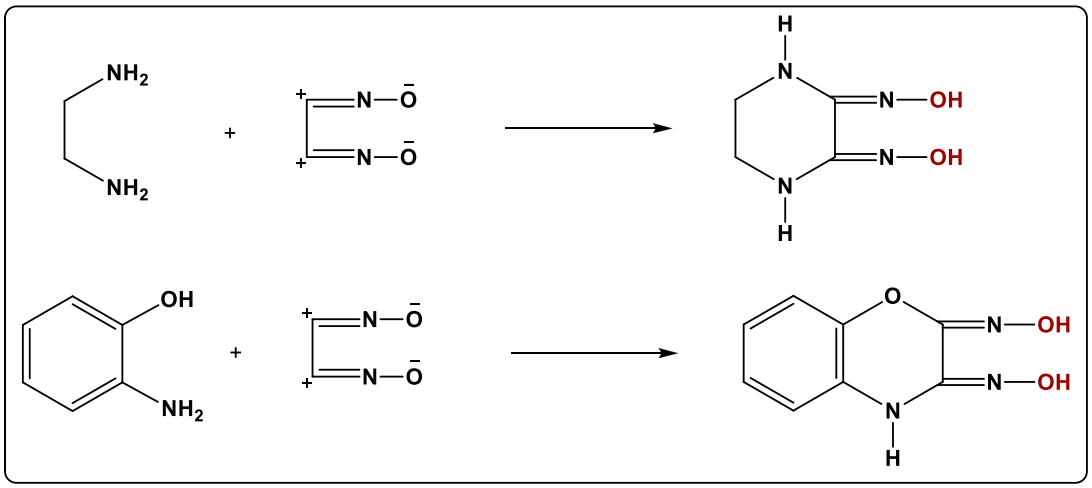
Şekil 1.12. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonu (Koyuncu, 2020)

1.1.4.6.Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonuyla



Şekil 1.13. Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonu (Öztoprak, 2017)

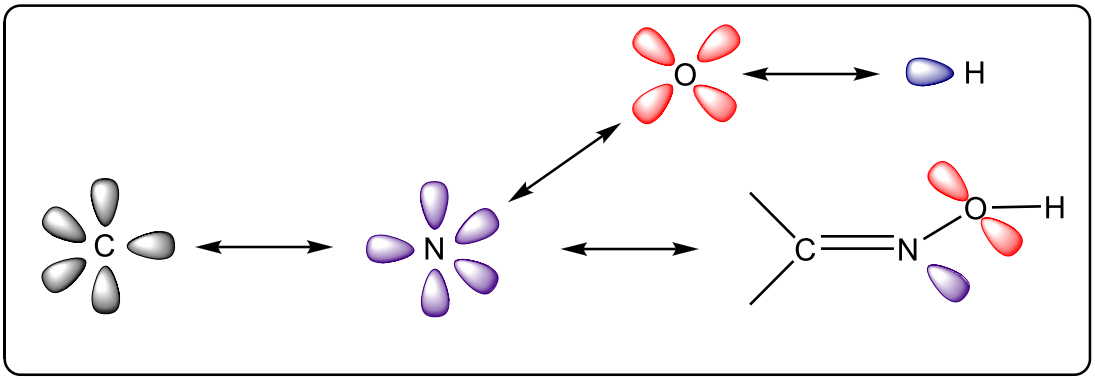
1.1.4.7.Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla



Şekil 1.14. Disiyan-di-N-oksit katılmasının reaksiyonu (Şimşekyılmaz, 2007)

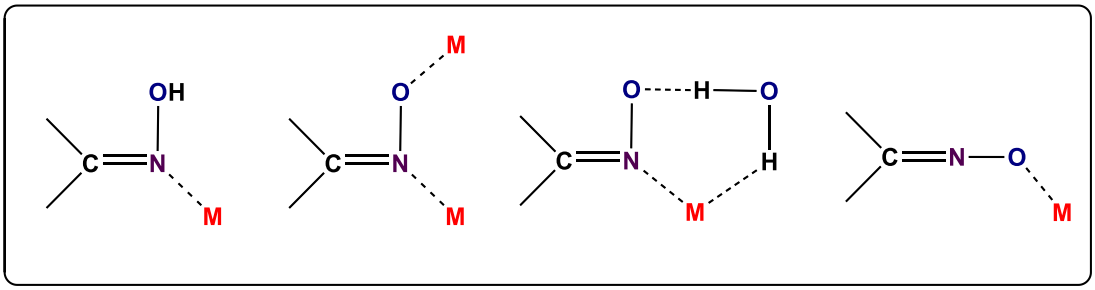
1.1.5. Oksimlerin kompleksleri

Oksimlerin yapısına bakarak, sp^3 hibridizasyonu ile oksijen atomu ve sp^2 hibridizasyonu ile azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin varlığını görmekteyiz.



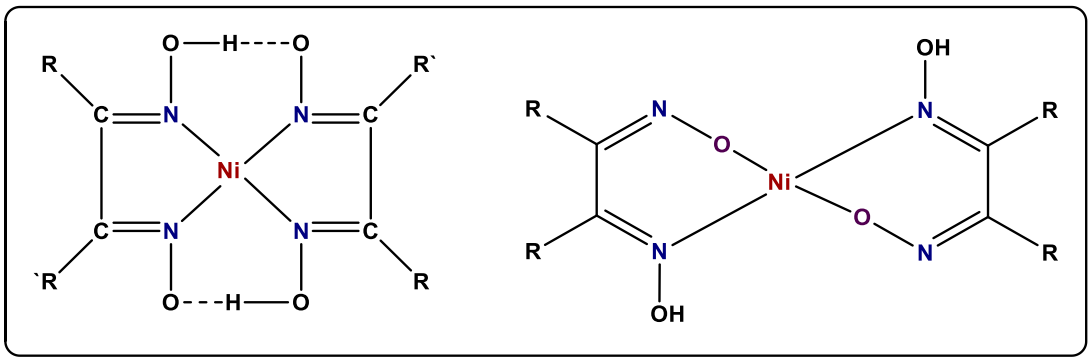
Şekil 1.15. Oksimlerin hibrit yapısı (Erman, 2011)

Oksimler, geçiş metalleri ile bir azot N veya oksijen O atomu vasıtasıyla farklı şekillerde bağlanabilmektedir (Şekil 1.16) (Erman, 2011).



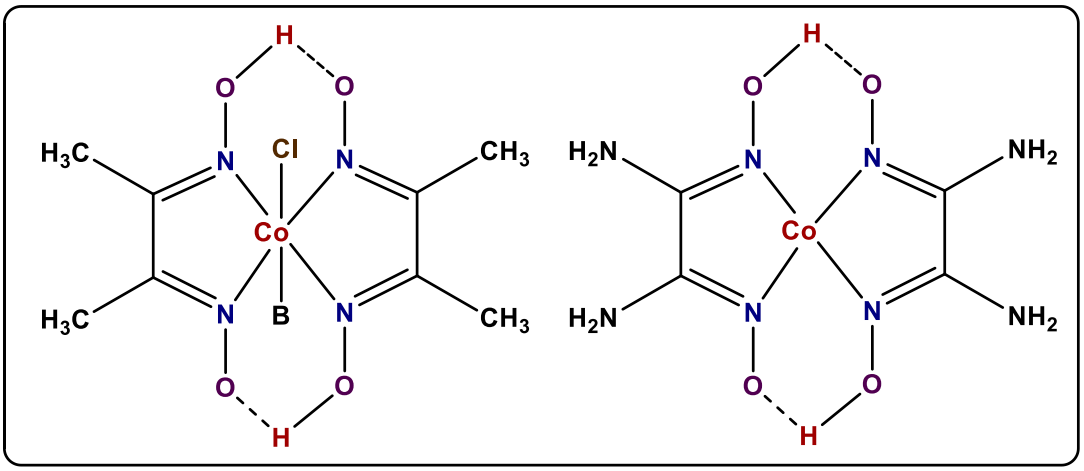
Şekil 1.16. Bazı oksimlerin metallere bağlanma formları (Erman, 2011)

Nikel içeren *vic*- dioksimler, ayırt edici özelliklere sahip kompleks bileşikler oluşturur. Örneğin; amfi- formu Nikel(II) ile sarı-yeşil ve *anti*-formu koyu kırmızı bileşikler oluştururlar.



Şekil 1.17. Dioksimlerin *anti ve amfi*- şekillerinin Ni(II) kompleksi (Çakıcı, 2009)

Bazı oksim türevleri, uygun şartlarda Co(II) iyonuyla reaksiyona girerek farklı koordinasyon ve manyetik özelliklere sahip metal kompleks bileşiklerini oluşturur. Örneğin kobalt Co(II), diaminoglioksim ile karedüzlem geometrideki bir kompleks oluştururken, hava varlığında O_2 dimetilglioksime bağlanarak oktahedral geometrideki bir metal kompleks oluşturmaktadır (Çakıcı, 2009).

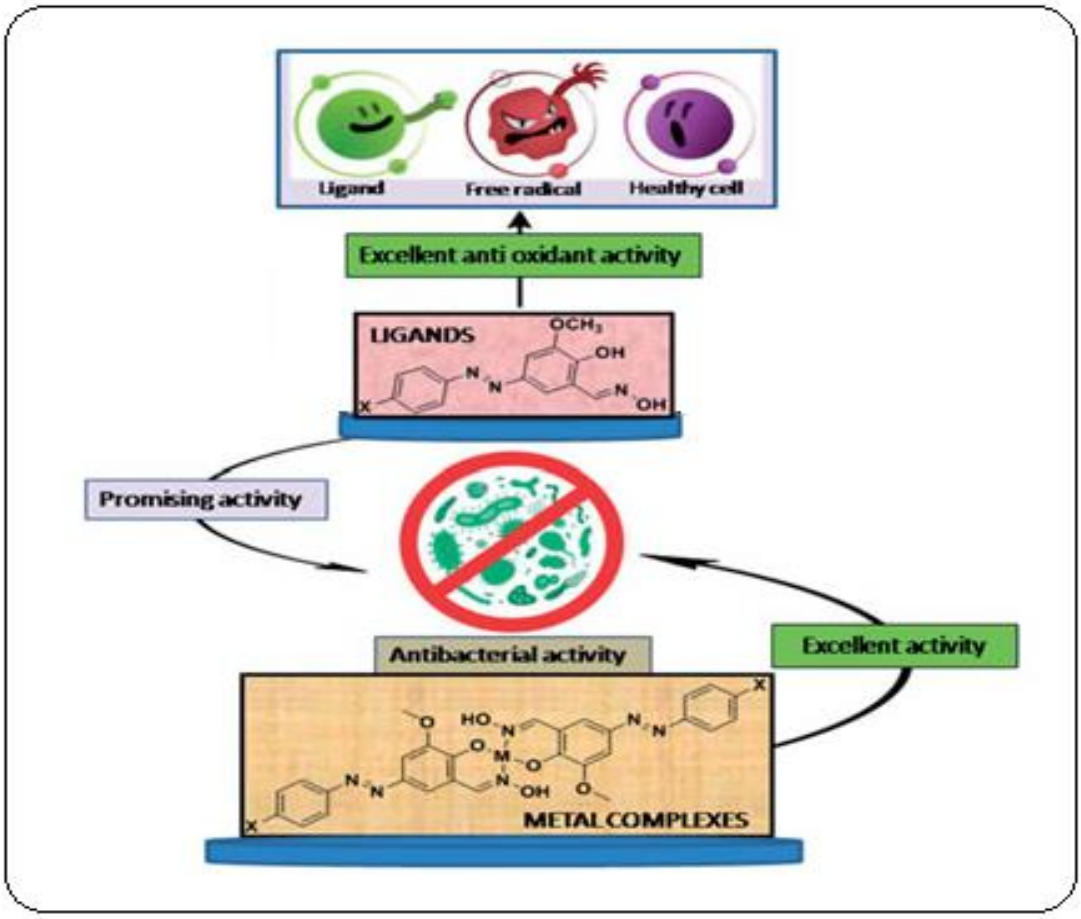


Şekil 1.18. Dimetilglioksim ve diaminoglioksim'in kobalt kompleksleri (Çakıcı, 2009)

1.1.6. Antioksidan ve antibakteriyel oksim aktiviteleri

Dioksim ligandlar ve bu ligandların farklı metal kompleksleri başta tıbbi ve biyoorganik sistemler olmak üzere birçok alanda önemli uygulamaları nedeniyle günümüzde oldukça ilgi görmektedir. Dioksimler analitik, biyokimyasal, antifungal, antibakteriyel ve antimikrobiyal reaktifler olarak da kullanılmaktadır. Antioksidanlar, canlı organizmaların hücreleri için büyük tehdit oluşturan serbest radikallerin üretimini engelleyen bileşiklerdir. Oksidatif strese neden olan serbest radikaller, yaşlanma, bunama, parkinson hastalığı, artrit, anemi, iskemi ve diyabet gibi bir dizi patolojik duruma yol açmaktadır. Hem bitkilerde hem de hayvanlarda oksidatif stres dengesi, vitamin C (askorbik asit) ve vitamin A gibi antioksidanlarla sağlanabilmektedir. Antioksidanlar sebze ve meyvelerde, yağsız et gibi bazı hayvansal dokularda ve bazı deniz ürünlerinde bulunmaktadır. Antioksidanların endüstriyel kullanımı, kozmetik ve gıda koruyucu olarak hareket etmeyi içerir ve ayrıca yakıt oksidasyon inhibitörleri olarak hareket etmektedir. (Motaleb ve ark., 2019; Isoe ve ark., 2020). Bazı dioksim türevleri (azo bileşikleri), antifungal, pestisit, antiviral ve

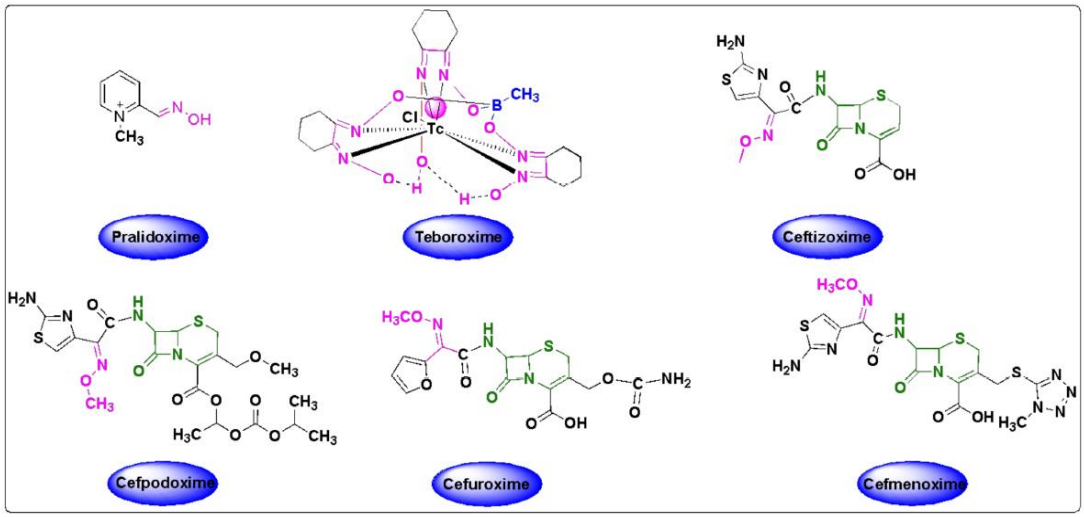
antiinflamatuar gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeniyle de büyük ilgi görmüştür. Öte yandan farmakolojik aktivitelerinden dolayı antidepresan, analjezik, anti-HIV ve anti-kanser ajanı olarak kullanılmıştır (Şekil 1.19.) (Kasare ve ark., 2019).



Şekil 1.19. Oksim türevinin (antioksidan) ve kompleksinin (antibiyotik) yapıları (Kasare ve ark., 2019)

Bakteriler, ilk olarak 1670'lerde Van Leeuwenhoek tarafından tanımlanan basit tek hücreli organizmalardır. Vücuda girdiklerinde hastalıklara, enfeksiyonlara neden olurlar, üremeye başlarlar ve sağlıklı bakterileri dışarıda tutarlar. Enfeksiyon hastalıklarını tedavi etmek için araştırmacılar en umut verici kemoterapötik ajanlar olarak kabul edilen penisilin, daptomisin, tigesiklin ve linezolid gibi antibakteriyel ajanları keşfetmişlerdir. Antibakteriyel ajanlara karşı gelişen direnç olgusunu akılda tutmaktadır. Oksim bazlı sefalosporinler bakteriyel enfeksiyonlara karşı yaygın olarak kullanılan ilaçlardır. Aralarında sefuroksim, seftizoksim, sefpodoksim ve

sefmenoksim çeşitli bakteriyel enfeksiyonlara karşı kullanılan FDA onaylı oksimlerdir (Şekil 1.20) (Ullah ve Ali, 2017; Dhuguru ve ark., 2022).



Şekil 1.20 FDA onaylı oksimlerin (antibiyotikler) kimyasal yapıları (Dhuguru ve ark., 2022)

1.1.7. Katalizörler

'Kataliz' ifadesi, 'aşağı' anlamına gelen Yunanca 'kata' ve 'gevşet' anlamına gelen 'lyein' kelimelerinin birleşiminden türetilmiştir. Kataliz, ilk olarak 1835 yılında J. J. Berzelius tarafından hiçbir açıklaması olmayan bazı fiziksel değişimler gözlemlerken (Wisniak, 2010), belirli bileşiklerin küçük konsantrasyonlarda bulunduklarında diğer reaktanların ayrışmasını desteklediğini belirtti ve buna katalitik kuvvet adını verdi (Bowker, 1998). Daha sonra, katalitik sürecin daha iyi anlaşılmasının bir sonucu olarak daha kesin tanımlar ortaya konmuştur. Örneğin, G. C. Bond, bir katalizörü "süreçte tüketilmeden bir kimyasal sistemin dengeye yaklaşma hızını artıran bir madde" olarak tanımlamaktadır (Bond, 1987). Bununla birlikte, bir katalizör aşağıda belirtildiği gibi reaksiyon hızı sabitlerini (k_1 ve k_2) arttırarak hem ileri hem de geri reaksiyonları teşvik etmek için hareket ettiğinden, bir katalizör reaksiyonun termodinamiğini veya denge konumunu değiştirmez (Bowker, 1998).



Hız sabiti (k), Arrhenius denklemi ile verilir, $K = A * \exp^{(-Ea/RT)}$.

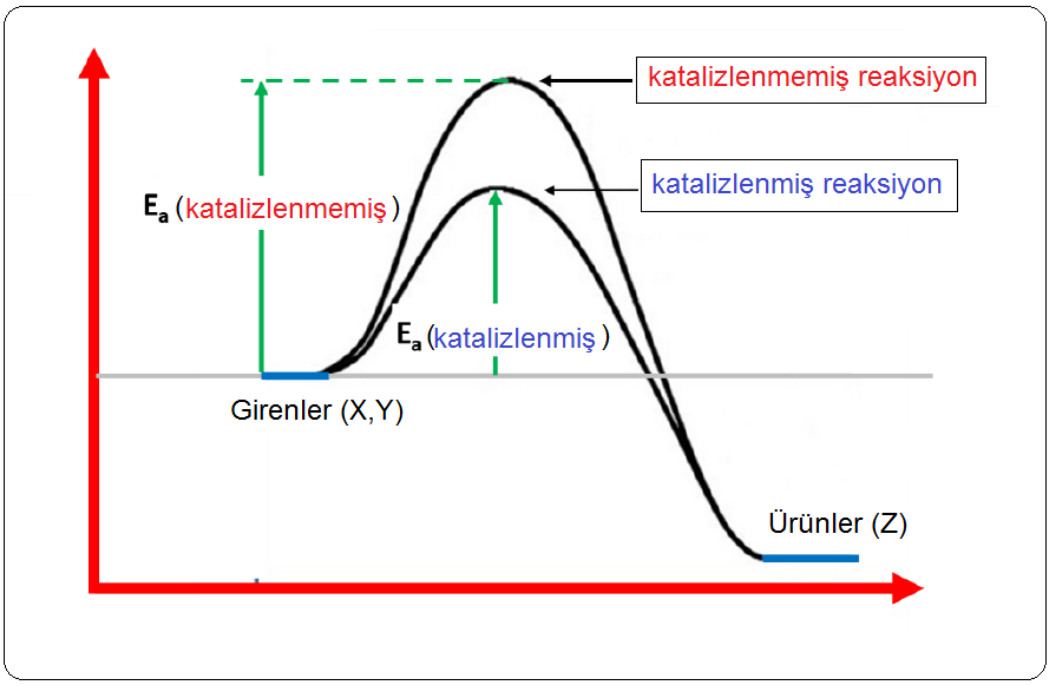
A moleküler çarpışma frekansını temsil eder,

Ea, aktivasyon enerjisini (KJ mol^{-1}) temsil eder,

R, gaz sabitini (8.314 J mol^{-1} K^{-1}) temsil eder,

T, Kelvin (K) cinsinden sıcaklığı temsil eder.

Katalizörlerin etkinliklerinin mekanizması ile ilgili olarak reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda veya daha kısa sürede gerçekleşmesine izin veren reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltabilirler. Bu durum Şekil 1.21'de vurgulanmıştır. Normal şartlar altında X ve Y reaktanları yüksek aktivasyon enerjisine sahip katalize edilmemiş enerji profilini takip edecektir. Bu yüksek aktivasyon enerjisi, reaksiyonun yüksek sıcaklıklar ve basınçlar gibi zorlu koşullar altında yürütülmesi gerekeceği veya reaksiyonun mümkün olmadığı anlamına gelmektedir. Katalizörün tanıtılmasıyla, X ve Y'nin daha düşük sıcaklık ve basınçlarda Z oluşturmasını sağlayan yeni, daha düşük bir enerji yolu mevcuttur (Davies, 2017).



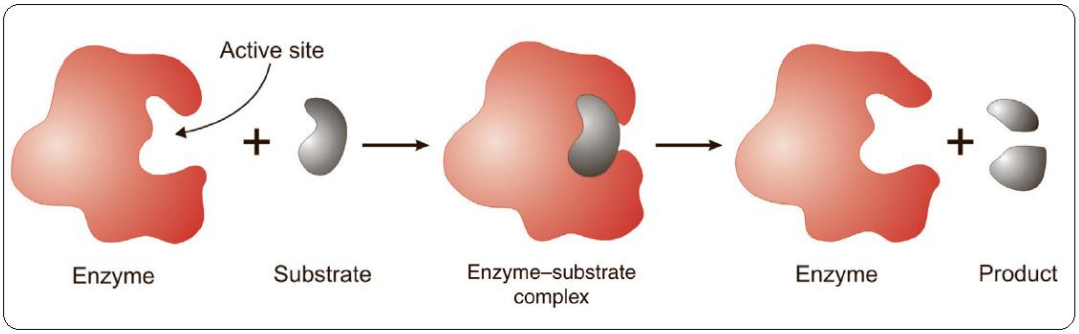
Şekil 1.21. Katalize edilmemiş ve katalize edilmiş reaksiyonlarla ilişkili potansiyel enerjiyi karşılaştıran diyagram (Davies, 2017)

Katalizörler, ticari olarak üretilen tüm kimyasal ürünlerin %90'ından fazlasının imalatlarının bir noktasında katalizör içerdiğini öne süren tahminlerle birlikte önemli bir küresel varlıktır. Küresel kimyasal üretiminde bu kadar yüksek bir penetrasyon oranı ve kaynak kıtlığı ve sürekli artan nüfus nedeniyle yeni zorluklarla karşı karşıya kalan gelecekteki küresel üretkenlik potansiyeli ile daha verimli katalizörlere olan ihtiyaç yüksektir. Bu ihtiyaç, toksik, stokiyometrik oksijen kaynakları veya diğer toksik bileşikleri kullanmayan yeni, yeşil katalizör arayışının arkasındaki itici güçtür. Bu talep devam ettikçe, katalizör araştırmaları da devam edecektir (Szlachetko, 2014). Genel olarak, kataliz üç tipte sınıflandırılabilir. Bunlar biyokataliz, homojen kataliz ve heterojen katalizdir. Tipik olarak biyokatalizörler, yumuşak koşullar altında gerçekleşen hızlı reaksiyonlar içeren doğal, hassas ve seçici katalizörler olarak görülmektedir. Homojen katalizörler, tipik olarak sıvı bir faz olan diğer reaksiyon bileşenleri ile aynı fazdayken ve eylemlerini uygularken, heterojen katalizörler eylemlerini reaksiyon karışımının diğer bileşenlerinden farklı bir fazdayken uygularlar (Alshammari, 2018).

1.1.7.1. Biyokatalizörler

Biyokatalizler tipik olarak canlı hücrelerdeki reaksiyonları katalize eden enzimler veya doğal olarak oluşan kompleks protein molekülleridir. Tüm proteinler temel olarak, bir enzimin yapısını belirleyen peptit bağlarıyla birbirine bağlanan amino asitlerden oluşmaktadır. Protein molekülünün morfolojisindeki bir dizi amino asitle çevrili bir yarık, tipik olarak bir enzimin aktif bölgesi olarak işlev görür. Şekil 1.22'de bir enzimin bir reaksiyonda substratına nasıl bağlandığını göstermektedir. Enzimler, substratlarına bağlanmak için dört farklı etkileşim türü kullanır: elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı, Van der Waals etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimlerdir. Enzimler yüksek verimli katalizörlerdir ve aktif bölgelerinin özel morfolojisi nedeniyle sadece özel reaksiyonları katalize ederler. Tipik olarak, bir enzim saniyede yaklaşık 1000 katalitik döngü tamamlayabilmektedir. Bu nedenle biyokatalizörler, birçok ilaç, gıda katkı maddesi, hoş koku ve koku üretiminde kullanıldıkları için özellikle ilaç ve gıda endüstrilerinde büyük ticari öneme sahiptir. Enzimler hem sulu hem de organik çözücülerde canlı hücre dışında hareket edebilen izole bileşikler olarak

işlev görmekte ve biyolojik sistemlerin ötesinde uygulanabildikleri için ek faydalar sunar. Bununla birlikte, enzimler genellikle ısıya duyarlı olduğundan reaksiyonlar sırasında dikkatli olunmalıdır. Isı fonksiyonel şekillerini koruyan zayıf bağları denatüre ederek bir enzimi veya enzimin aktif bölgesinin kaynağını yok edebilir (Bowker, 1998; Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2003; Rothenberg, 2008; Blanco, 2017).



Şekil 1.22. Enzim substrat bağlanmasının tasviri (Blanco, 2017)

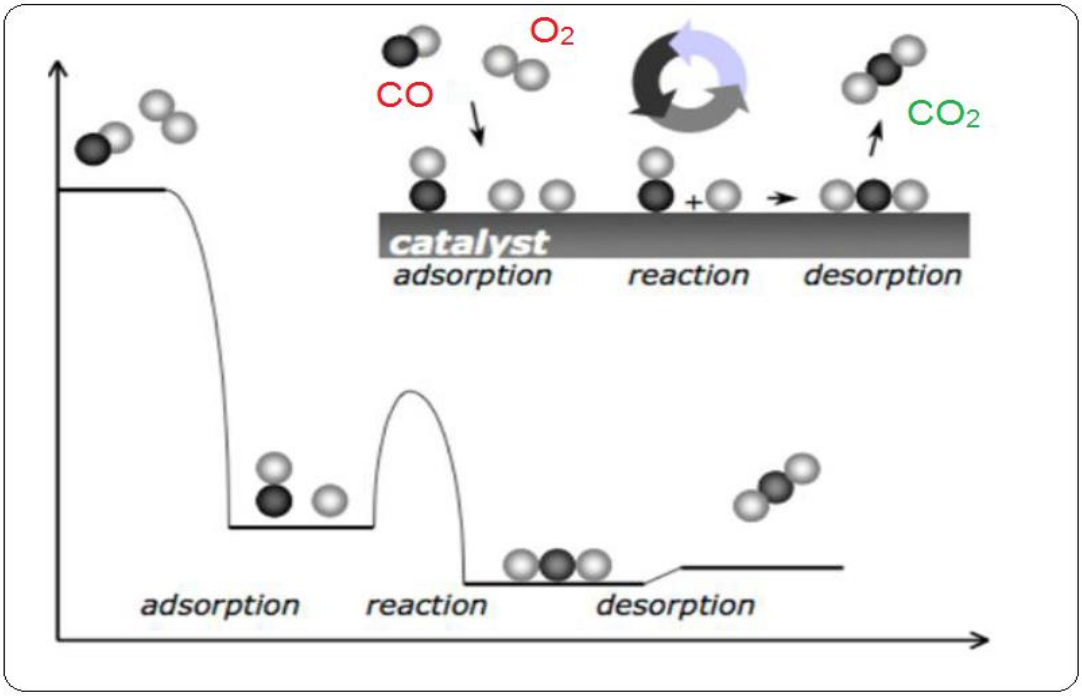
1.1.7.2. Homojen katalizörler

Homojen katalizde, katalizör ve reaktan aynı fazda, örneğin klor radikalleri tarafından ozon yıkımının katalizi için gaz fazında bulunmaktadır. Homojen katalizin birincil yararı, katalizörün tüm aktif bölgelerinin reaktan için mevcut olması ve bu nedenle daha fazla aktivitenin elde edilebilmesidir. Homojen katalizin bir dezavantajı, katalizörleri reaksiyon karışımından ayırmanın potansiyel zorluğu ve yüksek maliyeti ile ilişkilidir; sonuç olarak, bazı homojen katalitik işlemler ticari olarak uygun değildir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2003; Cole-hamilton, 2003).

1.1.7.3. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizde katalizör, reaksiyon karışımından farklı bir fazda bulunmaktadır. Katalitik reaksiyon, reaksiyon karışımı ile reaktanların geçici olarak adsorbe edildiği katalizör yüzeyi arasındaki arayüzde meydana gelmektedir. Geçici bağlar, reaksiyona giren molekülleri istenen reaksiyonun gerçekleştiği aktif bölgedeki

katalizör yüzeyi ile bağlamaktadır. Reaksiyon ürünü daha sonra geçici bağ bağlantılarının zayıflığından dolayı katalizör yüzeyinden desorbe olmaktadır. Karbonmonoksitin katalitik oksidasyonu, Şekil 1.23'te gösterildiği gibi, heterojen kataliz örneğini temsil etmektedir. Katalizör metalleri (platin ve altın gibi) genellikle pahalı malzemeler olduğundan, katalizörleri nanometre boyutlu parçacıklar olarak kullanmak ticari olarak avantajlıdır ve nanometalin bir inert malzeme veya metal oksidin (TiO_2 gibi) yüzeyinde desteklenirken, katalizörün yüzey yüzeyinde meydana gelmektedir. Bu nedenle, oldukça aktif, seçici ve kararlı heterojen katalitik sistemlerin tasarımı, yoğun bir akademik araştırma alanıyla ilişkili bir zorluğu temsil etmektedir. Ayrıca, heterojen katalizörler, inorganik kimyasalların, petrokimyasal olarak türetilmiş bileşiklerin üretiminde ve ayrıca yakıt hücreleri ve biyoteknoloji gibi yeni 'yeşil' uygulamalar için geniş bir ticari uygulamaya sahiptir (Alshammari, 2018).



Şekil 1.23. Karbonmonoksitin (CO) oksijen (O_2) ile katalitik oksidasyonu için reaksiyon döngüsü ve potansiyel enerji diyagramı (Alshammari, 2018)

Çizelge 1.1. Heterojen katalitik süreçlerin bazı önemli endüstriyel uygulamaları vurgulanmaktadır.

Çizelge 1.1. Heterojen katalize dayalı en büyük işlemler (Alshammari, 2018)

Reaksiyon	Katalizör
Ham petrolün katalitik çatlaması	Zeolit
Bitkisel yağların hidrojenasyonu	Ni
NO_x'in azaltılması (egzozda)	Rh, Vanadyum oksit
Sülfürik asit imalatı	V_2O_5
Propilen ve amonyaktan akrilonitril	Bi-Mo, Fe-Sb (oksitler)
NO ve HNO_3'e amonyak oksidasyonu	Pt-Rh
Etilen okside etilen epoksidasyonu	Ag
Metanın CO ve H_2'ye buharla dönüştürülmesi	Ni
Ham petrolün hidro-işlenmesi	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W (sülfidik form)
Alkilasyon	H_2SO_4, HF, Katı asitler
Naftanın benzine dönüştürülmesi	Pt, Pt-Re, Pt-Ir

1.1.8. CO_2'nin genel özellikleri

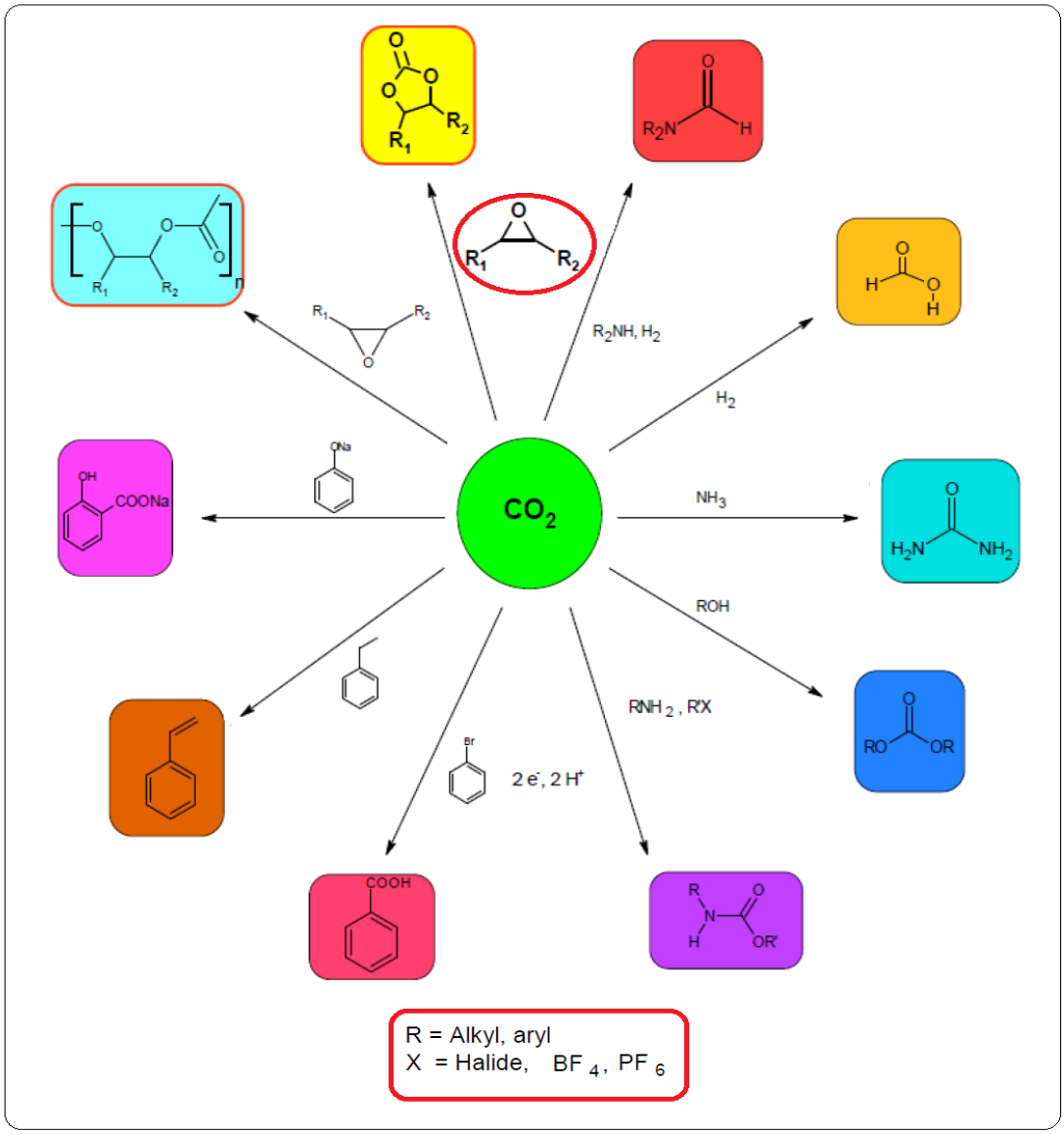
Karbondioksit (CO_2), kovalent bir çift bağ yoluyla iki oksijen atomuna sahip bir karbon atomundan oluşan bir bileşiktir. Yoğunluğu havadan % 53 daha fazla olan renksiz bir gazdır. Mevcut derişimleri hacimce yaklaşık % 0.04 (417 ppm) olup, sanayi öncesi 280 ppm seviyelerinden yükselmiştir. Suda karbonik asit (H_2CO_3) oluşumu nedeniyle asidik bir çözelti oluşturur (Eggleton, 2013*)*. Karbondioksit volkanik bölgelerde, gayzerler, kaplıcalar ve orman yangınlarında doğal olarak bulunur. Suda çözünürlüğünden dolayı denizler okyanuslar, nehirler, göller, kuyu suların yapısında yer almaktadır. Petrol ve doğalgaz yataklarında eşlik eden bir üründür (Spritzler, 2019*)*. Yeşil bitkiler ve algler, fotosentez denilen karbondioksit ve suyun güneş ışığından gelen enerjiyi karbonhidrat oksijen sentezlemek için kullanırlar. Buna karşılık, tüm canlı organizmalar oksijen (O_2) tüketirler. Solunum yoluyla karbondioksiti (CO_2) doğaya salarlar. Gezegenimizdeki karbondioksit varlığı büyük önem taşıyor. Çünkü yeşil bitkiler buna esas olarak fotosentez yoluyla gıda üretmesinden ihtiyaç duymaktadırlar. Diğer yandan hem insanlar hem de hayvanlar bitkileri yiyecek olarak kullanmaktadır. Karbondioksit, organik bileşiklerin mayalanması ve malzemelerin yanması ile üretilir. Yangın söndürmede ve gazlı

içeceklerin yapımında kullanılırken katı halde soğutucu olarak kullanılmaktadır. Karbondioksitin olumsuz yönlerinden biri de küresel ısınmaya neden olmasıdır. Bu da dünyadaki iklim değişikliğine, bazı bölgelerde çölleşme, şiddetli yağmurlara ve seller gibi birçok doğal afetin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Voiry ve ark., 2018).

1.1.9.Karbondioksitin (CO_2) kimyasal dönüşümü

CO_2'nin değerli ve yararlı bileşiklere dönüştürülmesinden dolayı karbon yakalama ve depolama için kullanım hedefi olmuştur. Bununla birlikte, yüksek termodinamik kararlılığı ($\Delta G° = -394$ kJ/mol) ve kinetik olarak inert özellikleri nedeniyle CO_2'nin farklı bileşiklere dönüştürülmesi oldukça zordur ve bu da CO_2'nin faydalı ürünlere dönüştürülmesinde büyük bir soruna neden olmaktadır. Bu sorun, etkili ve seçici bir katalizör kullanılarak aşılabilir. Karbondioksit varlığından kaynaklanan çevresel ve ekonomik problemler nedeniyle organik sentezde C1 kaynağı olarak karbondioksitin diğer kimyasallara dönüştürülmesi sürecinin bu sorunlara yönelik çözümler bakımından büyük ilgi çektiği görülmektedir (Wani ve ark., 2013; Guo ve ark., 2021). CO_2, dünya tarafından yayılan radyasyonun bir kısmını emerek ve ardından onu gezegene yeniden yayarak en önemli sera etkisi gazlarından biri olarak kabul edilmektedir. CO_2 emisyonlarından kaçınmak için, CO_2'nin yakalanması, depolanması veya kullanılması hem endüstriyel hem de akademik açıdan en umut verici karbon yönetimi stratejisi olacaktır (Yuan ve ark., 2017). Bu verimli ve kolay stratejiler arasında, epoksit halkalarına CO_2 eklenmesi yoluyla organik halkalı karbonatların sentezi, % 100 atom verimliliği ve yüksek karbon dönüşümü nedeniyle mükemmel bir seçim olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, CO_2 ve epoksitlerin ılıman koşullar altında halkalı karbonatlara dönüşmesi, daha yüksek değere sahip malzemelerin kullanımını genişletme önerileri nedeniyle araştırmaların dikkatini çekmiştir (Zhang ve ark., 2017). Halkalı karbonatlar yeşil çözücüler olarak, karbamat sentezinde, Li-iyon pillerinde elektrolitik olarak, polikarbonat üretimi için monomerlerde, farmasötik ve aynı zamanda ince kimyasal ara maddeler için bileşenler ve hâlihazırda kullanılan toksik reaktanlara sürdürülebilir alternatifler olarak kimya endüstrisinde kullanılabilen değerli kimyasallardır. Bu uygulama alanlarına ek olarak, beş üyeli halkalı karbonatlar, elektrokimya, sentetik kimya, biyoloji vb. alanlara

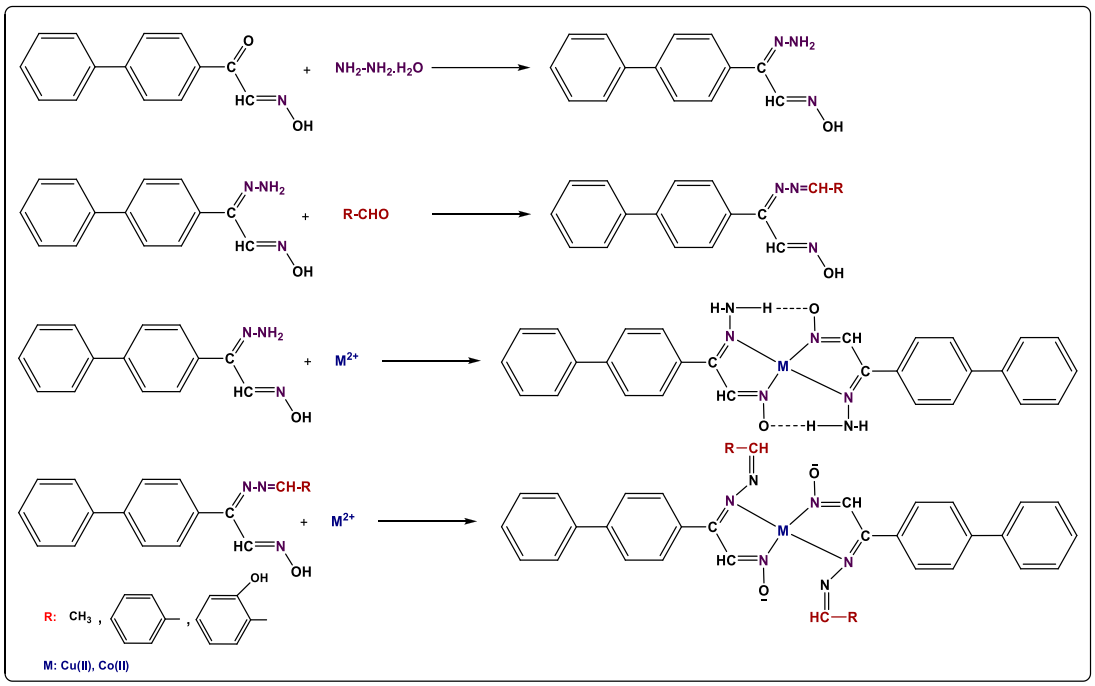
uygulanabilmektedir (Pena ve ark., 2021; Li ve ark., 2021). Kobalt bileşikleri katalizör olarak daha geniş bir substrat kapsamı ile yüksek aktivite ve seçicilik nedeniyle uygun koşullar altında çözücüsüz CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonat oluşumu için büyük ilgi görmektedir. Bu katalitik çalışmalarda kobalt komplekslerinin tercih edilmesinin bir diğer nedeni de sağlam, sentezlenmesi kolay, toprakta bol, ucuz, düşük toksik, hava ve nem kararlılığı yüksek kompleksler olmasıdır. Beş halkalı karbonatların sentezi için karbondioksit ve epoksitlerin siklo-katılması, bu alanda en umut verici dönüşümlerden biri olarak kabul edilir (Şekil 1.24) (Omae, 2006; Fan ve ark., 2019; Suleman ve ark., 2020).



Şekil 1.24. Karbondioksitten sentezlenen bazı organik bileşikler (Omae, 2006)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

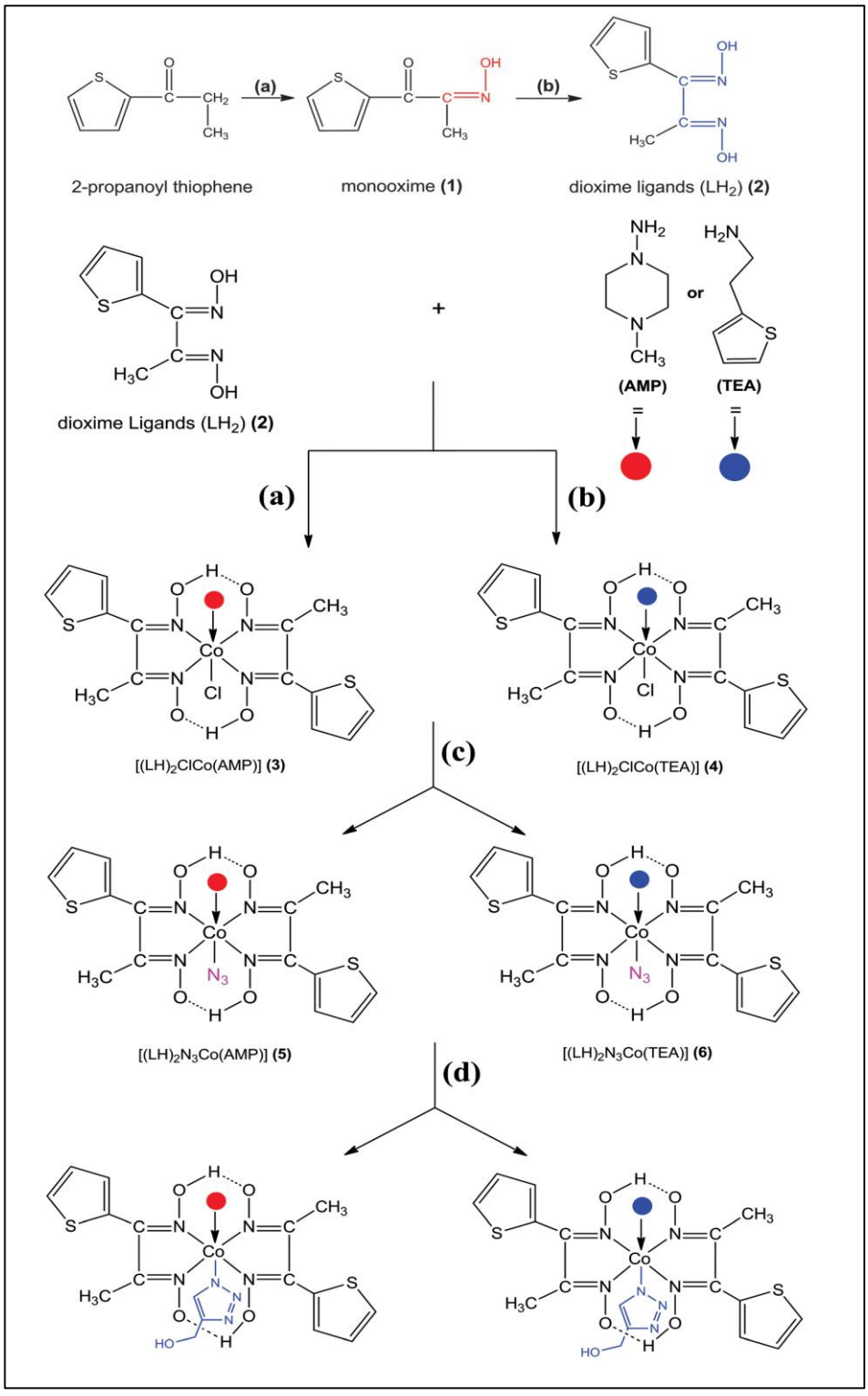
İpek ve arkadaşları, etilalkol içerisinde 4-izonitrozoasetildifenil'in hidrazinhidrat ile reaksiyonundan 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehit oksim (hidrazo oksim türevi) sentezlemişlerdir. Daha sonra hidrazo oksim türevi uygun bir aldehit ile (asetaldehit, benzaldehit, salisilaldehit) kondenzasyonundan yeni aldazin-oksim türevi hazırlamışlar ve bu ligandların Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlenmişlerdir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, elemental analiz ve ^{1}H NMR teknikleri ile aydınlatmışlardır (Şekil 2. 1.) (İpek ve ark,. 2021).



Şekil 2.1. Hidrozo-oksim, aldazin-oksim türevlerinin Cu(II) ve Co(II) kompleksleri (İpek ve ark., 2021)

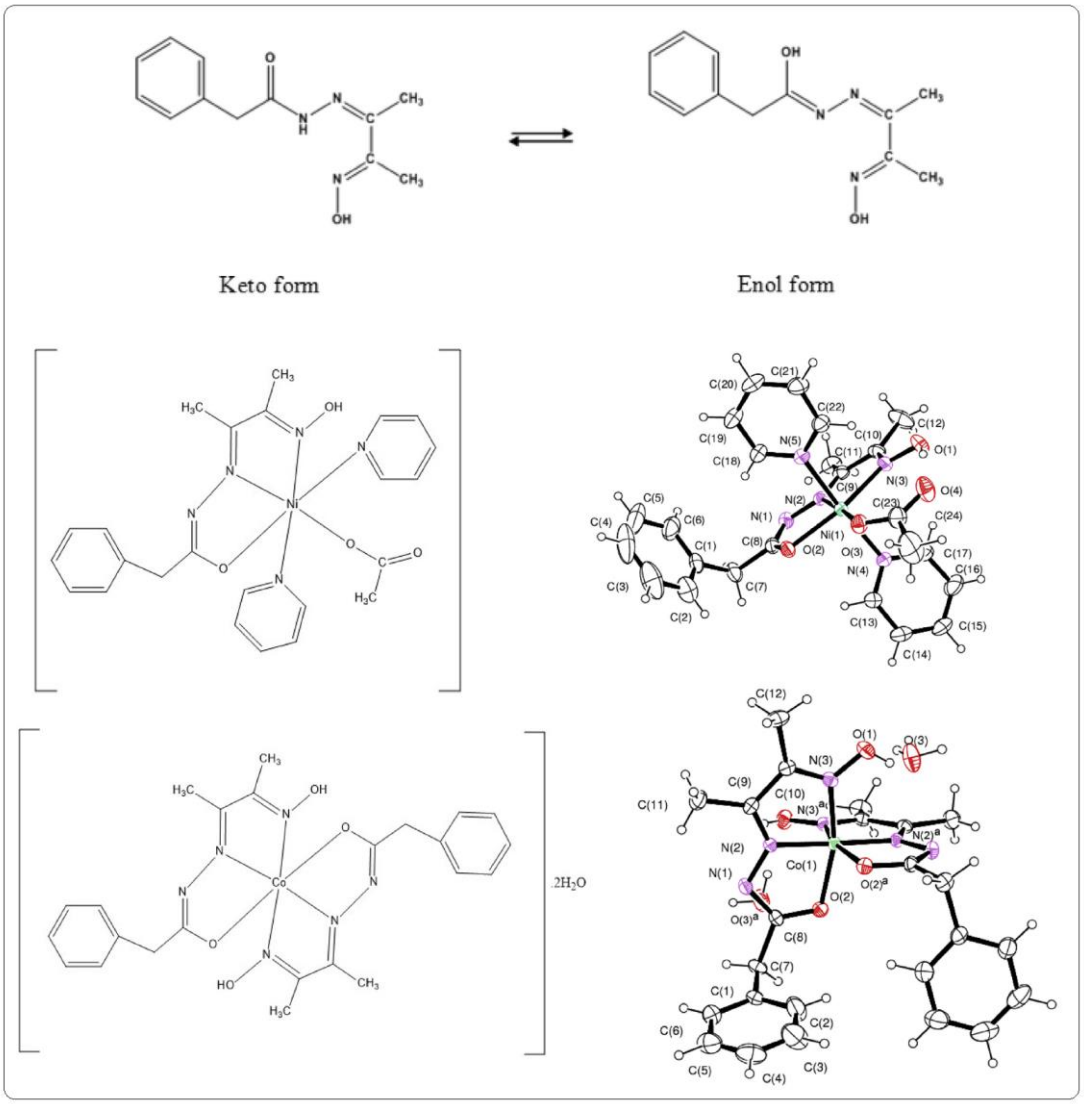
Kilic ve arkadaşları tarafından hazırlanan bir çalışmada, 2-propanoil tiyofen'den yola çıkılarak ilk önce monooksim, ardından da dioksim ligandının (LH_2) sentezi gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2. 2). Elde edilen dioksim ligandı basit ve hızlı bir yöntem olan klik yaklaşımı kullanılarak altı yeni kobaloksim kompleksinin sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları ise elementel analiz, UV-Vis, erime noktası, FT-IR, LC-MS/MS, manyetik duyarlılık ölçümleri, ^{1}H ve ^{13}C NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra, bazı epoksitlerin

karbondioksit (CO_2) ile reaksiyonu sonucu halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak kobaloksimlerin katalitik etkinliğini incelemişlerdir (Kilic ve ark., 2016).



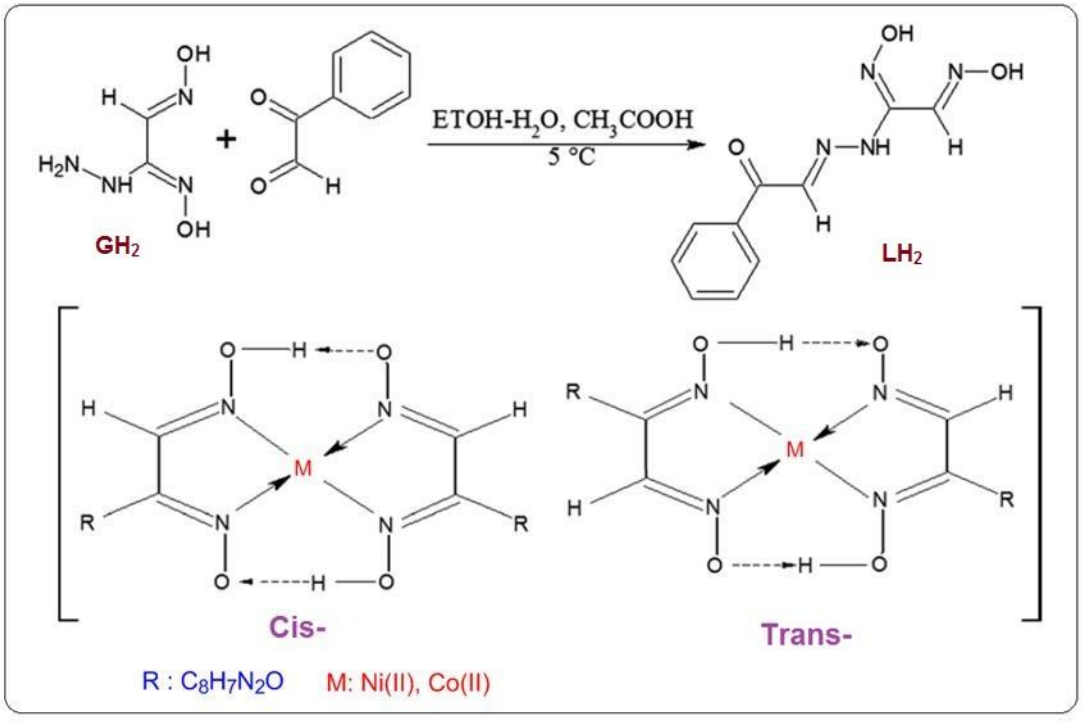
Şekil 2.2. Klik kimyası kullanılarak elde edilen kobaloksimler (Kilic ve ark., 2016)

Karadeniz ve arkadaşları tarafından fenilasetik asit hidrazidin diasetil monoksim ile reaksiyonundan yeni bir oksimeroilhidrazon türevi (LH_2) hazırlandı. Daha sonra hazırlanan ligand (LH_2) kobalt ve nikel tuzları ile reaksiyona girerek yeni Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Bileşiklerin yapılarını X-ışını kırınımı, termal analiz, elementel analiz, manyetik moment, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi teknikleri ile açıklamışlardır. X-ışınlarının sonuçlarına bakıldığında ligandın koordinasyon oluşturduğunda enolik forma dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Biyolojik çalışmalarla ilgili olarak, elde edilen bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemek minumum inhibitör konsantrasyon yöntemi (MIC) kullanmışlardır (Karadeniz ve ark. 2018).



Şekil 2.3. (LH_2) ve (Ni, Co) komplekslerinin önerilen yapıları (Karadeniz ve ark., 2018)

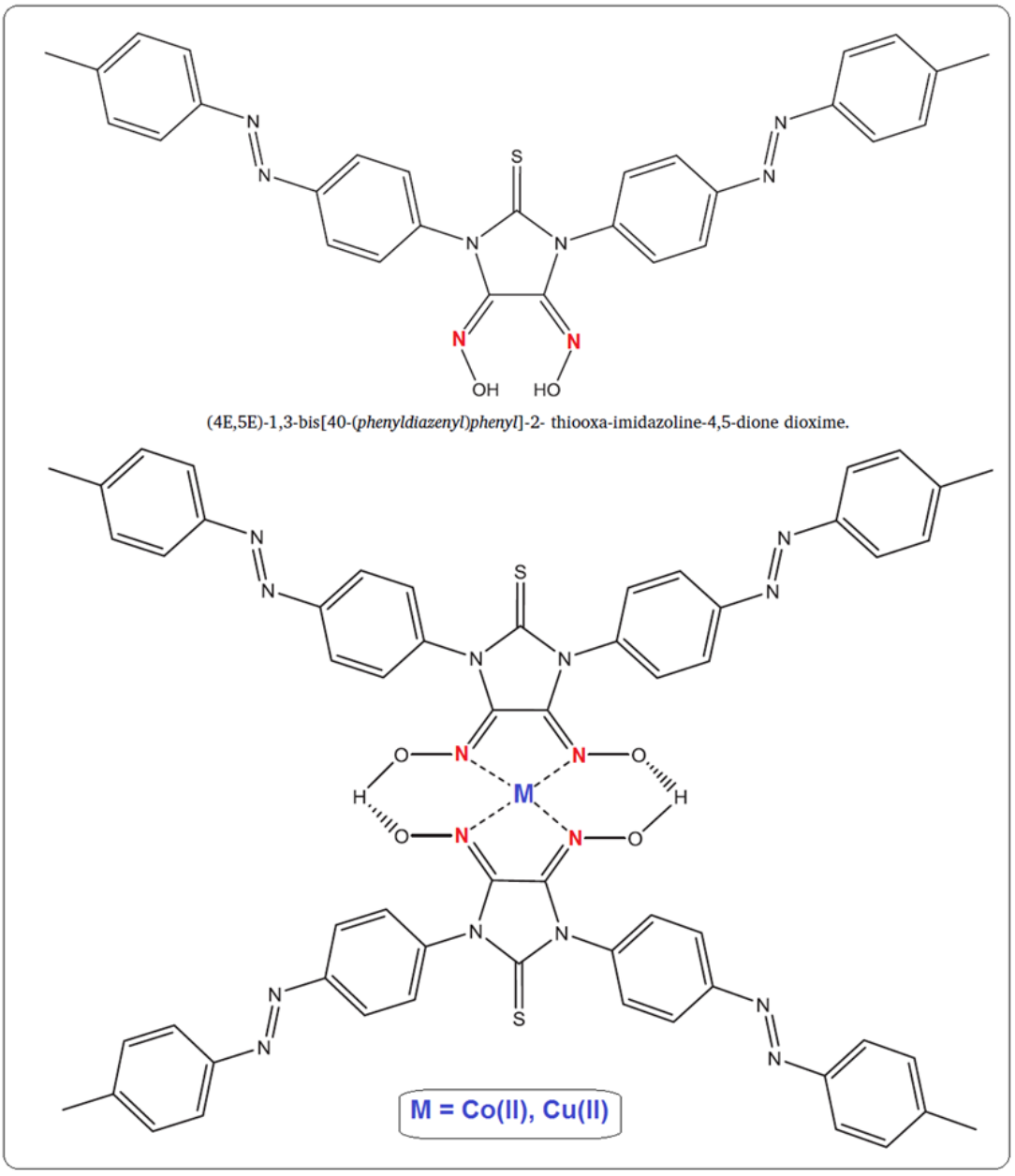
Çelik ve arkadaşları sundukları bir çalışmalarında, fenilglioksal monohidratın (1Z, 2E)-2-(hidroksiimino) etanhidroksimohidrazit (GH_2) ile tepkimeye girmesiyle yeni bir etanhidroksimohidrazid ligandını sentezlemişlerdir Daha sonra hazırlanan ligand (LH_2) ile nikel Ni(II) ve bakır Cu(II) metal tuzları kullanılarak kare düzlem geometriye sahip yeni kompleksler sentezlenmiştir (Şekil 2.4). Önerilen yapılar çeşitli analitiksel yöntemler ve spektroskopik teknikler kullanarak açıklamışlardır. Ayrıca, bu *vic*-dioksim ligandının Cu(II) ve Ni(II) kompleksi Caco-2 heterojen insan epitel kolorektal adenokarsinom hücreleri üzerine *in-vitro* apoptotik ve sitotoksik etkilerini değerlendirmişlerdir. Ligand ve Ni(II) kompleksinin hem Caco-2 kanser hücreleri hem de lenfositler üzerinde yüksek sitotoksik ve apoptotik etkiler yarattığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, bakır Cu(II) kompleksinin Caco-2 kolon kanseri hücrelerine umut verici bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir (Çelik ve ark., 2019).



Şekil 2.4. Ligandın (LH_2) ve metal komplekslerinin (Cu(II) ve Ni(II)) sentezi (Çelik ve ark., 2019)

Motaleb ve Selim yaptıkları bir bilimsel çalışmada dioksimlerin önemini vurgulayıp ve bunların analitik alanında önemli özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.5). Bu ligandların bazı geçiş metalleri ile iyi bir analitik reaktif olarak çalıştıkları kanıtlanmıştır. Dioksimlerin metallerle kompleksleşmesi sonucu

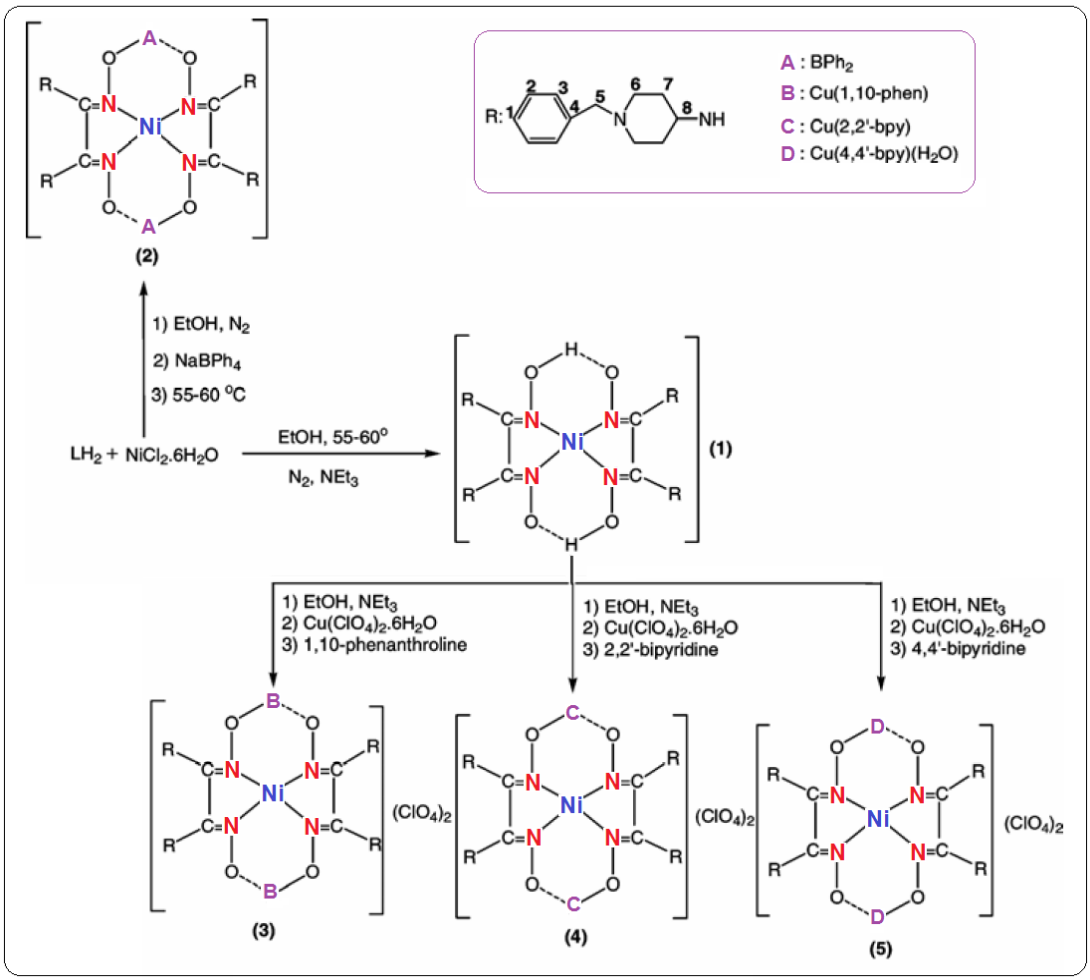
oluşan komplekslerin özellikleri konusunda birçok önemli çalışma yapılmıştır. Bu metal komplekslerin anti-kanser, anti-mikrobiyal ve teranostik ajanlar gibi geniş bir uygulama yelpazesi gösterdiğini belirtmişlerdir (Motaleb ve Selim, 2019).



Şekil 2.5. Ligand (LH_2) ve komplekslerinin (Co(II), Cu(II)) önerilen yapısı (Motaleb ve ark., 2019)

Kilic ve arkadaşları yaptıkları bilimsel çalışmada yeni bir *vic*-dioksim ligandı ve bunun üç merkezli Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II} ile tek merkezli Ni^{II} ve $Ni^{II}(BPh_2)_2$ metal komplekslerini sentezleyip ve bunları farklı spektroskopik tekniklerle karakterize

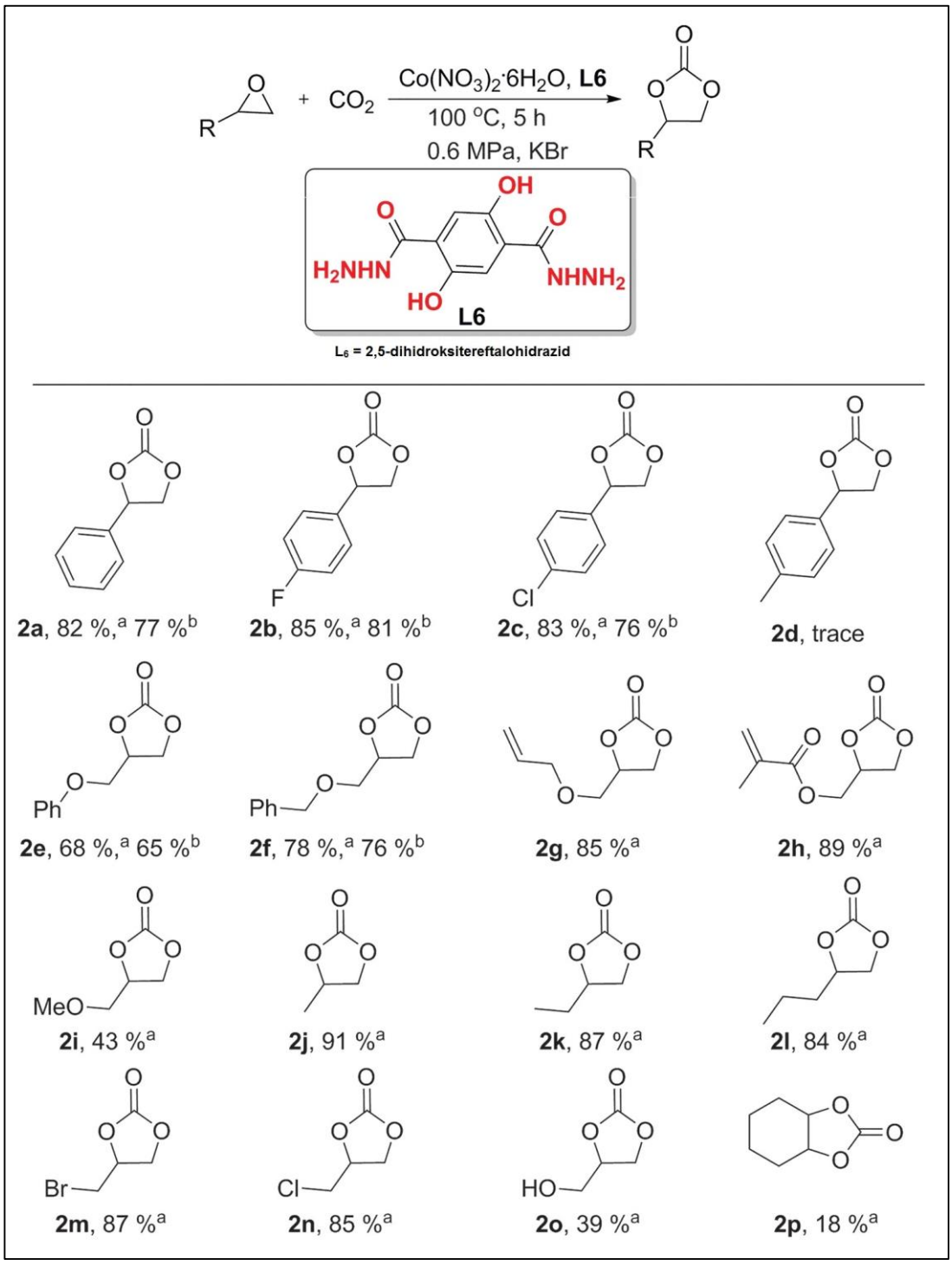
etmişlerdir (Şekil 2.6.). Maddelerin yapılarının aydınlatılması için UV-Vis, elementel analiz, kütle spektrumları, FT-IR, ^{13}C ve ^{1}H NMR spektrumları, manyetik duyarlılık ölçümleri, molar iletkenlik, döngüsel voltametri ve XRD tekniklerini kullanmışlardır. Genellikle bu dioksim metal komplekslerinin apolar organik çözücülerde az çözünürken, polar organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olduğunu açıklamışlardır (Kilic ve ark., 2009).



Şekil 2.6. Tek ve üç merkezli bazı dioksim metal komplekslerin sentezi (Kilic ve ark., 2009)

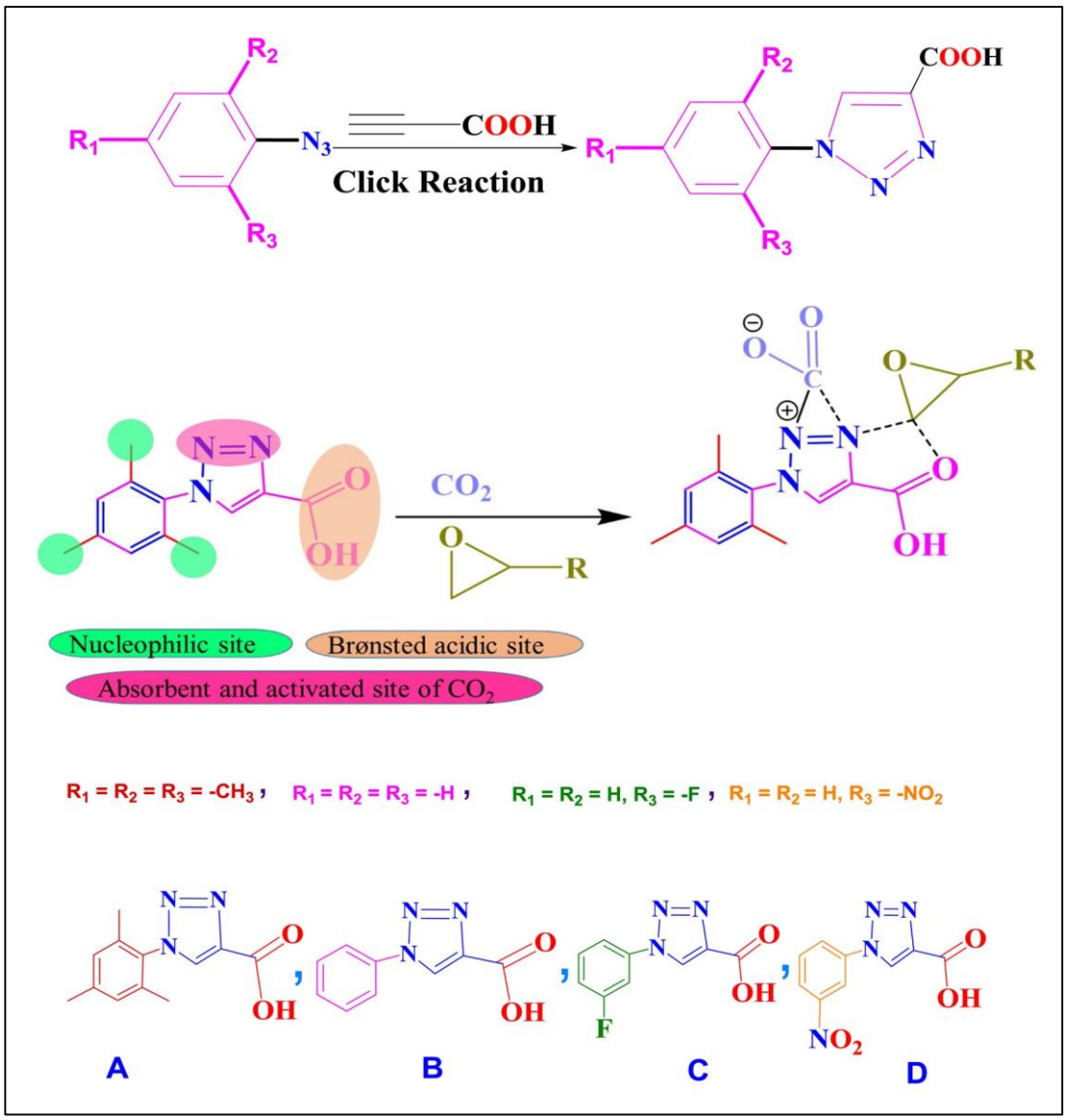
Wu ve arkadaşları, çözücü içermeyen koşullar altında $Co(NO_3)_2.6H_2O/L_6$ kompleksini katalizör olarak kullanıp, bu katalizörün epoksit ve CO_2 siklo katılma reaksiyonu sonucu halkalı karbonat eldesinde katalitik etkinliğini test etmişlerdir (Şekil 2.7.). Ayrıca bu katalitik dönüşüm için bazı kontrol deneylerine dayanan olası bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir. Farklı ligandların varlığında birkaç deney

yapıldıktan sonra, $Co(NO_3)_2.6H_2O/L_6$ (L_6 = 2,5-dihidroksitereftalohidrazid) katalitik sistemin çözücü içermeyen reaksiyonlarda karbondioksit ve epoksitlerin birleşme reaksiyonunu verimli bir şekilde artırabildiğini açıklamışlardır (Wu ve ark., 2019).



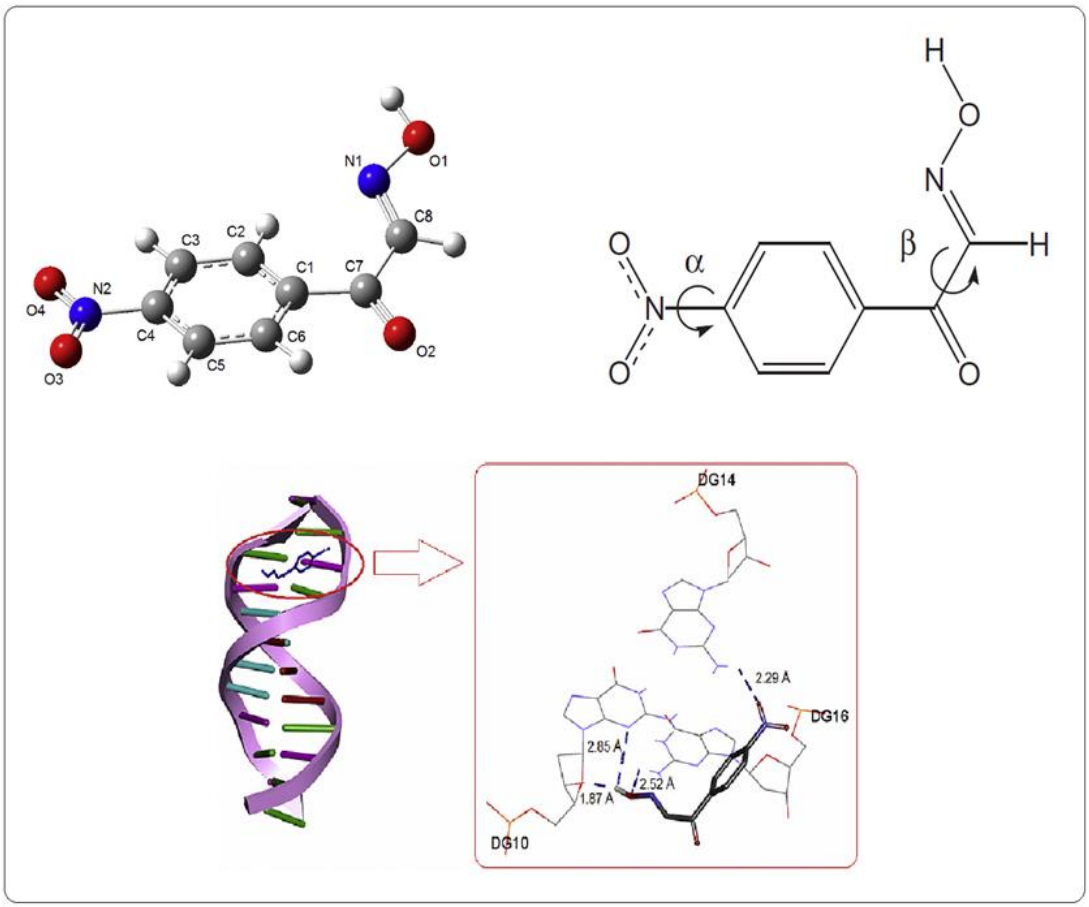
Şekil 2.7. Uygun şartlar altında farklı epoksitlerin CO_2 ile reaksiyonu sonucu halkalı karbonatların elde edilmesi (Wu ve ark., 2019)

Suleman ve arkadaşları, sürdürülebilir ve atom ekonomisi açısından verimli bir teknoloji olan triazol temelli organokatalizörler kullanılarak halkalı karbonatların sentezi için bir yöntem sunmuşlardır. Triazol temelli organokatalizörlerin yapıları ise NMR, FT-IR, kütle spektrometresi ve element analizi ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan katalizör hem bazik hem de asidik Lewis gruplarını içerdiğinden çözücü ve yardımcı katalizörler olmadan da hedef reaksiyonun verimli bir şekilde katalizlebileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca bu katalizörlerin 1 bar karbondioksit basıncında bile farklı halkalı karbontların sentezini başarılı ve yüksek verimde gerçekleştirdiklerini ortaya koymuşlardır (Şekil 2.8.) (Suleman ve ark., 2020).



Şekil 2.8. Organik katalizörlerin (A-D) hazırlanması ve aktif konumların gösterilmesi için genel yöntem (Suleman ve ark., 2020)

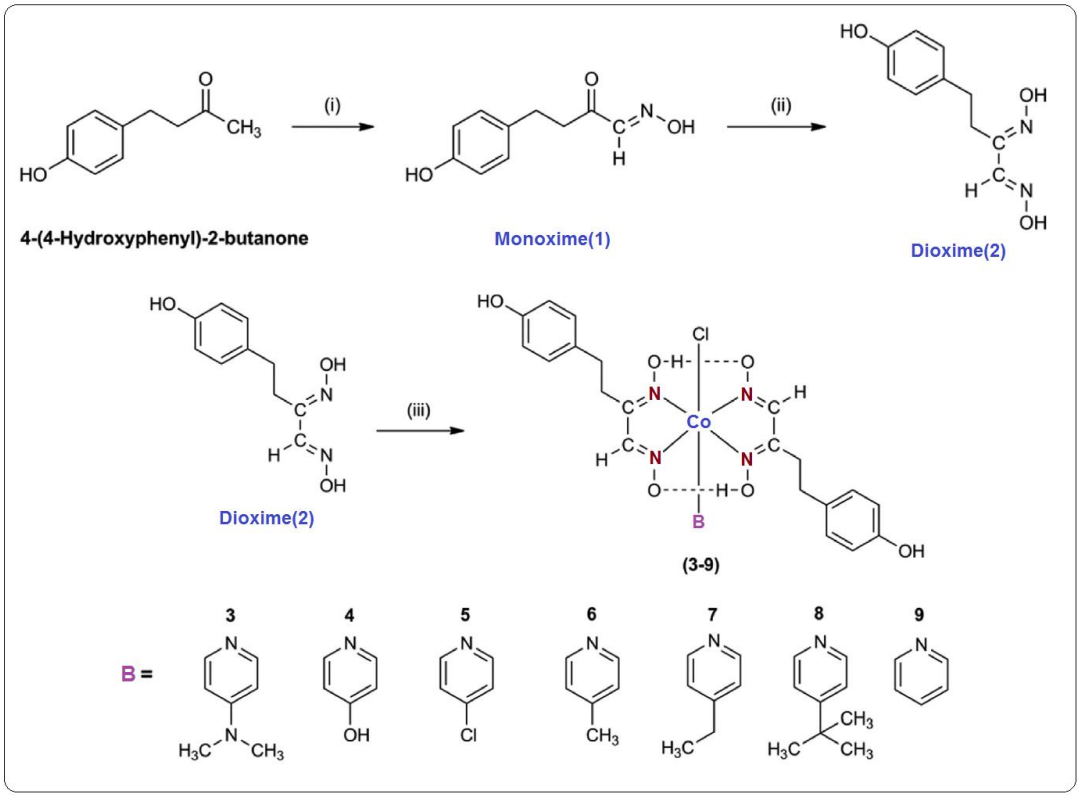
Küçük ve arkadaşları bir çalışmalarında oksim ve α-karbonil gruplarını (4-Nitro-fenil)-okzo-asetaldehit oksim (ninapH) içeren bir tür yeni oksim türevini sentezlemişlerdir. Bu oksim bileşiğinin yapısal özellikleri ve konformasyonel davranışları DFT yöntemi kullanarak açıklamışlardır. Bu bileşiklerin yapıları ise NMR (^{1}H ve ^{13}C), UV-Vis, FT-IR, kütle spektrometresi, elementel analiz ile aydınlatmışlardır. Ayrıca, DNA ve protein yapıları ile moleküler yerleştirme çalışmaları yapmışlardır (Kucuk ve ark., 2017).



Şekil 2. 9. NinapH'nin yapısı, DNA ve ninapH arasındaki etkileşimi (Küçük ve ark., 2017)

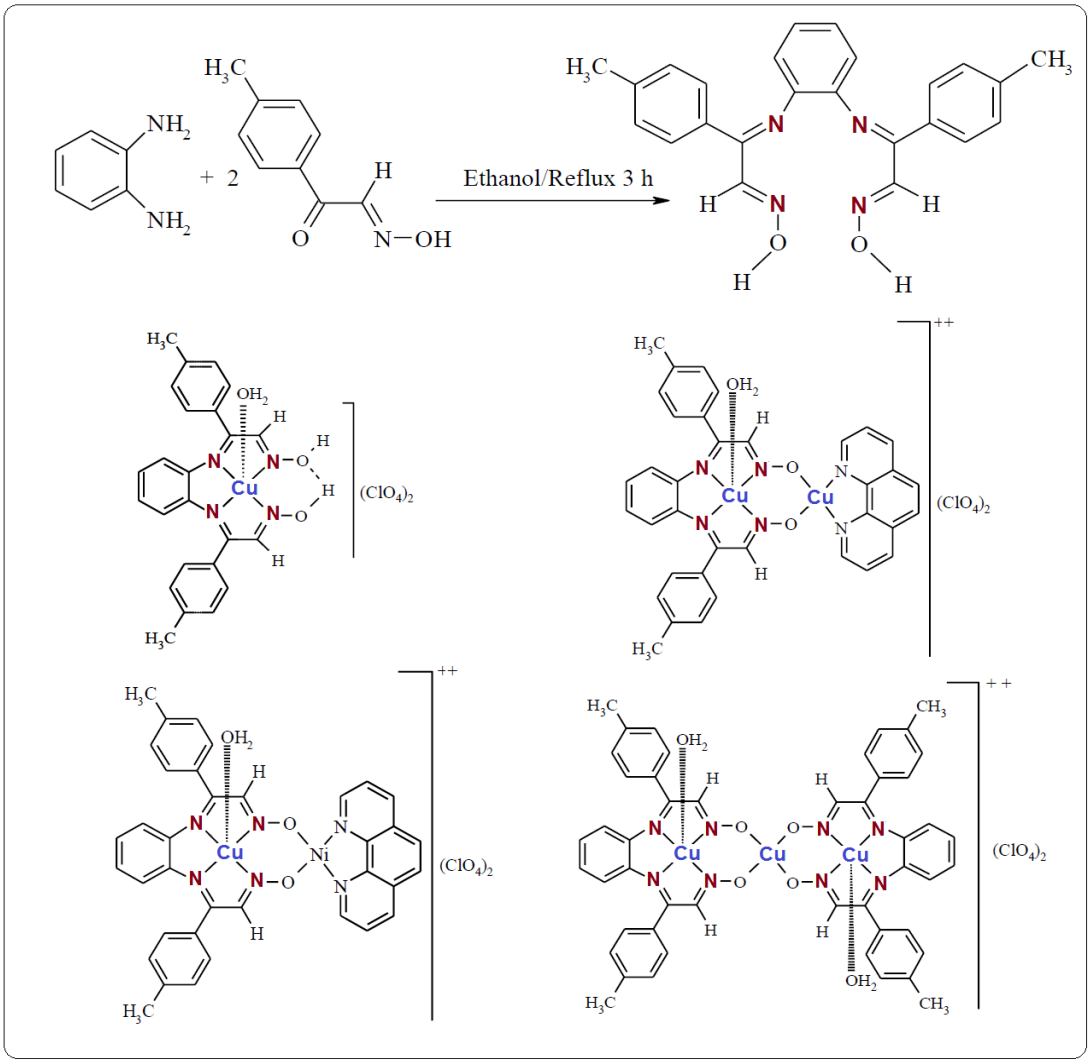
Kilic ve arkadaşları bir çalışmada, bir keton bileşiğinden yolla çıkarak yeni bir dioksim ligandını (LH_2) uygun şartlar altında hazırlamışlardır. Daha sonra piridin türevlerinin varlığında yeni ligand ve kobalt tuzu ($CoCl_2.6H_2O$) kullanarak kobaloksim komplekslerini sentezlemişlerdir. Hazırlanan dioksim ligandı ve kobaloksim komplekslerinin yapılarını FT-IR, kütle spektrometresi, UV-Vis, NMR, manyetik duyarlılık ölçümleri, erime noktası ve elemental analiz ile karakterize

etmişlerdir. Spektroskopik sonuçlar, önerilen kobaloksim komplekslerinin oktahedral geometriye sahip olduğunu göstermişlerdir (Kilic ve ark., 2018).



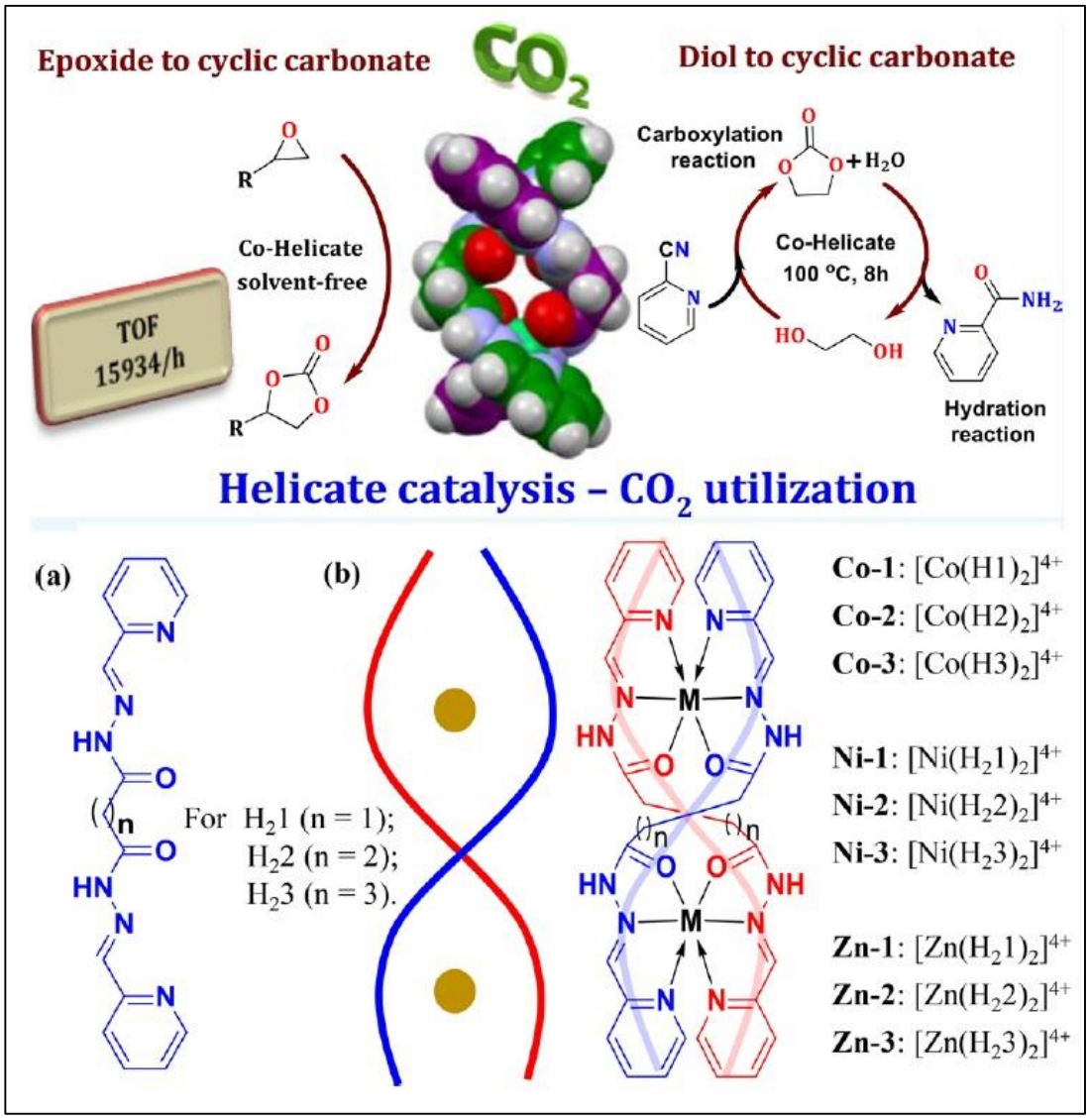
Şekil 2. 10. Dioksim ligandı ve kobaloksim komplekslerinin sentezi (Kilic ve ark., 2018)

Topal ve arkadaşları yeni oksim ligandını [H_2L^1], 1,2-diaminobenzen ile izonitrosometil-p-tolil ketonun [HL] reaksiyonundan hazırlamışlardır. Yeni oksim ligandın karakterizasyonu için ^{13}C ve ^{1}H NMR spektroskoisi kullanılırken, dioksim ligandı kullanılarak elde edilen metal komplekslerin yapıları ise elementel analiz, kütle spektrometresi, FT-IR, molar iletkenlik, manyetik moment ölçümleri ve TGA teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra bu dioksim ligand ve metal komplekslerinin spektroskopik özellikleri detaylı olarak tartışılmıştır. Bunların nötral veya iyonik yapıda olduğunu ortaya koymak için molar iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada titreşim mod belirlemeleri potansiyel enerji dağılımı (PED) bazında yapılmıştır. Teorik ve deneysel yapı parametrelerini kıyaslarken, literatürde önerilen gösterge çizelgesi faktörleri kullanılmıştır. Elde edilen teorik bulguların, deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Topal ve ark., 2018).



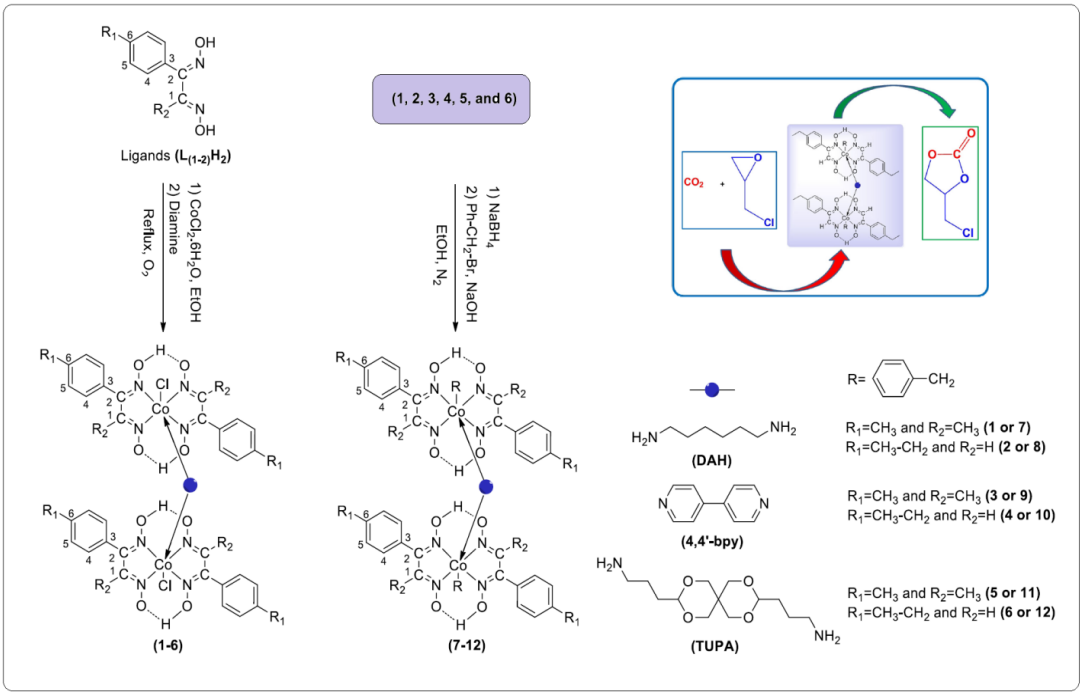
Şekil 2.11. H_2L^1 ligandı ve metal komplekslerinin önerilen yapısı (Topal ve ark., 2018)

Arunachalam ve arkadaşları metilen ayırıcı ve geçiş metallerini (Co, Ni ve Zn) artırarak piridil hidrazon temelli çok dişli ligandların ($H_2$1, $H_2$2, $H_2$3) ($H_2$1 (N'1,N'3-bis((E)-piridin-2-ilmetilen)- malonohidrazid), $H_2$2 (N'1,N'4-bis((E)-piridin-2-ilmetilen) ligandları, $H_2$3 (N'1,N'5-bis((E)-piridin-2-ilmetilen)glutarohidrazid)) farklı kombinasyonlarından sentezlenen bir dizi iki çekirdekli çift sarmallı helikat yapısındaki bileşikleri sentezlemişlerdir. Bu ligandlar ($H_2$1, $H_2$2, $H_2$3) kullanılarak Co, Ni ve Zn metal komplekslerini elde etmişlerdir. Bu iki çekirdekli metalohelikatların tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları sonucunda $H_2$2'den türetilen komplekslerin çift sarmal sarmal yapısında olduğunu göstermiştir. Yapıları detaylı açıklanan (Co-1, Co-2 ve Co-3), (Ni-1, Ni-2 ve Ni-3) ve (Zn-1, Zn-2 ve Zn-3) bileşikleri katalizör olarak halkalı karbonat oluşum reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir.



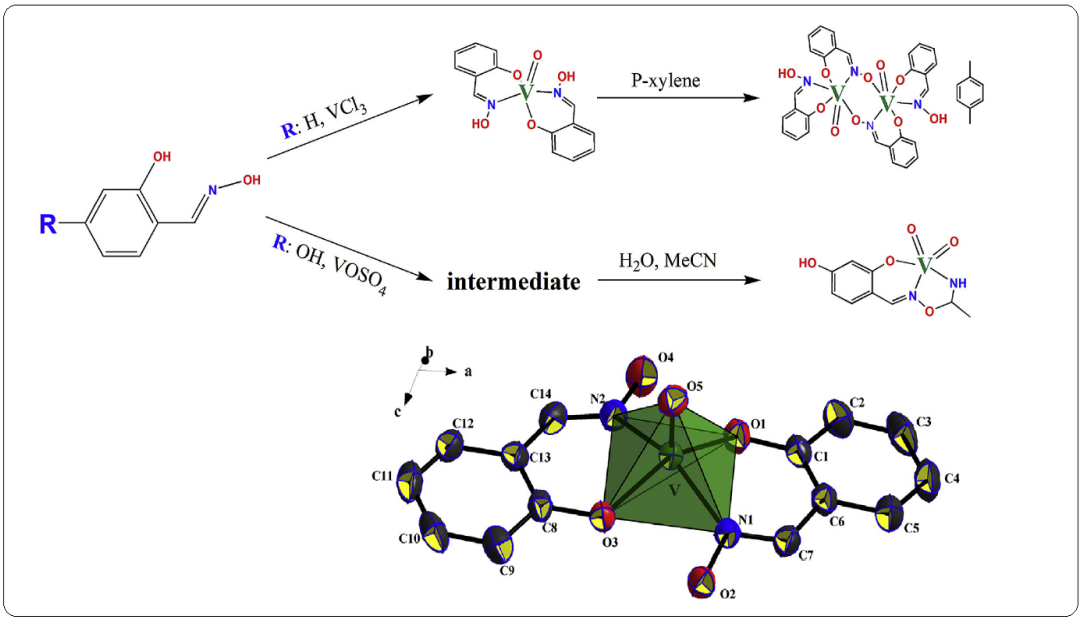
Şekil 2.12. Çok dişli ligandların yapısı ($H_2$1-$H_2$3) **(a)**. Co, Ni ve Zn ile iki çekirdekli çift sarmallı metalohelikatların yapısı **(b)** ve katalitik aktivitesi (Arunachalam ve ark., 2020)

Kilic ve arkadaşları hazırladıkları bir başka çalışmalarında ise iki dioksim ligandı ($L_{(1-2)}H_2$) ve bu dioksim ligandların yeni on iki dikobaloksim organodikobaloksim komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu yeni bileşiklerin yapıları ise manyetik duyarlılık, UV-Vis, LC-MS, Erime noktası, FT-IR, molar iletkenlik analizi, elementel analiz ve NMR (^{1}H ve ^{13}C) gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatmışlardır. Daha sonra bu bileşikler CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonat sentezlenmesi reaksiyonlarında katalitik etkinlikleri test edilmiştir. Yapılan katalitik deneylerde organodikobaloksim bileşiklerinin kobaloksim bileşiklerinden daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Kilic ve ark., 2017).



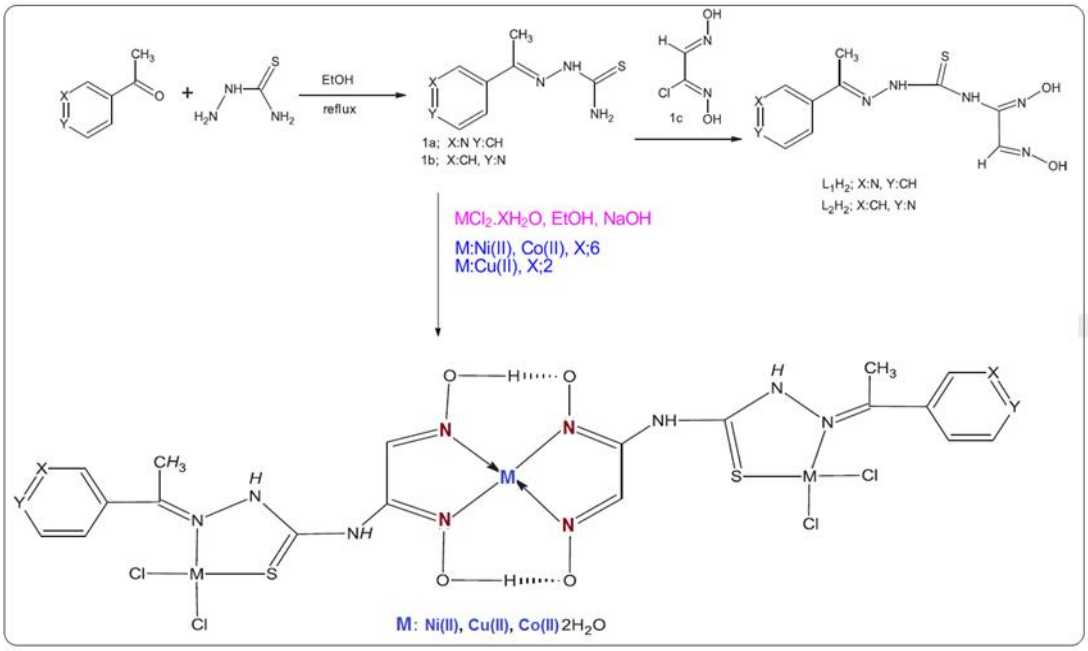
Şekil 2.13. Dikobaloksim/organodikobaloksimlerin önerilen yapıları (Kilic ve ark., 2017)

Belkhettab ve arkadaşları yayınladıkları bir çalışmalarında oksim türevinden (4-hidroksisalisil aldoksim) üç yeni vanadyum kompleksini tasarlayıp daha sonra sentezlemişlerdir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen ilk vanadyum kompleksinin ($[VO(C_7H_6NO_2)_2]$) kare piramidal geometriye sahip olduğunu ifade etmişlerdir. İkincisi kompleks ($[V_2O_2(C_7H_6NO_2)_2(C_7H_5NO_2)_2].C_8H_{10}$) oktahedral geometrik yapıda bulunurken, üçüncü vanadyum ($[VO_2(C_9H_9N_2O_3)]$) kompleksinin ise trigonal bipiramidal geometrisine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada kapsamında sentezlenen tüm vanadyum komplekslerin yapılarını detaylı olarak ortaya koymak için UV-Vis spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınımı, NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve TGA yöntemleri kullanılmıştır. Detaylı spektroskopik ve XRD çalışmaları sonucunda elde edilen verilere göre belirlenen geometriler önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür (Belkhettab ve ark., 2020).



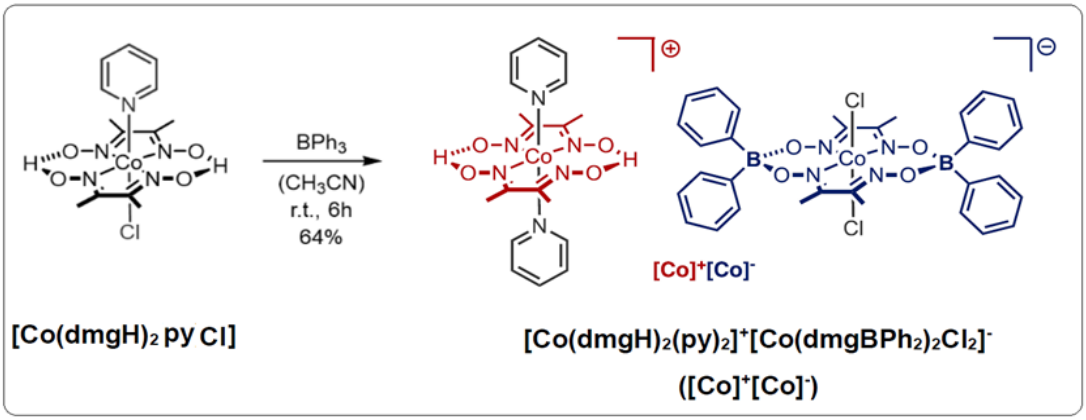
Şekil 2.14. Üç yeni vanadyum kompleksinin sentezi (Belkhettab ve ark., 2020)

Babahan ve arkadaşları tiyosemikarbazon birimleri içeren iki yeni dioksim ligandını (L_1H_2 ve L_2H_2) tasarlayıp sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu dioksim (L_1H_2 ve L_2H_2) ligandlarından yolla çıkılarak metal-ligand oranı 3:2 olan farklı üç çekirdekli Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Sentez çalışmalarından sonra bu yeni ligandlar ve metal komplekslerin yapılarının detaylı aydınlatılması için kütle spektrometresi, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, elementel analiz, heteronükleer çoklu kuantum korelasyonu, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve manyetik duyarlılık ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Yapıları detaylı olarak açıklanan tüm bileşikler antiproliferatif ve apoptotik aktiviteleri için iki insan kanser hücre hattına (HL-60 ve HT-29) karşı test etmişlerdir. Yapılan kanser çalışmaları sonucunda bu tür bileşiklerin yapılacak bazı modifikasyonlarla ilaç adayı olma potansiyelinin olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca gelecekte yapılacak benzeri çalışmalar için bu çalışmanın bir ön çalışma niteliğinde olduğu görülmüştür (Babahan ve ark., 2017).



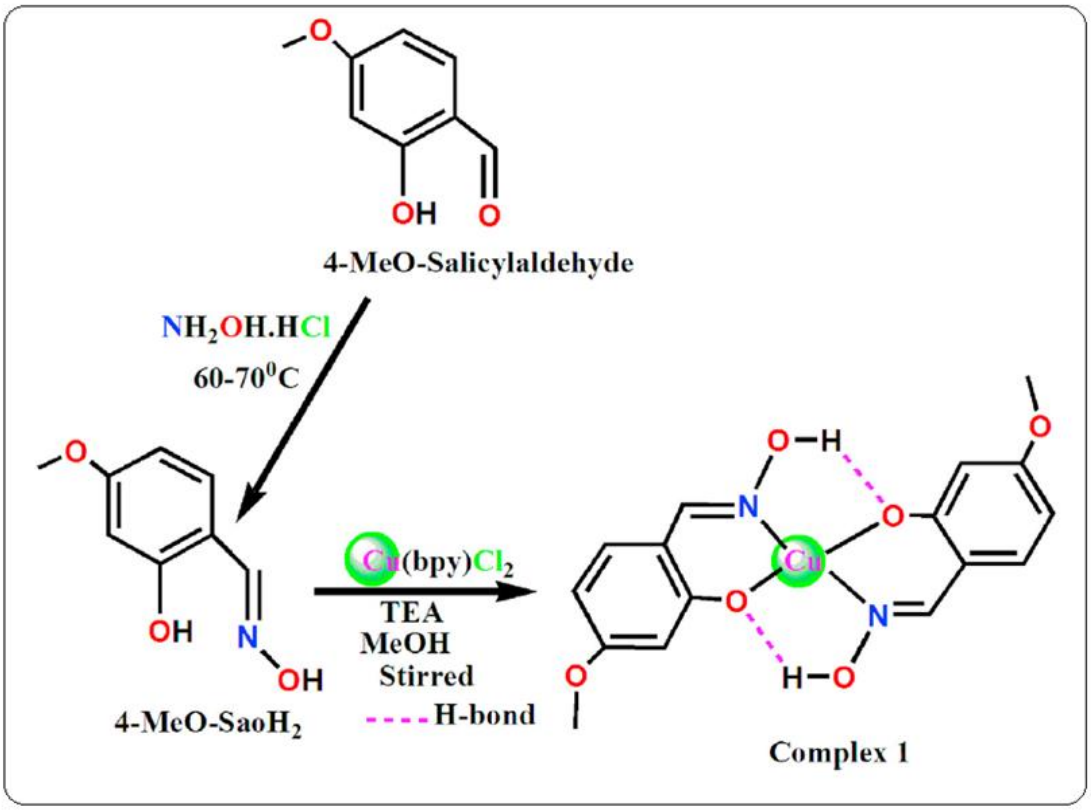
Şekil 2.15. Ligandlar (L_1H_2 ve L_2H_2) ve metal komplekslerinin önerilen yapısı (Babahan ve ark., 2017)

Hofmeister ve arkadaşları literatürde ilk kez yayınladıkları yeni bir çalışmada $[Co(dmgh)_2py_2]^+[Co(dmgBPh_2)_2Cl_2]^-$ yapısındaki çift kompleks tuzlarını hazırlamışlardır. Bu çift kompleks tuzları yapısındaki bileşikleri tasarlamak için ticari olarak temin edilebilen $[Co(dmgh)_2pyCl]$'nin triarilboranlar ile uygun koşullardaki reaksiyonu sonucu iyi verimlerde elde edilebileceğinin keşfini rapor etmişlerdir. Bu tuz yapısındaki kobaloksimlerin yapıları tek kristal X-ışınları kırınımı yanında ^1H ve ^{13}C NMR, kütle spektrometresi ve elementel analiz tekniklerini ile aydınlatmışlardır. Bu çalışma kapsamında hazırlanan bu tür çift kompleks tuzları ve bunların basit karşı iyonlu tekli tuzlarının yapıları detaylı olarak ortaya konulduktan sonra, bunlar fotokatalizör olarak HER reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Yapılan katalitik deneyler sonucunda bu fotokatalizörlerin HER aktivitelerinin mevcut kobaloksim katalizörleriyle karşılaştırılabilir olabileceği hatta daha üstün aktiviteye sahip olabileceklerini ortaya koymuşlardır (Hofmeister ve ark., 2020).



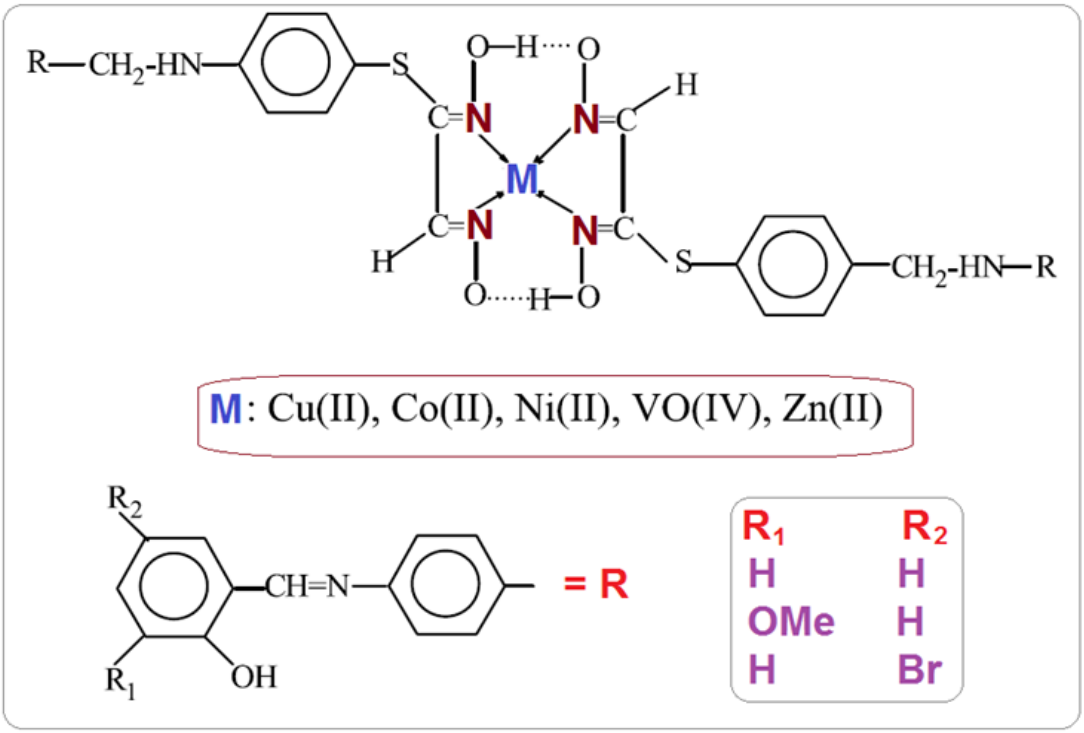
Şekil 2.16. Kobaloksim bazlı çift kompleks tuzun yapısı $[Co(dmgh)_2py_2]^+[Co(dmgBPh_2)_2Cl_2]^-$ (Hofmeister ve ark., 2020)

Dolai ve arkadaşları saloksim ligandına dayalı bir bakır(II) kompleksini [Cu(4-MeO-salox)$_2$] sentezleyip, tek kristal X-ışını kırınımı, NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri ile sentezlenen bakır(II) kompleksinin yapısı detaylı olarak aydınlatmışlardır. Sentezlenen saloksim ligandının Cu(II) tuzu ile MeOH içinde kararlı kompleksleşmesi sonucu psödo-makrosiklik mononükleer yapıdaki kompleksin oluştuğu ve yapılan kristalografik analiz sonucunda CH···O, OH···O ve π···π(şelat) etkileşimleri sayesinde çok boyutlu çerçeve yapısı oluştuğunu açıklamışlardır. Ayrıca teorik DFT yöntemi ile bakır(II) kompleksinin geometrik yapısı ve parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Teorik UV-Vis spektral geçişlerini elde etmek için en düşük 40 dublet-dublet (Cu(II) d^9 sistemi olduğu için, S = 1/2) geçişleri için hesaplamalar yapıldıktan sonra, TD hesaplamalarının sonuçları niteliksel olarak deneysel ile çok benzer olduğunu açıklamışlardır. Daha sonra yapısı detaylı olarak aydınlatılan bu Cu(II) kompleksi substrat olarak 3,5-di-*tert*-bütilkatekol (3,5-DTBC) alındığı deneylerde katekolaz aktivitesinde iyi bir devir sayısına (TON), k_{cat} = 22.97 h^{-1} sahip etkili katalizör olarak çalıştığını ifade etmişlerdir. [Cu(4-MeO-salox)$_2$] ile katalize edilen 3,5-DTBQ oluşturmak için 3,5-DTBC oksidasyonunun kinetik çalışmaları, 25 °C'de 400 nm'de absorbans bandındaki artışı izleyerek başlangıç hızı yöntemiyle ölçülmüştür. Bu çalışmada enzimatik kinetik için Michaelis-Menten teorisi kullanılmış ve hız sabitlerine karşı substrat konsantrasyonu grafiğinden elde edilen sonuçları analiz etmek için Lineweaver-Burk (çift karşılıklı) grafiği oluşturulmuş ve bu kompleksin mükemmel katekolaz etkinliği gösterdiğini ifade etmişledir (Dolai ve ark., 2020).



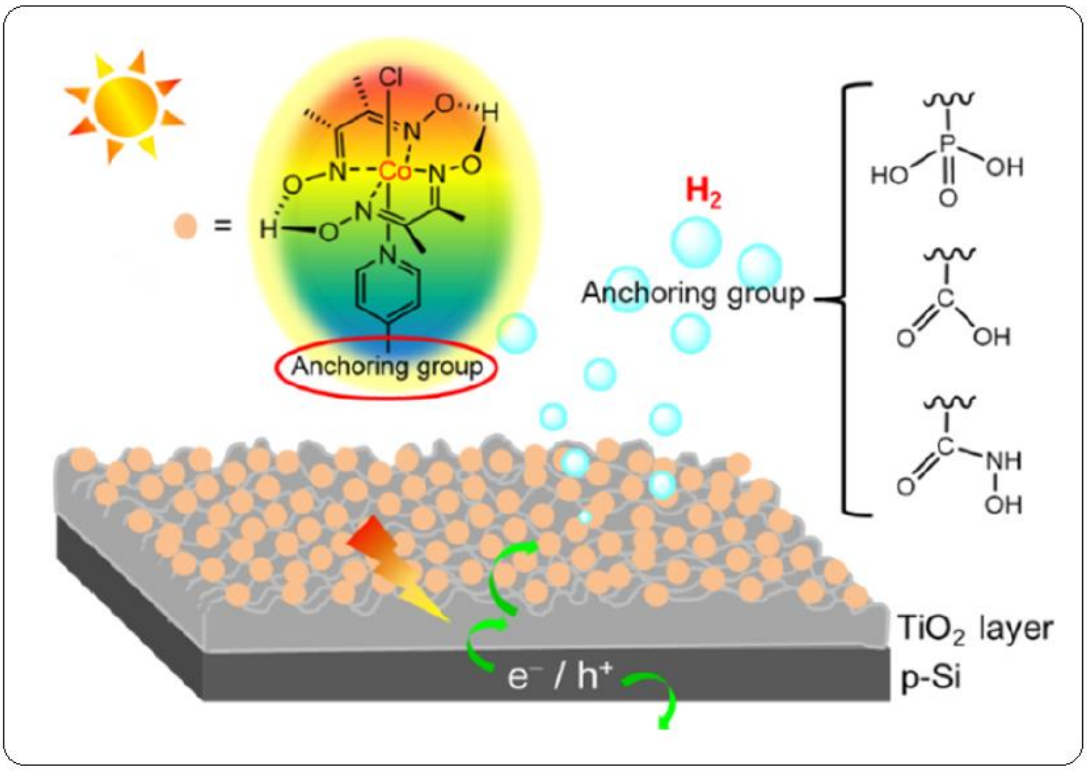
Şekil 2.17. Oksim ligandı ile Cu(II) kompleksinin [Cu(4-MeO-salox)$_2$] hazırlanması (Dolai ve ark., 2020)

Çelik ve arkadaşları monoklorogloksim ile bazı Schiff bazlarının reaksiyonundan yeni imin-oksim bileşiklerini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Daha sonra hazırlanan bu oksim ligandları ile Ni(II), VO(IV), Cu(II), Zn(II) ve Co(II) metal tuzlarla etkileşiminden tek çekirdekli metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.18). Bu çalışmada sentezlenen ligand ve metal komplekslerin yapılarının aydınlatılması için FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, manyetik moment ölçümü ve elementel analiz teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen molar iletkenlik ölçümlerine göre sentezlenen tüm metal komplekslerin elektrolit yapıda olmadığı görülmüştür. Ayrıca, imin-oksim ligandları metal tuzları ile 2:1 oranında reaksiyona girdiğinde bir metal iyonuna karşı dibazik iki dişli ligandlar gibi davrandığını açıklamışlardır. Yapılan manyetik moment ölçümleri sonucunda nikel(II) ve çinko(II) komplekslerinin diyamanyetik özellikte olduğu bulunmuştur. Yapıları farklı tekniklerle açıklanan bu bileşikler arasında bazı ligand ve metal komplekslerin antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Çelik ve ark., 2003).



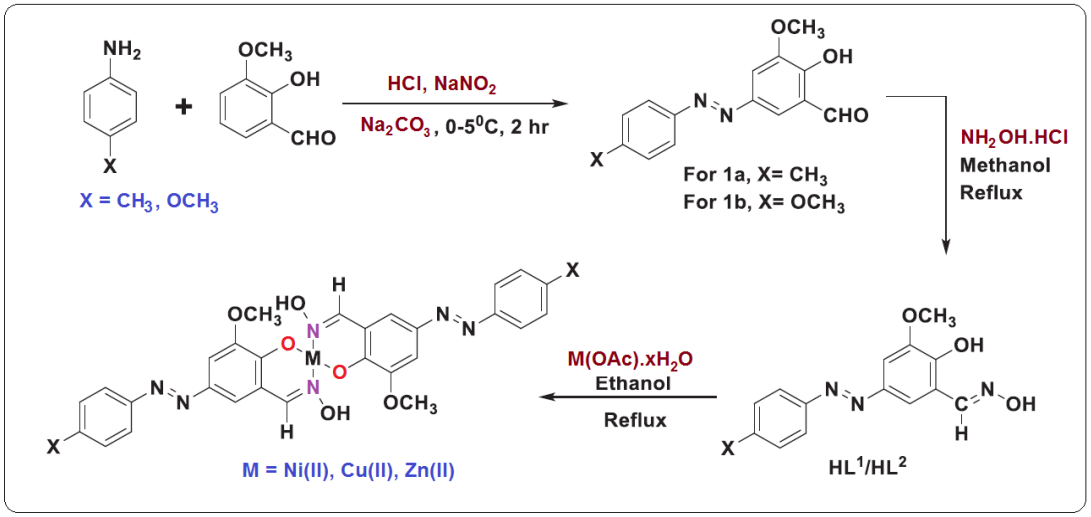
Şekil 2.18. Metal komplekslerinin yapısı (Çelik ve ark., 2003)

Gong ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanan bir çalışmalarında farklı ankraj grupları taşıyan CoPy-4-X (X = CONH(OH), COOH ve PO_3H_2, Py = piridin) yapısındaki moleküler kobaloksim katalizörlerini sentezlemiş ve p-Si plakası veya flor katkılı kalay oksit cam üzerine kaplanmış olan gözenekli TiO_2 tabakasının yüzeyine kovalent olarak immobilize edildiğini belirtmişlerdir. Test edilen hibrit fotokatotlar arasında bir kararlaştırıcı grubu olarak bir hidroksamat, karboksilat veya fosfonat içeren elektrot için gözlemlenenden daha yüksek aktivite ve daha düşük yük transfer direnci sergilediğini vurgulamışlardır. Bununla birlikte, sabitleştirici gruplarının TiO_2 katmanından hareketsizleştirilmiş kobaloksim katalizörüne arayüzey elektron transferi ve elektron-deliği rekombinasyonu üzerindeki etkisini geçici absorpsiyon spektroskopisi ile incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre bir ankraj grubu olarak hidroksamatın arayüzey elektron transferini hızlandırmak, verimli ve kararlı hibrit fotoelektrotlar oluşturmak için moleküler katalizörleri metal oksit yarı iletkenlerine sıkıca hareketsiz hale getirmek için karboksilat ve fosfonat gruplarından üstün olduğunu ortaya koymuşlardır (Gong ve ark., 2019).



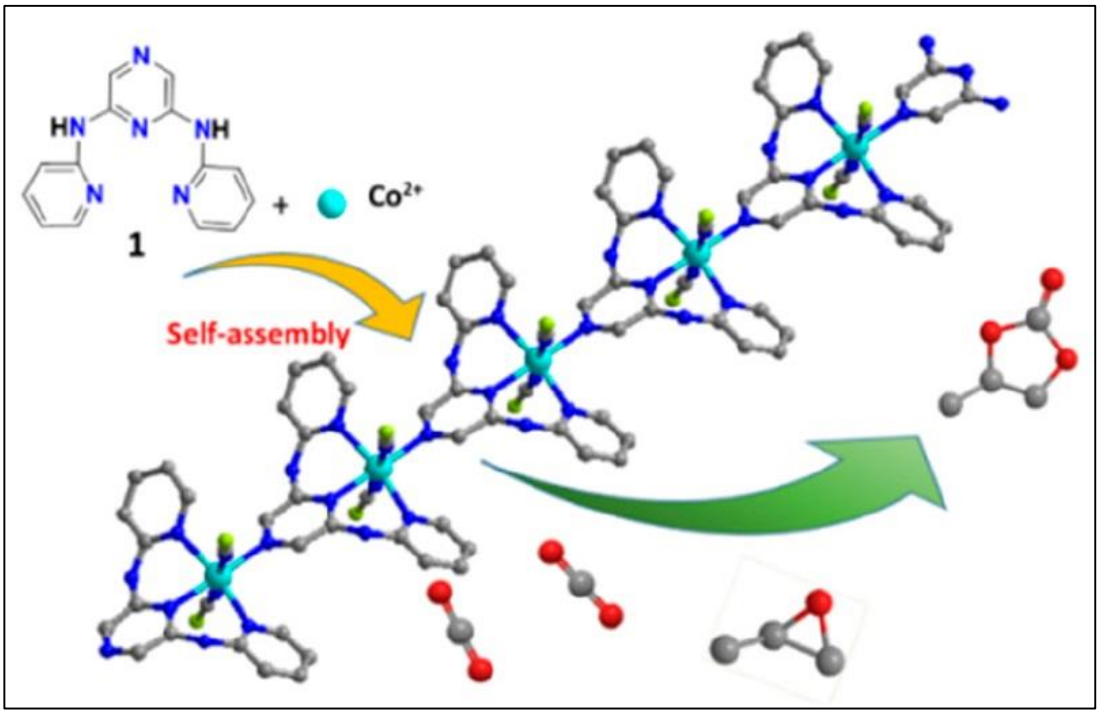
Şekil 2.19. p-Si/TiO_2/CoPy-4-X hibrit fotokatotların şematik gösterimi (Gong ve ark., 2019)

Kasare ve arkadaşları sonuçlandırdıkları çalışmada 2-hidroksi-3-metoksi-5-(tolildiazenil) benzaldehit oksim (HL^1) ve 2-hidroksi 3-metoksi-5-(metoksifenil) benzaldehit oksim (HL^2) ligandlarını hazırlamışlardır. Daha sonra sentezlenen bu ligandlar ile Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) geçiş metal tuzlarının reaksiyonu sonucu hedeflenen metal kompleksler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Sentezlenen oksim ligandları ve bunların metal kompleksleri çeşitli analiz teknikleri ile karakterize edilmiş ve bu bileşiklerin *in vitro* antibakteriyel, antioksidan ve antiinflamatuar aktiviteleri incelenmiştir. Elde edilen biyolojik çalışma sonuçlarına göre sentezlenen tüm bileşikler arasında Cu(II) komplekslerinin standart antibiyotik Kloramfenikol'den daha mükemmel antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, ligandlarında (HL^1) ve (HL^2) mükemmel antioksidan ve anti-inflamatuar aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunun yanında her iki ligand serbest radikallerin plazmit DNA'ya karşı koruyucu etkileri açısından test edilmiş ve iyi DNA çentikleme aktivitesi gösterdiğini ifade etmişlerdir. Bu tür oksim liganları ve bunların farklı geçiş metal kompleksleri üzerinde yapılacak bazı değişikliklerle potansiyel ilaç olma durumunun olabileceği düşünülmektedir (Kasare ve ark., 2019).



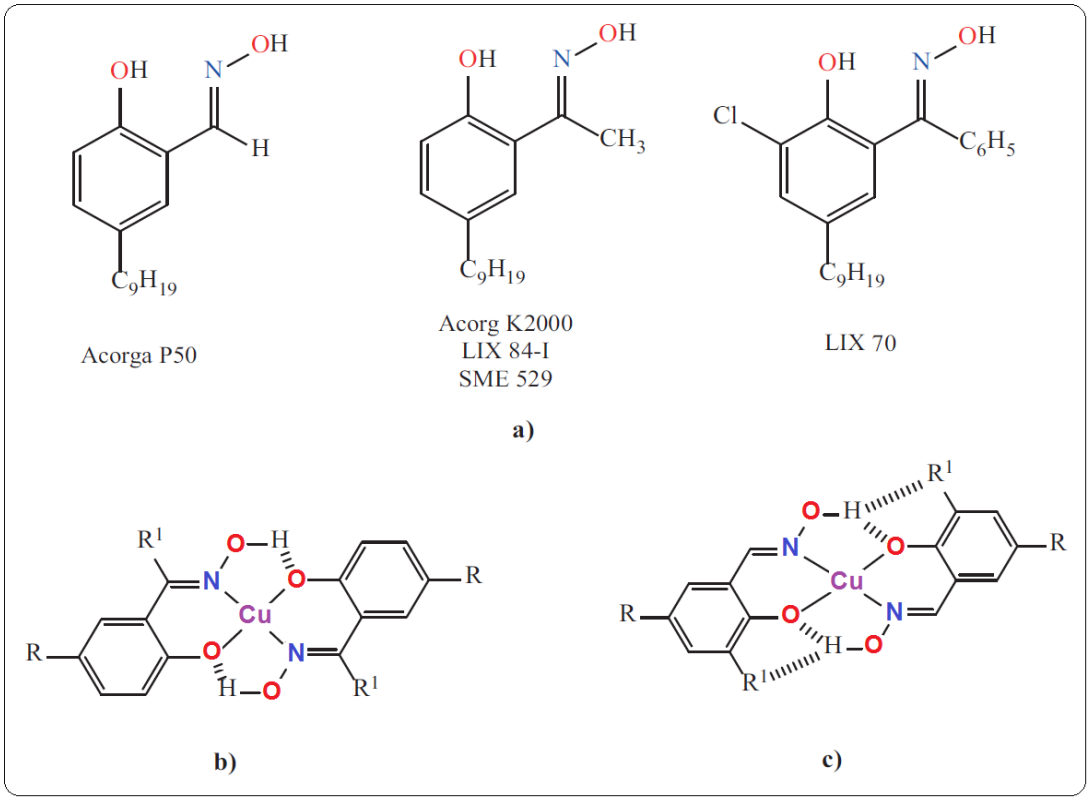
Şekil 2.20. Yeni ligandlar ve bunların metal komplekslerinin yapısı (Kasare ve ark., 2019)

Fan ve arkadaşları H_2dpPzda (N^2,N^6-di(piridin-2-il)pirazin-2,6-diamin) yapısındaki yeni ligand ile kobalt(II) tiyosiyanat tuzunun reaksiyonu sonucu [Co(H_2dpPzda)$(NCS)_2$].CH_3OH formülüne sahip yeni bir kobalt kompleksini hazırlamışlardır. X-ışınları kırınım analizi ile ilgili kompleksin deney koşulları, veri toplama, yapısal analiz, düzeltme yöntemleri ve kristal verileri detaylı olarak bu çalışmada sunulmuştur. [Co(H_2dpPzda)$(NCS)_2$].CH_3OH kompleksinin yapısı uzatılmış bir oktahedral geometri oluşturmak için altı nitrojen atomuyla koordine olan bir Co(II) merkezi olduğu bulunmuştur. [Co(H_2dpPzda)$(NCS)_2$].CH_3OH yapısındaki bu Co(II) kompleksin katalizör olarak normal koşullar altında karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesi için mükemmel katalitik performans gösterdiğini vurgulamışlardır. Lewis asidik metal merkezleri ve N grubu arasındaki sinerji etki nedeniyle [Co(H_2dpPzda)$(NCS)_2$].CH_3OH kompleksinin yüksek katalitik aktivitesine dikkat çekmişlerdir. Yapılan katalitik testlerde propilen karbonatın (PC) propilen oksit (PO) ve CO_2'den sentezi için katalitik sistemin 29.200 h^{-1} gibi yüksek bir TOF değeri gösterdiğini ifade etmişlerdir. Bu katalitik sistemin ayrıca geniş bir epoksit substrat kapsamında katalitik aktivite gösterdiğini açıklamışlardır. Bunlara ek olarak hazırlanan katalizörün yapının bütünlüğünü korumak için geri dönüştürülebilir ve yedi katalitik turdan sonra bile katalitik aktivite seviyesine eşit kalabildiğini söylemişlerdir. Ayrıca, Lewis asidik metal merkezlerinin ve N grubunun sinerjik etkisinden kaynaklanabilecek yüksek katalitik aktivite nedeniyle olası bir katalitik reaksiyon mekanizması da önerilmiştir (Fan ve ark., 2019).



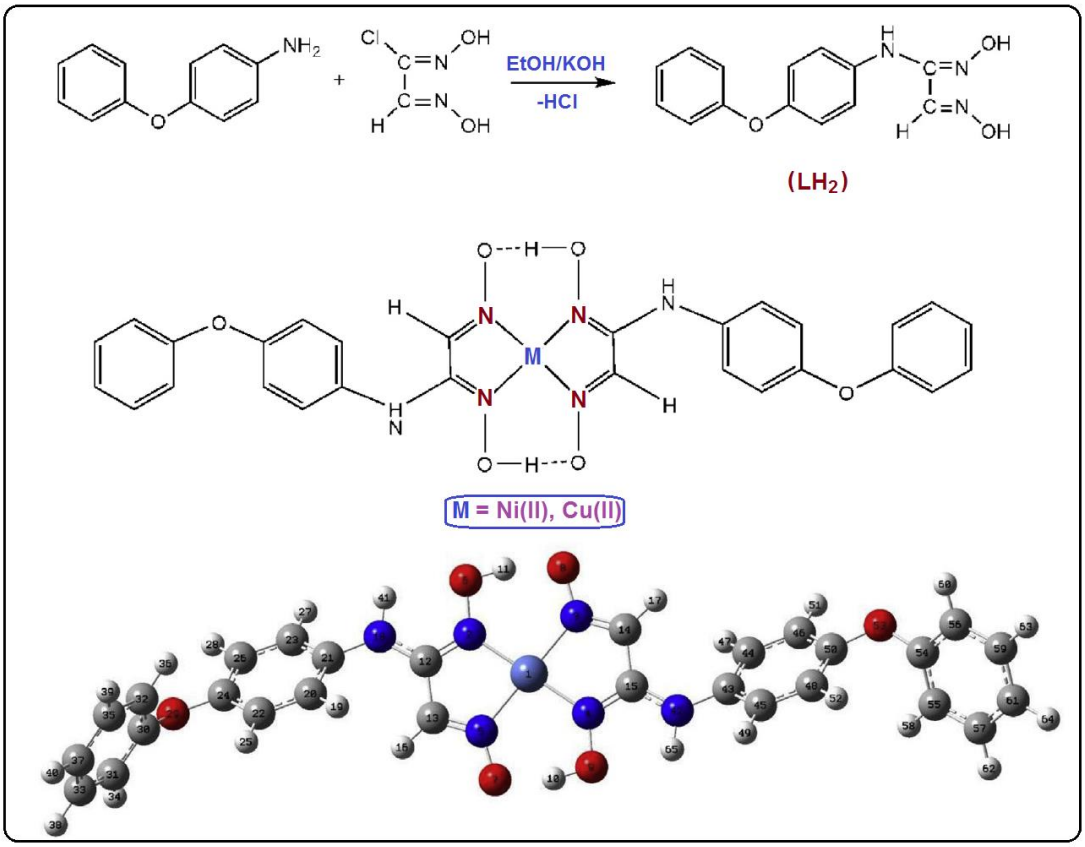
Şekil 2.21. Karbondioksit (CO_2) dönüşümü için yeni bir Co(II) katalizörü (Fan ve ark., 2019)

Karabörk ve arkadaşları diazo grubu içeren yeni oksim ligandlar (HL1ox-HL4ox) hazırlamışlar ve bunların Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) metallerinin ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir (Şekil 2. 22). Bu çalışma hedefinde hazırlanan bileşiklerin karakterizasyonu için ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırılma teknikleri kullanılmıştır. Elementel analiz (CHN) verileri, hesaplanan değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. HL1ox-HL3ox bileşiklerinin tek kristalleri, bu bileşiklerin MeOH çözeltilerinin yavaş yavaş buharlaşmasından büyütüldüğü açıklanmıştır. Daha sonra farklı moleküller arası temasların yapıların kararlılığına katkısını belirlemek için bileşiklerin Hirshfeld yüzey analizi yapılmıştır. Hazırlanan oksim bileşikleri düşük pH aralığında büyük bir ekstraksiyon yeteneği gösterdiğini vurgulamışlardır. Ayrıca substitüe grupların (fenol halkasının meta konumunda) ekstraksiyon üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Yapılan ekstraksiyon çalışmalarında oksim ligandları içinde, HL3ox bileşiğinin Cu(II) iyonları için daha yüksek ekstraksiyon kapasitesi sergilediği ortaya çıkmıştır. HL3ox ligandının daha iyi ekstraksiyon değeri göstermesi daha kararlı kompleksler ile sonuçlanan zayıf hidrojen bağı tipi etkileşimlere bağlanabileceği ifade edilmiştir (Karabörk ve ark., 2019).



Şekil 2.22. Fenolik oksim yapıları ve Cu(II) komplekslerinin genel yapısı (Karabörk ve ark., 2019)

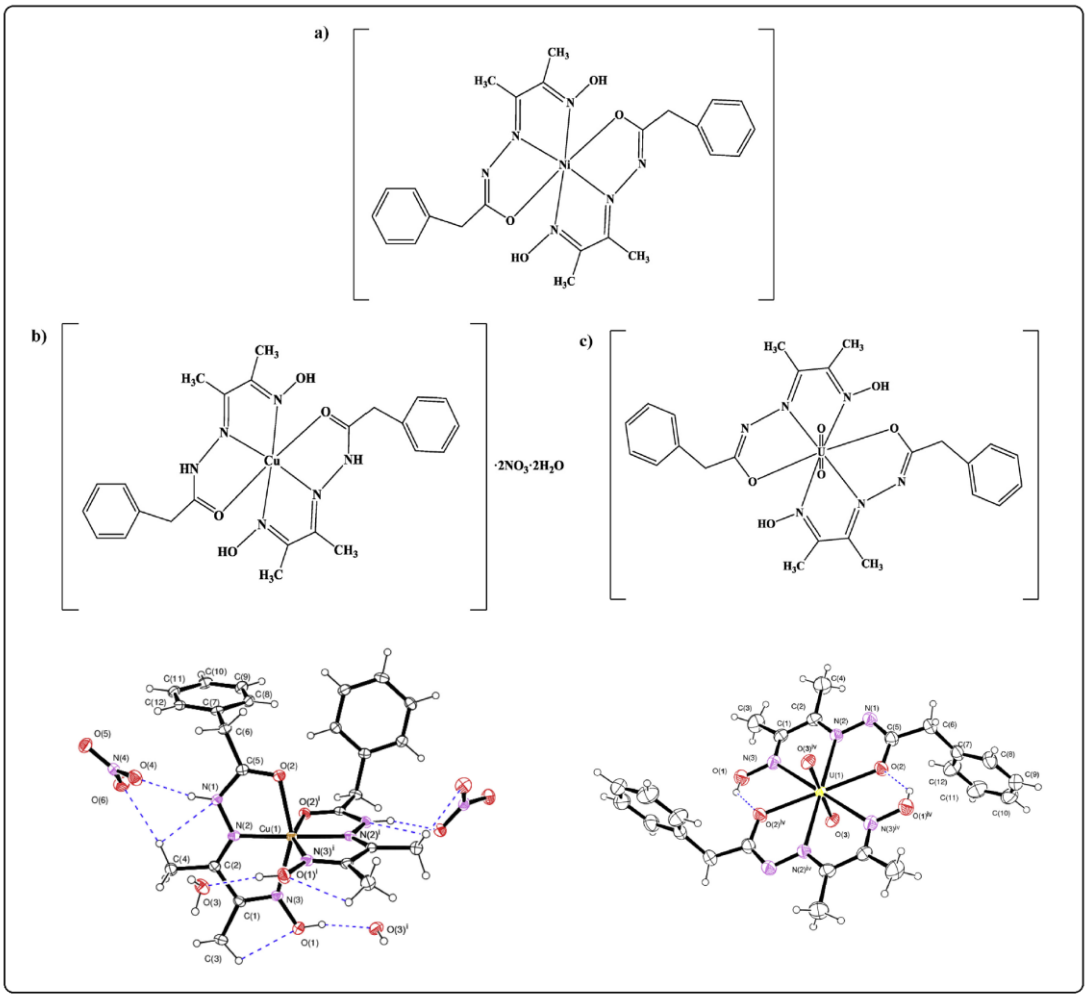
Findik ve arkadaşları tarafından anti-4-fenoksifenilaminoglioksim (LH_2), mutlak etanol içinde 4-aminodifenileter ve anti-kloroglioksimden başlanarak sentezlemiş ve daha sonra LH_2'nin tek çekirdekli Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri 2:1 ligand:metal oranı ile sentezlemişlerdir. Dioksim (LH_2), $[Ni(LH)_2]$ ve $[Cu(LH)_2]$ kompleksleri element analizi, UV-Vis, FT-IR, termogravimetrik analiz (TGA), Raman, heteronükleer çoklu bağ korelasyonu (HMBC), ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ve teorik DFT çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen DFT hesaplama sonuçları LH_2 ligandı, Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin moleküler yapılarını tahmin etmek ve yorumlamak için kullanmışlardır. $[Ni(LH)_2]$'de nikel ve $[Cu(LH)_2]$ kompleksinde ise bakırın etrafındaki geometri neredeyse kare düzlemsel olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca meme adenokarsinom hücre hattında (MCF7) LH_2 ligandı, $[Ni(LH)_2]$ ve $[Cu(LH)_2]$ komplekslerinin etkinliğini değerlendirerek, elde edilen verilere göre metal bileşiklerinin ligandın (LH_2) sitotoksik aktivitesini olumlu yönde etkilediğini göstermişlerdir. Metal kompleksleri, özellikle $[Ni(LH)_2]$ kompleksi MCF7 hücrelerinin canlılığına karşı kayda değer biyolojik aktivite sergilediğini göstermişlerdir (Findik ve ark., 2020).



Şekil 2.23. Ligand (LH_2) ve komplekslerinin önerilen yapısı (Ni(II), Cu(II)) (Findik ve ark., 2020)

Karadeniz ve arkadaşları çalışmalarında N'-((2Z,3E)-3-(hidroksiimino) bütan-2 iliden)-2-fenilasetohidrazid ligandının (LH_2) tek çekirdekli Ni(II), Cu(II) ve UO_2(VI) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2. 24). Sentezlenen tüm bileşikler için elementel, spektroskopik, X-ışını analizleri ve manyetik moment ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiş ve bu yeni komplekslerin antimikrobiyal ile antioksidan aktivitelerini test etmişlerdir. Spektral ve manyetik çalışmalar, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin oktahedral geometri sergilediğini gösterdiği görülmüştür. Buna karşın UO_2(VI) kompleksi trans-pozisyonda iki tek dişli ligand ile altıgen bipiramidal uranil merkezinden yapılmış monomerik bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ni(II) ve UO_2(VI) komplekslerinin FT-IR spektrumları şunları göstermektedir: LH_2, protonu giderilmiş fenolik-OH'nin ON_2 donör bölgeleri, hidrazon (C-O=N) ve oksim (C=N-OH) gruplarının imin N atomları ile üç dişli olacak şekilde metal iyonlarına koordine olduğunu ifade etmişlerdir. Fakat Cu(II) kompleksinde, ligand ketoamin formundadır ve karbonil oksijen, oksimin imin

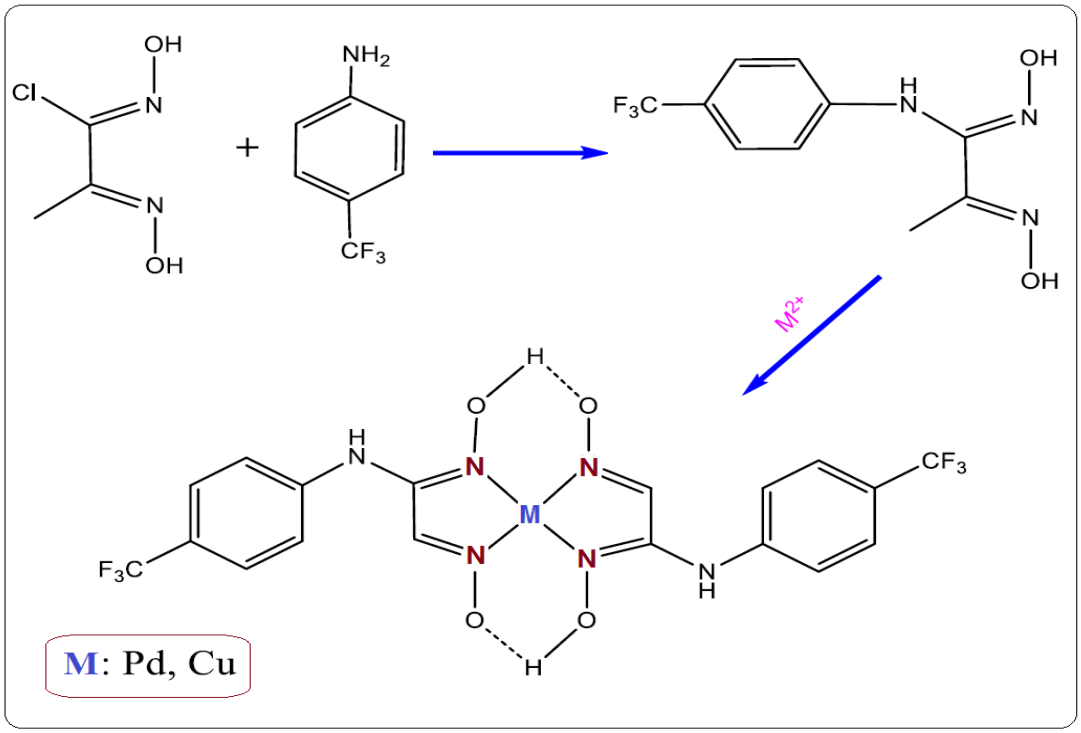
nitrojen atomları ve hidrazon grupları aracılığıyla metal iyonuna bağlandığını söylemişlerdir (Karadeniz ve ark., 2019).



Şekil 2.24. Ni(II), Cu(II), UO_2(VI) komplekslerin önerilen yapısı (Karadeniz ve ark., 2019)

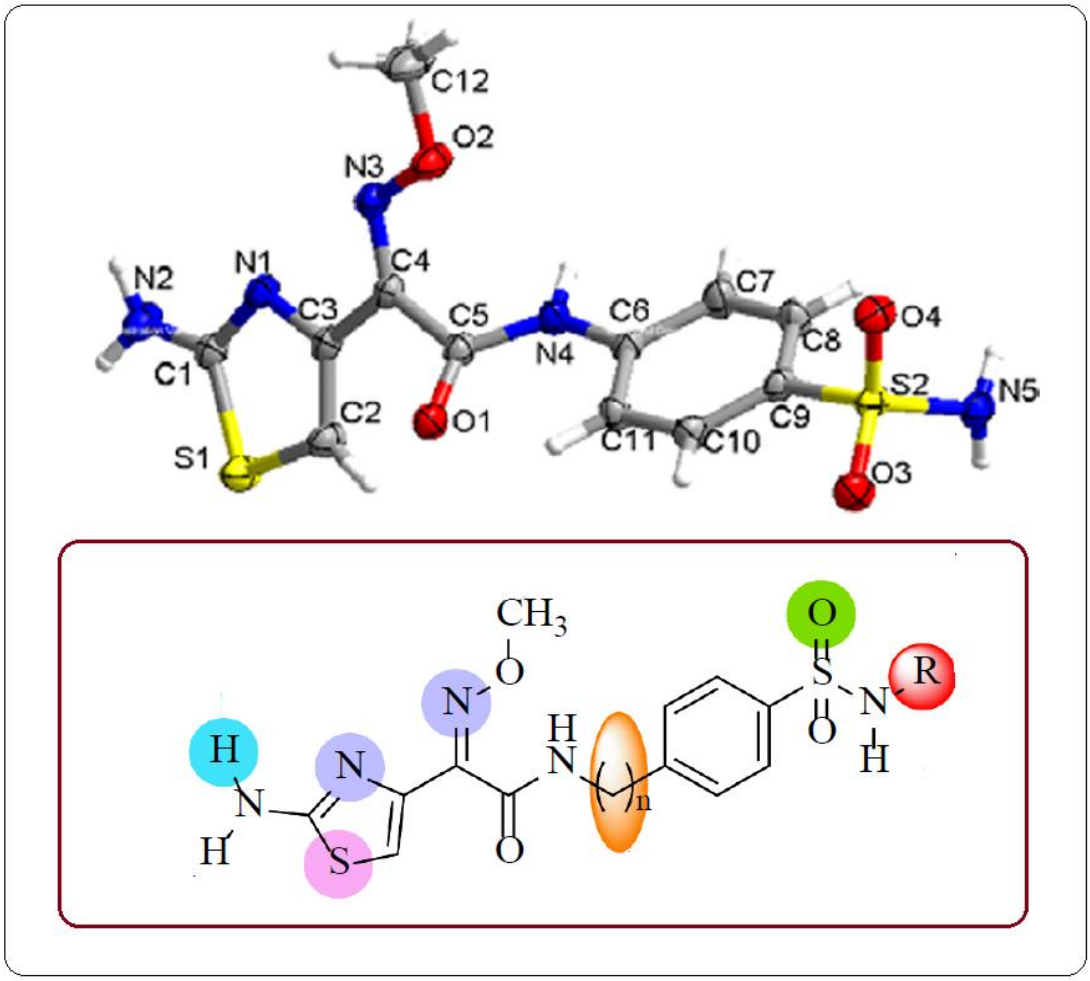
Ulusal ve arkadaşları süper kritik karbondioksit ($scCO_2$) biriktirme yöntemi kullanılarak Cu ve Pd nanopartiküllerini destekleyen çok duvarlı karbon nanotüplerin (MW-CNT'ler) hazırlanmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada metalik öncüller olarak Cu(II) ve Pd(II) komplekslerini ve bu öncüllerde kullanılan ligand ise 4-(triflorometil)anilin *vic*-dioksimi kullanmışlardır. *Vic*-dioksim ligand ve metal komplekslerinin yapılarını ise elementel analiz, manyetik duyarlılık, ^{1}H ve ^{19}F NMR, FT-IR, UV-Vis spektroskopi teknikleri de dâhil olmak üzere çeşitli analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Bununla birlikte, MW-CNT destekli Cu(II) ve Pd(II) nanopartikülleri, HR-TEM, X-ışını kırınımı (XRD) ve SEM-EDX ile karakterize

etmişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen oksim komplekslerinin süperkritik bir karbondioksit biriktirme yöntemi kullanılarak desteklenen nanopartiküllerin hazırlanması için uygun öncüler olduğunu göstermişlerdir (Ulusal ve ark., 2018).



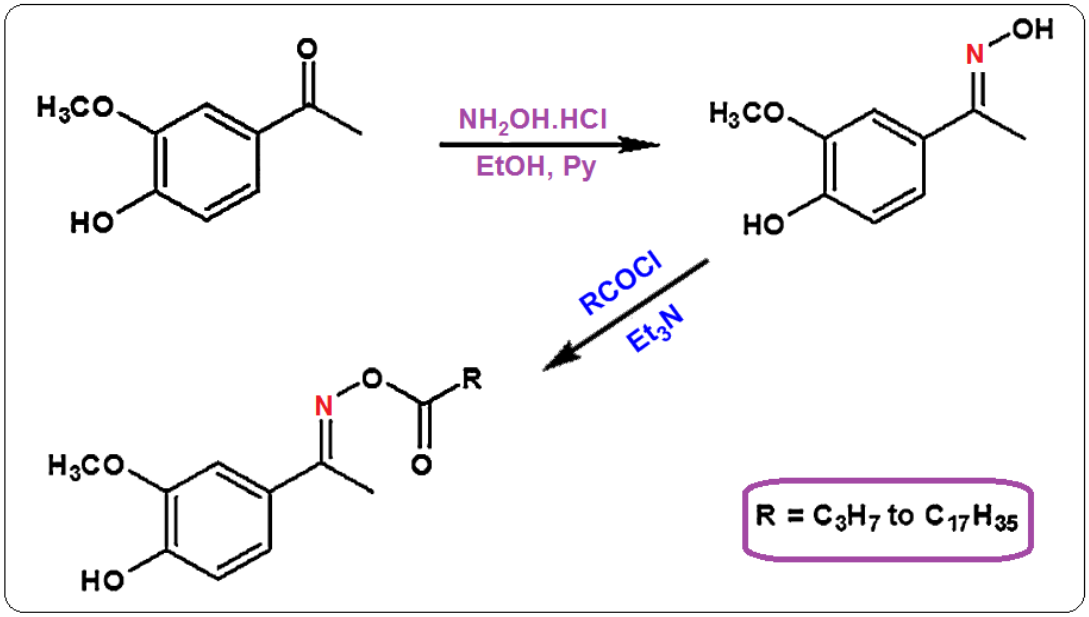
Şekil 2.25. 4TFVD ve metal komplekslerinin sentez reaksiyonu (Ulusal ve ark., 2018)

Wang ve arkadaşları mikrobiyal enfeksiyonu yenmek için yeni membran aktif antibakteriyel ajanlar olarak bir dizi 2-aminotiyazol sülfanilamid oksim geliştirmişlerdir. Benzoil türevi 10c (Şekil 2. 26) bileşiğinin norfloksasinin aksine ilaca dirençli A. baumannii enfeksiyonunun tedavisi için baskın olduğunu, eritrosit ve LO_2 hücre çizgisi dâhil olmak üzere memeli hücrelerine karşı mükemmel biyouyumluluk sergilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca, direnç yükünü hafifletmek için yerleşik biyofilmi ortadan kaldırma yeteneğine sahip olduğunu da ifade etmişlerdir. Yapılan mekanizma araştırmasına göre bileşik 10c'nin membranı etkili bir şekilde bozabildiğini ve sitoplazmik içerik sızıntısına yol açan laktik dehidrojenazı inhibe edebildiğini açıklamışlardır. Bununla birlikte, 2-aminotiyazol sülfanilamid oksimlerin patojenlere karşı yeni antibakteriyel ajanların kullanılması için umut verici bir başlangıç olabileceğini belirtmişlerdir (Wang ve ark., 2021).



Şekil 2.26. Sülfanilamid oksimin kristal yapısı ve 2-aminotiyazol sülfanilamid oksimlerinin yapısı (Wang ve ark., 2021)

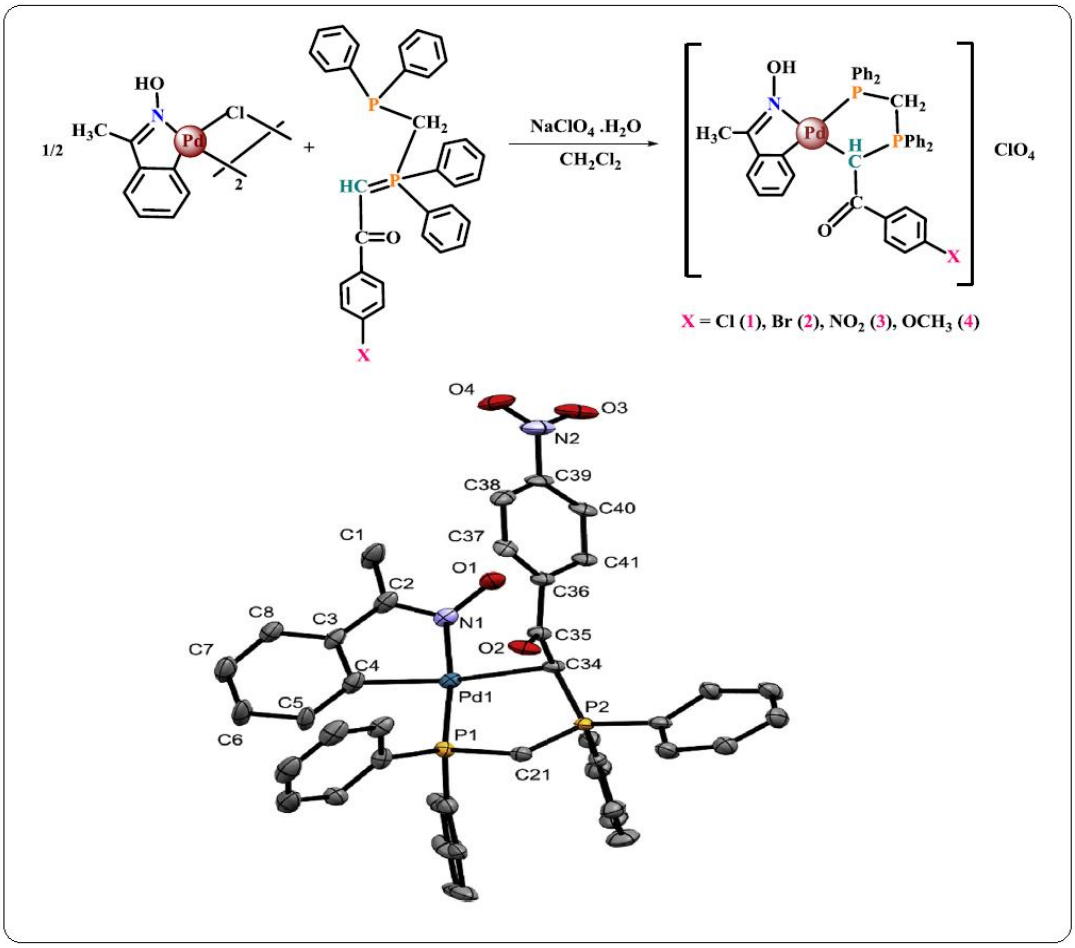
Sammaiah ve arkadaşları tarafından iyi bilinen bir fitokimyasal olan Aposinin (4-hidroksi-3-metoksi asetofenon) oksimine dönüştürülmüş ve oksim esterlerini yaklaşık %80 verimle elde etmek için farklı zincir uzunluklarındaki (C4-C18) yağ asitleri ile esterleştirilmiştir. Oksim esterlerinin yapılarını NMR, FT-IR ve kütle spektrometresini kullanarak doğrulamışlardır. Yağ asitleri ve aposinin hazırlanan oksim esterleri, *in vitro* antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteleri açısından değerlendirmişlerdir. Undekenoik asidin oksim esterinin hem antibakteriyel hem de antifungal aktivite sergileyen en aktif aposinin oksim esteri olduğunu gözlemlemişlerdir. Tüm bileşikler DPPH radikal süpürme, süperoksit serbest radikal süpürme ve lipid peroksidasyonunun inhibisyonu gibi farklı deneylere dayalı olarak orta düzeyde antioksidan aktivite sergilediğini belirtmişlerdir (Sammaiah ve ark., 2015).



Şekil 2.27. Aposinin oksim ve esterlerinin sentezi (Sammaiah ve ark., 2015)

Samiee ve arkadaşları tarafından oksimden türetilen bir palladiosikliğin [Pd{*C*, *N*-C_6H_4{C(Me) = NOH}-2} (μ-Cl)]$_2$ çeşitli simetrik olmayan fosfor yapılarına karşı reaktivitesini incelemişlerdir. Diklorometan içindeki bir oksim kompleksi çözeltisine fosfor yapıları eklendiğinde (2:1 oranı) köprü ayırma reaksiyonu [Pd{*C*,*N*-C_6H_4{C(Me)=NOH}-2} ($(Ph_2PCH_2PPh_2C(H)C(O)C_6H_4X)$]$ClO_4$ (X =Cl (1), Br (2), NO_2(3) veya OCH_3 (4)) tiplerinin yeni oksim palladasiklik yapılarını oluşturmuşlardır. Elde edilen bu yapılar fosfor ilidlerle karıştırılmış oksim bazlı palladasikliklerin ilk tanımı olduğu da ifade edilmiştir. Hazırlanan bu komplekslerin tamamı, elemental analiz, IR ve NMR spektroskopileri ile tamamen karakterize edilmiştir. Ayrıca kompleks (3)'ün kristal yapısı, ilk öncüde Pd-Cl bağlarının koptuğunu doğrulayan ve fosfor ilidin P, C-şelatlayıcı ligand olarak hareket etmesine izin veren tek kristalli X-ışını kırınım analizi ile belirlenmiştir. Bununla birlikte, kompleks (3)'ün katalitik aktivitesini çeşitli arilbromürlerin fenilboronik asit ile Suzuki çapraz-bağlama reaksiyonlarında değerlendirmişlerdir. Bu kompleks ayrıca üç insan karsinomu olan A549 (insan akciğer kanseri), HT29 (insan kolon karsinomu) ve HeLa (insan servikal karsinomu) hücre hattına karşı antikanser aktivitelerinin değerlendirilmesi için kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre yeni oksim türevi palladasiklik ailesinin umut verici yenilikçi antikanser kompleksleri olarak tanıtılabileceğini ve çapraz

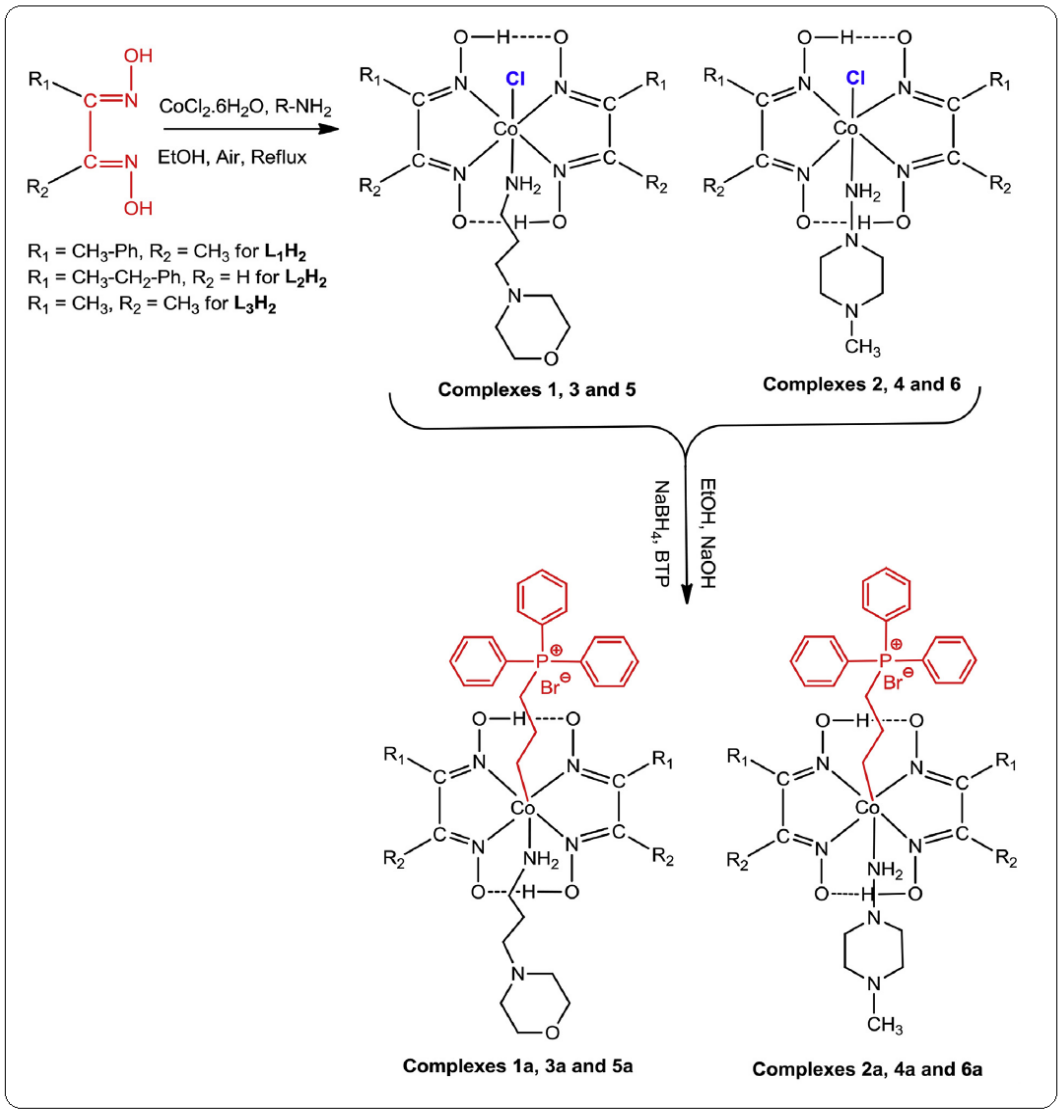
bağlanma reaksiyonlarında etkili bir katalizör olarak kabul edilebileceği ifade edilmiştir (Samiee ve ark., 2019).



Şekil 2.28. Çeşitli fosfor ilidleri ile karıştırılmış oksim palladasikliklerin hazırlanması için sentez yolu (Samiee ve ark., 2019)

Kilic ve arkadaşları tarafından bir dizi kobaloksim kompleksleri ve bunlara karşılık gelen bir dizi pozitif yüklü fosfonyum bağlı kobaloksimler (kobaloksimler-PCPL olarak adlandırılan) yüksek verimlerle hazırlanmıştır (Şekil 2. 29). Tüm yapılar kütle spektrometresi, NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, erime noktası, UV-Vis spektroskopisi ve element analizi ile karakterize edilmiştir. Yapıları detaylı açıklanan bu nötral ve katyonik yapıdaki kobaloksimler, CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonat eldesi reaksiyonlarında katalizör olarak etkinlikleri araştırılmıştır. Yapılan katalitik çalışmalarda (4-bromobütil) trifenilfosfonyum bromür (BTP) grubu içeren (kobaloksimler-PCPL) bileşikler, nötral kobaloksim katalizörlerine kıyasla halkalı karbonatların oluşumu için oldukça aktif katalizörler

olarak ortaya konulmuştur. Ayrıca sıcaklık, zaman ve basınç gibi bazı reaksiyon parametrelerinin katalitik dönüşüm ve verim üzerindeki etkisi detaylı olarak araştırılmıştır (Kilic ve ark., 2018).



Şekil 2.29. Önerilen nötral ve katyonik kobaloksimlerin (PCPL) yapısı (Kilic ve ark., 2018)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Farklı hacimlerdeki reaksiyon balonları, geri soğutucu sistemleri, damlatma hunisi, ayırma hunisi, erlenmayer, kılcal borular, beherler, büretler, evaporatür
- Sıcaklığı ayarlanabilir manyetik karıştırıcılar, farklı boyutlardaki manyetik balıklar
- Soğutucular
- Sıcaklık ölçücü aletler -10 ile 350 ^{o}C arası ölçümlerini gösteren dijital termometre
- Termostat, ısıtıcılı mantolar.
- Erime noktası için kılcal tüpler
- FT-IR spektroskopisi için ATR ünitesi
- UV-Vis spektroskopisi quartz küvetler.
- Reaksiyonların takibi için TLC kâğıtları
- Dijital terazi
- Sherwood scientific manyetik duyarlılık dengesi (Model MK1)
- Farklı çalışmalarda kullanılmak üzere tasarlanmış çeker ocak

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Saf su
- n-hekzan
- Etanol
- Dietileter
- Kloroform
- Asetonitril

- Diklorometan
- Asetik asit
- 4′-piperidinasetofenon
- 4-metilpropiofenon
- Sodyum metali
- n-butilnitrit
- Hidroksilamin hidroklorür
- Sodyum asetat
- Kobalt klorür ($CoCl_2.6H_2O$)
- Bakır klorür ($CuCl_2$)
- Nikel klorür ($NiCl_2.6H_2O$)
- Titanyum(IV) klorür ($TiCl_4$)
- Oxovanadyum(IV) sülfat ($VO(SO_4).5H_2O$)
- Çinko klorür ($ZnCl_2$)
- 4-hidroksipiridin
- 4-metilpiridin
- 4-etilpiridin
- 4-(dimetilamino)piridin
- 4-*tert*-butilpiridin
- Trifenil borat
- Sodyum tetrafenilborat
- Butillenmiş hidroksianisol (BHA)
- Askorbik asit (AA)
- Kullanılan kimyasal maddelerin tamamı ticari olarak satış yapan Sigma-Aldrich, Merck veya Agros firmalarından temin edilmiştir. Aksi bir durum belirtilmedikçe herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

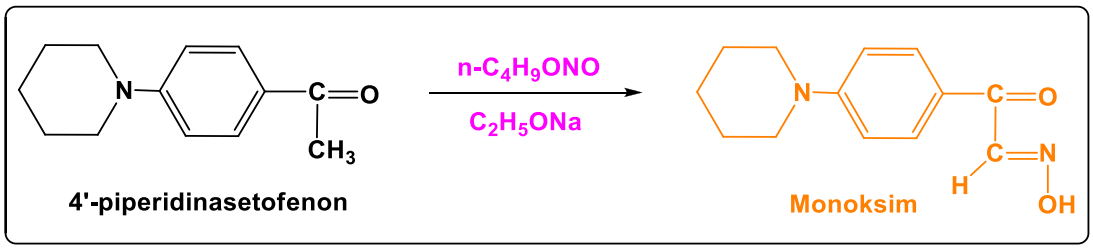
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **^{1}H NMR:** Agilent Technologies ve Bruker Avance (400, 300 MHz) NMR Spektroskopisi
- **^{13}C NMR:** Agilent Technologies ve Bruker Avance (100, 75 MHz) NMR Spektroskopisi
- **^{11}B NMR:** Agilent Technologies (128.4 MHz) NMR Spektroskopisi
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektroskopisi
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR Spektroskopisi
- **Etüv:** Nüve FN 500 with Safety Termostat
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO ölçüm cihazı
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S
- **Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS):** Shimadzu LC-MS 8040 model Kütle Spektrometresi
- **Rotary Evaporator:** BuchiRotavapor-Waterbath R-114
- **Reaktör:** PARR 4591 25 mL paslanmaz çelik yüksek basınçlı reaktör.
- **Gaz Kromatografisi:** Agilent 7820A model gaz kromatografı

3.2. Yöntem

3.2.1. Asimetrik dioksim ligandının hazırlanması (L_1H_2) (A)

Monooksim Sentezi: 8,4 g sodyum metali -5 °C'de kriyostat ortamında 200 mL etanol içinde çözüldükten sonra, bu çözeltiye yavaş yavaş n-bütilnitrit (12,7 g, 0,123 mol) 30 dakika içerisinde damlatılarak ilave edildi. Bu işlemden sonra 25 g ve 0.123 mol 4'-piperidin asetofenon alınarak 40-50 dakika içinde spatü ile yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon -5°C'de 3 saat karıştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında kırmızı sarı bir çökelti oluşturmak üzere gece boyunca bırakıldı. Bir gece karanlık ortamda bekletilen ve nihai turuncu renkte oluşan kristaller birkaç defa $(C_2H_5)_2O$ ile yıkandı ve daha sonra az miktarda suda çözüldü. Çözeltiye damla damla CH_3COOH ilave edildi ve oluşan çökeltiler süzüldü. Oluşan katı kristaller su ve n-hekzan ile yıkandı ve yeniden kristallendirmek için kloroform/etanol (1/2) çözücü sistemi kullanıldı. Daha sonra elde edilen temiz kristaller analiz ve uygulamalar için oda şartlarında kurumaya bırakıldı.

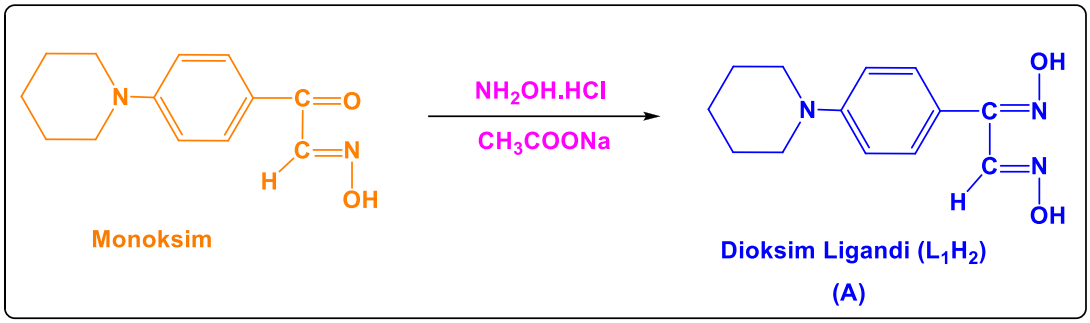


Şekil 3. 1. Asimetrik monooksim maddesinin **(L_1H)** sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık sarı, Verim (%): 92, E. N: 78 °C, Elementel analiz ($C_{13}H_{16}N_2O_2$) (M. A: 232.30 g/mol) Hesaplanan (%): C, 67.22; H, 6.94; N, 12.06. Deneysel: C, 67.20; H, 6.92; N, 12.16. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3135 υ(O-H), 3053 υ(Ar-CH), 2934-2848 υ(Alif-CH), 1655 υ(C=O), 1598 υ(C=N), 1518-1446 υ(C=C) ve 1245 υ(N-O). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 238, 341 ve 380* (C_2H_5OH); 241, 335ve 380* ($CHCl_3$).

Asimetrik dioksim (L_1H_2) ligandının sentezi: $NH_2OH.HCl$ (8.27 g, 0.12 mol) ve CH_3COONa (9.75 g, 0.12 mol) 75 mL mutlak etanol içinde tam çözünmesi

sağlandı. Daha sonra homojen olan bu karışıma (100 mL) etanol içinde monoksim **(L_1H)** (27.5 g, 0.12 mol) ilave edildi. Bunun devamında reaksiyon geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldı ve TLC ile reaksiyonun bittiği anlaşıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Ortamda bulunan çözücünün fazlası düşük basınç altında evaporatörle uçuruldu ve elde edilen saf ürün, H_2O ve n-hekzan ile yıkandı. Daha sonra elde edilen saf ürün kloroform/etanol (1/2) çözücü sisteminde yeniden kristallendirildi. Elde edilen saf kristaller spektroskopik ve farklı uygulamalar için oda şartlarında kurumaya bırakıldı. Kristallenen dioksim **(L_1H_2)** ligandı kloroform, etanol, dietil eter ve dimetil sülfoksit gibi yaygın çözücülerde çözünmektedir.



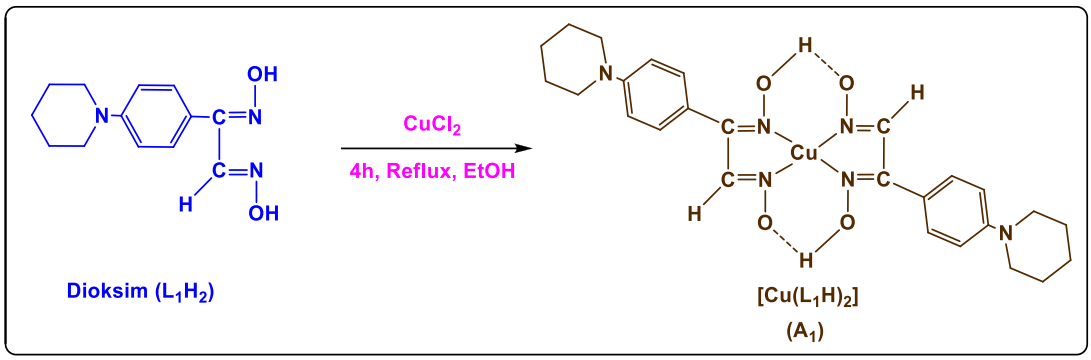
Şekil 3. 2. Asimetrik dioksim ligandının **(L_1H_2)** sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Krem, Verim (%): 82, E. N: 158 °C, Elementel analiz [$C_{13}H_{17}N_3O_2$] (M. A: 247.30 g/mol): Hesaplanan (%): C, 63.14; H, 6.93; N, 16.99. Deneysel: C, 63.11; H, 6.90; N, 17.05. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3246 υ(O-H), 3042 υ(Ar-CH), 2944-2826 υ(Alif-CH), 1613 υ(C=N), 1520-1447 υ(C=C) ve 1242 υ(N-O). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 248.30 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.83 (s, 2H, C=N-O*H*), 8.42 (s, 1H, *H*C=N), 7.49 (d, 2H, J= 8.7 Hz, Ar-C*H*), 6.89 (d, 2H, J= 8.7 Hz, Ar-C*H*), 3.18 (s, 4H, NC*H*$_2$), 2.09 (s, 4H, N-CH_2-C*H*$_2$) ve 1.57 (s, 2H, N-CH_2-CH_2-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d6): δ (ppm): 152.92 ve 151.98 (*C*=N-OH), 131.28, 126.97, 115.27 ve 114.84 (Ar-*C*H), 49.39 (N-*C*H_2), 25.50 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.40 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2). UV-Vis (λ_{max}, nm): 220 ve 292 (C_2H_5OH); 239 ve 300 ($CHCl_3$).

3.2.1.1. [Cu(L_1H)$_2$] kompleksinin sentezi (A_1)

Bir miktar (0.5 g, 2.0 mmol) asimetrik dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** 50 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye karıştırılarak (0.14 g, 1.0 mmol)

$CuCl_2$'nın 30 mL etanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının pH'ı ~3-4 olduğu görüldükten sonra, % 1 NaOH çözeltisi eklenerek çözeltinin pH'ı 5.5-6.0'a getirildi. Daha sonra bu çözeltiye 2 mL saf su ilave edildi ve karışım karıştırılarak 4 saat geri soğutucu ile kaynatıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çökelti toplandı, devamında n-hekzan ve dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen kahve renkli kompleks $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** kloroform/etanol (1/2) çözücü karışımı içinde kristallendirildi ve sonra açık havada kurutuldu.



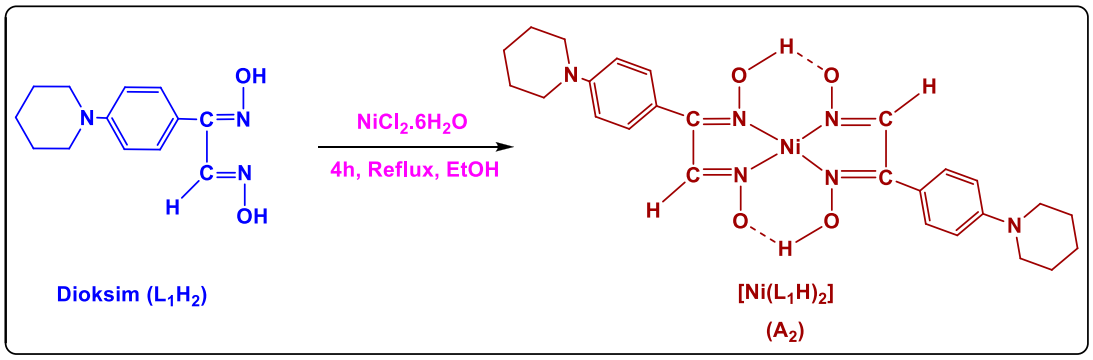
Şekil 3.3. $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 61, E.N: 161 ^oC, Elementel analiz $[C_{26}H_{32}N_6O_4Cu]$ (M. A: 556.13 g/mol): Hesaplanan (%): C, 56.15; H, 5.80; N, 15.11. Deneysel: C, 56.11; H, 5.76; N, 15.18. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 556.12 $[M]^+$ ve 557.14 $[M+H]^+$. μ_{eff} = 1.80 B.M. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3541-3150 υ(O-H...O), 3057 υ(Ar-CH), 2932-2852 υ(Alif-CH), 1601 υ(C=N), 1520-1441 υ(C=C), 1239 υ(N-O) ve 475 υ(Cu-N). UV-Vis (λmax, nm, * = omuz pik): 220, 316 ve 450* (C_2H_5OH); 241, 319 ve 445* ($CHCl_3$).

3.2.1.2. $[Ni(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi (A_2)

Belirli bir miktar (0.5 g, 2.0 mmol) asimetrik dioksim ligandı (**L_1H_2**) **(A)** 50 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye karıştırılarak (0.24 g, 1.0 mmol) $NiCl_2.6H_2O$ tuzunun 30 mL etanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının pH'ı ~3-4.0 olduğu belirledikten sonra %1 NaOH çözeltisi eklenerek pH 5.5-6.0'a ayarlandı. Sonra bu çözeltiye 2 mL su ilave edildi ve karışım karıştırılarak 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çöken madde toplandı ve n-hekzan ve dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen kırmızı renkli

kompleks $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kloroform/etanol (1/2) çözücü karışımı içinde kristallendirildi ve daha sonra spektroskopik analizler ve uyugulama için açık havada kurutulup saklandı.



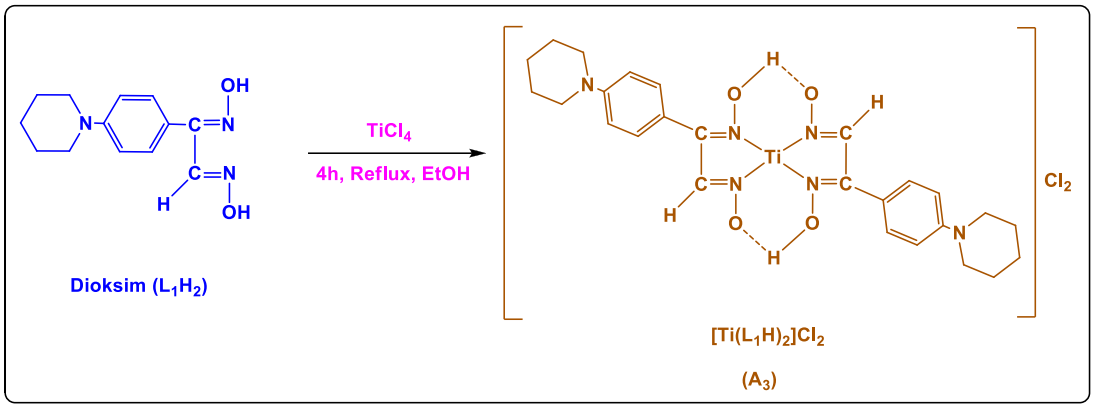
Şekil 3.4. $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kırmızı, Verim (%): 55, E.N: 148 ^oC, Elemental Analiz $[C_{26}H_{32}N_6O_4Ni]$ (M.A: 551.27 g/mol) Hesaplanan (%): C, 56.65; H, 5.85; N, 15.25. Deneysel: C, 56.61; H, 5.82; N, 15.29. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 551.27 $[M]^+$ ve 552.28 $[M+H]^+$. µeff = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3480-3146 υ(O-H...O), 3052 υ(Ar-CH), 2948-2851 υ(Alif-CH), 1603 υ(C=N), 1520-1441 υ(C=C), 1238 υ(N-O), 502 υ(Ni-N). ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.03 (s, 2H, O-*H*...O), 10.76 (s, 2H, *H*C=N), 7.44 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 6.86 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 3.14 (t, 8H, *J* =5.0 Hz, N-CH_2), 2.04 (s, 8H, N-CH_2-CH_2) ve 1.54 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm):152.90 ve 151.94 (*C*=N-OH), 126.93, 126.72, 115.22 ve 113.73 (Ar-*C*H), 49.35 (N*C*H_2), 25.47 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.37 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 219, 290 ve 418* (C_2H_5OH); 237, 297, 430* ve 539 ($CHCl_3$).

3.2.1.3. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ kompleksinin sentezi (A_3)

Belirli bir miktar (0.5 g, 2.0 mmol) asimetrik dioksim ligandı **(L_1H_2) (A_3)** 50 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye karıştırılarak (0.19 g, 1.0 mmol) $TiCl_4$ tuzunun 30 mL etanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının pH'ı ~3-4.0 olduğu görüldükten sonra %1 NaOH çözeltisi eklenerek pH 5.5-6.0'a ayarlandı. Sonra bu çözeltiye 2 mL su ilave edildi ve karışım karıştırılarak 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çöken toplandı

ve n-hekzan ve dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen turuncu renkli kompleks $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kloroform/etanol (1/2) çözücü karışımı içinde kristallendirildi ve daha sonra analiz ve uygulama için açık havada kurutulup saklandı.



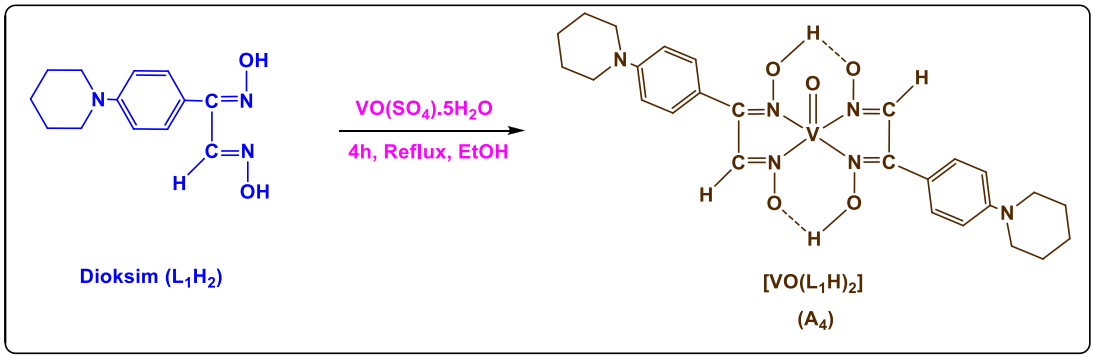
Şekil 3.5. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Turuncu, Verim (%): 37, E.N: 190 ^oC, Elemental Analiz $[C_{26}H_{32}N_6O_4TiCl_2]$ (M.A: 611.45 g/mol) Hesaplanan (%): C, 51.03; H, 5.23; N, 13.74. Deneysel: C, 50.97; H, 5.19; N, 13.88. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 540.46 $[M\text{-}2Cl]^+$ ve 541.45 $[M+H\text{-}2Cl]^+$. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3354-3106 υ(O-H...O), 3062 υ(Ar-CH), 2958-2868 υ(Alif-CH), 1604 υ(C=N), 1512-1441 υ(C=C), 1242 υ(N-O) ve 486 υ(Ti-N). ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 8.29 (s, 2H, *H*C=N), 7.76 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 7.08 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H*), 3.48 (s, 8H, N-CH_2), 2.12 (s, 8H, N-CH_2-CH_2) ve 1.57 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 152.46 ve 151.61 (*C*=N-OH), 131.35, 131.17, 130.57, 127.32 ve 121.62 (Ar-*C*H), 55.67 (N*C*H_2), 24.81 (N-CH_2-*C*H_2) ve 23.47 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 220, 233, 250 ve 304 (C_2H_5OH); 249, 313 ve 380* ($CHCl_3$).

3.2.1.4. $[VO(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi (A_4)

Bir miktar (0.5 g, 2.0 mmol) asimetrik dioksim ligandı **(L_1H_2) (A_4)** 50 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye karıştırılarak (0.26 g, 1.0 mmol) $VO(SO_4).5H_2O$ tuzunun 30 mL etanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının pH'ı ~3-4 arasında olduğu belirlendikten sonra %1 NaOH çözeltisi eklenerek pH 5.5-6.0'a ayarlandı. Sonra bu çözeltiye 2 mL su ilave edildi ve karışım

karıştırılarak 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çöken madde toplandı ve n-hekzan ile dietil eter içerisinde yıkandı. Elde edilen kahve renkli kompleks $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kloroform/etanol (1/2) çözücü karışımı içinde kristallendirildi ve daha sonra analiz ve uygulama için açık havada kurutulup saklandı.



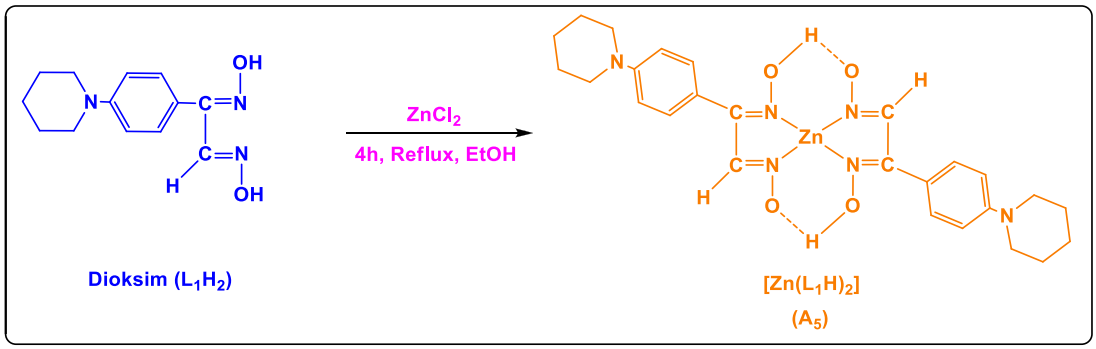
Şekil 3.6. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 56, E.N: = >300 ^oC, Elementel analiz $[C_{26}H_{32}N_6O_5V]$ (M. A: 559.52 g/mol) Hesaplanan (%): C, 55.81; H, 5.76; N, 15.02. Deneysel: C, 55.78; H, 5.74; N, 15.08. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 559.51 $[M]^+$ ve 560.53 $[M+H]^+$. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3422-3141 υ(O-H...O), 3050 υ(Ar-CH), 2932-2855 υ(Alif-CH), 1602 υ(C=N), 1517-1450 υ(C=C), 1238 υ(N-O), 980 υ(V=O) ve 550 υ(V-N). ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.77 (s, 2H, H̲C=N), 7.45 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H̲*), 6.86 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C*H̲*), 3.15 (s, 8H, N-C*H̲*$_2$), 2.05 (s, 8H, N-CH$_2$-C*H̲*$_2$) ve 1.54 (s, 4H, N-CH$_2$-CH$_2$-C*H̲*$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 152.91 ve 151.93 (*C̲*=N-OH), 131.35, 126.72, 115.23 ve 113.68 (Ar-*C̲*H), 49.36 (N*C̲*H$_2$), 25.28 (N-CH$_2$-*C̲*H$_2$) ve 24.37 (N-CH$_2$-CH$_2$-*C̲*H$_2$). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 217 ve 295 (C_2H_5OH); 240, 303 ve 388* ($CHCl_3$).

3.2.1.5. $[Zn(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi (A_5)

Belirli bir miktar (0.5 g, 2.0 mmol) asimetrik dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** 50 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Daha sonra bu çözelti karıştırılarak (0.14 g, 1.0 mmol) $ZnCl_2$ tuzunun 30 mL etanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının pH'ı ~3-4 olduğu görüldükten sonra %1 NaOH çözeltisi eklenerek pH 5.5-6.0'a ayarlandı. Sonra bu çözeltiye 2 mL su ilave edildi ve karışım karıştırılarak 4 saat geri soğutucu ile kaynatıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çöken madde toplandı ve n-

hekzan ile dietil eter içerisinde yıkandı. Elde edilen turuncu renkli kompleks $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** kloroform/etanol (1/2) çözücü karışımı içinde kristallendirildi ve sonra analiz ve uygulama için açık havada kurutulup saklandı.



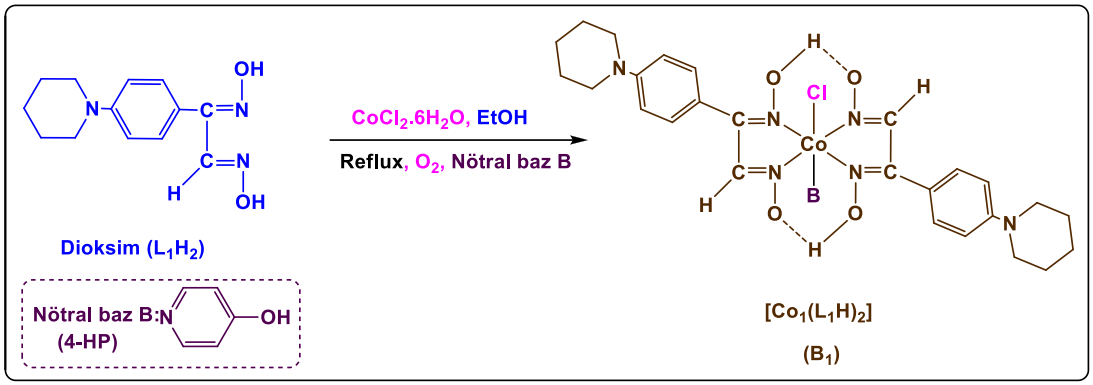
Şekil 3.7. $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Turuncu, Verim (%): 73, E. N: =156 ^oC, Elementel analiz $[C_{26}H_{32}N_6O_4Zn]$ (M.A: 557.96 g/mol) Hesaplanan (%): C, 55.97; H, 5.78; N, 15.06. Deneysel: C, 55.94; H, 5.75; N, 15.13. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 557.95 $[M]^+$ ve 558.96 $[M+H]^+$. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3446-3115 υ(O-H...O), 3037 υ(Ar-CH), 2938-2830 υ(Alif-CH), 1602 υ(C=N), 1520-1450 υ(C=C), 1239 υ(N-O), 516 υ(Zn-N). ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.77 (s, 2H, *H*C=N), 7.45 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar-C*H*), 6.86 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar-C*H*), 3.14 (s, 8H, N-CH_2), 2.05 (s, 8H, N-CH_2-CH_2) ve 1.56 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 152.90 ve 151.94 (*C*=N-OH), 131.36, 129.51, 126.93, 126.71, 115.23 ve 114.79 (Ar-*C*H), 49.36 (N*C*H_2), 25.34 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.36 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2). UV-Vis (λ_{max}, nm): 220 ve 292 (C_2H_5OH); 240 ve 301 ($CHCl_3$).

3.2.1.6. $[Co_1(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi (B_1)

Azot (N_2) bağlantılı iki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balonuna etanol (40 mL) içindeki dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** (1.0 g, 4.04 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzu (0.48 g, 2.02 mmol) oda sıcaklığında eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Çözelti renginin hemen koyu yeşile döndükten sonra reaksiyon, geri soğutucu koşulları altında 6 saat daha kaynatıldı. Daha sonra çözelti yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu ve 4-Hidroksipiridin (0.20 g, 2.02 mmol) (4-HP) hava varlığında nötral baz olarak çözeltiye eklendi. Çözelti yaklaşık 6 saat hava geçişinden sonra çözelti renginin yeşilden

kahveye döndüğü gözlendi. Daha sonra çözücü buharlaştırıldı ve elde edilen kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2]$ **(B_1)** kompleksi $CHCl_3/C_2H_5OH$ (1:4) içinde kristallendirildi. Elde edilen saf kobaloksim **(B_1)** dietil eter ve n-hekzan ile arka arkaya üç kez yıkandı, analiz ve uygulama için açık havada kurutulup saklandı.



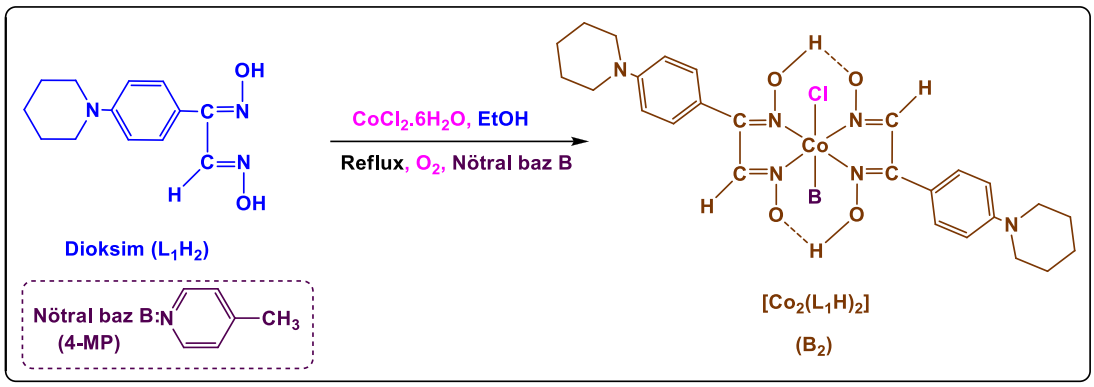
Şekil 3.8. $[Co_1(L_1H)_2]$ **(B_1)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 76, E. N: =152 ^oC, Elementel analiz $[C_{31}H_{37}N_7O_5ClCo]$ (M. A: 682.06 g/mol) Hesaplanan (%): C, 54.59; H, 5.47; N, 14.38. Deneysel: C, 54.56; H, 5.43; N, 14.45. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3448-3156 υ(O-H...O), 3071-3048 υ(Ar-CH), 2938-2832 υ(Alif-CH), 1601 υ(C=N), 1515-1452 υ(C=C), 1236 υ(N-O) ve 516 υ(Co-N). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 682.06 $[M]^+$ ve 683.06 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.74 (s, 2H, *H*C=N), 7.78-7.72 (m, 4H, Ar-C*H*) 7.48 (d, 4H, *J* = 9.0 Hz, Ar-C*H*), 6.89 (d, 4H, *J* = 9.0 Hz, Ar-C*H*), 3.42 (s, 1H, Ar-O*H*), 3.17 (s, 8H, N-CH_2), 2.08 (s, 8H, N-CH_2-CH_2) ve 1.58 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 152.93 ve 151.97 (*C*=N-OH), 131.41, 130.67, 129.57, 126.96, 126.76, 115.27 ve 113.37 (Ar-*C*H), 49.40 (N*C*H_2), 25.51 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.41 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2). UV-Vis (λ_{max}, nm): 220, 290 ve 421 (C_2H_5OH); 241, 301 ve 418 ($CHCl_3$).

3.2.1.7. $[Co_2(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi (B_2)

Azot (N_2) bağlantılı iki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balonuna etanol (40 mL) içindeki dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** (1.0 g, 4.04 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzu (0.48 g, 2.02 mmol) oda sıcaklığında eklendi ve 30 dakika boyunca karıştırıldı. Çözelti renginin hemen koyu yeşile döndükten sonra reaksiyon geri soğutucu altında 6 saat

daha karıştırıldı. Daha sonra çözelti yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutuldu ve 4-metil piridin (0.19 g, 2.02 mmol) (4-MP) hava varlığında nötral baz olarak çözeltiye eklendi. Çözelti yaklaşık 6 saat hava geçişinden sonra çözelti renginin yeşil kahveye döndüğü gözlendi. Daha sonra çözücü buharlaştırıldı ve elde edilen kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2]$ **(B_2)**, $CHCl_3/C_2H_5OH$ (1:4) içinde kristallendirildi. Elde edilen saf kobaloksim **(B_2)** dietil eter ve n-hekzan ile arka arkaya üç kez yıkandı, analiz ve uygulama için açık havada kurutulup saklandı.

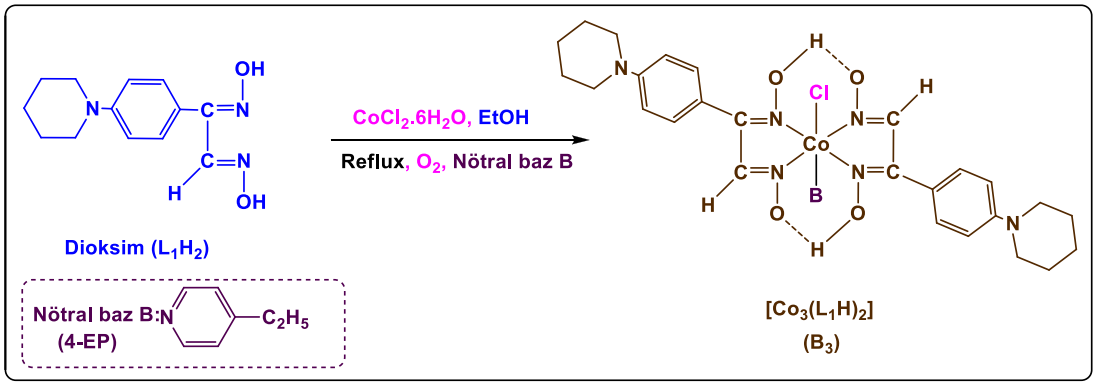


Şekil 3.9. $[Co_2(L_1H)_2]$ **(B_2)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 80, E. N: =135 ^oC, Elementel analiz $[C_{32}H_{39}N_7O_4ClCo]$ (M. A: 680.08 g/mol) Hesaplanan (%): C, 56.51; H, 5.78; N, 14.42. Deneysel: C, 56.46; H, 5.74; N, 14.48. %. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3436-3170 υ(O-H...O), 3077-3052 υ(Ar-CH), 2932-2820 υ(Alif-CH), 1602 υ(C=N), 1517-1453 υ(C=C), 1238 υ(N-O) ve 513 υ(Co-N). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 680.08 $[M]^+$ ve 681.09 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.80 (s, 2H, *H*C=N), 7.78 (d, 4H, *J* = 12.0 Hz, Ar-C*H*), 7.49 (d, 4H, *J* = 12.0 Hz, Ar-C*H*), 6.90 (d, 4H, *J* = 12.0 Hz, Ar-C*H*), 3.41 (s, 8H, N-CH_2), 3.18 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.08 (s, 8H, N-CH_2-CH_2) ve 1.57 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d6): δ (ppm): 152.94 ve 151.98 (*C*=N-OH), 139.09, 126.96, 126.77, 124.15, 118.73 ve 115.28 (Ar-*C*H), 49.40 (N-*C*H_2), 25.51 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.41 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2) ve 11.77 (Ar-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}, nm): 205, 223, 292 ve 430 (C_2H_5OH); 243, 302 ve 423 ($CHCl_3$).

3.2.1.8. $[Co_3(L_1H)_2]$ kompleksinin sentezi (B_3)

Azot (N_2) bağlantılı iki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balonuna etanol (40 mL) içindeki dioksim ligand **(L_1H_2) (A)** (1.0 g, 4.04 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzu (0.48 g, 2.02 mmol) oda sıcaklığında eklendi ve 30 dakika boyunca karıştırıldı. Çözelti renginin hemen koyu yeşile döndükten sonra reaksiyon geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Daha sonra çözelti yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutuldu ve 4-etil piridin (0.22 g, 2.02 mmol) (4-EP) hava varlığında nötral baz olarak çözeltiye eklendi. Çözelti yaklaşık 6 saat hava geçişinden sonra çözeltinin rengi yeşil kahve döndüğü gözlendi. Daha sonra çözücü buharlaştırıldı ve elde edilen kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2]$ **(B_3)**, $CHCl_3/C_2H_5OH$ (1:4) içinde kristallendirildi. Elde edilen saf kobaloksim **(B_3)** dietil eter ve n-hekzan ile arka arkaya üç kez yıkandı, analiz ve uygulama için açık havada kurutulup saklandı.



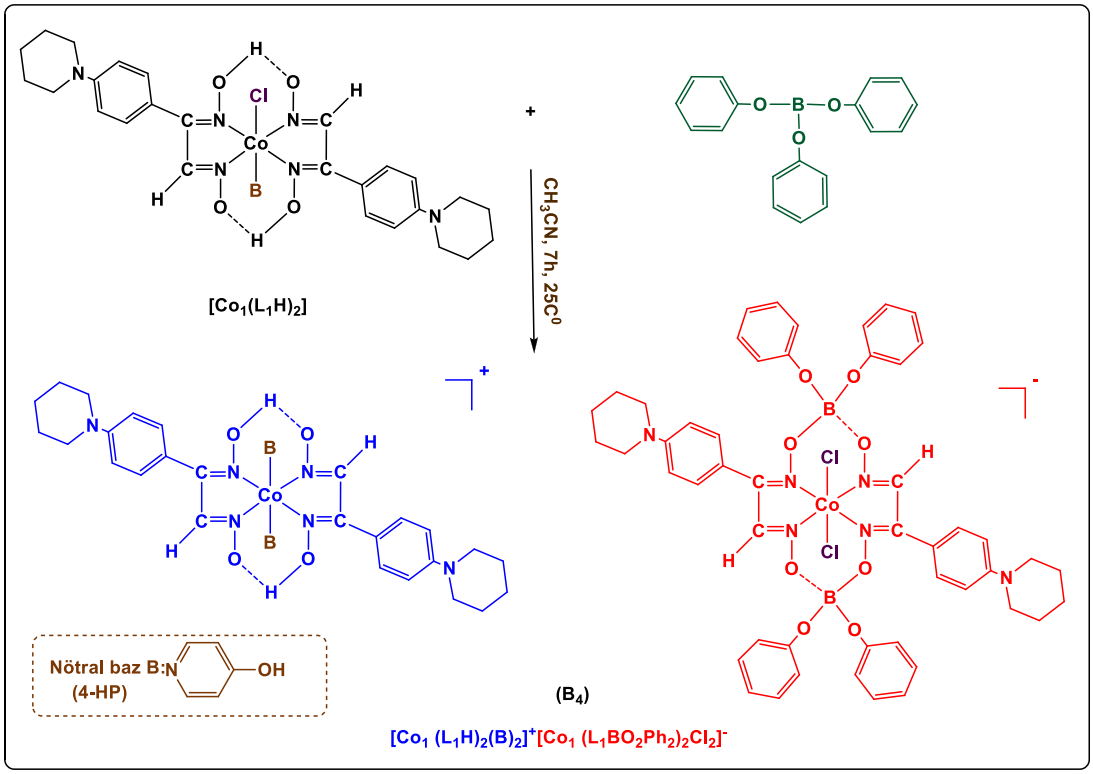
Şekil 3.10. $[Co_3(L_1H)_2]$ **(B_3)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 82, E. N: =145 ^oC, Elementel analiz $[C_{33}H_{41}N_7O_4ClCo]$ (M. A: 694.11 g/mol) Hesaplanan (%): C, 57.10; H, 5.95; N, 14.13. Deneysel: C, 57.06; H, 5.92; N, 14.18. %. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3458-3147 υ(O-H...O), 3064 ve 3046 υ(Ar-CH), 2934-2828 υ(Alif-CH), 1600 υ(C=N), 1513-1450 υ(C=C), 1237 υ(N-O) ve 518 υ(Co-N). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 694.11 $[M]^+$ ve 695.12 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.77 (s, 2H, *H*C=N), 7.80-7.73 (m, 4H, Ar-C*H*), 7.48 (d, 4H, *J* = 12.0 Hz, Ar-C*H*), 6.90 (d, 2H, *J* = 12.0 Hz, Ar-C*H*), 3.39 (s, 8H, N-CH_2), 3.17 (s, 2H, Ar-CH_2-CH_3), 2.08 (s, 8H, N-CH_2-CH_2), 1.58 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2) ve 1.07 (s, 3H, Ar-CH_2-CH_3). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 152.93 ve 151.97 (*C*=N-OH), 139.03,

130.67, 126.96, 126.76, 124.46, 115.27, 113.78 ve 108.07 (Ar-<u>C</u>H), 49.40 (N-<u>C</u>H$_2$), 26.50 (Ar-<u>C</u>H$_2$-CH$_3$), 25.51 (N-CH$_2$-<u>C</u>H$_2$) ve 24.41 (N-CH$_2$-CH$_2$-<u>C</u>H$_2$) ve 11.76 (Ar-CH$_2$-<u>C</u>H$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 206, 225, 292 ve 424 (C_2H_5OH); 239, 298 ve 419 ($CHCl_3$).

3.2.1.9. $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi (B_4)

100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna oda sıcaklığında susuz CH_3CN (10 mL) içinde çözünmüş kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2]$ **(B_1)** (0.6 g, 0.88 mmol) bileşiğinin üzerine susuz CH_3CN (15 mL) içindeki trifenil borat (0.52 g, 1.76 mmol) çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 7 saat karıştırıldı ve devamında oda sıcaklığına gelen çözeltiden çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün toplandı ve üç kez 5 mL dietil eter ve susuz etanol ile yıkandı. Daha sonra, ham kahve renkli ürün saf kobaloksim tuzu $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+$ $[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** kloroform/etanol (1/4) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Kristallenen madde analiz ve uygulama için saklandı.

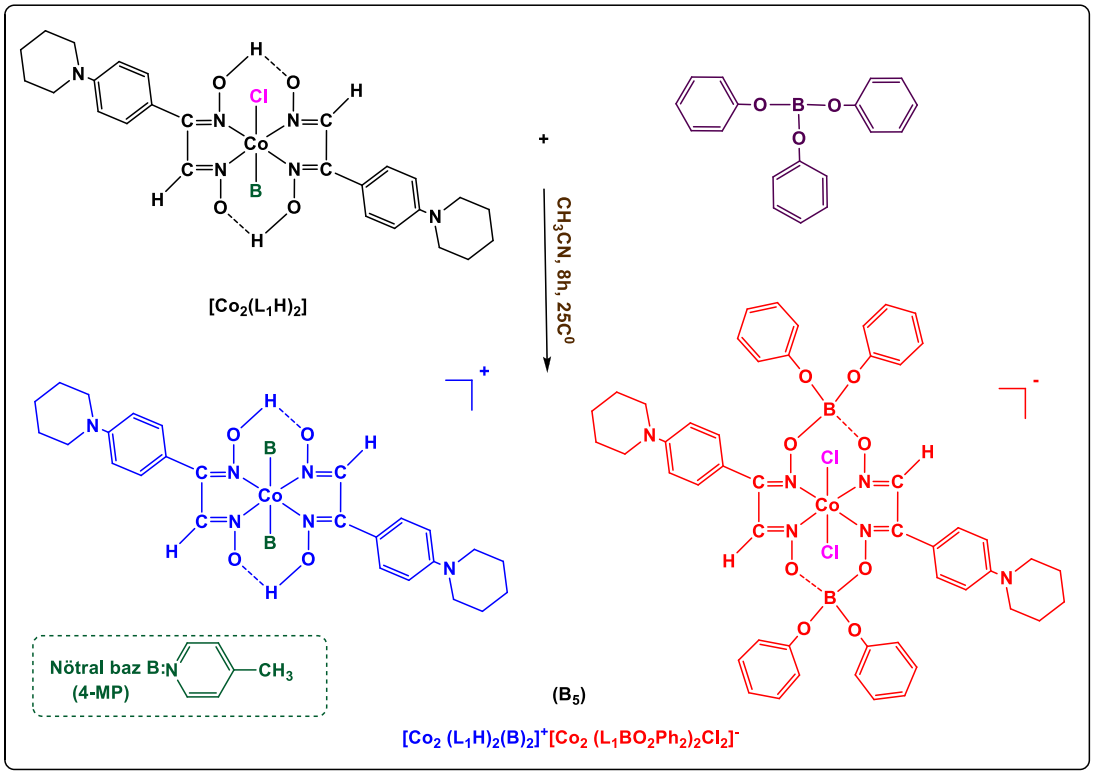


Şekil 3.11. $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 74, E. N: >300 ^{o}C, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3672 υ(Ar-OH), 3465-3121 υ(O-H...O), 3079 υ(Ar-CH), 2988-2815 υ(Alif-CH), 1603 ve 1556 υ(C=N), 1516-1450 υ(C=C), 1237 υ(N-O), 555 ve 514 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{36}H_{42}CoN_8O_6$: 741.72. Deneysel: *m/z* = 741.72 $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{50}H_{50}B_2Cl_2CoN_6O_8$: 1014.44. Deneysel: *m/ z* = 1014.45 $[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.75 (s, 2H, *H*C=N), 9.23 (s, 2H, -*H*C=N), 7.70 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.44 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.12 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.84 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.60 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.48 (s, 8H, Ar-C*H*), 3.95 (s, 2H, Ar-O*H*), 3.16 (s, 16H, N-C*H*$_2$), 2.04 (s, 16H, N-CH$_2$-C*H*$_2$) ve 1.54 (s, 8H, N-CH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 163.14, 162.63 ve 161.20 (*C*=N-OH), 152.96, 138.38, 130.73, 129.86, 126.79, 123.60, 122.05, 119.27, 118.95, 115.70, 115.30, 113.54, 110.05, 105.38 ve 103.74 (Ar-*C*H), 49.45 ve 48.91 (N-*C*H$_2$), 25.56 (N-CH$_2$-*C*H$_2$) ve 24.48 (N-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 208, 221, 295 ve 419 (C_2H_5OH); 298 ve 432 ($CHCl_3$).

3.2.1.10. $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi (B_5)

100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna oda sıcaklığında susuz CH_3CN (10 mL) içinde çözünmüş kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2]$ **(B_2)** (0.6 g, 0.88 mmol) bileşiğinin üzerine susuz CH_3CN (15 mL) içinde çözünmüş trifenil borat (0.52 g, 1.76 mmol) çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Sonra bu reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 7 saat kaynatıldı ve daha sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün toplandı ve üç kez 5 mL dietil eter ve susuz etanol ile yıkandı. Daha sonra kahve renkli saf çift kobaloksim tuzu $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+$ $[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** kloroform/etanol (1/4) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürün analiz ve uygulama için saklandı.

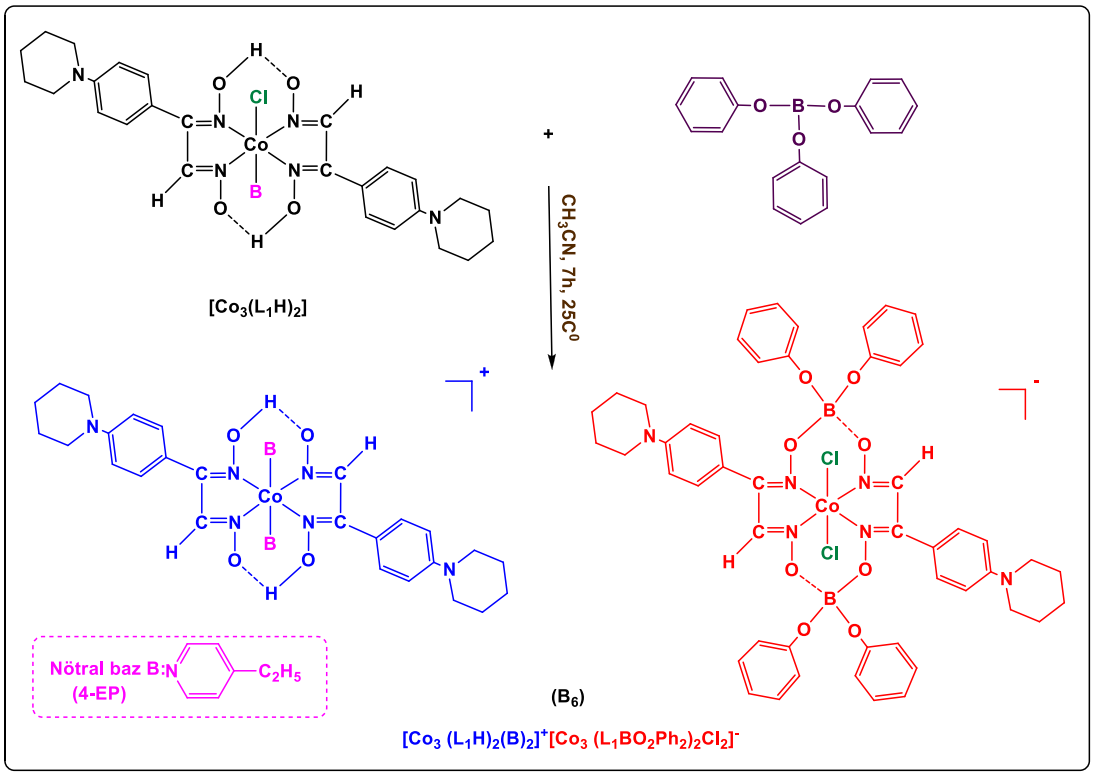


Şekil 3.12. $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 70, E. N: > 300 °C, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3450-3136 υ(O-H...O), 3079 ve 3034 υ(Ar-CH), 2930-2838 υ(Alif-CH), 1600 ve 1552 υ(C=N), 1514-1452 υ(C=C), 1235 υ(N-O), 551 ve 512 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{38}H_{46}CoN_8O_4$: 737.77. Deneysel: *m/z* = 737.77 $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{50}H_{50}B_2Cl_2CoN_6O_8$: 1014.44. Deneysel: *m/ z* = 1014.44 $[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.74 (s, 2H, -HC=N), 9.34 (s, 2H, -HC=N), 7.50 (d, 8H, *J* = 9.0 Hz, Ar-CH), 7.33 (d, 8H, *J* = 9.0 Hz, Ar-CH), 7.16 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 6.92 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 6.78 (d, 8H, *J* = 9.0 Hz, Ar-CH), 6.57 (s, 8H, Ar-CH), 3.20 (s, 16H, N-CH_2), 2.10 (s, 16H, N-CH_2-CH_2), 1.95 (s, 3H, Ar-CH_3) ve 1.57 (s, 8H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 163.76, 162.16 ve 161.50 (C=N-OH), 152.76, 137.42, 132.88, 129.84, 127.21, 124.97, 122.13, 115.68, 113.71, 110.10, 105.40 ve 103.98 (Ar-CH), 48.26 (N-CH_2), 25.53 (N-CH_2-CH_2), 24.41 (N-CH_2-CH_2-CH_2) ve 16.27 (Ar-CH_3). UV-Vis (λ_{max}, nm): 205, 287 ve 414 (C_2H_5OH); 294 ve 402 ($CHCl_3$).

3.2.1.11. $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi (B_6)

100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna oda sıcaklığında susuz CH_3CN (10 mL) içinde çözünmüş kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2]$ **(B_3)** (0.6 g, 0.88 mmol) bileşiğinin karışımına susuz CH_3CN (15 mL) içinde çözünmüş trifenil borat (0.52 g, 1.76 mmol) çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 7 saat kaynatıldı ve devamında oda sıcaklığına getirilen karışımın çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün toplandı ve üç kez 5 mL dietil eter ve susuz etanol ile yıkandı. Elde edilen kahve renkli kobaloksim tuzu $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+$ $[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** kloroform/etanol (1/4) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan son ürün analizler ve uygulama için saklandı.



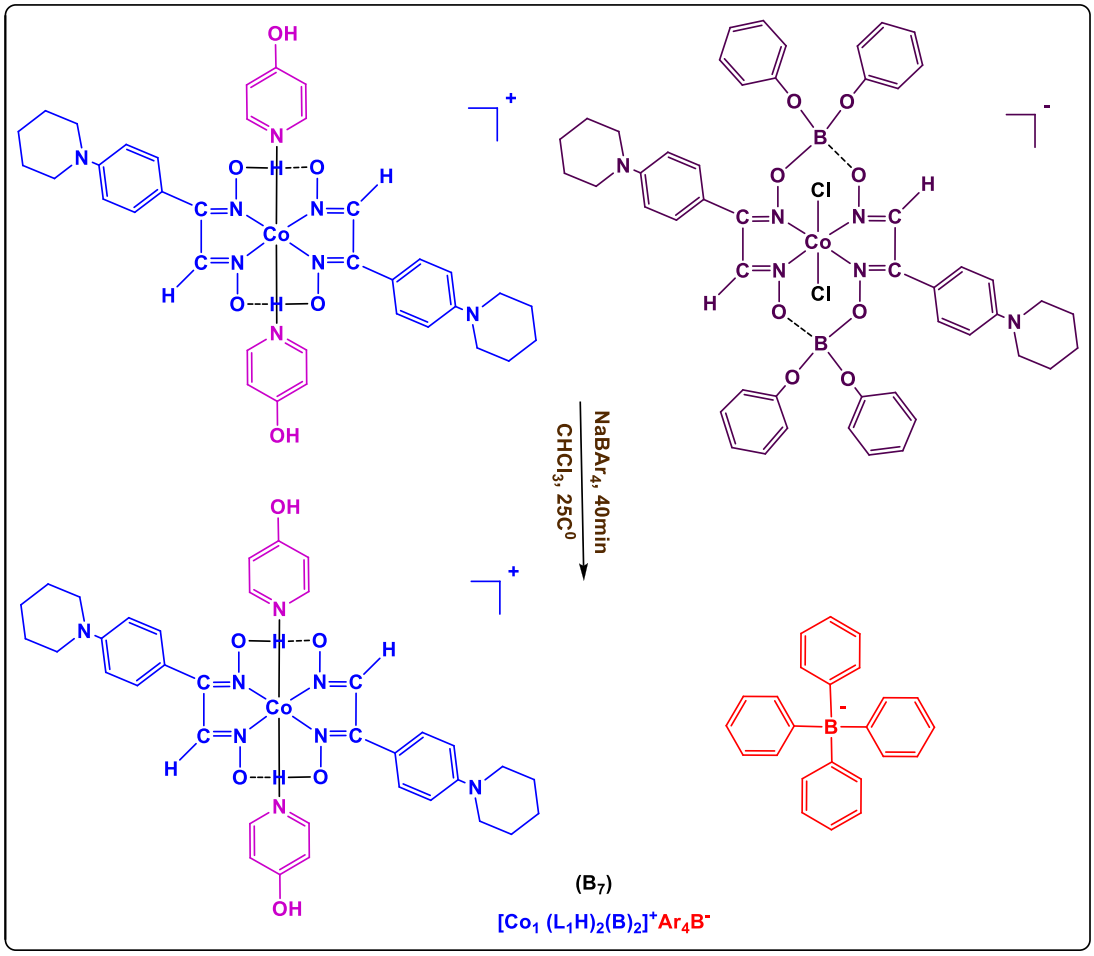
Şekil 3.13. $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kahve renkli, Verim (%): 73, E. N: > 300 ^oC, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3510-3120 υ(O-H...O), 3080 υ(Ar-CH), 2971-2854 υ(Alif-CH), 1601 ve 1562 υ(C=N), 1512-1450 υ(C=C), 1238 υ(N-O), 566 ve 514 υ(Co-N). LC-MS/MS

Pozitif mod: Hesaplanan $C_{40}H_{50}CoN_8O_4$: 765.83. Deneysel: *m/z*=765.83 $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{50}H_{50}B_2Cl_2CoN_6O_8$: 1014.44. Deneysel: *m/z* = 1014.45 $[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$.^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.78 (s, 2H, -*H*C=N) ve 9.32 (s, 2H, -*H*C=N), 7.60 (d, 8H, *J* = 6.0 Hz, Ar-C*H*), 7.34 (d, 8H, *J* = 9.0 Hz, Ar-C*H*), 7.16 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.92 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.80 (d, 8H, *J* = 6.0 Hz, Ar-C*H*), 6.56 (s, 8H, Ar-C*H*), 3.19 (s, 16H, N-C*H*$_2$), 2.74 (s, 2H, Ar-C*H*$_2$-CH_3), 2.09 (s, 16H, N-CH_2-C*H*$_2$), 1.96 (s, 3H, Ar-CH_2-C*H*$_3$) ve 1.58 (s, 8H, N-CH_2-CH_2-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 162.34, 159.79, 157.29 ve 154.47 (*C*=N-OH), 144.14, 142.24, 135.88, 135.69, 134.78, 132.13, 118.13, 116.08, 109.04, 105.79 ve 102.87 (Ar-*C*H), 48.32 (N-*C*H$_2$), 26.54 (Ar-*C*H$_2$-CH_3), 25.51 (N-CH_2-*C*H$_2$), 24.24 (N-CH_2-CH_2-*C*H$_2$) ve 16.27 (Ar-CH_2-*C*H$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 208, 283 ve 418 (C_2H_5OH); 291 ve 426 ($CHCl_3$).

3.2.1.12. $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun sentezi (B_7)

Tek kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun sentezi için çift kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** (30 mg) tuzu ve sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) (25 mg) kloroform (10 mL) çözücüsü içinde oda sıcaklığında 40 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma H_2O (8 mL) eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazlar ayrıldı ve organik faz 2x10 mL H_2O ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Fazla çözücü evaporatürde uzaklaştırıldı. Oluşan saf $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tek kobaloksim tuzu kurutuldu, analizler ve uygulama için saklandı.

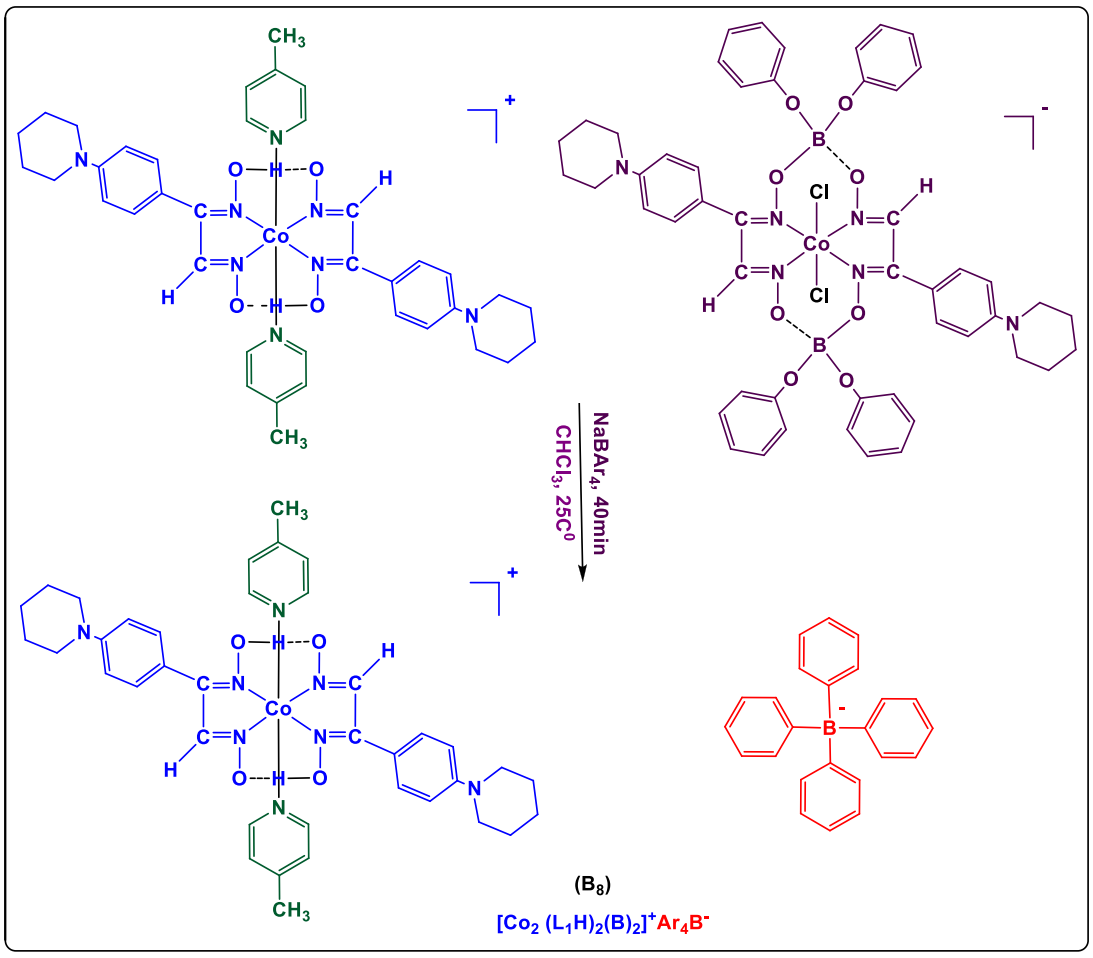


Şekil 3.14. $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık kahve renkli, verim (%): 36, E. N: > 300 ºC, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3539-3154 υ(O-H...O), 3056 υ(Ar-CH), 2926-2805 υ(Alif-CH), 1598 υ(C=N), 1512-1453 υ(C=C), 1235 υ(N-O) ve 521 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{36}H_{42}CoN_8O_6$: 741.72. Deneysel: *m/z* = 741.72 $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{24}H_{20}B$: 319.23. Deneysel: *m/z* = 319.23 $[Ar_4B]^-$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.72 (s, 2H, -*H*C=N), 8.30 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.75 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.45-7.29 (m, 20H, BAr-C*H*), 7.13 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.89 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 4.17 (s, 2H, Ar-O*H*), 3.15 (s, 8H, N-CH_2), 2.04 (s, 8H, N-CH_2-CH_2) ve 1.54 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 163.79 ve 162.52 (*C*=N-OH), 148.41, 144.20, 139.23, 134.49, 129.05, 126.95, 126.75, 115.24 ve 113.34 (Ar-*C*H), 49.38 (N-*C*H_2), 25.47 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.38 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2). UV-Vis (λ_{max}, nm): 206, 286 ve 403 (C_2H_5OH); 287 ve 410 ($CHCl_3$).

3.2.1.13. $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun sentezi (B_8)

Tek kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun sentezi için çift kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** (30 mg) tuzu ve sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) (25 mg) kloroform (10 mL) çözücüsü içinde oda sıcaklığında 40 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma H_2O (8 mL) eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazlar ayrıldı ve organik faz 2x10 mL H_2O ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Fazla çözücü evaporatürde uzaklaştırıldı. Oluşan saf $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tek kobaloksim tuzu kurutuldu, analizler ve uygulama için saklandı.



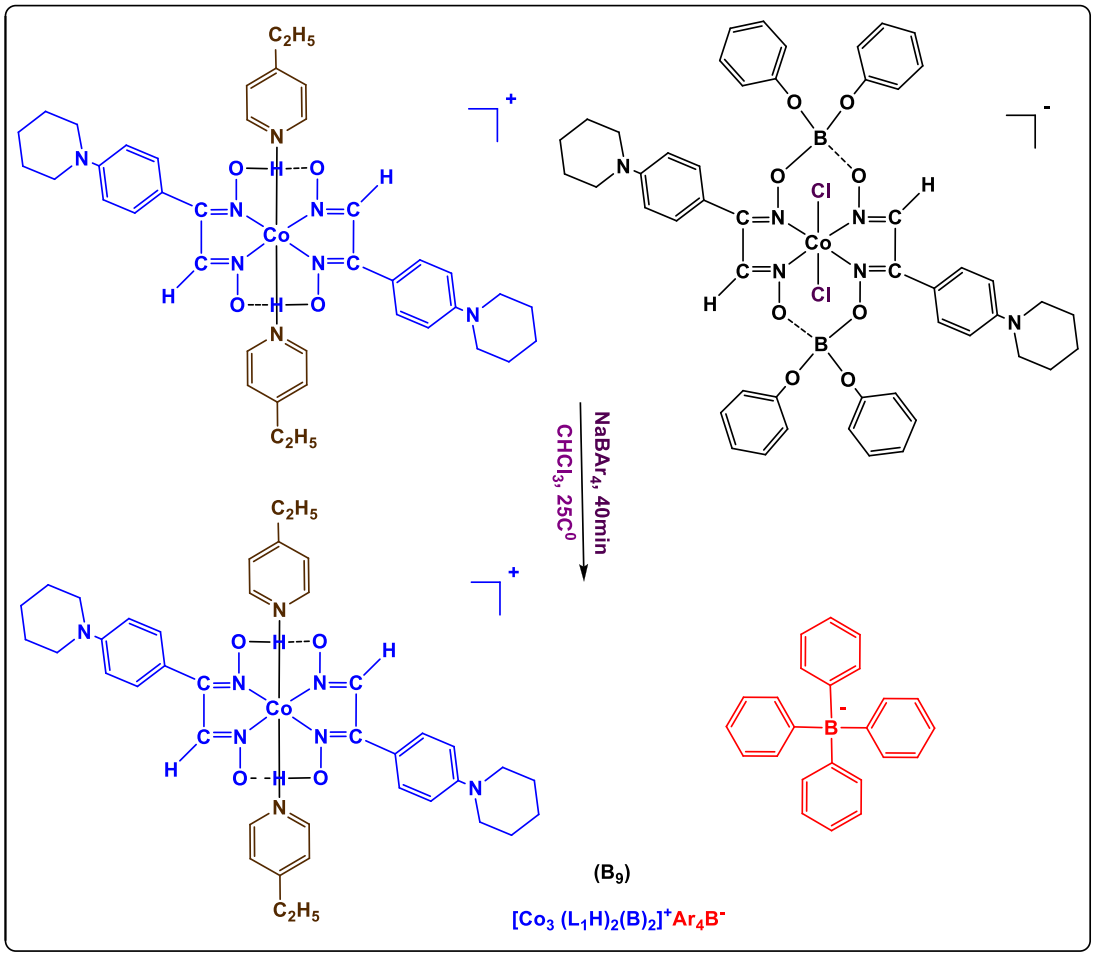
Şekil 3.15. $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık kahve renkli, Verim (%): 38, E. N: > 300 ^oC, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3486-3145 υ(O-H...O), 3053 ve 3034 υ(Ar-CH), 2926-2816 υ(Alif-

CH), 1596 υ(C=N), 1511-1448 υ(C=C), 1233 υ(N-O) ve 518 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{38}H_{46}CoN_8O_4$: 737.77. Deneysel: *m/z* = 737.77 $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{24}H_{20}B$: 319.23. Deneysel: *m/z* = 319.23 $[Ar_4B]^-$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.74 (s, 2H, -*H*C=N), 7.67 (d, 4H, *J* = 9.0 Hz, Ar-C*H*), 7.51-7.33 (m, 20H, BAr-C*H*), 7.20 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.92 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.81 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 3.19 (s, 8H, N-CH_2), 2.09 (s, 8H, N-CH_2-CH_2), 1.58 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2) ve 1.07 (t, 6H, *J* = 7.5 Hz, Ar-CH_3). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 159.38 ve 157.02 (*C*=N-OH), 142.47, 140.91, 136.01, 134.86, 127.90, 125.79, 121.99, 117.67, 115.56, 113.44, 107.61, 106.85 ve 102.82 (Ar-*C*H), 49.82 (N-*C*H_2), 25.51 (N-CH_2-*C*H_2) ve 24.21 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2) ve 16.46 (Ar-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}, nm): 204, 223, 284 ve 428 (C_2H_5OH); 241, 286 ve 418 ($CHCl_3$).

3.2.1.14. $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun sentezi (B_9)

Tek kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun sentezi için çift kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** (30 mg) tuzu ve sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) (25 mg) kloroform (10 mL) çözücüsü içinde oda sıcaklığında 40 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma H_2O (8 mL) eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazlar ayrıldı ve organik faz 2x10 mL H_2O ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Fazla çözücü evaporatürde uzaklaştırıldı. Oluşan saf $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tek kobaloksim tuzu kurutuldu, analizler ve uygulama için saklandı.



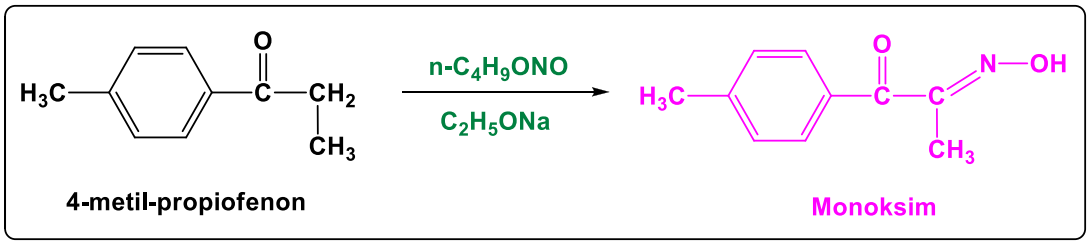
Şekil 3.16. $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ (**B_9**) kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık kahve renkli, Verim (%): 35, E. N: > 300 ºC, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3562-3143 υ(O-H...O), 3054 υ(Ar-CH), 2932-2816 υ(Alif-CH), 1597 υ(C=N), 1510-1448 υ(C=C), 1237 υ(N-O) ve 524 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{40}H_{50}CoN_8O_4$: 765.81. Deneysel: *m/z* = 765.80 $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{24}H_{20}B$: 319.23. Deneysel: *m/z* = 319.24 $[Ar_4B]^-$. ^{1}H-NMR (300 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 10.74 (s, 2H, -HC=N), 7.80 (d, 4H, *J* = 9.0 Hz, Ar-CH), 7.61-7.36 (m, 20H, BAr-CH), 7.21 (2, 4H, Ar-CH), 6.97 (d, 4H, Ar-CH), 6.84 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 3.21 (s, 8H, N-CH_2), 2.11 (s, 8H, N-CH_2-CH_2), 1.97 (s, 4H, Ar-CH_2-CH_3), 1.60 (s, 4H, N-CH_2-CH_2-CH_2) ve 1.13 (t, 6H, *J* = 7.5 Hz, Ar-CH_3). ^{13}C-NMR (75 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 157.66 ve 156.14 (C=N-OH), 148.88, 146.78, 141.42, 136.03, 129.44, 125.79, 123.81, 122.03, 115.70, 113.43, 109.58, 106.69 ve 104.74 (Ar-CH), 49.48 (N-CH_2), 30.73 (Ar-CH_2-CH_3), 25.63 (N-CH_2-CH_2),

24.56 (N-CH_2-CH_2-$\underline{C}H_2$) ve 17.88 (Ar-CH_2-$\underline{C}H_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 204, 286 ve 416 (C_2H_5OH); 244, 286 ve 425 ($CHCl_3$).

3.2.2. Asimetrik dioksim ligandının hazırlanması (L_2H_2) (C)

Monooksim sentezi: Hedef *vic*-dioksim **(L_2H_2) (C)** ligandı daha önceki çalışmalara göre bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi (Keleş ve ark., 2015). Bunun için 3.6 g sodyum metali -5 °C'de etanol (200 mL) içinde çözüldü, ardından n-bütil nitrit (15.88 g, 0.154 mol) çözeltiye 30 dakika içerisinde damlatılarak ilave edildi. Bu işlemden sonra çözeltiye (22.83 g, 0.154 mol) 4-metil-propiofenon maddesi 40-50 dakika içinde damla damla eklendi. Reaksiyon -5°C'de 4 saat karıştırıldıktan sonra, karışım oda sıcaklığında kırmızı sarı bir çökelti oluşturmak üzere gece boyunca bırakıldı. Nihai oluşan turuncu kristaller birkaç defa $(C_2H_5)_2O$ ile yıkandı ve daha sonra az miktarda suda çözüldü. Çözeltiye CH_3COOH ilave edildi ve oluşan çökeltiler süzüldü. Elde edilen kristaller su ve n-hekzan ile yıkandı ve devamında kloroform/etanol (1/2) karışımında yeniden kristallendirildi. Daha sonra kristaller oda şartlarında ikinci aşama için kurumaya bırakıldı.

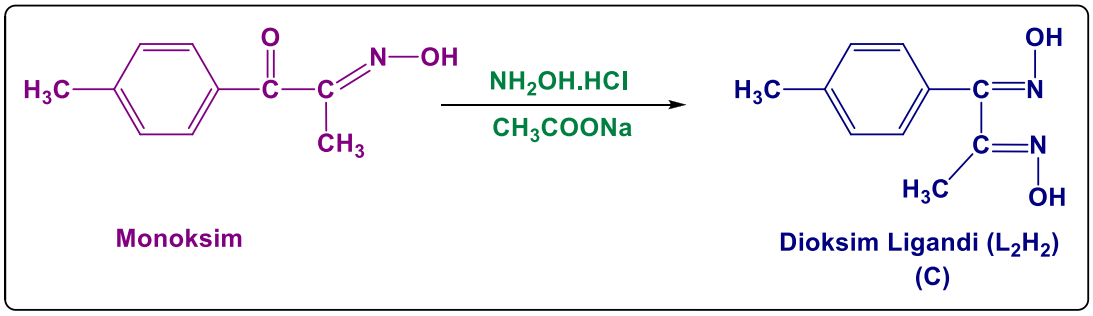


Şekil 3. 17. Asimetrik monooksim maddesinin **(L_2H_1)** sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Kirli beyaz, Verim (%): 85, E. N: 121 °C, Elementel analiz [$C_{10}H_{11}NO_2$] (M. A: 177.20 g/mol) Hesaplanan (%): C, 67.78; H, 6.26; N, 7.90. Deneysel: C, 67.74; H, 6.25; N, 7.92. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3439-3082 υ (O−H), 3049 υ(Ar-CH), 2963-2874 υ(Alif-CH), 1677 υ(C=O), 1630 υ(C=N), 1462-1414 υ(C=C), 1252 υ(N-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, δ ppm): 12.37 (s, 1H, C=N-O$\underline{H}$), 7.77 (d, 2H, J= 8.1 Hz, Ar-C$\underline{H}$), 7.28 (d, 2H, J= 8.7 Hz, Ar-C$\underline{H}$), 2.37 (s, 3H, Ar-C$\underline{H_3}$) ve 2.03 (s, 3H, C-C$\underline{H_3}$), ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, δ ppm): 191.88 ($\underline{C}$=O), 155.50 ($\underline{C}$=N-OH), 143.18, 134.53, 130.76 ve 128.98 (Ar-$\underline{C}$H), 21.57 (Ar-$\underline{C}H_3$) ve 10.39 (C-

$\underline{C}H_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 223, 244, 272 ve 362* (C_2H_5OH); 247, 281, 332 ve 359* (CH_2Cl_2).

Asimetrik dioksim (L_2H_2) ligandının sentezi: ilk olarak $NH_2OH.HCl$ (4.20 g, 0.06 mol) ve CH_3COONa (4.92 g, 0.06 mol) 75 mL mutlak etanol içinde çözündü. Daha sonra hazırlanan bu karışıma 100 mL etanol içindeki monoksim **(L_2H_1)** (10.63 g, 0.06 mol) yavaş yavaş ilave edildi. Ardından reaksiyon geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı ve TLC ile reaksiyonun tamamalandığı anlaşıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Fazla çözücü evaporatörde uçuruldu ve elde edilen saf ürün H_2O ve n-hekzan ile yıkandı. Ardından oluşan saf ürün kloroform/etanol (1/2) karışımında kristallendirildi ve elde edilen kristaller oda şartlarında kurutulup analizler ve metal komplekslerinin sentezi için saklandı. Sentezlenen asimetrik dioksim ligandı **(L_2H_2)** kloroform, etanol, dietil eter, diklorometan, dimetilformamit ve dimetil sülfoksit gibi yaygın çözücülerde çözünürken, n-hekzan ve suda çözünmediği görüldü.

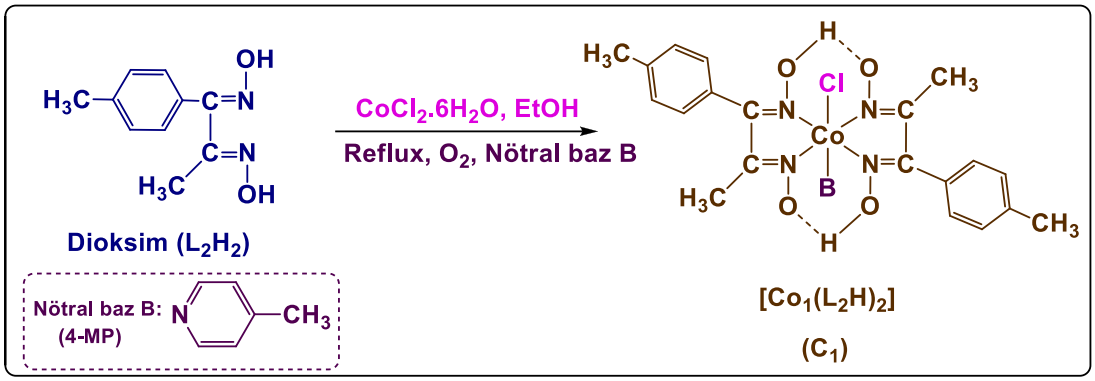


Şekil 3.18 Asimetrik dioksim ligandının **(L_2H_2)** sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık sarı, Verim (%): 72, E. N: 239 ^oC, Elementel analiz [$C_{10}H_{12}N_2O_2$] (M. A: 192.20 g/mol) Hesaplanan (%): C, 62.49; H, 6.29; N, 14.57. Deneysel: C, 62.47; H, 6.26; N, 14.59. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3473- 3095 υ(O-H), 3021 υ(Ar-CH), 2964-2870 υ(Alif-CH), 1611 υ(C=N), 1461-1410 υ(C=C), 1258 υ(N-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, δ ppm): 11.45 (s, 2H, C=N-O$\underline{H}$), 7.13 (d, 4H, J= 7.8 Hz, Ar-C$\underline{H}$), 2.33 (s, 3H, Ar-C$\underline{H_3}$) ve 2.09 (s, 3H, C-C$\underline{H_3}$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, δ ppm): 155.59 ve 154.37 ($\underline{C}$=N-OH), 137.31, 130.30, 129.25 ve 128.43. (Ar-$\underline{C}$H), 21.33 (Ar-$\underline{C}H_3$) ve 10.52 (C-$\underline{C}H_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 231, 271, 299, 315 ve 372* (C_2H_5OH); 244, 292, 342 ve 368* (CH_2Cl_2). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 191.8 (10) $[M]^+$, 179.0 (50), 119.0 (100) ve 101.0 (35).

3.2.2.1. $[Co_1(L_2H)_2]$ kompleksinin sentezi (C_1)

Azot (N_2) bağlantılı iki boyunlu ve 100 mL'lik reaksiyon balonuna 60 mL etanol içindeki dioksim ligandı **(L_2H_2) (C)** (1.0 g, 5.20 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzu (0.62 g, 2.60 mmol) çözünüp, oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Çözeltinin rengi hemen yeşile döndükten sonra reaksiyon geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Kompleksleşme meydana geldikten sonra çözelti yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutuldu ve 4-metilpiridin (0.24 g, 2.60 mmol) (4-MP) hava varlığında nötral baz olarak çözeltiye eklendi. Çözeltiye yaklaşık 4 saat hava geçişinden sonra renginin yeşilden kahveye döndüğü gözlendi. Daha sonra çözücü evaporatörde buharlaştırıldı ve elde edilen kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2]$ **(C_1)**, $CHCl_3/C_2H_5OH$ (1:3) içinde kristallendirildi. Kristallenen saf kobaloksim **(C_1)** dietil eter ve n-hekzan ile arka arkaya üç kez yıkandı, analizler ve uygulama için havada kurutulup saklandı.



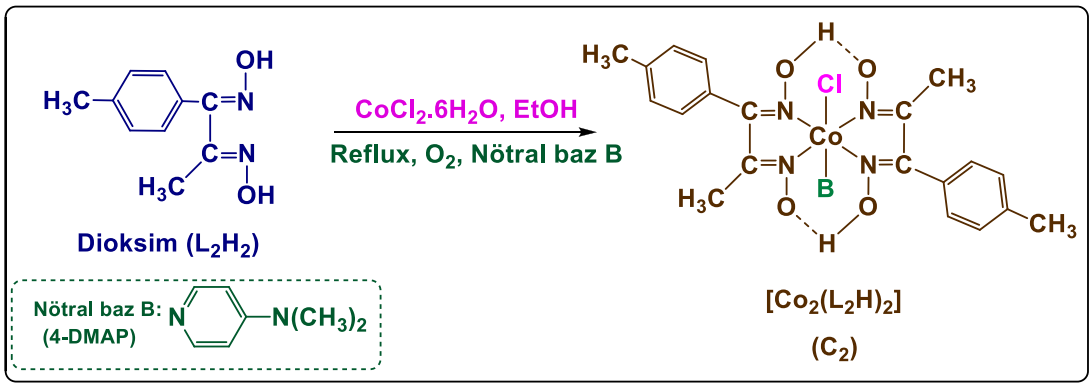
Şekil 3.19. $[Co_1(L_2H)_2]$ **(C_1)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: kahve renkli, Verim (%): 79, E. N: =224 ^oC, Elementel analiz (Hesaplanan $C_{26}H_{29}N_5O_4ClCo$) (M. A: 569.93 g/mol) (%): C, 54.79; H, 5.13. N, 12.29. Deneysel: C, 54.75; H, 5.07; N, 12.33. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3469-3115 υ(O-H...O), 3025 υ(Ar-CH), 2964-2865 υ(Alif-CH), 1609 υ(C=N), 1544-1510 υ(C=C), 1265 υ(N-O), 559 ve 494 υ(Co-N). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 569.93 $[M]^+$ ve 570.95 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.51 (s, 2H, O-*H*…O), 8.09 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.65 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.38 (s, 6H, Ar-C*H*), 2.42 (s, 6H, C-CH_3), 2.29 (s, 6H, Ar-CH_3) ve 1.25 (s, 3H, 4-MetPy-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 164.59 ve 154.37 (*C*=N-OH),

153.76, 152.90, 152.48, 150.09, 140.39, 129.76, 126.99 ve 124.49 (Ar-CH), 30.33 (Ar-CH_3), 21.69 (4-MetPy-CH_3) ve 14.97 (-C-CH_3). UV-Vis (λ_{max}, nm): 207, 228, 251, 326 ve 384 (C_2H_5OH); 254, 325 ve 391 ($CHCl_3$).

3.2.2.2. $[Co_2(L_2H)_2]$ kompleksinin sentezi (C_2)

Azot (N_2) bağlantılı iki boyunlu ve 100 mL'lik reaksiyon balonuna 60 mL etanol içindeki dioksim ligandı **(L_2H_2) (C)** (1.0 g, 5.20 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzu (0.62 g, 2.60 mmol) çözünüp, oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Çözeltinin rengi hemen yeşile döndükten sonra reaksiyon geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Kompleksleşme meydana geldikten sonra çözelti yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutuldu ve 4-(Dimetilamino) piridin (0.32 g, 2.60 mmol) (4-DMAP) hava varlığında nötral baz olarak çözeltiye eklendi. Çözeltiye yaklaşık 4 saat hava geçişinden sonra renginin yeşilden kahveye döndüğü gözlendi. Daha sonra çözücü evaporatörde buharlaştırıldı ve elde edilen kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2]$ **(C_2)**, $CHCl_3/C_2H_5OH$ (1:3) içinde kristallendirildi. Kristallenen saf kobaloksim **(C_2)** dietil eter ve n-hekzan ile arka arkaya üç kez yıkandı, analizler ve uygulama için havada kurutulup saklandı.



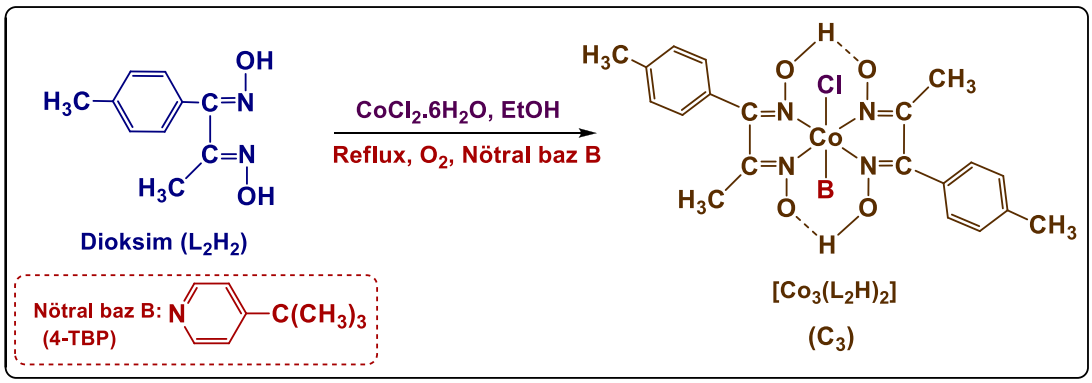
Şekil 3.20. $[Co_2(L_2H)_2]$ **(C_2)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: kahve renkli, Verim (%): 80, E. N: =204 ^oC, Elemental Analiz (Hesaplanan $C_{27}H_{32}N_6O_4ClCo$) (M. A: 598.97 g/mol) (%): C, 54.14; H, 5.39. N, 14.03. Deneysel: C, 54.11; H, 5.34; N, 14.08. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3470-3160 υ(O-H...O), 3082 υ(Ar-CH), 2987-2834 υ(Alif-CH), 1620 υ(C=N), 1549-1448 υ(C=C), 1269 υ(N-O), 554 ve 502 υ(Co-N). LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z

= 598.97 $[M]^+$ ve 599.97 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.42 (s, 2H, O-H…O), 8.18 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.38 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.30 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 6.65 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 3.15 (s, 6H, C-CH$_3$), 2.91 (s, 6H, 4-DimetPy-CH$_3$) ve 2.19 (s, 6H, Ar-CH$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 154.93 ve 153.44 (C=N-OH), 151.91, 147.96, 139.81, 139.55, 138.87, 129.72, 129.43, 129.19, 109.37 ve 107.39 (Ar-CH), 40.60 (4-DimetPy-CH$_3$), 21.48 (Ar-CH$_3$) ve 14.52 (-C-CH$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 207, 262, 337 ve 381 (C_2H_5OH); 234, 265, 335 ve 386 ($CHCl_3$).

3.2.2.3. $[Co_3(L_2H)_2]$ kompleksinin sentezi (C_3)

Azot (N_2) bağlantılı iki boyunlu ve 100 mL'lik reaksiyon balonuna 60 mL etanol içindeki dioksim ligandı **(L_2H_2) (C)** (1.0 g, 5.20 mmol) ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzu (0.62 g, 2.60 mmol) çözünüp, oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Çözeltinin rengi hemen yeşile döndükten sonra reaksiyon geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Kompleksleşme meydana geldikten sonra çözelti yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutuldu ve 4-*tert*-butil piridin (0.35 g, 2.60 mmol) (4-TBP) hava varlığında nötral baz olarak çözeltiye eklendi. Çözeltiye yaklaşık 4 saat hava geçişinden sonra renginin yeşilden kahveye döndüğü gözlendi. Daha sonra çözücü evaporatörde buharlaştırıldı ve elde edilen kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2]$ **(C_3)**, $CHCl_3/C_2H_5OH$ (1:3) içinde kristallendirildi. Kristallenen saf kobaloksim **(C_3)** dietil eter ve n-hekzan ile arka arkaya üç kez yıkandı, analizler ve uygulama için havada kurutulup saklandı.

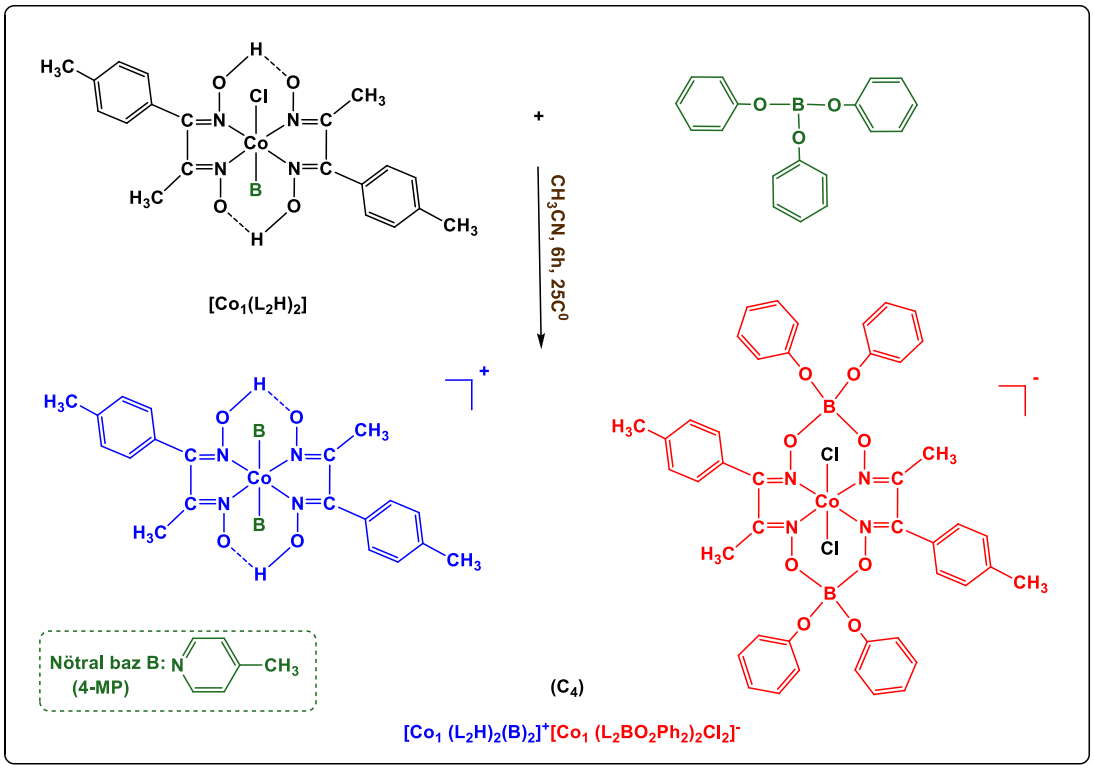


Şekil 3.21. $[Co_3(L_2H)_2]$ **(C_3)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: kahve renkli, Verim (%): 74, E. N: =214 ^{o}C, Elementel analiz (Hesaplanan $C_{29}H_{35}N_5O_4ClCo$) (M. A: 612.01 g/mol) (%): C, 56.91; H, 5.76. N, 11.44. Deneysel: C, 56.88; H, 5.73; N, 11.49. μ_{eff} = Dia. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3496-3174 υ(O-H...O), 3024 υ(Ar-CH), 2964-2868 υ(Alif-CH), 1615 υ(C=N), 1546-1505 υ(C=C), 1270 υ(N-O), 557 ve 500 υ(Co-N). LC-MS/MS (Scan ES$^+$): m/z = 612.00 $[M]^+$ ve 613.00 $[M+H]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.38 (s, 2H, O-*H*…O), 8.02 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.57 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.34-7.29 (q, 6H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 2.35 (s, 6H, C-C*H*$_3$), 2.21 (s, 6H, Ar-C*H*$_3$) ve 1.16 (s, 6H, 4-*t*-ButPy -C*H*$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 164.38 ve 154.16 (*C*=N-OH), 152.28, 149.96, 139.97, 129.55, 129.41, 126.78 ve 124.36 (Ar-*C*H), 35.32 (4-*t*-ButPy-*C*-CH$_3$), 30.13 (4-*t*-ButPy-*C*H$_3$), 21.48 (Ar-*C*H$_3$) ve 14.76 (-C-*C*H$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 206, 229, 249, 328 ve 390 (C_2H_5OH); 232, 255, 325 ve 385 ($CHCl_3$).

3.2.2.4. $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi (C_4)

100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna oda sıcaklığında susuz CH_3CN (10 mL) içinde çözünmüş kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2]$ **(C_1)** (0.57 g, 1.00 mmol) bileşiğinin üzerine susuz CH_3CN (15 mL) içindeki trifenil borat (0.59 g, 2.0 mmol) çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı ve devamında oda sıcaklığına gelen çözeltiden çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün toplandı ve üç kez 5 mL dietil eter ve susuz etanol ile yıkandı. Daha sonra, ham kahve renkli ürün saf kobaloksim tuzu $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+$ $[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** kloroform/etanol (1/4) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Kristallenen madde analiz ve uygulama için saklandı.

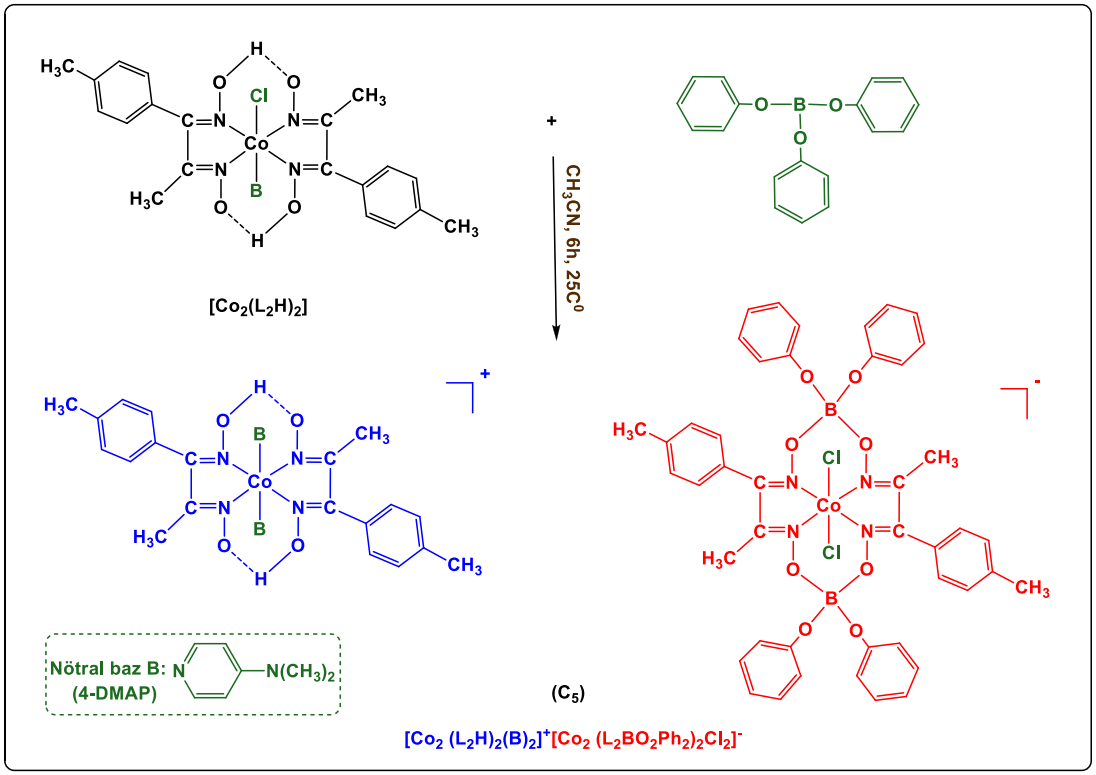


Şekil 3.22. $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: kahve renkli, Verim (%): 70, E. N: = 215 ^oC. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3461-3118 υ(O-H...O), 3044 υ(Ar-CH), 2976-2855 υ(Alif-CH), 1604 ve 1543 υ(C=N), 1503-1433 υ(C=C), 1266 ve 1239 υ(N-O), 557 ve 499 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{32}H_{36}CoN_6O_4$: 627.60. Deneysel: m/z = 627.60 $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{44}H_{40}B_2Cl_2CoN_4O_8$: 904.27. Deneysel: m/z = 904.27 $[Co_1 (L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.36 (s, 2H, O-*H*…O), 7.97 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.37-7.29 (m, 24H, Ar-C*H*), 7.12 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.71 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 2.34 (s, 6H, C-CH_3), 2.33 (s, 6H, C-CH_3), 2.29 (s, 6H, Ar-CH_3), 2.19 (s, 6H, Ar-CH_3) ve 1.20 (s, 6H, 4-MetPy-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 164.55, 164.34, 154.73 ve 154.17 (*C*=N-OH), 153.28, 152.91, 150.31, 140.80, 140.59, 130.43, 130.18, 130.05, 127.44, 127.25, 119.86 ve 116.28 (Ar-*C*H), 32.57 ve 30.33 (Ar-*C*H_3), 22.12 ve 21.38 (-C-*C*H_3) ve 15.31 (4-MetPy-*C*H_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^oC, δ ppm): 19.88. UV-Vis (λ_{max}, nm): 206, 225, 252, 324 ve 389 (C_2H_5OH); 233, 254, 323 ve 387 ($CHCl_3$).

3.2.2.5. $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2\ (L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi (C_5)

100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna oda sıcaklığında susuz CH_3CN (10 mL) içinde çözünmüş kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2]$ **(C_2)** (0.6 g, 1.00 mmol) bileşiğinin üzerine susuz CH_3CN (15 mL) içindeki trifenil borat (0.59 g, 2.0 mmol) çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı ve devamında oda sıcaklığına gelen çözeltiden çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün toplandı ve üç kez 5 mL dietil eter ve susuz etanol ile yıkandı. Daha sonra, ham kahve renkli ürün saf kobaloksim tuzu $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+$ $[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** kloroform/etanol (1/4) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Kristallenen madde analiz ve uygulama için saklandı.



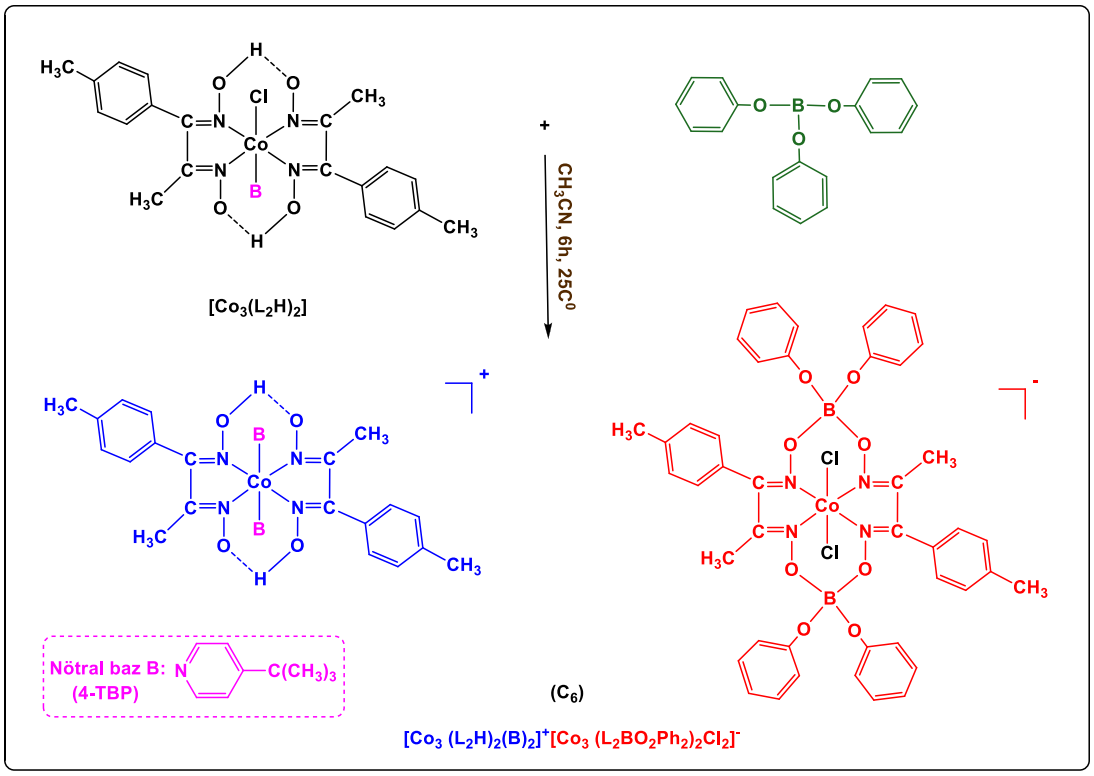
Şekil 3.23. $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: kahve renkli, Verim (%): 68, E. N: = 213 ^oC. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3485-3116 υ(O-H...O), 3026 υ(Ar-CH), 2987-2858 υ(Alif-CH), 1612 ve 1548 υ(C=N), 1515-1446 υ(C=C), 1268 ve 1243 υ(N-O), 558 ve 503 υ(Co-N). LC-

MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{34}H_{42}CoN_8O_4$: 685.68. Deneysel: m/z = 685.68 $[Co_2 (L_2H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{44}H_{40}B_2Cl_2CoN_4O_8$: 904.27. Deneysel: m/z = 904.26 $[Co_2 (L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.11 (s, 2H, O-*H*…O), 7.87 (s, 4H, Ar-C*H*), 7.14 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.99 (s, 20H, Ar-C*H*), 6.63 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.33 (s, 6H, Ar-C*H*), 6.19 (s, 6H, Ar-C*H*), 2.90 (s, 6H, C-C*H*$_3$), 2.60 (s, 6H, C-C*H*$_3$), 2.16 (s, 6H, Ar-C*H*$_3$), 2.03 (s, 6H, Ar-C*H*$_3$) ve 1.88 (s, 12H, 4-DimetPy-C*H*$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 157.90, 155.45, 153.97 ve 153.65 (*C*=N-OH), 152.59, 152.46, 148.49, 140.56, 140.35, 140.04, 139.42, 130.05, 129.94, 129.73, 127.45, 116.18, 109.88 ve 107.91 (Ar-*C*H), 39.61 (4-DimetPy-*C*H$_3$), 29.95 ve 22.00 (Ar-*C*H$_3$), 15.05 ve 14.82 (-C-*C*H$_3$). ^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 19.95. UV-Vis (λ_{max}, nm): 210, 261, 338 ve 398 (C_2H_5OH); 233, 267, 333 ve 395 ($CHCl_3$).

3.2.2.6. $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3 (L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ çift kobaloksim tuzunun sentezi (C6)

100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna oda sıcaklığında susuz CH_3CN (10 mL) içinde çözünmüş kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2]$ **(C3)** (0.61 g, 1.00 mmol) bileşiğinin üzerine susuz CH_3CN (15 mL) içindeki trifenil borat (0.59 g, 2.0 mmol) çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı ve devamında oda sıcaklığına gelen çözeltiden çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün toplandı ve üç kez 5 mL dietil eter ve susuz etanol ile yıkandı. Daha sonra, ham kahve renkli ürün saf kobaloksim tuzu $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+$ $[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C6)** kloroform/etanol (1/4) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Kristallenen madde analiz ve uygulama için saklandı.

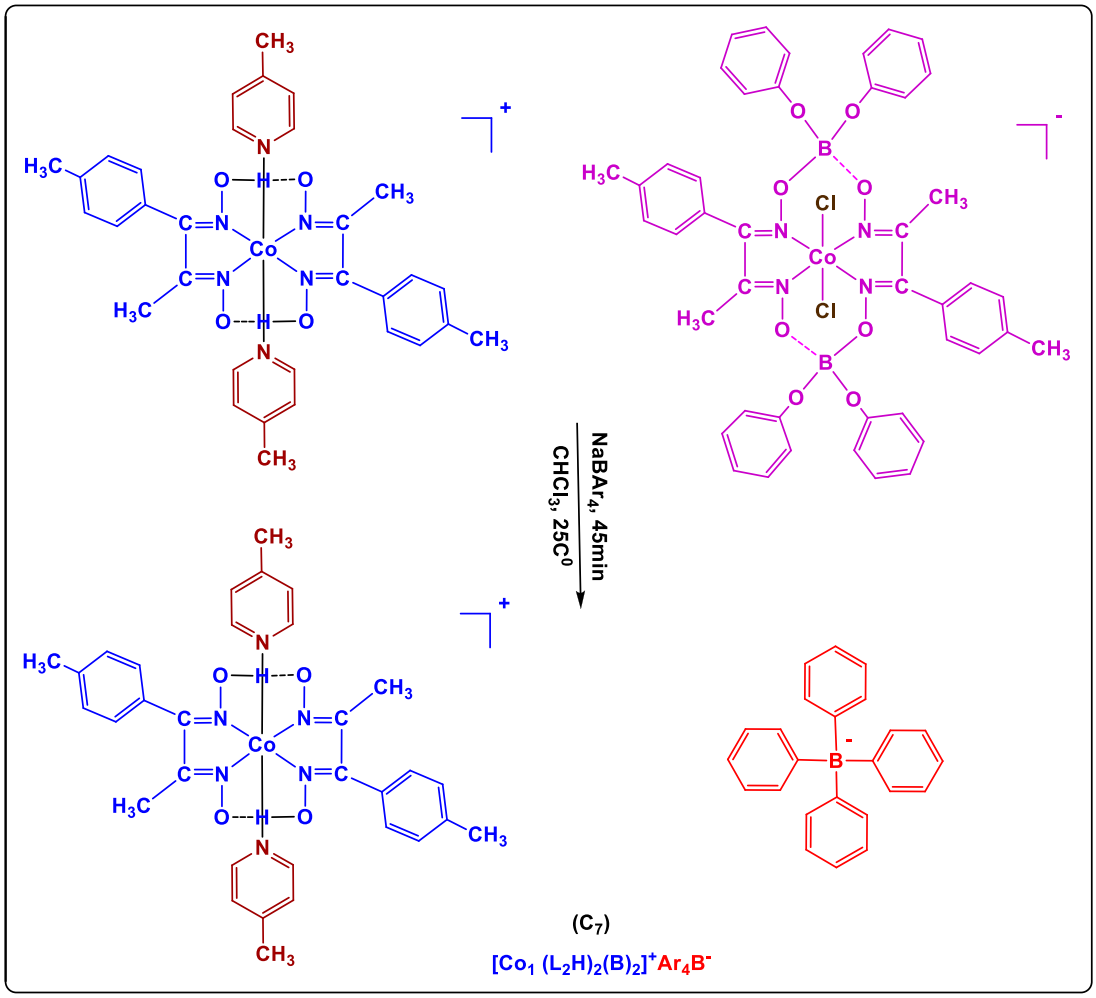


Şekil 3.24. $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: kahve renkli, Verim (%): 74, E. N: = 200 °C. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3519-3118 υ(O-H...O), 3031 υ(Ar-CH), 2967-2869 υ(Alif-CH), 1605 ve 1547 υ(C=N), 1508-1438 υ(C=C), 1267 ve 1242 υ(N-O), 557 ve 502 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{38}H_{48}CoN_6O_4$: 711.76. Deneysel: m/z = 711.75 $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{44}H_{40}B_2Cl_2CoN_4O_8$: 904.27. Deneysel: m/z = 904.27 $[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.49 (s, 2H, O-*H*…O), 8.06 (s, 8H, Ar-C*H*), 7.45 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.39 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.21 (t, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.81 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.59 (s, 8H, Ar-C*H*), 2.58 (s, 6H, C-CH_3), 2.35 (s, 6H, C-CH_3), 1.42 (s, 6H, Ar-CH_3), 1.29 (s, 6H, Ar-CH_3) ve 0.92 (s, 6H, 4-*t*-ButPy-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 164.57, 154.39 ve 153.78 (*C*=N-OH), 152.92, 152.47, 150.19, 143.27, 140.40, 140.19, 129.78, 129.67, 127.01, 126.82, 126.08 ve 124.58 (Ar-*C*H), 35.51 (4-*t*-ButPy-*C*-CH_3), 30.36 (4-*t*-ButPy-*C*H_3), 26.95 ve 21.71 (Ar-*C*H_3), 14.49 ve 14.39 (-C-*C*H_3). ^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 19.98. UV-Vis (λ_{max}, nm): 206, 228, 251, 326 ve 396 (C_2H_5OH); 231, 254, 322 ve 394 ($CHCl_3$).

3.2.2.7. $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun sentezi (C_7)

Tek kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun sentezi için çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** (35 mg) tuzu ve sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) (30 mg) kloroform (10 mL) çözücüsü içinde oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 10 mL H_2O eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazlar ayrıldı ve organik faz 2x10 mL H_2O ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Fazla çözücü evaporatürde uzaklaştırıldı. Oluşan saf $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tek kobaloksim tuzu kurutuldu ve analizler ile uygulama için saklandı.



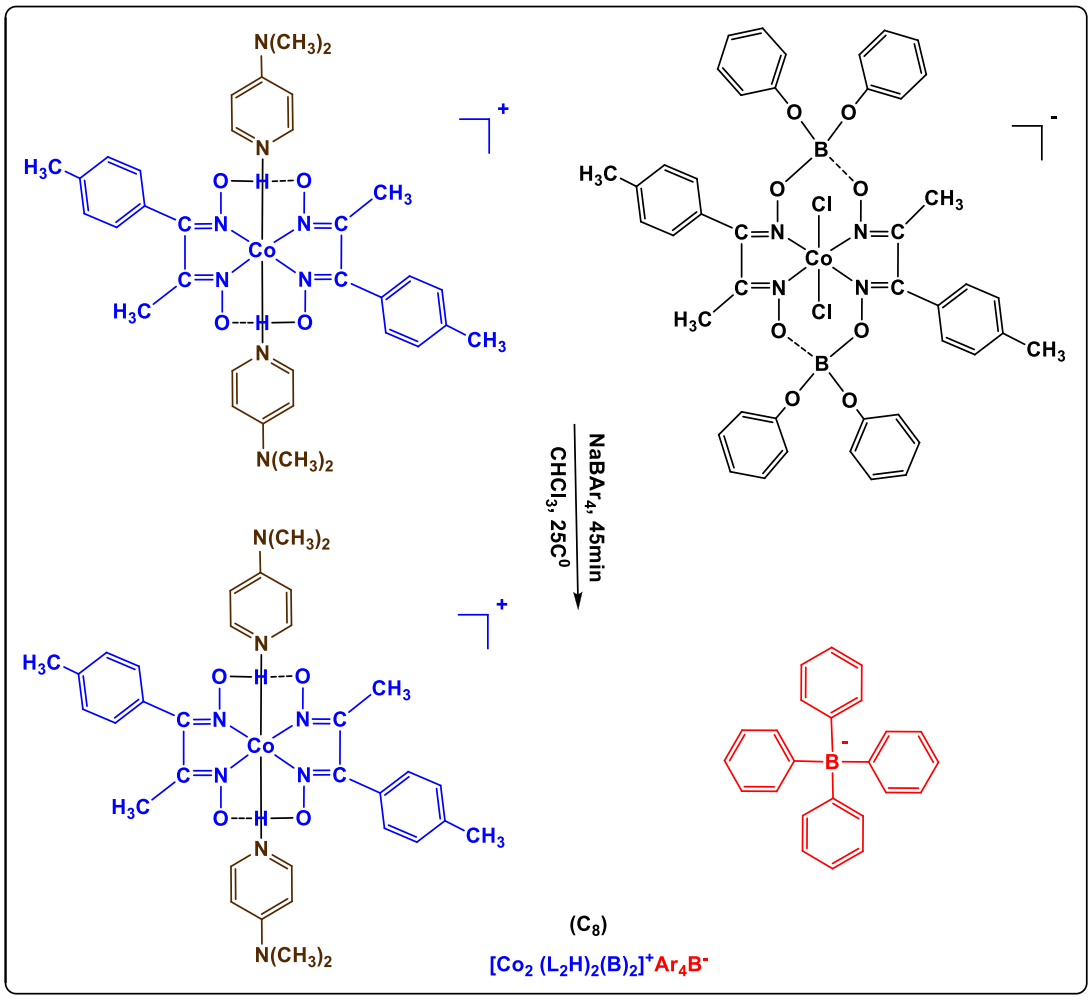
Şekil 3.25. $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık kahve renkli, Verim (%): 65, E. N: =226 ^oC. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3548-3250 υ(O-H...O), 3021 υ(Ar-CH), 2986-2868 υ(Alif-CH),

1620 υ(C=N), 1546-1512 υ(C=C), 1268 υ(N-O), 558 ve 499 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{32}H_{36}CoN_6O_4$: 627.60. Deneysel: m/z = 627.60 $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{24}H_{20}B$: 319.23. Deneysel: m/z = 319.25 $[Ar_4B]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.34 (s, 2H, O-H…O), 7.97 (t, 4H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.36 (d, 4H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.32 (d, 8H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.29 (s, 20H, Ar_4B-CH), 2.35 (s, 6H, C-CH_3), 2.29 (s, 6H, Ar-CH_3) ve 2.19 (s, 6H, 4-MetPy-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 163.71 ve 154.10 (C=N-OH), 153.53, 152.72, 152.64, 152.27, 149.68, 140.88, 140.16, 139.95, 134.50, 129.55, 129.44, 128.60, 127.96, 126.80 ve 126.61 (Ar-CH), 29.45 (Ar-CH_3), 21.49 ve 20.75 (4-MetPy-CH_3) ve 14.68 (-C-CH_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 27.33. UV-Vis (λ_{max}, nm): 206, 227, 248, 323 ve 394 (C_2H_5OH); 233, 253, 328 ve 396 ($CHCl_3$).

3.2.2.8. $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun sentezi (C_8)

Tek kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun sentezi için çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** (35 mg) tuzu ve sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) (30 mg) kloroform (10 mL) çözücüsü içinde oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 10 mL H_2O eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazlar ayrıldı ve organik faz 2x10 mL H_2O ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Fazla çözücü evaporatürde uzaklaştırıldı. Oluşan saf $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tek kobaloksim tuzu kurutuldu ve analizler ile uygulama için saklandı.



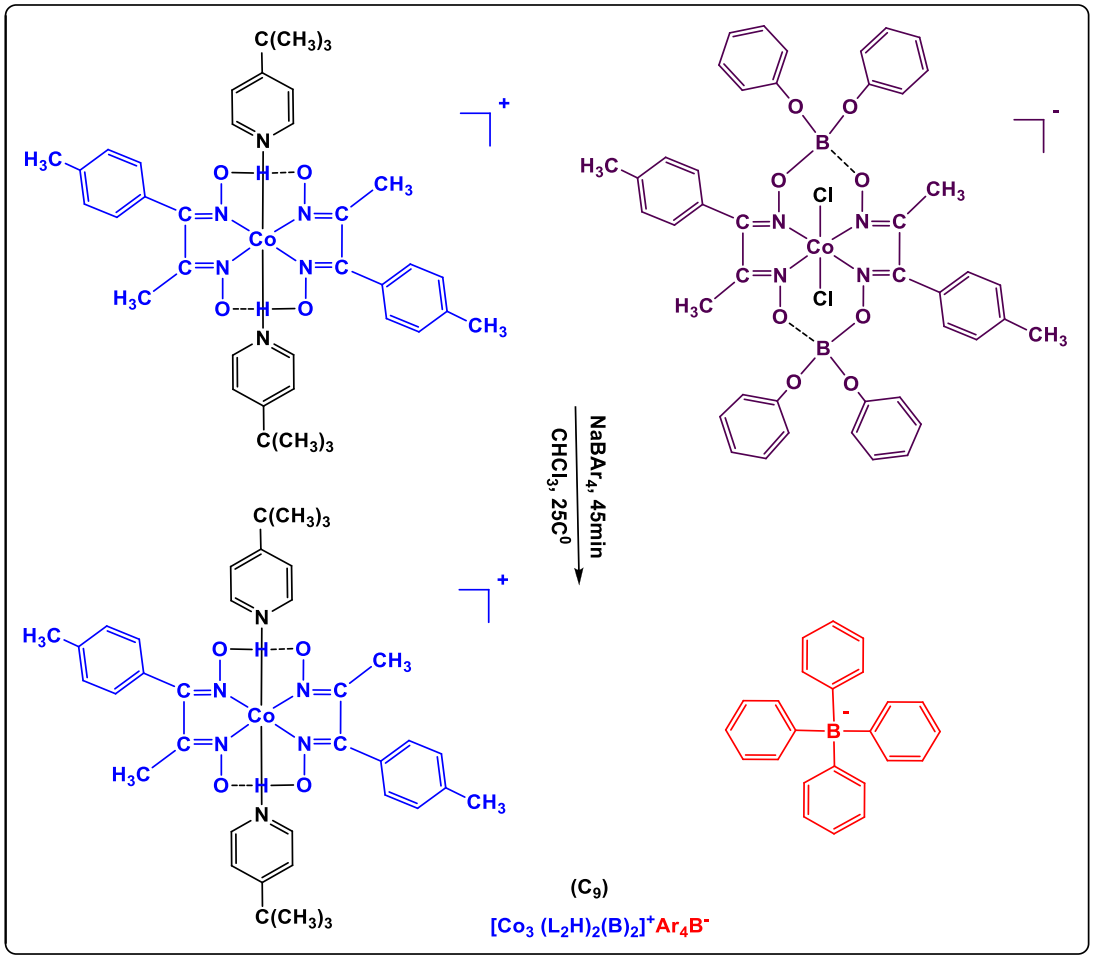
Şekil 3.26. $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık kahve renkli, Verim (%): 61, E.N: =247 ºC. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3497-3180 υ(O-H...O), 3087 υ(Ar-CH), 2971-2868 υ(Alif-CH), 1622 υ(C=N), 1546-1441 υ(C=C), 1265 υ(N-O), 558 ve 500 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{34}H_{42}CoN_8O_4$: 685.68. Deneysel: m/z = 737.77 $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{24}H_{20}B$: 319.23. Deneysel: m/z = 319.23 $[Ar_4B]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.48 (s, 2H, O-H…O), 8.18 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.47-7.29 (m, 20H, Ar_4B-CH), 6.94 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 6.65 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 3.15 (s, 6H, C-CH_3), 2.91 (s, 6H, Ar-CH_3), 2.35 ve 2.19 (s, 12H, 4-DimetPy-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 154.94 ve 153.43 (C=N-OH), 153.11, 152.04, 150.86, 150.03, 147.97, 140.02, 139.81, 139.54, 138.87, 134.49, 129.54, 129.43, 129.19, 126.95, 126.75, 109.37 ve 107.39 (Ar-CH), 29.45 (4-DimetPy-CH_3), 21.48 (Ar-CH_3) ve 14.52 (-C-CH_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6,

192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 28.32. UV-Vis (λ_{max}, nm): 205, 268, 349 ve 392 (C_2H_5OH); 236, 268, 338 ve 397 ($CHCl_3$).

3.2.2.9. $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ tek kobaloksim tuzunun (C_9)

Tek kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun sentezi için çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** (35 mg) tuzu ve sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) (30 mg) kloroform (10 mL) çözücüsü içinde oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 10 mL H_2O eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazlar ayrıldı ve organik faz 2x10 mL H_2O ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. Fazla çözücü evaporatürde uzaklaştırıldı. Oluşan saf $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tek kobaloksim tuzu kurutuldu ve analizler ile uygulama için saklandı.



Şekil 3.27. $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** kompleksinin sentezi

Analitiksel sonuçlar: Renk: Açık kahve renkli, Verim (%): 58, E. N: =190 ^{o}C. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3556-3181 υ(O-H...O), 3023 υ(Ar-CH), 2964-2869 υ(Alif-CH), 1619 υ(C=N), 1545-1426 υ(C=C), 1267 υ(N-O), 557 ve 503 υ(Co-N). LC-MS/MS Pozitif mod: Hesaplanan $C_{38}H_{48}CoN_6O_4$: 711.76. Deneysel: m/z = 711.75 $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+$, Negatif mod: Hesaplanan $C_{24}H_{20}B$: 319.23. Deneysel: m/z = 319.23 $[Ar_4B]^-$. ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 18.43 (s, 2H, O-*H*…O), 8.01 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.56 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.32 (s, 8H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.30 (s, 20H, Ar_4B-C*H*), 2.33 (s, 6H, C-CH_3), 2.21 (s, 6H, Ar-CH_3) ve 1.17 (s, 12H, 4-*t*-ButPy-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm): 164.38 ve 154.16 (*C*=N-OH), 153.55, 152.69, 152.28, 149.98, 140.18, 139.95, 129.54, 129.44, 126.88, 126.59 ve 124.38 (Ar-*C*H), 35.38 (4-*t*-ButPy-*C*-CH_3), 30.23 (4-*t*-ButPy-*C*H_3), 21.57 (Ar-*C*H_3) ve 14.79 (-C-*C*H_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 28.94. UV-Vis (λ_{max}, nm): 209, 232, 251, 324 ve 394 (C_2H_5OH); 229, 252, 329 ve 396 ($CHCl_3$).

3.2.3. Biyolojik Çalışmalar (A, A_{1-5})

Antioksidan çalışmalar için, yeni *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve bu ligandın farklı metal-oksim kompleksleri **(A_{1-5})**, DMSO çözücüsü içinde 1.0 mg/mL konsantrasyonda çözüldü. Antioksidan çalışmalar için uygun derişimlerde hazırlanan çözeltiler laboratuvarda uygun koşullar altında stok çözelti olarak depolandı. Ayrıca elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında standart bir madde olarak kullanılması planlanan bütillenmiş hidroksianizol (BHA) ve askorbik asit (AA), 1.0 mg/mL DMSO içinde çözülerek stok çözelti halinde depolandı. En yaygın yöntem olan resazurin mikrotiter testi kullanılarak antimikrobiyal (antibakteriyel ve antifungal) potansiyellerini incelemek için taze DMSO'da test edilen bileşiklerden **(A, A_{1-5})** üç konsantrasyon (0.25, 0.5 ve 1.0 mg/mL) kullanıldı (Tye ve ark., 2016). Sentezlenen yeni tüm bileşiklerin **(A** ve **A_{1-5})** antimikrobiyal aktivitesi, streptomisin, ampisilin/sulbaktam, sefazolin ve kloramfenikol gibi standart antibiyotiklerle karşılaştırıldı. *Vic*-dioksim ligandı **(A)** ve bu ligandın farklı metal komplekslerinin **(A_{1-5})** antimikrobiyal etkileri için test mikroorganizmalarının % canlılık oranları, bazı modifikasyonlar yapılarak önceki işlemlerde kullanılan yönteme göre hesaplanmıştır (Kilic ve ark., 2021). Tüm

bileşiklerin **(A** ve **A_{1-5})** mikroorganizmalar üzerindeki antimikrobiyal aktivitesi, ortalama % canlılık ve ortalamanın standart hatası (Ortalama ± SEM) olarak verildi. Antibiyotiklerin sonuçları ve sentezlenen tüm bileşikler **(A** ve **A_{1-5})** One Way ANOVA'yı takiben Tukey'nin çoklu karşılaştırma testi kullanılarak karşılaştırıldı. Sentezlenen tüm bileşiklerin **(A** ve **A_{1-5})** antibiyotiklere karşı istatistiksel analizi, standart ilaç olarak streptomisin, ampisilin/ sulbaktam, sefazolin ve kloramfenikol sırasına göre yapıldı.

3.2.3.1. Antioksidan aktivite deneyleri

3.2.3.1.1. Metal şelatlama aktivite deneyi

Tüm bileşiklerin **(A** ve **A_{1-5})** ve standart antioksidanların (BHA ve Askorbik asit) metal şelatlama aktivitesi, Dinis ve arkadaşlarının kullandığı yönteme göre değerlendirildi (Dinis ve ark., 1994). Bu yönteme göre, 10, 20 ve 30 µg/mL derişimlerde numune içeren 50 µL çözeltiye 100 µL $FeCl_2.4H_2O$ ve 70 µL damıtılmış su içeren 2 mM çözelti ilave edildi. Damıtılmış etanol eklenerek toplam hacim 1.0 mL'ye tamamlandı. Reaksiyon, 50 µL 5 mM ferrozin çözeltisi eklenerek başlatıldı. Çözeltiyi vortekste karıştırdıktan sonra, oda sıcaklığında 10 dakika inkübe edildi. İnkübasyondan sonra çözeltilerin 562 nm'deki absorbansı UV-Vis spektrofotometresi (Thermo scientific MULTİSCAN GO) kullanılarak kaydedildi.

3.2.3.1.2. DPPH radikal temizleme testi

Değerlendirilen antiradikal çalışmalar için DPPH (1,1-Difenil-2-pikril-hidrazin) radikal temizleme yöntemi kullanılmıştır (Blois ve ark., 1958). Farklı derişimlerde (10, 20, 30 µL) hazırlanan numuneler uygun test tüplerine aktarıldıktan sonra toplam 600 µL hacim vermek üzere mutlak etanol ilave edildi. Ardından bu test tüplerine 200 µL DPPH radikal solüsyonu eklendi. 30 dakikalık inkübasyondan sonra, tüm numunelerin 517 nm dalga boyundaki absorbansı bir mikroplaka okuyucu (Thermo scientific MULTİSCAN GO) kullanılarak ölçüldü. Burada kontrol amacıyla 600 µL etanol ve 200 µL DPPH radikal solüsyonu kullanılmış ve numunelerin radikal

temizleme aktivitesi aşağıdaki denkleme göre (3.1) hesaplanmıştır (Blois ve ark., 1958).

$$\text{DPPH radikal temizleme aktivite (\%)} = \left[\left(\text{Ac} - \frac{\text{As}}{\text{Ac}}\right) * 100\right] \qquad (3.1)$$

Ac: Kontrolün absorbans değeri, As: Numunelerin absorbans değeri

3.2.3.1.3. ABTS serbest radikal temizleme

Vic-dioxime ligandı **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** ABTS (2,2′-Azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)) serbest radikal süpürücü çalışması ilgili literatür çalışmasına göre belirlendi (Re ve ark., 1999). İlk olarak 2 mM ABTS çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye 2.45 mM $K_2S_2O_8$ çözeltisi eklenerek $ABTS^{\bullet+}$ elde edildi. Bileşiklerin absorbans değeri ölçülmeden önce, 734 nm'de $ABTS^{\bullet+}$ çözeltisinin absorbansı fosfat tamponu ile 0.700 ± 0.025 nm'ye ayarlandı. Farklı derişimlerdeki bileşiklerin hacimleri (10, 20, 30 µg /mL) damıtılmış su ile 50 mL'ye doldurulduktan sonra, bunlara 1.0 mL $ABTS^{\bullet+}$ çözeltisi ilave edildi. 30 dakikalık inkübasyondan sonra 737 nm'deki absorbansları kaydedildi.

3.2.3.1.4. Cu(II) azaltma gücü testi

Vic-dioksim ligand (**A**) ve metal komplekslerinin (**A_{1-5}**) Cu^{2+} indirgeme kapasiteleri Cuprac yöntemine göre belirlendi (Apak ve ark., 2004). Bu amaçla ilk olarak 250 µL $CuCl_2$ çözeltisi hazırlanarak test tüplerine konuldu. Daha sonra test tüplerine konulan bu çözeltilere 250 µL neokuprin çözeltisi ve asetat tamponu (pH = 6.5) ilave edildi. Devamında farklı derişimlerde (10, 20, 30 µL) sentezlenmiş moleküller (**A** ve **A_{1-5}**) ve standart numuneler eklenerek 30 dakika inkübe edildi. İnkübasyondan sonra tüm bileşiklerin absorbansı, bir mikroplaka okuyucu kullanılarak 450 nm dalga boyunda ölçüldü.

3.2.4. Bileşiklerin kataliz çalışmaları (B_{1-9} ve C_{1-9})

Katalitik deneyler PARR 4591 25 mL paslanmaz çelik yüksek basınçlı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Saflığı % 99.999 olan CO_2 ticari olarak temin edilmil

olup ve ekstradan saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır. Beş üyeli halkalı karbonat ürünlerinin dönüşümleri ve verimleri ise FID detektörü bulunan Agilent 7820A model gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. Karışım santrifüjleme ile ayrıldı ve sıvı faz, iç standart olarak etilen glikol dibütil eter ve taşıyıcı gaz olarak hidrojen ile GC analizine tabi tutuldu. Elde edilen halkalı karbonatların ^{1}H ve ^{13}C NMR yapı analizleri için Agilent Technologies NMR spektroskopisi kullanıldı.

3.2.4.1. Katalitik CO_2'ın halkalı kabonatlara dönüşümü için genel yöntem

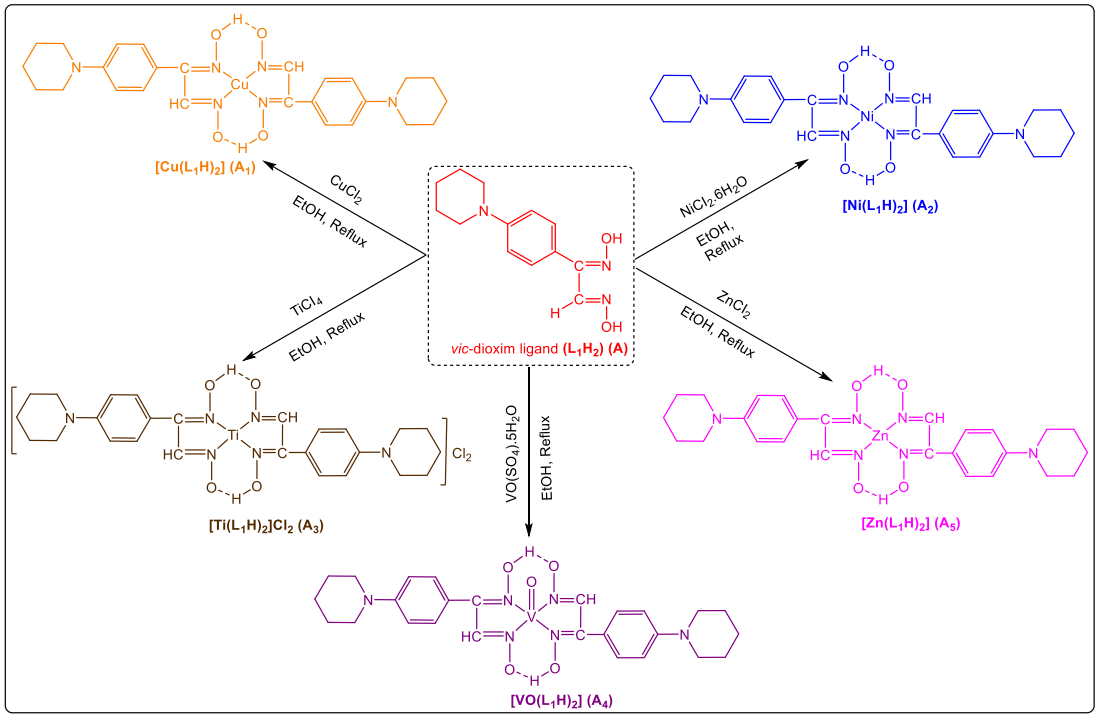
CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonatların sentezi için genel yöntem oluşturuldu. Belirlenen yönteme göre bir karıştırma çubuğu ile donatılmış ve farklı epoksitler ($4.5x10^{-2}$ mol) ile uygun miktarda etilen glikol dibütil eter (GC analizi için dâhili bir standart olarak) içeren 25 mL'lik bir paslanmaz çelik reaktöre Lewis bazı ($9.0x10^{-5}$ mol) ve kobaloksim katalizörleri ($4.5x10^{-5}$ mol) ilave edildi. Reaksiyon sisteminin atmosferi, sistemin dengelenmesine izin vermek için 2 dakika boyunca sabit CO_2 basıncı altına yerleştirildi ve daha sonra otoklav, istenen basınçta CO_2 ile dolduruldu. Daha sonra reaksiyon karışımı istenen sıcaklığa ısıtıldı ve istenen basınçta tutuldu. İstenilen reaksiyon süresinden sonra kap, buz banyosunda 5-10 ºC'ye soğutuldu ve basınç serbest bırakıldı. Otoklav açıldıktan sonra Gaz Kromatografisi (GC) ile ürünlerin verimi ve seçiciliği hesaplandı. Ardından kolon kromatografisi ile hedef halkalı karbonatlar izole edilmiştir. İzole edilmiş beş üyeli halkalı karbonatların yapıları ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Birinci Grup Bulguları ve Tartışmaları (A ve A_{1-5})

4.1.1. Sentez ve karakterizasyon

Bu çalışmada ilk önce yeni asimetrik keton kullanılarak farklı dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** %82 verimle iki basamakta sentezlendi (Kilic ve ark., 2018). *Vic*-dioksim metal kompleksleri **(A_{1-5})** (%37-73) verim ve *vic*-dioksim ligandının **(A)** 1:2 (metal/ligand) molar oranında metal klorür tuzlarının reaksiyonu ile hazırlandı. Sentezlenen asimetrik dioksim ligandı **(A)** ve bu ligandın metal komplekslerinin **(A_{1-5})** yapıları NMR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, kütle spektrometresi, erime noktası ölçümleri, elementel analiz ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatıldı. Elde edilen *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve metal kompleksleri **(A_{1-5})** (Şekil 4.1.1) birkaç organik çözücü içinde çözündüğü, katı halde havaya ve neme karşı kararlı olduğu görüldü. Asimetrik dioksim ligand **(A)** ve bu ligandın metal komplekslerinin **(A_{1-5})** tek kristalini elde etmek için farklı çözücüler içinde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan değerlendirmeler sonucunda *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** başarıyla sentezlendiğini ve önerilen yapılarla uyumlu olduğu gözlemlendi.

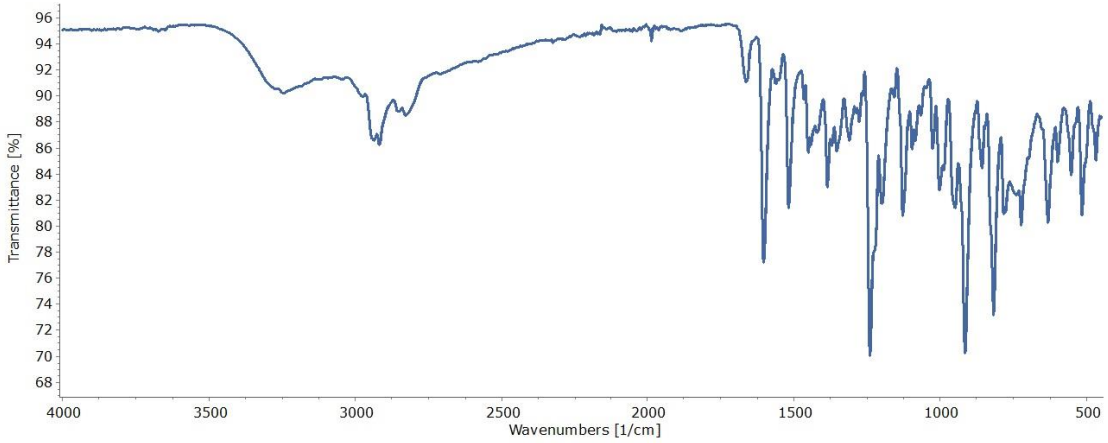


Şekil 4.1.1 Önerilen *vic*-dioksim **(L_1H_2) (A)** ligandı ve metal komplekslerinin $[M(L_1H)_2]$ **(A_{1-5})** yapısı

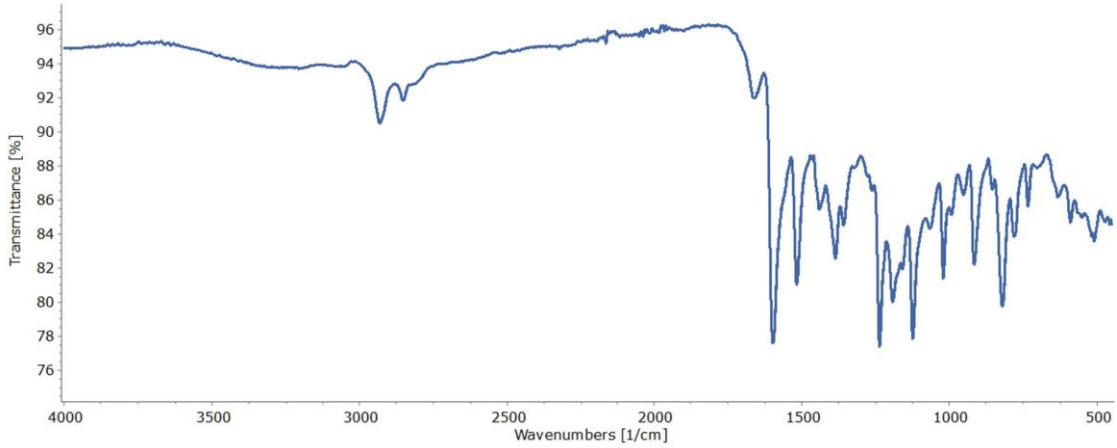
4.1.2. Spektroskopik çalışmalar

Elde edilen infrared spektroskopi (FT-IR) sonuçları sırasıyla *vic*-dioksim **(L_1H_2) (A)** ligandı ve metal komplekslerinin yapısı $[M(L_1H)_2]$ **(A_{1-5})** yapılarını aydınlatmak için ilk başvurulan tekniktir. FT-IR spectrum sonuçlarına göre **(A_1)** ve **(A_2)** metal-oksim komplekslerinin kare düzlemsel, **(A_3)** ve **(A_5)** tetrahedral ve **(A_4)** kare piramidal geometride olduğunu göstermektedir. Komplekslerdeki **(A_{1-5})** *vic*-dioksim ligandının **(A)** N_4 çekirdeği yoluyla metal merkeze bağlanmasını incelemek için, serbest asimetrik dioksim ligandının **(A)** FT-IR spektrum sinyalleri, metal-oksim komplekslerininki **(A_{1-5})** ile karşılaştırıldı (Şekil 4.1.2.-4.1.7). Serbest monoksimdeki en önemli fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri beklendiği gibi monoksimin oluşumunu doğrulayan υ(C = O) ve υ(C = N) gruplarına bağlı olarak 1655 ve 1598 cm^{-1}'de bulundu. Ek olarak, monoksim bileşiğinde serbest υ(O-H) grubundan kaynaklanan 3135 cm^{-1}'de yeni bir gerilme sinyali ortaya çıkmıştır. Öte yandan *vic*-dioksim ligandının **(A)** en karakteristik FT-IR pikleri 3246 ve 1613 cm^{-1}'de gözlendi ve bunlar sırasıyla υ(O-H) ve υ(C=N) gerilme titreşimlerine karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Gözlenen bir diğer önemli pik ise 1242 cm^{-1}'de ortaya çıkan υ(N-O)

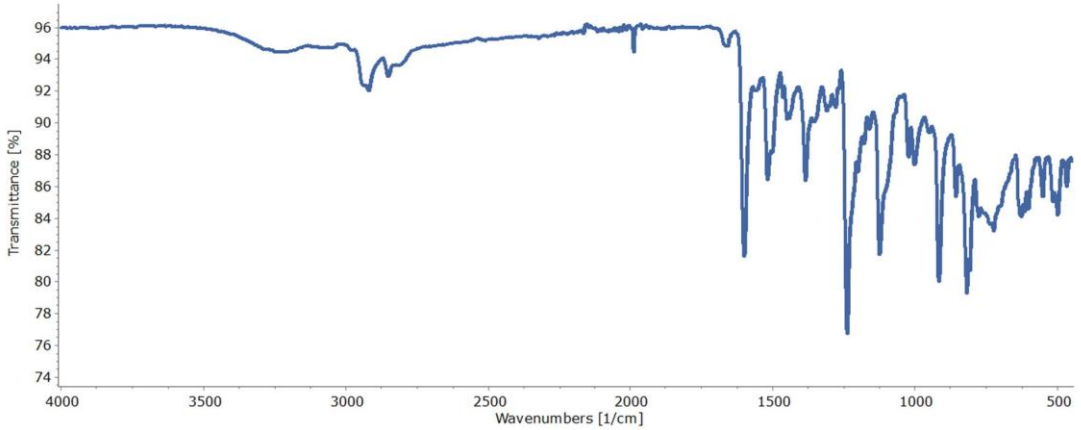
grubuna ait gerilme pikidir (Sharma ve ark., 2018; Pavia ve ark., 2009). Metal oksim komplekslerinin **(A_{1-5})** FT-IR spektrumlarında metal iyonlarının serbest dioksim ligandının **(A)** dört azot atomu ile koordinasyon bağı yaparak bağladığı görülmektedir. Bu serbest *vic*-dioksim ligandı **(A)** ile metal komplekslerinin **(A_{1-5})** infrared spektrumları karşılaştırıldığında dioksim ligandına ait bazı piklerin kaybolduğu, bazı titreşim piklerinin kompleksleşmeden sonra düşük veya yüksek frekansa kaydığı gözlendi. Asimetrik dioksim ligandı **(A)** için 1613 cm^{-1} de ortaya çıkan azometin υ(C=N) pikine ait titreşim bandı, kompleksleşmeden sonra 1601-1604 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmış ve N_4-şelat koordinasyonuyla tutarlı olduğu gözlemlendi. Azotun metal atomu ile koordinasyonunun bir sonucu olarak, azometin bağlantısı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması ve böylece υ(C=N) oksim grubunda bir kaymaya neden olması beklenir. Ayrıca bir diğer önemli karakteristik FT-IR spektrum piki ise *vic*-dioksim ligandının N_4 atomu metal merkezine bağlanması sonucu ortaya çıkan (M-N) grubunun pikleri olup, bu titreşim pikleri 475-550 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



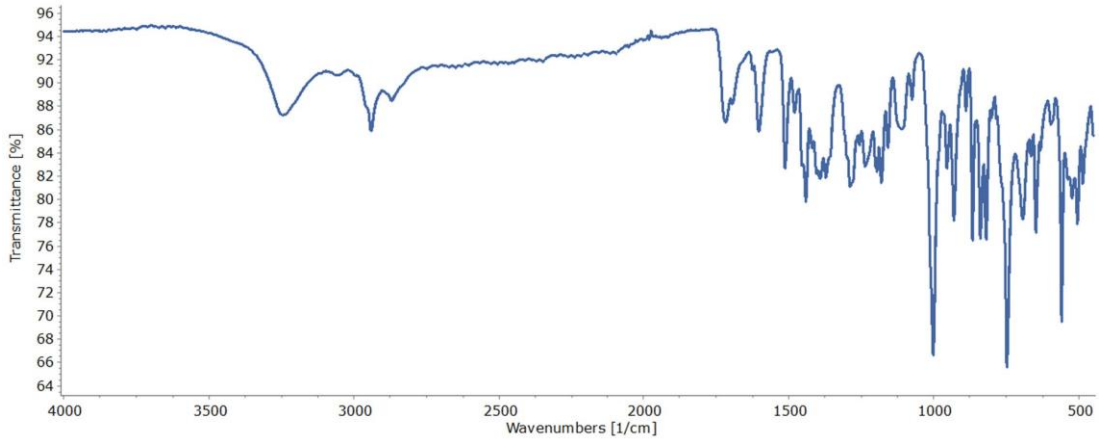
Şekil 4.1.2. *Vic*-dioksim ligandının **(L_1H_2) (A)** FT-IR spektrumu



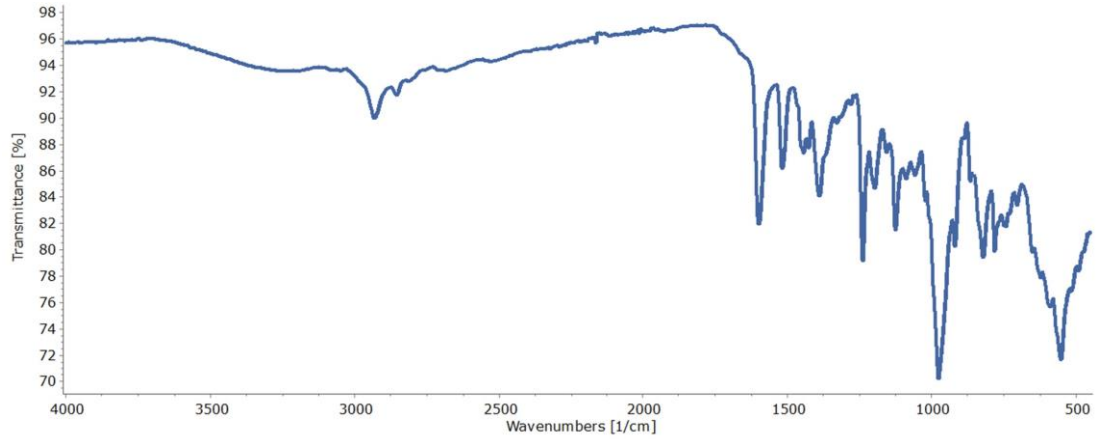
Şekil 4.1.3. $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** kompleksinin FT-IR spektrumu



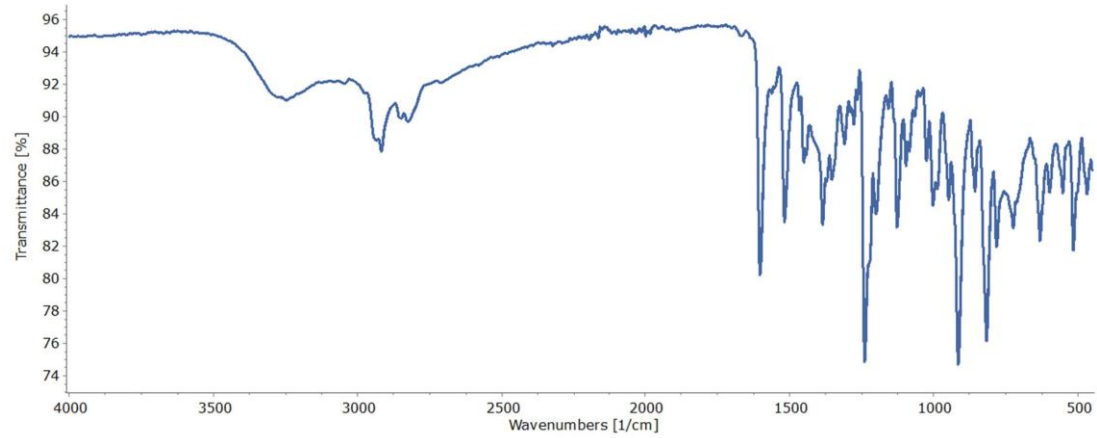
Şekil 4.1.4. $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.1.5. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kompleksinin FT-IR spektrumu



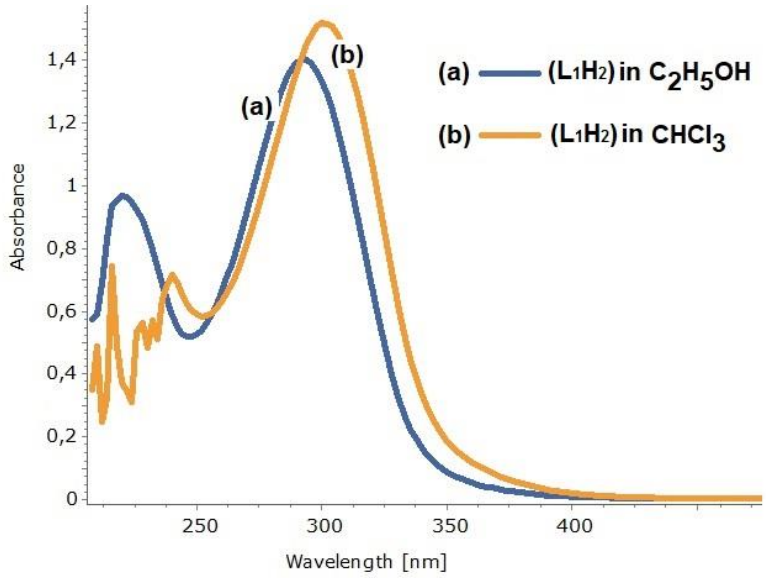
Şekil 4.1.6. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin FT-IR spektrumu



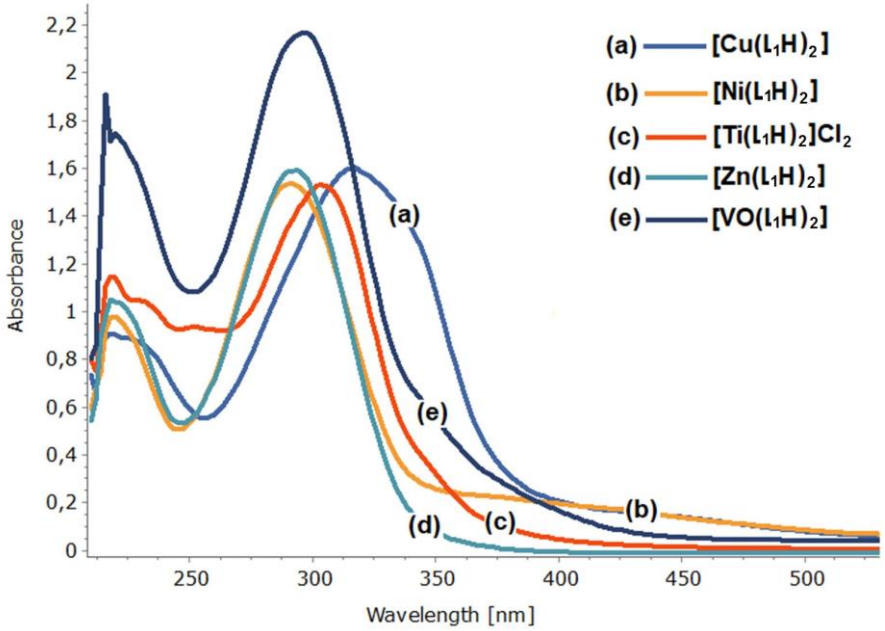
Şekil 4.1.7. $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** kompleksinin FT-IR spektrumu

Bu tez çalışmasında *vic*-dioksim **(L_1H_2) (A)** ligandı ve bu ligandın metal komplekslerinin **(A_{1-5})** UV-Vis ölçümleri C_2H_5OH ve $CHCl_3$ çözücüleri içinde 200-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Sentezlenen bu tüm maddelerin UV-Vis spektrumları (Şekil 4.1.8.-4.1.10) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen absorpsiyon piklerinin olduğu görüldü. *Vic*-dioksim ligandının **(L_1H_2) (A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** UV-Vis spektrumları 217 ile 450 nm arasında iki veya üç absorpsiyon bandı olarak gözlemlendi. Etil alkol çözücüsü içinde 353 nm altında ve kloroform çözücüsü içinde ise 380 nm altında çıkan keskin ve güçlü bandlar benzerlik gösterip, bu absorbsiyon bandları büyük olasılıkla aromatik halka ve imin (C=N) gruplarının konjügasyonu sonunucu ortaya çıkan π→π * veya n→π * geçişleri olduğu söylenebilir. Ayrıca diğer absorpsiyon bantlarından farklı olarak 418-450 nm aralığındaki absorpsiyon bantlarının *vic*-dioksim ligandlarının azot donör merkezinden

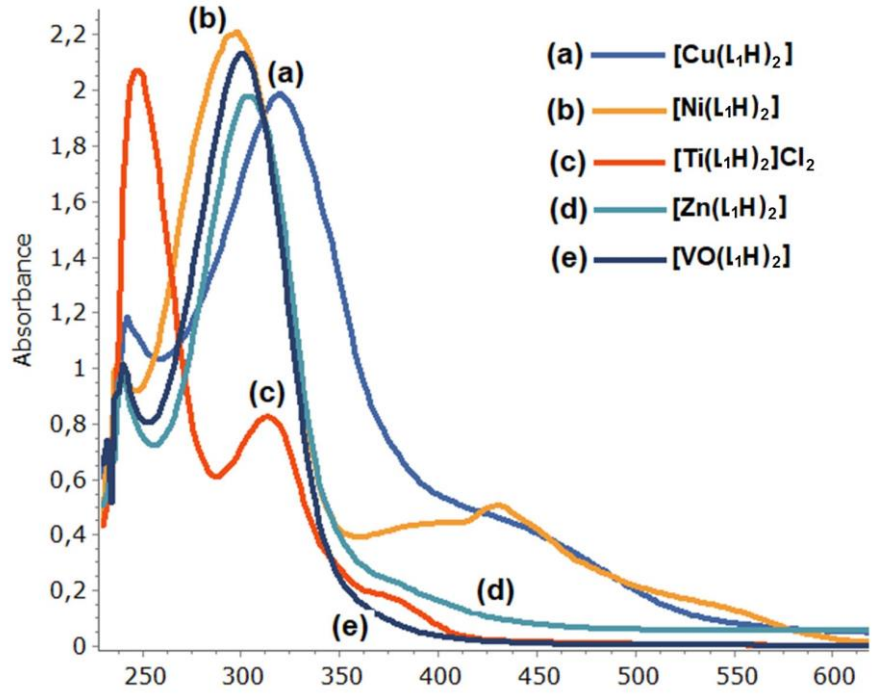
metal(II) merkezlerine LMCT (ligand-metal yük transferi) ve $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ geçişlerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Das ve ark., 2014; Dutta ve ark., 2020). Görünür bölgede ise kare-düzlemsel geometriye sahip Ni(II) kompleksinin **(A_2)** elektronik spektrumunda 539 nm civarında çok zayıf bir absorpsiyon bandı gözlenmiş olup, beklenildiği gibi d-d ve $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. UV-Vis ölçümleri yüksek ve düşük konsantrasyonlarda alınmasına rağmen, diğer metal kompleksleri için Laporte yasak geçişleri ile yüksek spin özelliğinden dolayı d→d geçişi için gözlemlenebilir herhangi bir band gözlenmedi (Samy ve ark., 2020).



Şekil 4.1.8. C_2H_5OH ve $CHCl_3$ içindeki vic-dioxime ligandının **(L_1H_2) (A)** UV-Vis spektrumları



Şekil 4.1.9. C_2H_5OH içindeki metal komplekslerinin $[M(L_1H)_2]$ **(A_{1-5})** UV-Vis spektrumları

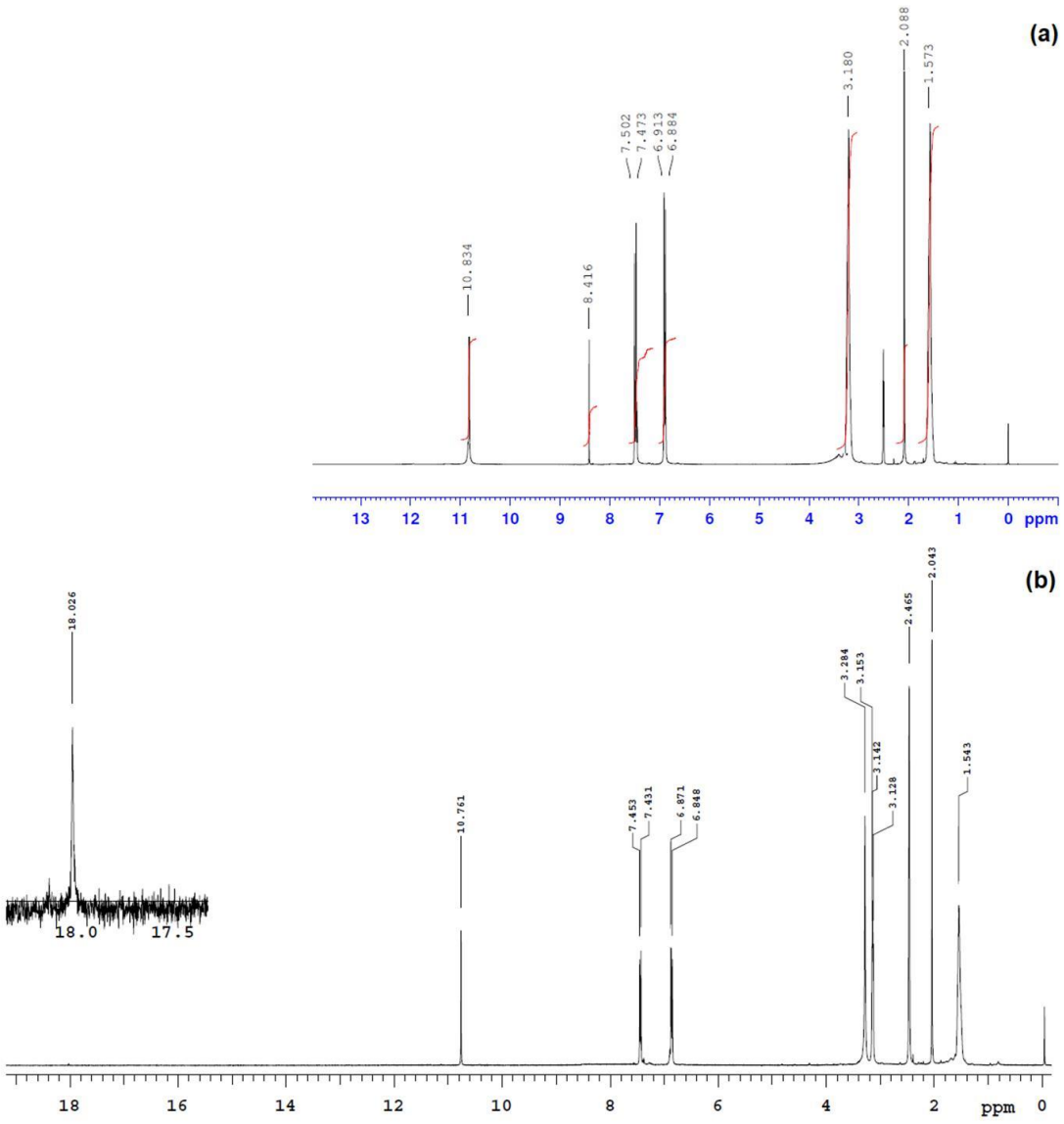


Şekil 4.1.10. $CHCl_3$ içindeki metal komplekslerinin $[M(L_1H)_2]$ **(A_{1-5})** UV-Vis spektrumları

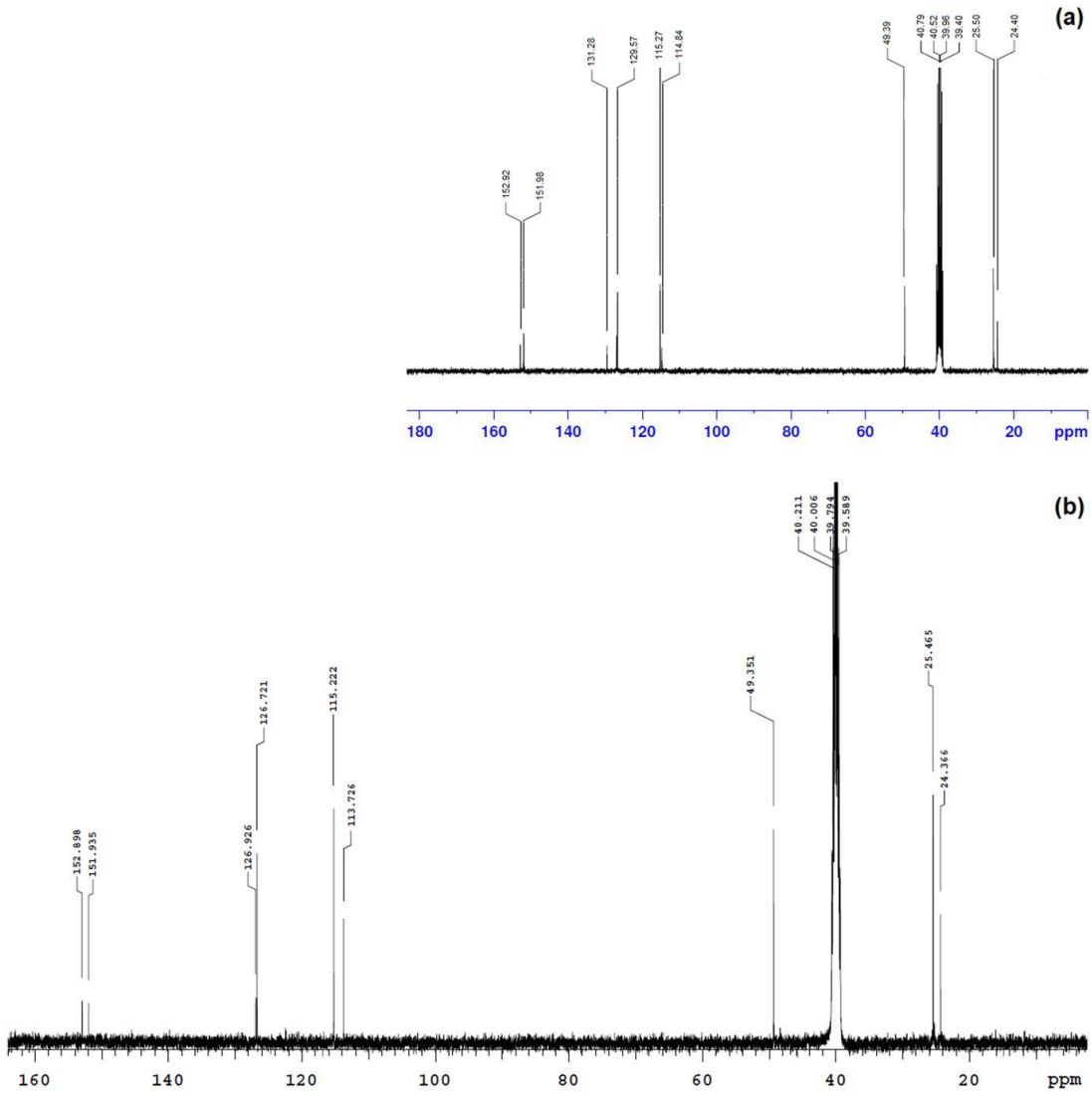
Vic-dioxime ligandı **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** sentezlendiğini doğrulamak için DMSO-d_6 çözücüsü içerisinde NMR spektroskopisi ile analizleri yapıldı ve elde edilen kimyasal kayma değerleri hedef bileşiklerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Sentezlenen *vic*-dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)** ile bu ligandın metal

komplekslerinin **(A_{1-5})** ^{1}H ve ^{13}C NMR sonuçları kıyaslandığı zaman *vic*-dioksim ligand **(A)** ve bu ligandın metal komplekslerinin **(A_{1-5})** oluştuğu ve önerilen yapılarla uyumlu olduğu belirlendi (Şekil 4.1.11.-4.1.15). Serbest *vic*-dioksim ligandının **(A)** ^{1}H NMR spektrumunda D_2O ile değiştirilebilir karakteristik iki hidroksil (OH) protonunun kimyasal kaymaları 10.83 ppm'de tekli pikler olarak gözlemlendi (Şekil 4.1.11a). Ayrıca sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen dioksim ligandın nötral ve *anti*-formda olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte metal komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumlarında moleküller arası D_2O-değiştirilebilir H-bağının (O-H...O) protonlarının kimyasal kaymaları $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksi için 18.03 ppm'de gözlemlendi (Şek. 4.1.11b). Oysa bu rezonanslar diğer metal komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumlarında görülmedi. Bunun gerekçesi olarak molekül içi (O-H...O) sinyallerinin muhtemelen hidrojen köprüleri nedeniyle çok zayıf veya çok geniş band olarak ortaya çıkmasındadır (Kilic ve ark., 2016). Ayrıca, $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin spin durumu (S=0) ve d^8 konfigürasyonu nedeniyle diyamanyetik bir karaktere sahip olduğu belirlendi. $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin NMR spektrumu alınıp kare düzlemsel geometride olduğu tespit edildikten sonra Ni(II) kompleksinin kare düzlemli MN_4 tipi bir koordinasyona sahip olduğu belirlenmiştir. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin literatürde tek çekirdekli ve diyamanyetik bir karakter olarak vanadyumun etrafında kare piramidal bir geometri sergilediği bilinmektedir. Okso-vanadyum(IV) apikal bir konumda bir V=O bağı ile düzlemsel bir baz oluşturarak oksim azot atomları ile koordine edilir (Belkhettab ve ark., 2020). Sentezlenen $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** ve $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** metal komplekslerinin tetrahedral geometride olduğu ^{1}H NMR spektrumunda (O-H...O) bandının kaybolması veya hidrojen köprülerinden dolayı bu sinyallerin çok zayıf veya çok geniş ile açıklanabilir. Bir başka güçlü kanıt ise imin (C*H*=N) protonuyla ilgili kimyasal kaymaların *vic*-dioksim ligandı **(A)** için bir singlet olarak 8.42 ppm'de tespit edilmiş ve metal kompleksleri ile karşılaştırıldığında bu kimyasal kayma değerleri (8.29-10.99 ppm) önemli ölçüde farklı kimyasal rezonanslara kaydığı görüldü. Bu farklı kimyasal kaymaların ortaya çıkması ligandın metal merkezlerine imin azot koordinasyonu yoluyla bağlandığını ortaya koymakatadır. Bununla birlikte, 7.76-6.86 ppm arasındaki kimyasal kaymalar hem *vic*-dioxime ligandının hem de metal komplekslerinin fenil gruplarının aromatik protonların karşılık gelmektedir. Ayrıca *vic*-dioxime ligandı **(A)** ve metal

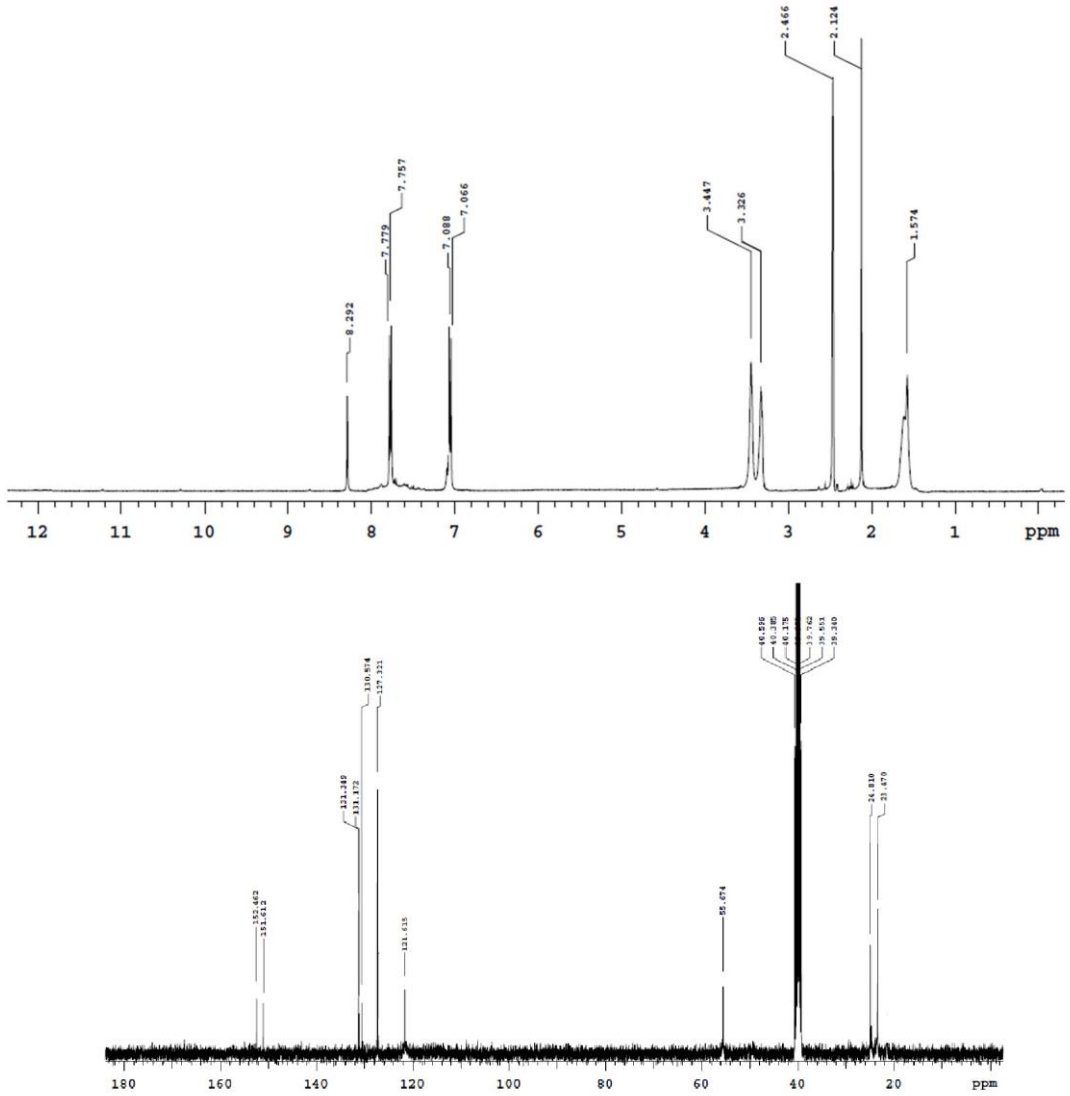
komplekslerinde **(A_{1-5})** sırasıyla piperidin gruplarının protonları ile ilgili kimyasal rezonanslar 3.48-3.14 (N-C<u>*H*</u>$_2$), 2.12-2.04 (N-CH_2-C<u>*H*</u>$_2$) ve 1.57-1.54 (N-CH_2-CH_2-C<u>*H*</u>$_2$) ppm aralığında gözlenmektedir. *Vic*-dioksim ligandı **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{2-5})** ^{13}C NMR spektrumlarında serbest ligand **(A)** için imin (<u>*C*</u> = N) karbonlarının rezonansları 152.92-151.98 ppm aralığında gözlemlenirken (Şekil 4.1.12a), metal kompleksleri **(A_{2-5})** için bu kimaysal kaymalar 152.91-151.61 ppm (Şekil 4.1.12b) aralığında tespit edilmiştir. Aromatik karbonların rezonansları sırasıyla serbest ligand **(A)** için 131.28-114.84 ve metal kompleksleri **(A_{2-5})** için 131.36-113.68 ppm aralığında gözlendi ve gözlemlenen bu kimyasal kaymalara göre *vic*-dioksim ligandı ve karşılık gelen metal komplekslerinin oluşumunu kanıtlamaktadır. Farklı olarak piperidin gruplarının karbonlarına ilişkin kimyasal rezonanslar ise serbest *vic*-dioksim ligandı ve metal kompleksleri için sırasıyla 55.67-49.35 (N-<u>*C*</u>H_2), 25.50-24.81 (N-CH_2-<u>*C*</u>H_2) ve 24.40-23.47 (N-CH_2-CH_2-<u>*C*</u>H_2) ppm aralığında gözlendi. Diğer taraftan *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve metal komplekslerine **(A_{2-5})** karşılık gelen diğer proton ve karbon kimyasal kaymaları da sentezlenen tüm bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.



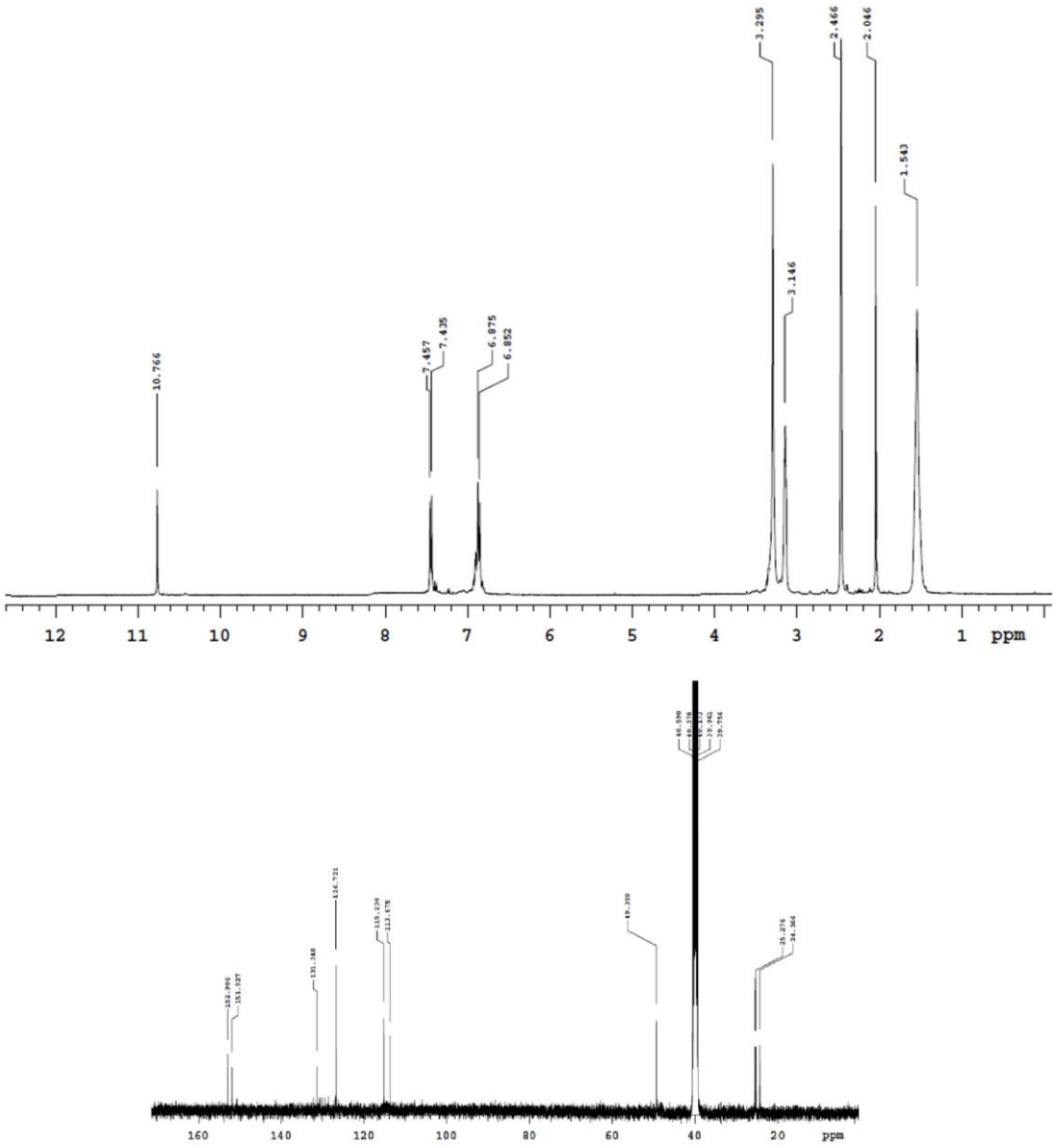
Şekil 4.1.11. *Vic*-dioxime ligandı **(A)** (a) ve $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin (b) DMSO-d_6 içindeki ^1H NMR spektrumları



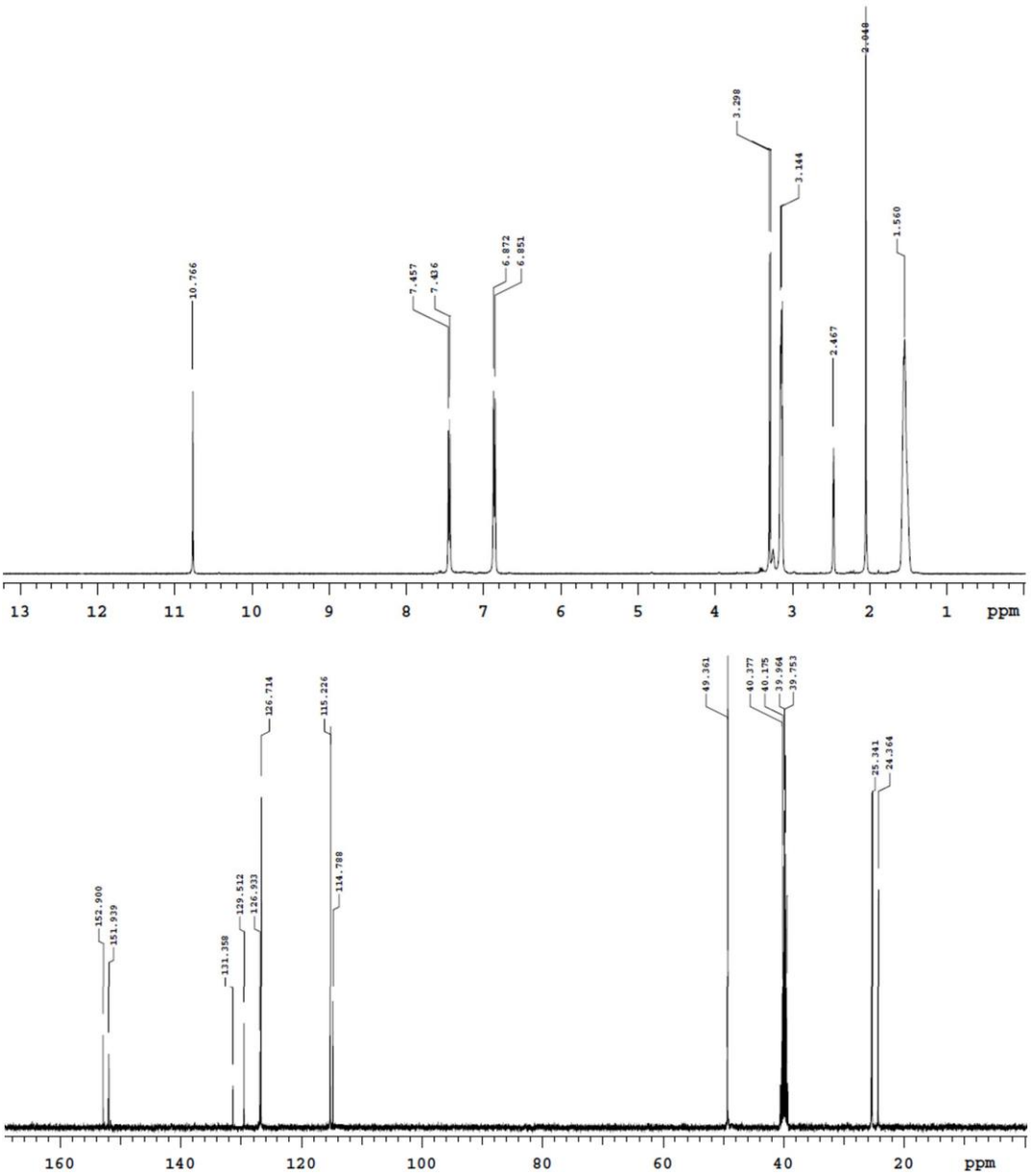
Şekil 4.1.12. *Vic*-dioxime ligandı **(A)** (a) ve $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** kompleksinin (b) DMSO-d_6 içindeki ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.1.13. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** kompleksinin DMSO-d_6 içindeki ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



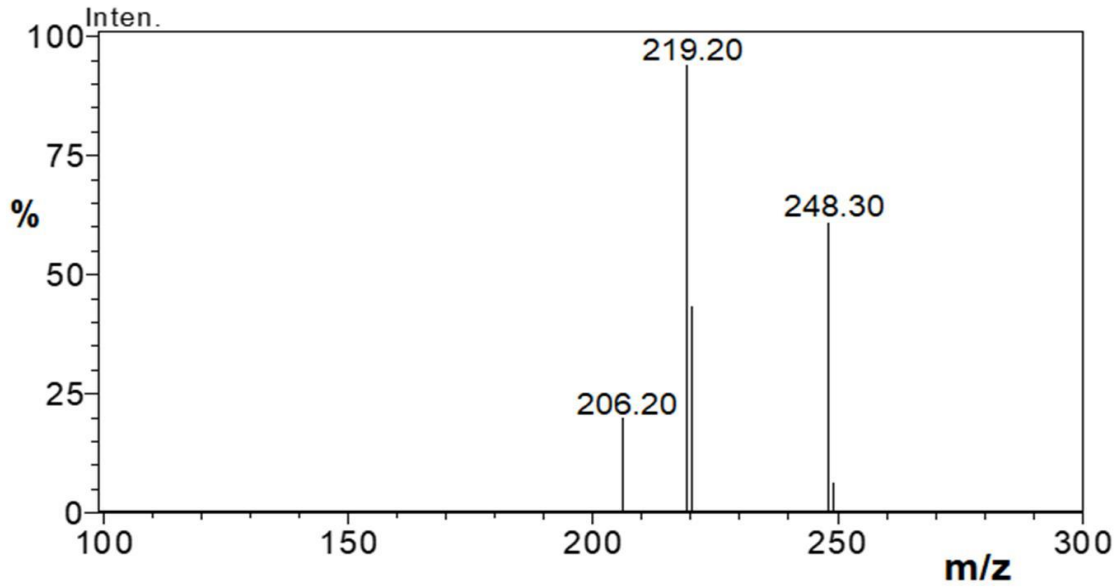
Şekil 4.1.14. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** kompleksinin DMSO-d_6 içindeki ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



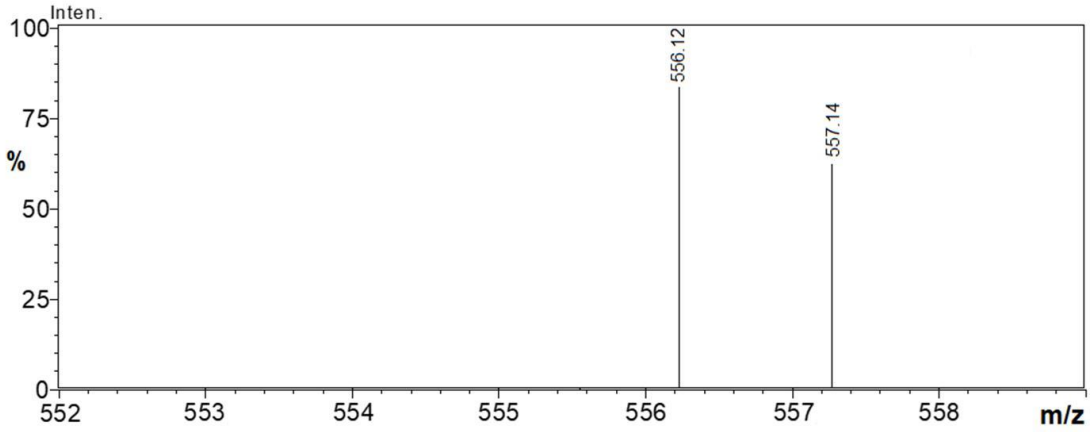
Şekil 4.1.15. $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** kompleksinin DMSO-d_6 içindeki ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Bu tez kapsamında sentezlenen *vic*-dioxime ligandı **(A)** ve bu ligandın metal komplekslerinin **(A_{1-5})** oluştuğunu belirlemek için moleküler $[M]^+$ ve $[M+H]^+$ piklerini gösteren LC-MS/MS analizi ile de desteklenmiştir. Tüm bileşikler için elde edilen LC-MS/MS spektrumları Şekil 4.1.16-4.1.21'de verilmiştir. *Vic*-dioxime ligandının **(A)** LC-MS/MS spektrumunda m/z 248.30 amu da moleküler iyon [M+H] piki gözlemlendi ve bu pikin ortay çıkması hedeflenen ligandın oluşumunu teyit etmektedir. Dğer taraftan sentezlenen oksim-metal komplekslerinin LC-MS/MS spektrumları **(A_1)** için m/z 556.12 amu $[M]^+$ve 557.14 amu $[M+H]^+$, **(A_2)** için m/z

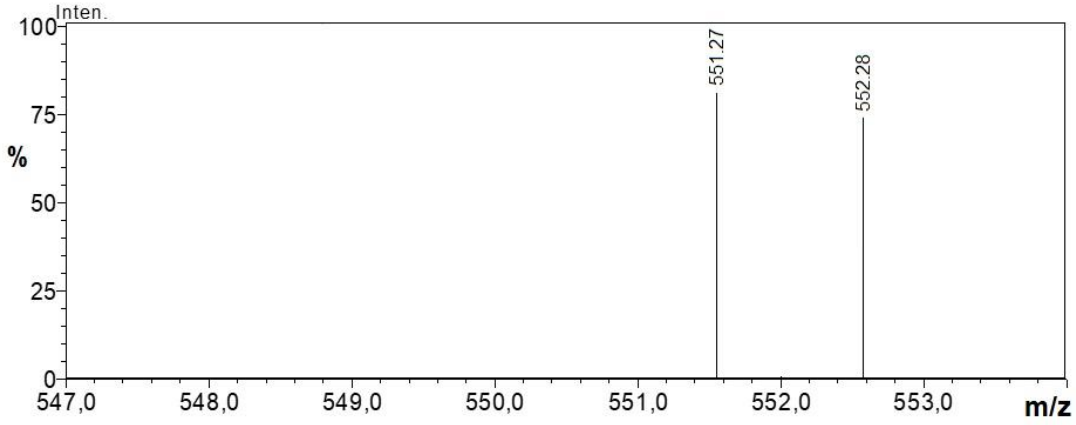
551.27 amu $[M]^+$ ve 552.28 amu $[M+H]^+$, **(A_3)** için m/z 540.46 amu $[M-2Cl]^+$ ve 541.45 amu $[M+H-2Cl]^+$, **(A_4)** için m/z 559.51 amu $[M]^+$ ve 560.53 amu $[M+H]^+$ ve **(A_5)** için m/z 557.95 amu $[M]^+$ ve 558.96 amu $[M+H]^+$ moleküler iyon pikleri ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu kütle sonuçları belirlenen metal/ligand oranının 1:2 olduğu ve hedeflenen tüm metal komplekslerin oluşumunu doğrulamaktadır.



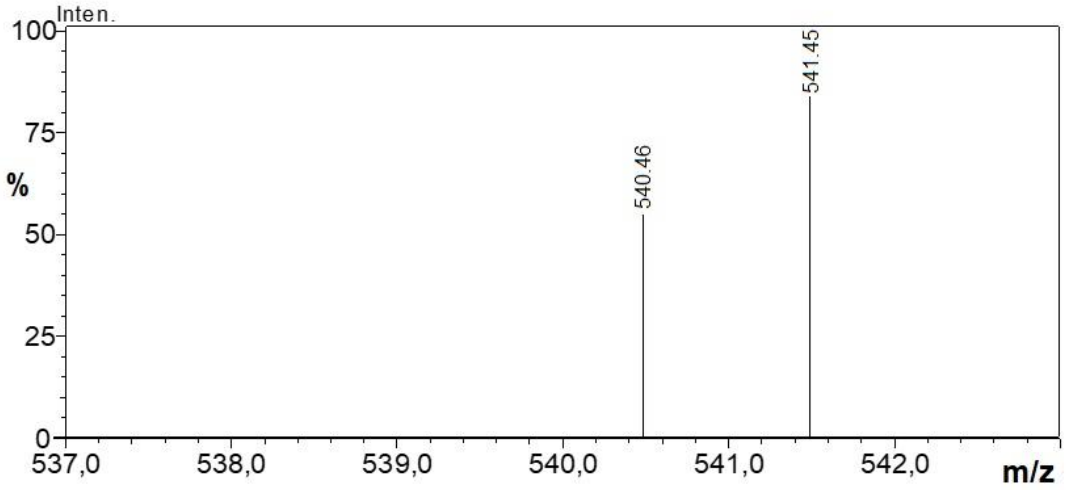
Şekil 4.1.16. *Vic*-dioxim ligandının **(L_1H_2) (A)** LC-MS/MS spektrumu



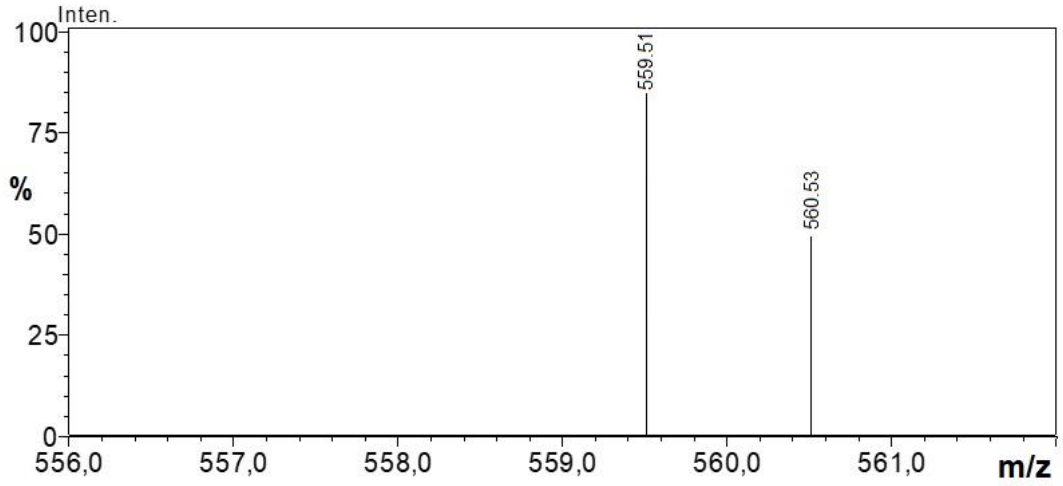
Şekil. 4.1.17 $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu



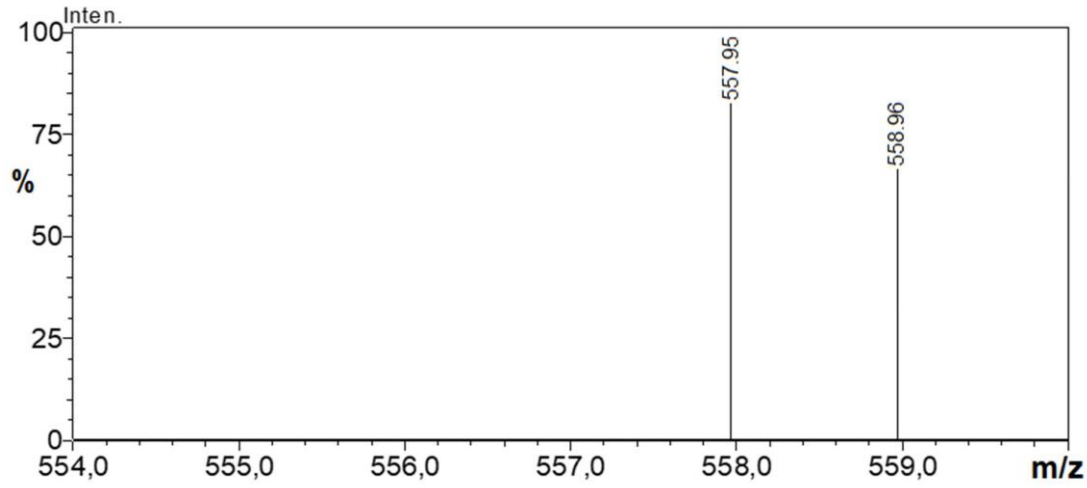
Şekil 4.1.18. $[Ni(L_1H)_2]$ **(A_2)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu



Şekil 4.1.19. $[Ti(L_1H)_2]Cl_2$ **(A_3)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu



Şekil 4.1.20. $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu



Şekil 4.1.21. $[Zn(L_1H)_2]$ **(A_5)** metal kompleksinin LC-MS/MS spektrumu

4.1.3. *Vic*-Dioksim ligandının (A) ve metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri

4.1.3.1. Antioksidan çalışmaları

Standart antioksidanlarla *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** antioksidan aktivitelerini belirlemek için farklı yöntemler kullanılmıştır. Cu(II) indirgeme (CUPRAC) sonuçları Trolox Eşdeğeri (TE) olarak ifade edilir. Fe-metal şelatlama aktivitesinin sonuçları DPPH ve ABTS radikal temizleme aktivitesinin sonuçları IC_{50} olarak hesaplandı (Çizelge 4.1.1).

Çizelge 4.1. *Vic*-dioksim ligandının **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** *in-vitro* antioksidan kapasitesinin standart antioksidanlar (BHA ve AA) ile karşılaştırılması

Numuneler	Cu^{+2} azaltma gücü-CUPRAC (µg TE/ml)	Metal şelatlama aktivitesi (IC_{50})	DPPH radikal temizleme (IC_{50})	ABTS radikal temizleme (IC_{50})
(A)	12.99±1.01	54.50±1.26	354.37±24.12	13.91±0.17
(A_1)	6.71±0.08	25.24±0.64	89.06±3.09	14.51±0.06
(A_2)	9.28±0.08	39.26±1.00	312.21±11.19	15.38±0.04
(A_3)	8.91±0.18	117.44±1.32	71.03±0.01	13.93±0.08
(A_4)	8.81±0.08	186.38±6.59	52.60±1.18	14.62±0.01
(A_5)	17.90±0.45	40.93±0.44	154.57±11.87	13.90±0.13
BHA	14.90±0.44	25.20±0.08	15.26±0.02	13.71±0.02
AA	7.62±0.09	31.32±0.26	14.08±0.07	14.28±0.08

Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin antioksidan kapasitelerini belirlemek için dört farklı *in-vitro* yöntem tercih edilmiştir. Bu amaçla Fe^{+2} metal şelatlama aktivitesi, DPPH, ABTS radikal temizleme yöntemleri ve Cu^{+2} indirgeyici antioksidan kapasite (CUPRAC) yöntemleri kullanılmıştır. CUPRAC yöntemi sonuçları µg TE/mL olarak ifade edilirken, diğer sonuçlar IC_{50} olarak belirlendi. Bileşiklerin antioksidan sonuçlarını karşılaştırmak için bütil hidroksianizol (BHA) ve askorbik asit kullanıldı (Çizelge 4.1.1). Organizmanın hayatta kalması için çok önemli metallerden biri olan demirin fazlalığı, çeşitli istenmeyen yan etkilere ve hastalıklara neden olabilir. Ortamdaki fazla Fe^{+2} iyonları, Fenton reaksiyonu yoluyla çok tehlikeli bir serbest radikal olan hidroksil radikaline dönüştürülebilir. Metal şelatlama özelliklerine sahip antioksidan maddeler demiri bağlar ve onu etkisiz hale getirir. Bu nedenle, metal şelatlama özelliği antioksidan aktivitenin belirlenmesinde önemli bir rol oynar (Rival ve ark., 2001; Mathew ve ark., 2006). Bu tez çalışmasında metal şelatlama sonuçlarına göre, sentezlenen bileşiklerden **(A)**, **(A_1)**, **(A_2)** ve **(A_5)** çok iyi aktivite gösterdiği ve özellikle bileşik **(A_1)** standart antioksidandan (askorbik asit) daha güçlü bir metal şelatlama kapasitesine sahip olduğu belirlendi. Hedef bileşiklerin serbest radikal temizleme aktivitesini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri de DPPH radikal temizleme aktivitesidir. Bu test yöntemine göre elektronlar veya hidrojen atomları bağışlayan antioksidan kimyasalların varlığında kararlı serbest radikal DPPH'yi temizleyerek karakteristik mor renk aydınlatmasının spektrofotometrik olarak belirlenmesine dayanır (Sharma ve ark., 2009). Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan bileşiklerin çalışma sonuçlarına göre, **(A)** (% 4.86), **(A_2)** (% 1.03) ve **(A_5)** (% 9.97) bileşikleri standartlara göre çok düşük aktivite sergilediği görülürken, **(A_1)** (% 16.87), **(A_3)** (% 23.52) ve **(A_4)** (30.54) bileşiklerinin radikalleri temizlemede oldukça etkili olduğu tespit edildi. Sentezlenen bileşikler arasında $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** metal kompleksi en iyi aktiviteyi göstermiştir. IC_{50} değerlerine göre en iyi aktiviteyi askorbik asit (14.08), ardından BHA (15.26) ve $[VO(L_1H)_2]$ **(A_4)** metal kompleksi (52.60) gösterdi. Diğer radikal temizleme yöntemi için ise ABTS yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde ABTS [2,2'-azonobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonat] peroksit veya diğer oksidanlarla oksitlenir ve $ABTS^{\cdot+}$ radikal katyonu oluşur. Doğrudan $ABTS^{\cdot+}$ radikal katyonu ile reaksiyona girerek renk yoğunluğundaki azalmanın ölçülmesiyle belirlenir (Prior ve ark., 2005). ABTS sonuçlarına göre sentezlenen tüm bileşiklerin

standart antioksidanlara yakın aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin ortamdaki radikalleri yaklaşık % 82-87 oranında temizlediği belirlenmiştir. Çok ucuz ve doğru sonuçlar veren CUPRAC yöntemi, çeşitli bileşiklerin antioksidan kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir (Ozyurek ark., 2014). Kararsız Cu^{+} iyonları sulu sistemlerde Fenton ve/veya Haber-Weiss reaksiyonları ile kolayca Cu^{2+} iyonlarına oksitlenir. Böylece oksidatif hasara neden olan süperoksitlerin ve hidroksil radikallerinin oluşumu kaçınılmaz hale gelir (Seo ve ark., 2016). Bu nedenle olası serbest radikallerin önlenmesi açısından Cu^{+2} iyonlarının indirgenmesi çok önemlidir. Test sonuçlarına göre (Çizelge 4.1.1), bileşiklerin genellikle standartlara benzer çok iyi aktivite gösterdiği ve $[Cu(L_1H)_2]$ **(A_1)** metal kompleksinin standart antioksidanlara göre daha güçlü performans gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları genel olarak literatürdeki çalışmalara benzerlik göstermektedir. Bu çalışma sonucunda oksim bileşiklerinin güçlü antioksidan bileşikler olduğu bildirilmiştir. Önceki çalışmalarda oksim türevlerinin DPPH ve ABTS radikallerini önemli ölçüde temizlediği ve Cu^{+2} iyonlarını azaltmada güçlü aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Colak ve ark., 2010; Harini ve ark., 2012). Oksim yapısındaki (=N-OH) grubunun metal şelatlama aktivitesini artırabileceği de bildirilmiştir (Ozyurek ve ark., 2014).

4.1.3.2. Antimikrobiyal çalışmaları

Vic-dioksim ligandı **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** antimikrobiyal aktiviteleri bakteri ve mantarlar üzerindeki etkileri incelenerek gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları Çizelge 4.1.2 ve Çizelge 4.1.3'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kompleks **(A_2)** (72.99±2.48) *B. Subtilis*'e karşı en iyi aktiviteyi göstermiştir. Kompleks **(A_5)** (21.29 ± 1.36) ise *C. Albicans*'a karşı en iyi antifungal etkiyi sergilemiştir. Kompleksin **(A_1)** *E. Aerogenes*'e (56.36±2.08) karşı en iyi antibakteriyel aktivite gösterdiği ve kompleks **(A_4)** *Y. Lipolytica*'ya karşı en iyi antifungal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ek olarak, *vic*-dioksim ligandının **(A)** *S. Cerevisiae*'ye karşı en yüksek antifungal aktivite gösterdiği ve kompleks **(A_3)** *B. Megaterium*'a karşı en yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Mikroorganizmalar % canlılık etkisi açısından değerlendirildiğinde, tüm bileşiklerin

antibiyotiklere benzer oranlarda *C. Albicans* ve *S. Cerevisiae*'ye karşı aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda oksim bileşiklerinin mikroorganizmalar üzerinde farklı şekillerde aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Luo ve ark., 2012; Jebli ve ark., 2020). Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin yapısındaki grupların (fenil, klor, brom, hidroksil vb.) aktiviteyi farklı şekillerde etkilediği bildirilmiştir. Bu yapılarda bulunan elektron çekici gruplar (nitro grubu gibi) önemli antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir (Colak ve ark., 2010). Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin benzer yapılara sahip olduğu, ancak kullanılan farklı metallere bağlı olarak antimikrobiyal etkisinin değişiklik gösterdiği düşünülmektedir. Gözlenen bu etkilerin etki mekanizması tam olarak anlaşılmamış olsa da imin grubu (C=N) içeren bileşikler antimikrobiyal aktiviteler için kritik öneme sahiptir (Scott ve ark., 2018). Bununla birlikte, dioksim ligandı **(A)** ve metal oksim kompleksleri **(A_{1-5})**, imin grubu ile aromatik halka üzerinde hücre bileşenlerinin aktif merkezi olan farklı fonksiyonel gruplar arasında bir hidrojen bağının oluşmasına bağlı olarak mikrobiyal büyüme inhibisyonuna katkıda bulunabildiği düşünülmektedir. Bakteri ve mantarların büyümesini engelleyen bir diğer faktör derişimlerdir. Çünkü derişim ne kadar yüksek olursa, o kadar fazla enzim inhibe edilir ve organizmanın ölümü o kadar hızlı olur (Bhomia ve ark., 2018). Dioksim metal komplekslerinin antimikrobiyal etkisi için bir başka olası mekanizma, mevcut M-şelatlarının koordine olmayan ligandlar üzerindeki reaktivitesinin, şelasyon teorisi etkisiyle antibakteriyel potansiyellerini güçlü bir şekilde geliştirebilen pozitif yüklü merkezi M^{2+} iyonlarına bağlanabilir (Ramesh ve ark., 2003; Adam ve ark., 2021).

Çizelge 4. 2. Farklı derişimlerdeki bileşikler **(A** ve **A_{1-2})** kullanılarak test edilen mikrobiyal hücrelerin canlılık yüzdesi

Mikroorganizmalar		**(A)**			**(A_1)**			**(A_2)**		
		0.25 mg/mL	**0.5 mg/mL**	**1.0 mg/mL**	**0.25 mg/mL**	**0.5 mg/mL**	**1.0 mg/mL**	**0.25 mg/mL**	**0.5 mg/mL**	**1.0 mg/mL**
GR^+	***B. subtilis***	81.04± 1.84^{eeee}	83.95± 0.73^{eeee}	80.46± 4.15^{eeee}	83.47± 2.16^{eeee}	83.37± 3.05^{eeee}	84.77± 8.49^{eeee}	76.08± 2.09^{eeee}	76.79± 1.16^{eeee}	72.99± 2.48^{eeee}
	S. aureus	99.59± 7.26^{eeee}	97.30± 4.97^{eeee}	93.50± 8.16^{eeee}	93.26± 9.04^{eeee}	93.33± 3.98^{eeee}	94.08± 7.06^{eeee}	81.86± 2.17^{eeee}	80.45± 4.29^{eeee}	79.81± 2.53^{eeee}
	B.megaterium	74.82± 3.93^{eeee}	73.74± 1.54^{eeee}	71.49± 3.03^{eeee}	78.03± 4.14^{eeee}	77.00± 5.38^{eeee}	76.40± 3.40^{eeee}	75.48± 2.89^{eeee}	73.12± 1.40^{eeee}	73.60± 3.06^{deee}
GR^-	***E. aerogenes***	71.25± 2.32^{eeee}	70.80± 2.46^{eeee}	70.79± 4.13^{eeee}	71.85± 2.25^{eeee}	69.92± 4.30^{eeee}	56.36± 2.08^{eeee}	65.07± 3.46^{eeee}	64.79± 2.87^{eeee}	62.33± 3.41^{eeee}
	E. coli	90.86± 1.79^{eeee}	90.10± 2.29^{eeee}	90.38± 3.94^{eeee}	85.00± 2.97^{eeee}	84.61± 1.07^{eeee}	85.22± 4.32^{eeee}	92.55± 0.53^{eeee}	87.29± 2.27^{eeee}	85.22± 2.77^{eeee}
	P. aeroginosa	98.71± 3.15^{eeee}	88.87± 4.65^{eeee}	88.33± 3.25^{eeee}	97.61± 5.09^{eeee}	93.10± 3.81^{eeee}	92.01± 4.92^{eeee}	99.14± 3.15^{eeee}	81.61± 3.40^{eeee}	80.83± 2.74^{eeee}
	K. pneumonia	91.36± 4.80^{eeee}	90.02± 1.19^{eeee}	87.50± 2.82^{eeee}	99.12± 3.95^{eeee}	98.62± 4.03^{eeee}	98.35± 2.99^{eeee}	88.43± 3.22^{eeee}	86.66± 1.80^{eeee}	86.22± 0.93^{eeee}
Fungus	***C. Albicans***	55.15± 3.74^{eeee}	48.52± 2.52^{deee}	35.60± 1.96^{aaba}	45.02± 4.89^{beee}	42.93± 2.52^{deee}	40.39± 2.47^{eeee}	40.43± 1.59^{acec}	39.41± 2.81^{beee}	27.08± 1.32^{aaaa}
	Y. lipolytic	81.36± 7.50^{eeee}	63.36± 5.38^{eeee}	63.68± 4.94^{eeee}	72.71± 1.70^{eeee}	68.31± 4.96^{eeee}	56.95± 5.49^{eeee}	68.70± 3.54^{eeee}	67.58± 6.89^{eeee}	55.24± 5.85^{cded}
	S. cerevisiae	4.53±0 .35^{eeee}	2.04±0 .98^{eeee}	1.81±0 .88^{eeee}	9.58±0 .96^{eeee}	8.94±3 .73^{eeee}	5.76±0 .56^{eeee}	14.35± 2.95^{eeee}	13.14± 2.58^{edcd}	11.81± 2.17^{eeee}

Sonuçlar yüzde, ortalama ve ortalamanın standart hatası olarak verildi (Ortalama ± SEM). ns: a ($P>0.05$); *: b($P<0.05$); **: c($P<0.01$); ***: d($P<0.001$); ****: e($P<0.0001$).

Çizelge 4. 3. Farklı derşimlerdeki bileşikler **(A_{3-5})** kullanılarak test edilen mikrobiyal hücrelerin canlılık yüzdesi

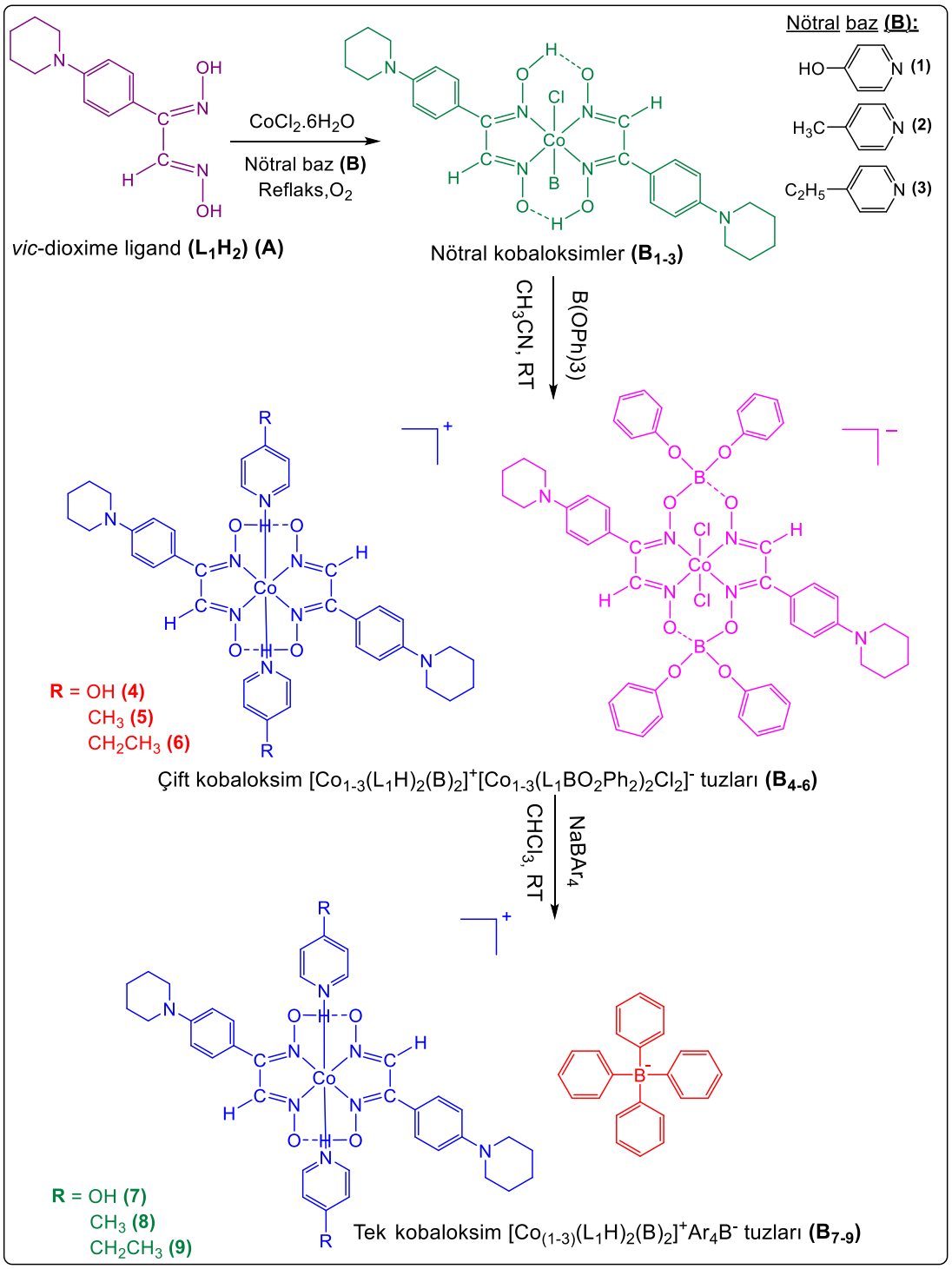
Mikroorganizmalar		**(A_3)**			**(A_4)**			**(A_5)**		
		0.25 mg/mL	**0.5 mg/mL**	**1.0 mg/mL**	**0.25 mg/mL**	**0.5 mg/mL**	**1.0 mg/mL**	**0.25 mg/mL**	**0.5 mg/mL**	**1.0 mg/mL**
GR^+	***B. subtilis***	80.62± 1.97^{eee}	78.68± 2.16^{eee}	77.33± 5.60^{eee}	77.86± 1.54^{eee}	77.59± 2.50^{eee}	81.36± 4.55^{eee}	83.80± 3.15^{eee}	81.75± 2.75^{eee}	81.99± 4.87^{eee}
	S. aureus	96.70± 6.10^{eee}	96.10± 6.50^{eee}	96.90± 5.83^{eee}	98.41± 8.18^{eee}	96.95± 7.46^{eee}	96.26± 5.38^{eee}	97.11± 1.32^{eee}	96.52± 5.16^{eee}	97.96± 1.59^{eee}
	B.megaterium	76.73± 3.93^{eee}	75.18± 4.42^{eee}	66.22± 2.52^{cde}	83.31± 2.21^{eee}	83.00± 3.84^{eee}	77.00± 2.56^{eee}	84.27± 3.46^{eee}	82.01± 2.93^{eee}	82.27± 3.18^{eee}
GR^-	***E. aerogenes***	70.75± 2.41^{eee}	70.60± 5.71^{eee}	72.63± 3.10^{eee}	79.67± 5.90^{eee}	75.71± 1.63^{eee}	78.06± 2.49^{eee}	75.15± 2.32^{eee}	74.22± 2.73^{eee}	72.24± 0.72^{eee}
	E. coli	96.23± 2.15^{eee}	97.79± 5.46^{eee}	96.58± 4.08^{eee}	92.02± 4.40^{eee}	91.93± 2.57^{eee}	91.37± 4.14^{eee}	88.46± 3.15^{eee}	86.22± 3.37^{eee}	89.18± 5.74^{eee}
	P. aeroginosa	99.71± 4.38^{eee}	98.44± 2.09^{eee}	98.32± 3.40^{eee}	99.89± 3.28^{eee}	99.43± 4.89^{eee}	98.60± 5.03^{eee}	99.14± 4.74^{eee}	98.74± 3.96^{eee}	98.31± 5.89^{eee}
	K. pneumonia	98.36± 2.14^{eee}	98.02± 3.37^{eee}	97.85± 3.40^{eee}	95.20± 3.54^{eee}	96.19± 4.75^{eee}	94.60± 3.00^{eee}	98.28± 3.12^{eee}	98.66± 2.69^{eee}	97.49± 1.06^{eee}
Fungus	***C. albicans***	39.52± 3.65^{acdc}	39.48± 2.91^{aced}	39.38± 1.65^{abdc}	43.65± 1.99^{bdee}	33.07± 3.93^{aaaa}	31.39± 1.35^{abdc}	25.26± 2.90^{aaaa}	24.29± 3.57^{aaaa}	21.29± 1.36^{caaa}
	Y. lipolytic	74.77± 5.48^{eee}	63.35± 5.44^{eee}	56.76± 3.79^{cee}	45.97± 4.47^{acdd}	45.27± 5.39^{dee}	44.84± 3.49^{eee}	60.08± 5.26^{eee}	57.90± 6.47^{dee}	49.98± 6.03^{acdc}
	S. cerevisiae	24.67± 1.96^{eecd}	19.84± 2.22^{eee}	19.97± 1.50^{eee}	30.20± 1.77^{eee}	28.94± 2.83^{edd}	28.06± 2.24^{eee}	24.69± 1.17^{eee}	23.24± 3.74^{eee}	23.00± 1.39^{eee}

Sonuçlar yüzde, ortalama ve ortalamanın standart hatası olarak verildi. (Ortalama ± SEM). ns:a(P>0.05); *:b(P<0.05); **:c(P<0.01); ***: d(P<0.001); ****: e (P<0.0001

4.2. İkinci Grup Bulguları ve Tartışmaları (B_{1-9})

4.2.1. Sentez ve karakterizasyon

Bu tez kapsamında sentezlenen ikinci grup bileşikler için ilk olarak yeni nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** sentezi, *vic*-dioksim ligandı **(A)**, $CoCl_2.6H_2O$ tuzu ve farklı nötral bazlar (4-hidroksipiridin, 4-metilpiridin ve 4-etilpiridin) kullanılarak etonal çözücüsü içerisinde 6 saat boyunca geri soğutucu altındaki reaksiyonlari ile gerçekleştirildi (Şekil 4.2.1). Sentezi gerçekleştirilen yeni nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** % 82-76 verim aralığında elde edildi. Daha sonra nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** oda sıcaklığında susuz CH_3CN çözücüsü içerisinde 7 saat boyunca köprüleme maddesi olarak trifenil borat ($B(OPh)_3$) kullanılarak karşılık gelen asimetrik çift kobaloksim tuzları **(B_{4-6})** % 74'e varan verimlerle sentezlendi. Çalışmanın son aşamasında ise tek kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzları oda sıcaklığında ve $CHCl_3$ içinde $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** tuzları ile sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) reaksiyonu sonucu %38'e varan verim ile elde edildi (Şekil 4.2.1). Nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** ve karşılık gelen asimetrik çift ve tek kobaloksim tuzu **(B_{4-9})** yapılarının aydınlatılması için ^1H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve elemental analiz teknikleri kullanılmıştır. Delius ve çalışma arkadaşları yaptıkları benzer çalışmalarında $[Co(dmgH)_2(py)_2]^+[Co(dmgBPh_2)_2Cl_2]^-$ formülünün çift kompleks tuzunun X-ışını kristalografisini elde etmelerine rağmen, bu çalışmada çift kobaloksim tuzlarının **(B_{4-9})** X-ışını tek kristal yapıları başarılı bir şekilde elde edilememiştir. Bununla birlikte, nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** ve karşılık gelen asimetrik çift ve tek kobaloksim tuzlarının **(B_{4-9})** elde edilen spektroskopik ve analitik sonuçları önerilen yapı ile uyumlu olduğu ve elde edilen sonuçlar hedeflenen kobaloksim bileşiklerinin oluşumunu doğrulamıştır.

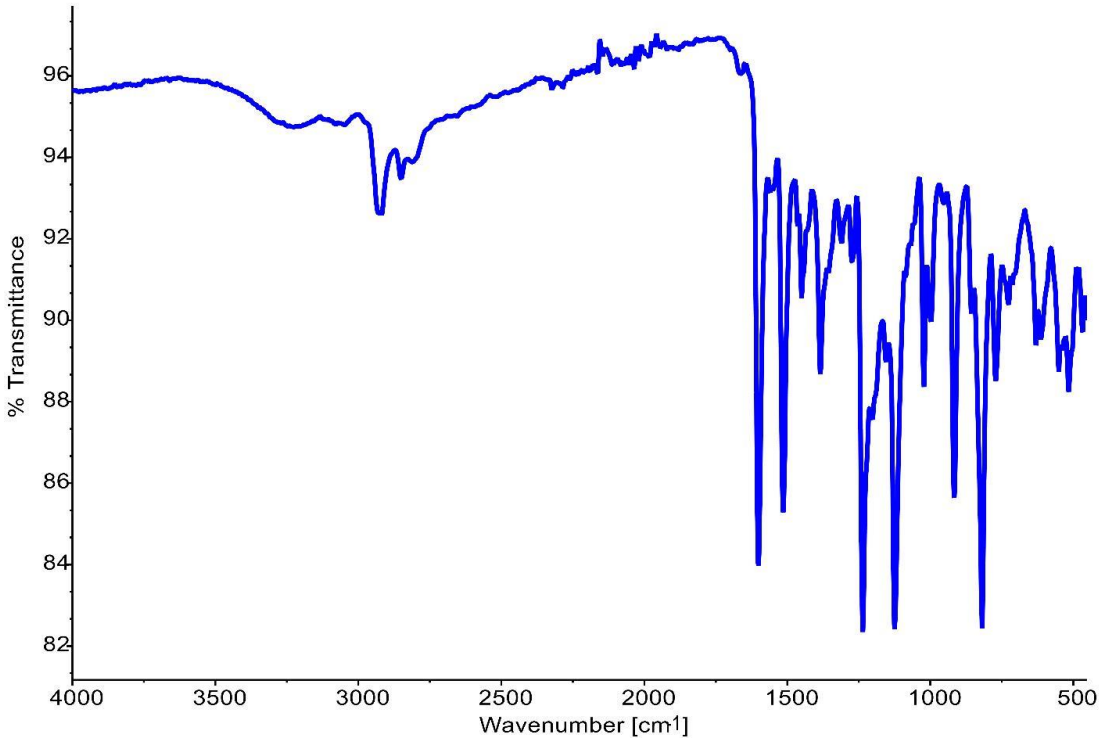


Şekil 4.2.1 Önerilen nötral kobaloksim **(B_{1-3})** ve karşılık gelen kobaloksim tuzlarının **(B_{4-9})** sentezi

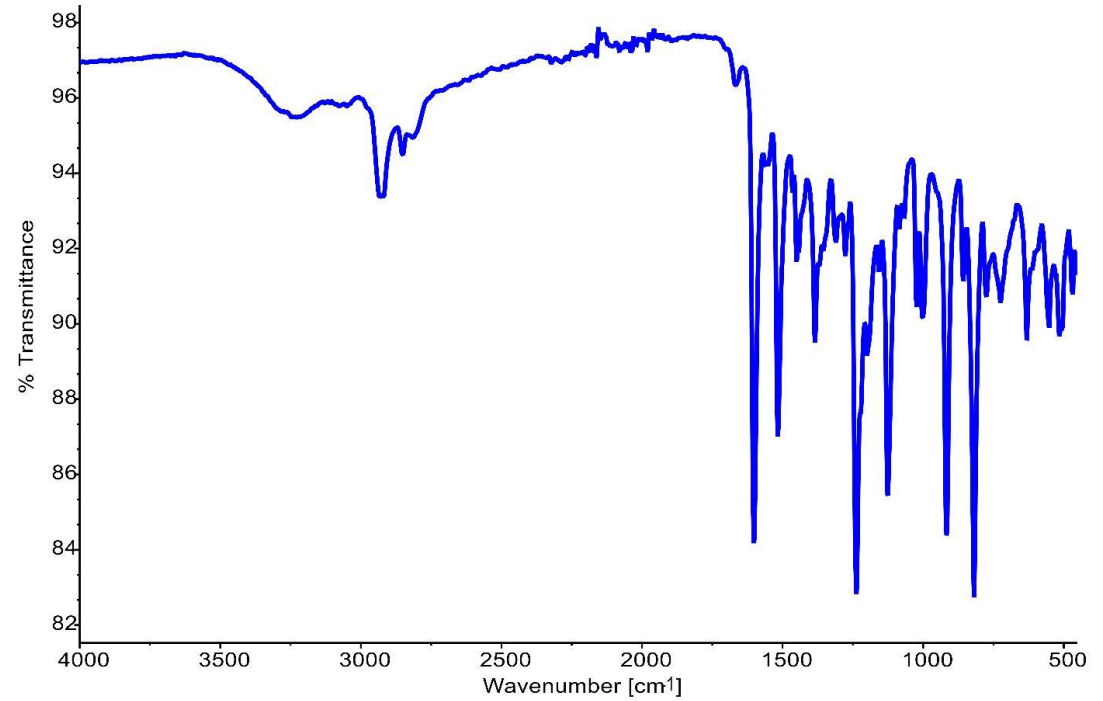
4. 2.2. Spektroskopik çalışmalar

Sentezlenen nötral kobaloksimler $[Co_{1-3}(L_2H)_2]$ **(B_{1-3})** için en karakteristik fonksiyonel grupların FT-IR spektral bant frekansları infrared spektroskopis ile

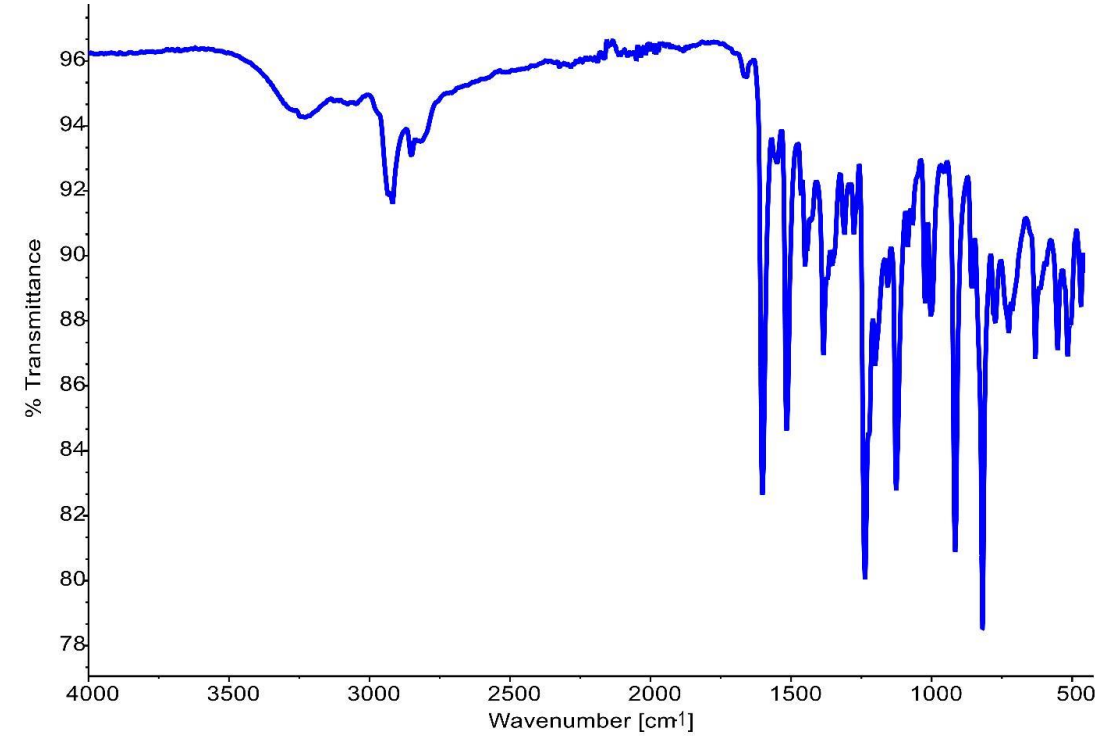
kaydedildi ve elde edilen FT-IR sonuçları sırasıyla karşılık gelen kobaloksim tuzları **(B_{4-9})** ile karşılaştırıldı. Serbest *vic*-dioksim ligandı **(L_1H_2) (A)**, uygun koşullar altında Co (III) iyonu ve nötral bazlar ile kompleksleşmesinden sonra 3135 cm^{-1}'de görülen O-H grubuna ait gerilme titreşim bandının kaybolduğu gözlemlenmedi. Bunun yerine moleküller arası H-bağının (O-H...O) oluşması nedeniyle nötral kobaloksimlerde $[Co_{1-3}(L_1H)_2]$ **(B_{1-3})**, çift kobaloksim $[Co_{1-3}\ (L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** tuzlarında ve tekli kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarında bu gerilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla 3458-3147, 3510-3120 ve 3562-3143 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır (Kilic ve ark., 2018; Alhafez ve ark., 2022). Çift kobaloksim tuzlarının **(B_{4-6})** FT-IR spektral sonuçlarından 1600-1603 ve 1552-1562 cm^{-1} aralığında iki farklı azometin υ(C=N) bandına ait titreşim frekansları gözlemlenirken, nötral kobaloksimlerde **(B_{1-3})** 1600-1602 cm^{-1} aralığında ve basit karşı iyonlara sahip tekli kobaloksim tuzlarından **(B_{7-9})** ise 1596-1598 cm^{-1} aralığında ortaya çıktığı görüldü. Burada farklı frekanslarda bu eğilme ve gerilme tirteşimlerin ortaya çıkmış olması çift kobaloksim tuzlarının $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** başarılı bir şekilde oluştuğunu doğrulamakatadır. Bununla birlikte, nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** çift kobaloksim tuzları $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** ve basit karşı iyonları olan tek kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzları için sırasıyla 1236-1238, 1235-1238 ve 1233-1237 cm^{-1} aralığında karakteristik υ (N-O) gerilme titreşim frekansları gözlendi. Ayrıca çift kobaloksim tuzlarının $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** N→Co koordinasyon bantlarının titreşim bandı frekansları 551-566 ile 512-514 cm^{-1} arasında iki ayrı bant olarak gözlemlenmiştir. Nötral kobaloksim **(B_{1-3})** ve tekli kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarının Co-N bağları sırasıyla 513-518 ve 518-524 cm^{-1} aralığında bir titreşim bandı şeklinde gözlemlenmiştir. Ayrıca, diğer aromatik ve alifatik gruplarına ait gerilme ve eğilme titreşimleri de önerilen yapılarla uyum içinde olduğu ve elde edilen karakteristik pikler tüm kobaloksimlerin **(B_{1-9})** oluşumunu desteklemiştir.



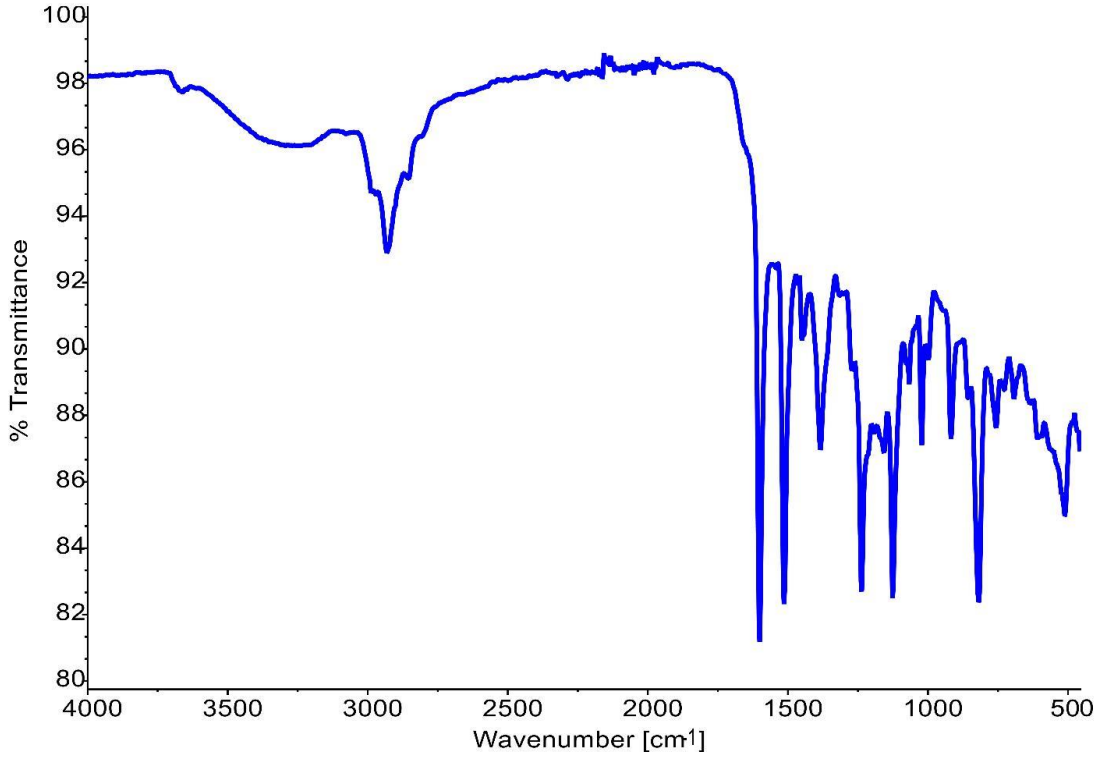
Şekil 4.2.2. Nötral kobaloksimin **(B_1)** FT-IR spektrumu



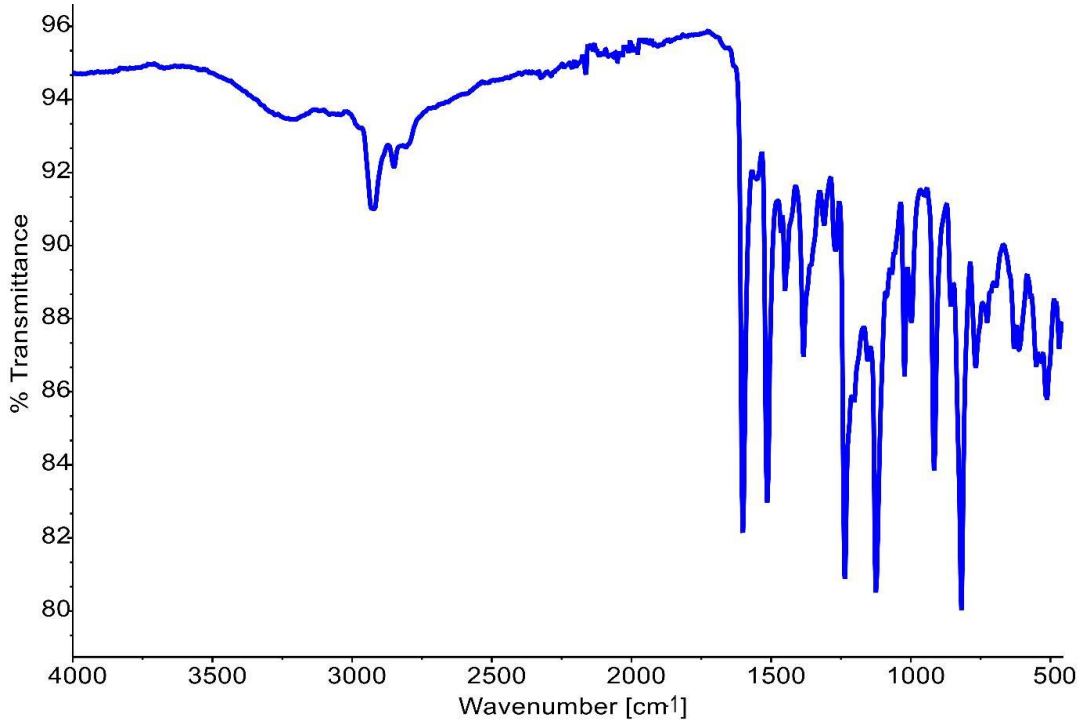
Şekil 4.2.3. Nötral kobaloksimin **(B_2)** FT-IR spektrumu



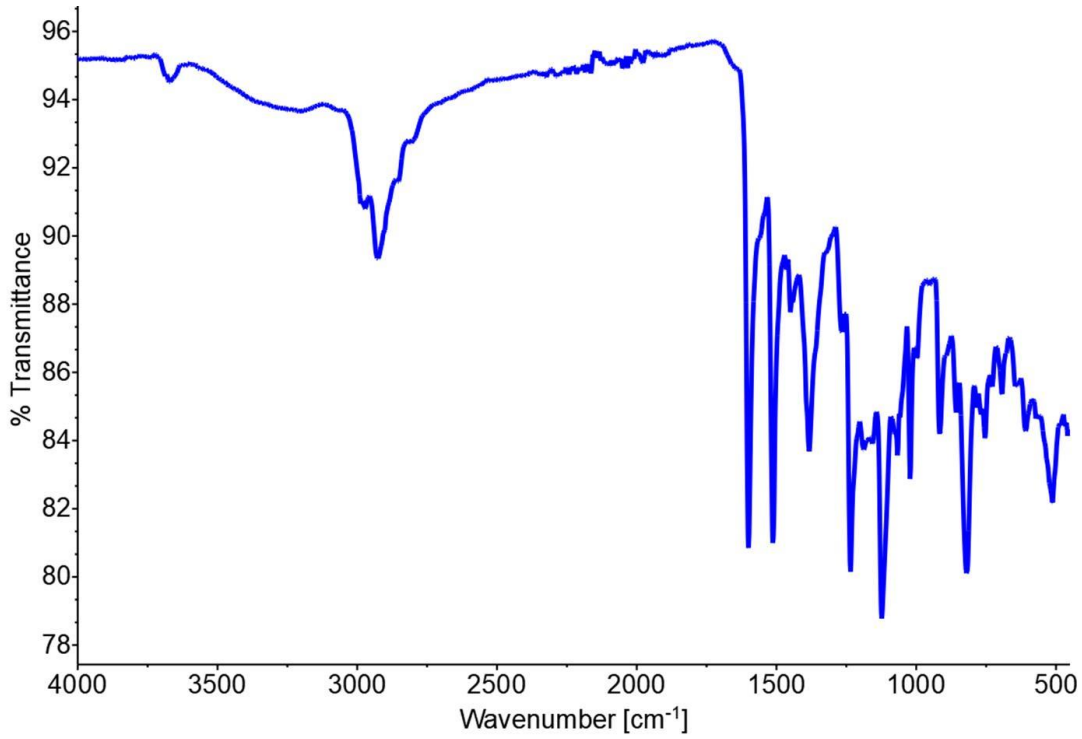
Şekil 4.2.4. Nötral kobaloksimin **(B_3)** FT-IR spektrumu



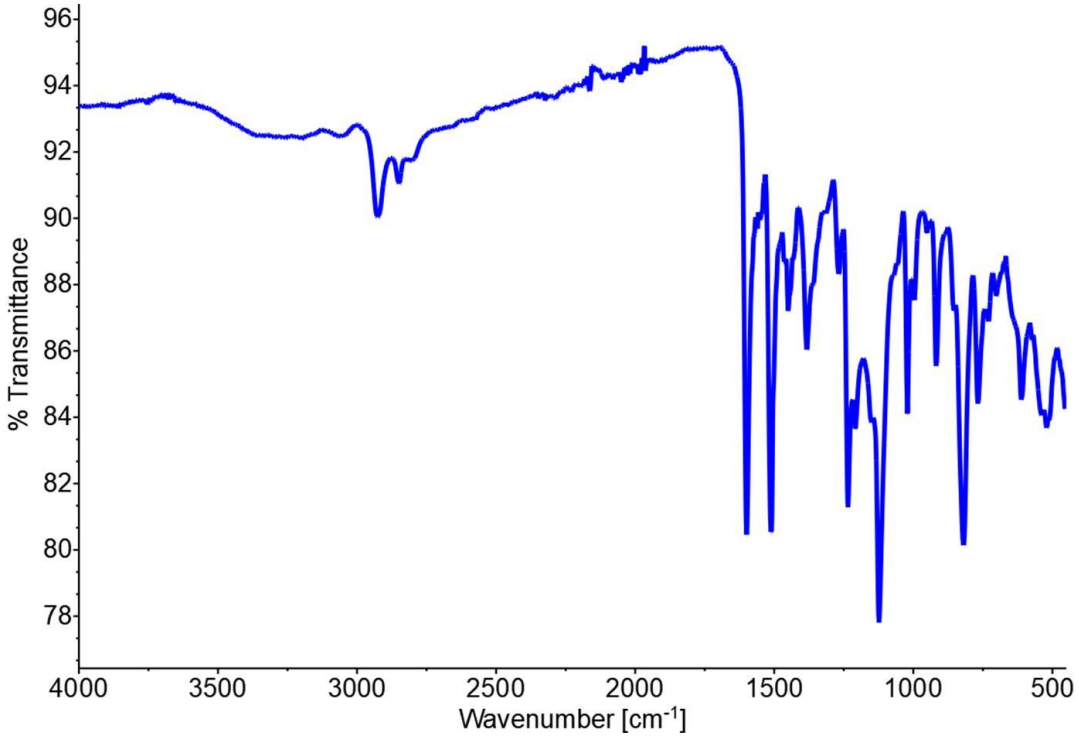
Şekil 4.2.5. Çift kobaloksim tuzunun **(B_4)** FT-IR spektrumu



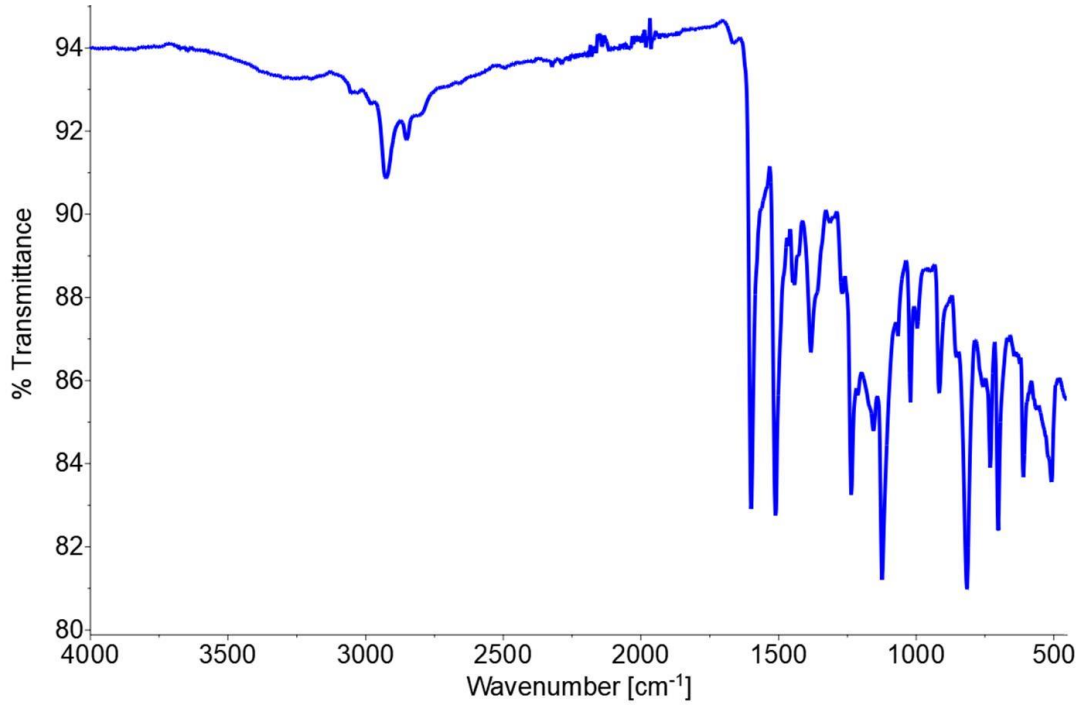
Şekil 4.2.6. Çift kobaloksim tuzunun **(B_5)** FT-IR spektrumu



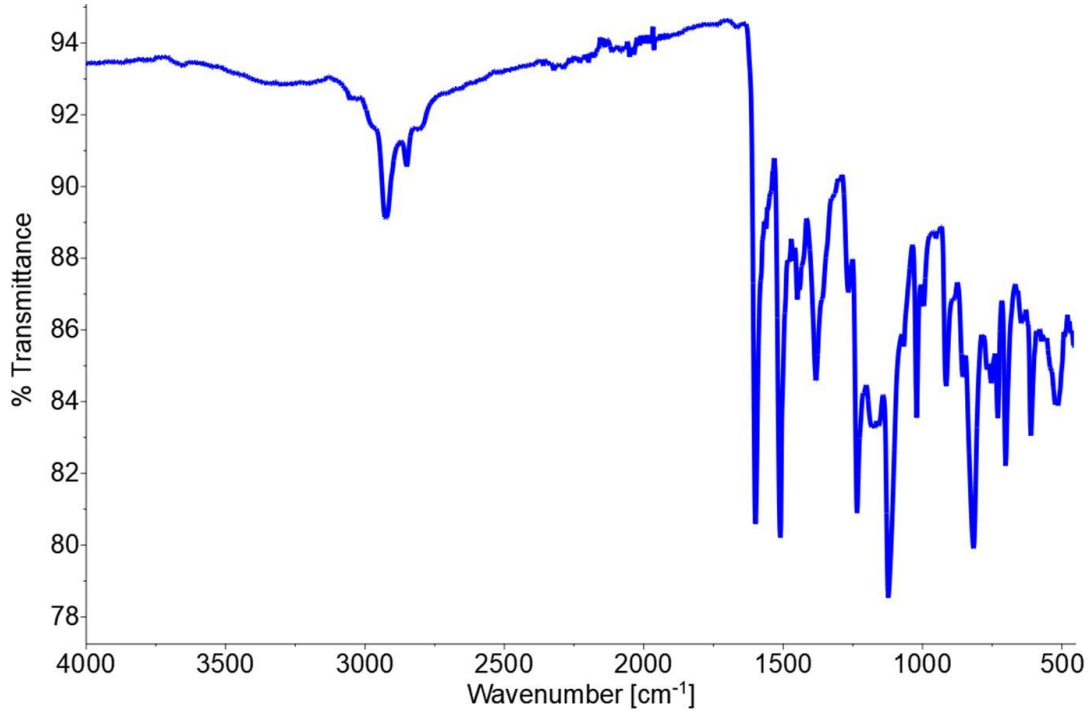
Şekil 4.2.7. Çift kobaloksim tuzunun **(B_6)** FT-IR spektrumu



Şekil 4.2.8. Tekli kobaloksim tuzunun **(B_7)** FT-IR spektrumu



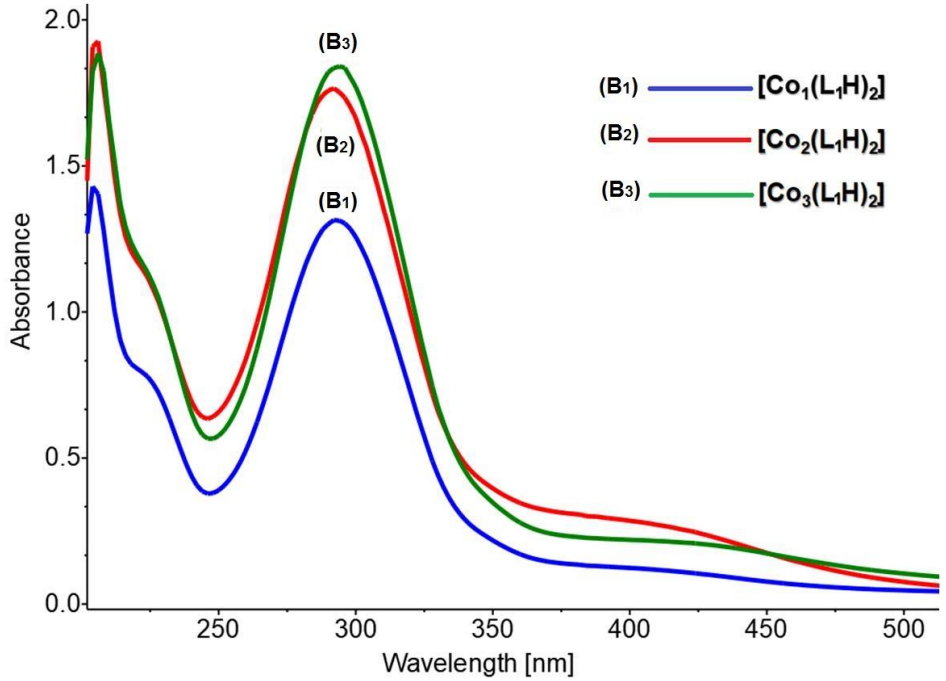
Şekil 4.2.9. Tekli kobaloksim tuzunun **(B_8)** FT-IR spektrumu



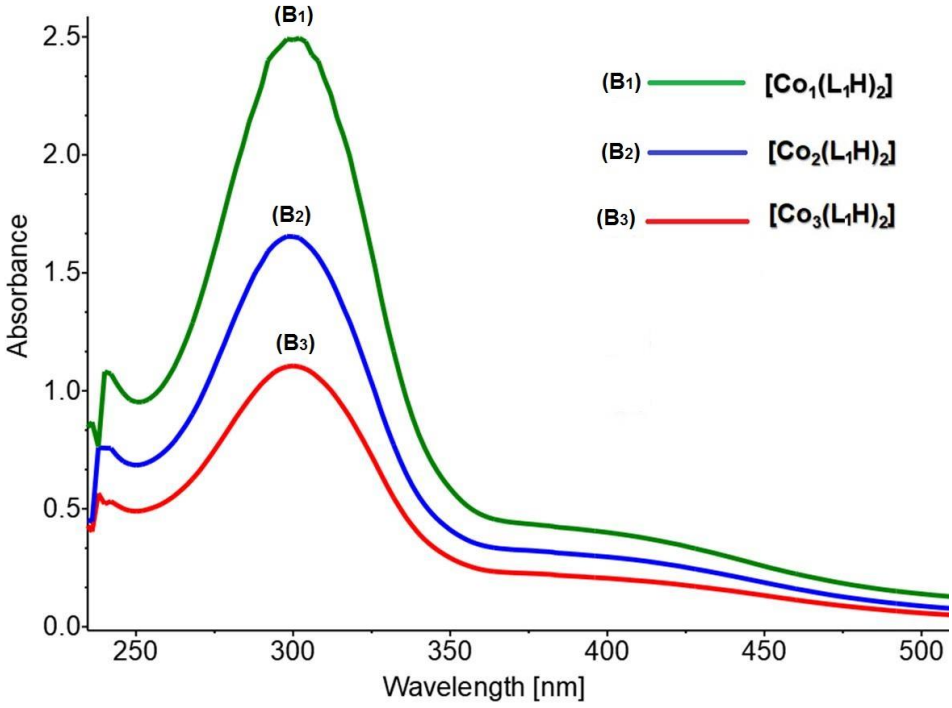
Şekil 4.2.10. Tekli kobaloksim tuzunun **(B_9)** FT-IR spektrumu

Bu çalışmada hazırlanan nötral kobaloksimler **(B_{1-3})**, çift kobaloksim ($[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$) **($B_{4-6}$)** tuzları ve tek kobaloksim tuzları $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarına ait UV-Vis elektronik spektrumları oda şartlarında C_2H_5OH ve $CHCl_3$ (2.10^{-6} M) çözücüleri içerisinde alınmış, olup elde edilen spektrumlar Şekil 4.2.11-4.2.16'da verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen veriler ise λ_{max} ile karşılaştırarak incelenmiş ve sonuçlar deneysel bölümde sunulmuştur. Elektronik geçişlere ait spektral sonuçlar muhtemelen Co(III) merkezlerinin benzer koordinasyonundan kaynaklanan elektronik ve sterik etkilerden dolayı C_2H_5OH ve $CHCl_3$'te çok benzer özellikler göstermektedir. C_2H_5OH ve $CHCl_3$ çözücülerinde alınana UV-Vis sonuçları incelendiğinde nötral kobaloksimler **(B_{1-3})**, çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzları ve tek kobaloksim **(B_{7-9})** tuzları konjuge π-aril halka sistemi ve heteroatomlar içeren diğer gruplarla birlikte azometin (HC=N) grubunun yalın elektron çiftleri nedeniyle absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 205-302, 205-298 ve 204-287 nm aralığında π→π * ve n→π * elektronik geçişleri gözlemlendi (Dos ve ark., 2020; Adam ve ark., 2022). LMCT geçişleri (liganddan Co(III) merkezine yük transferi) ise görünür bölgede sırasıyla C_2H_5OH'de 403-428 nm ve $CHCl_3$ çözücüsünde ise 410-432 nm aralığında geniş bantlar gösterdi. Yasaklı d→d elektronik

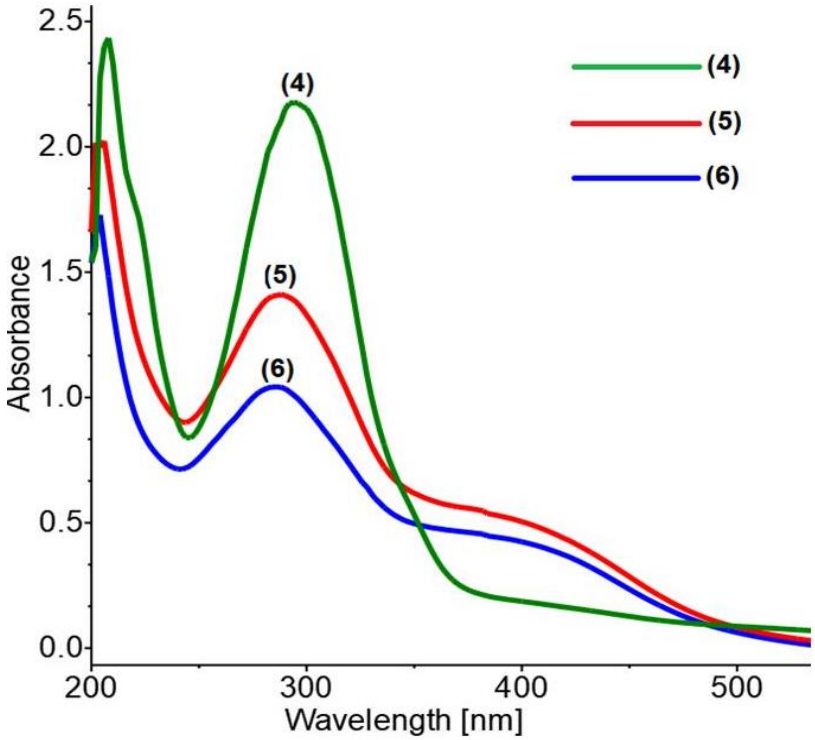
geçişi sırasıyla nötral kobaloksimler **(B_{1-3})**, çift kobaloksim ($[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$) **($B_{4-6}$)** tuzları ve tek kobaloksim tuzları $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** için gözlemlenmemiştir.



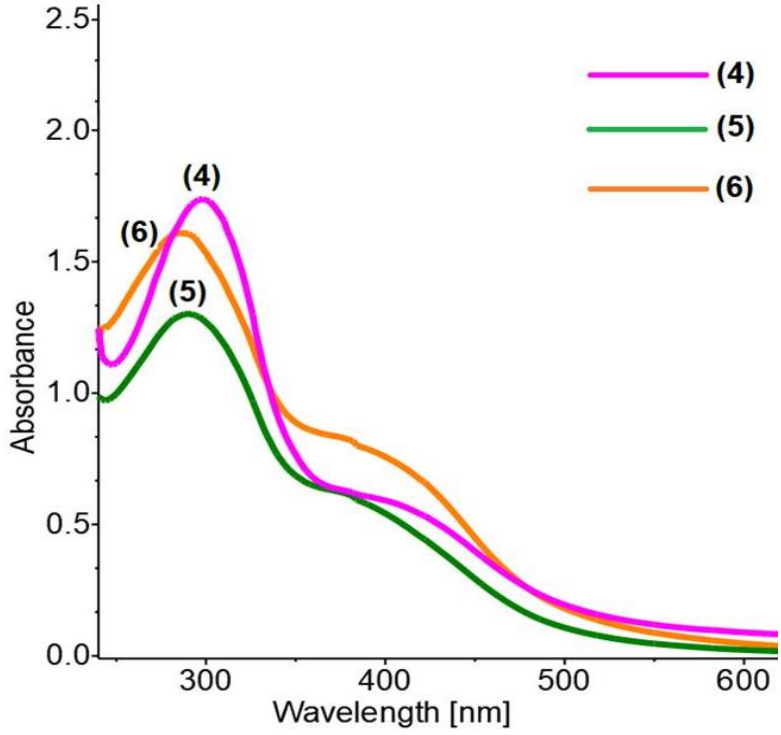
Şekil 4.2.11. Nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları



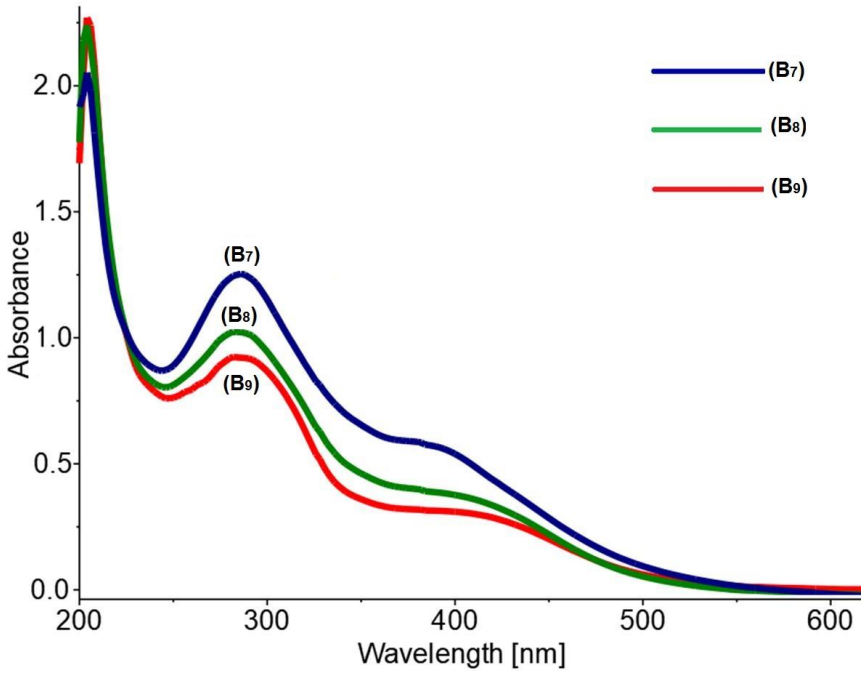
Şekil 4.2.12. Nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları



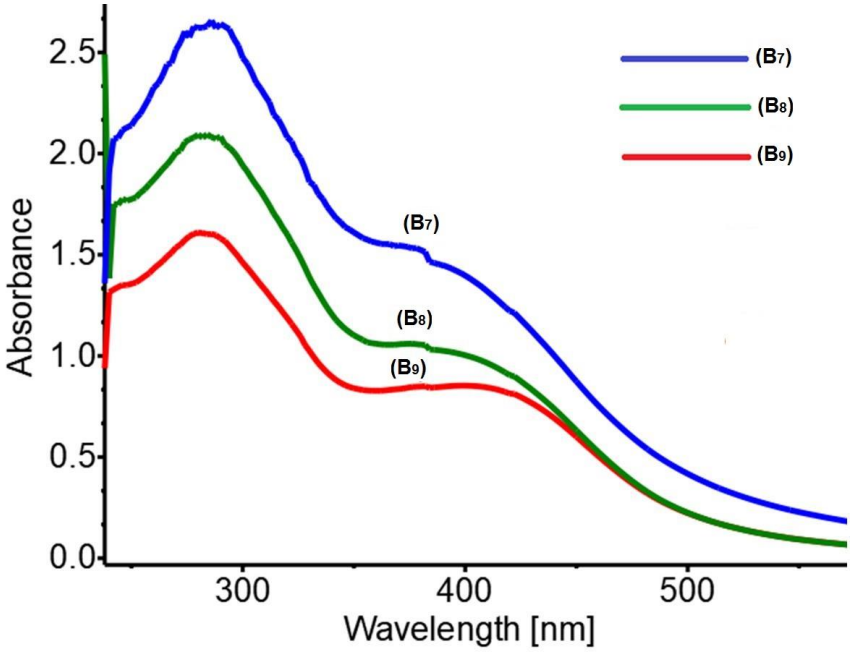
Şekil 4.2.13. Çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzlarının C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.2.14. Çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzlarının $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.2.15. Tekli kobaloksim **(B7-9)** tuzlarının C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları

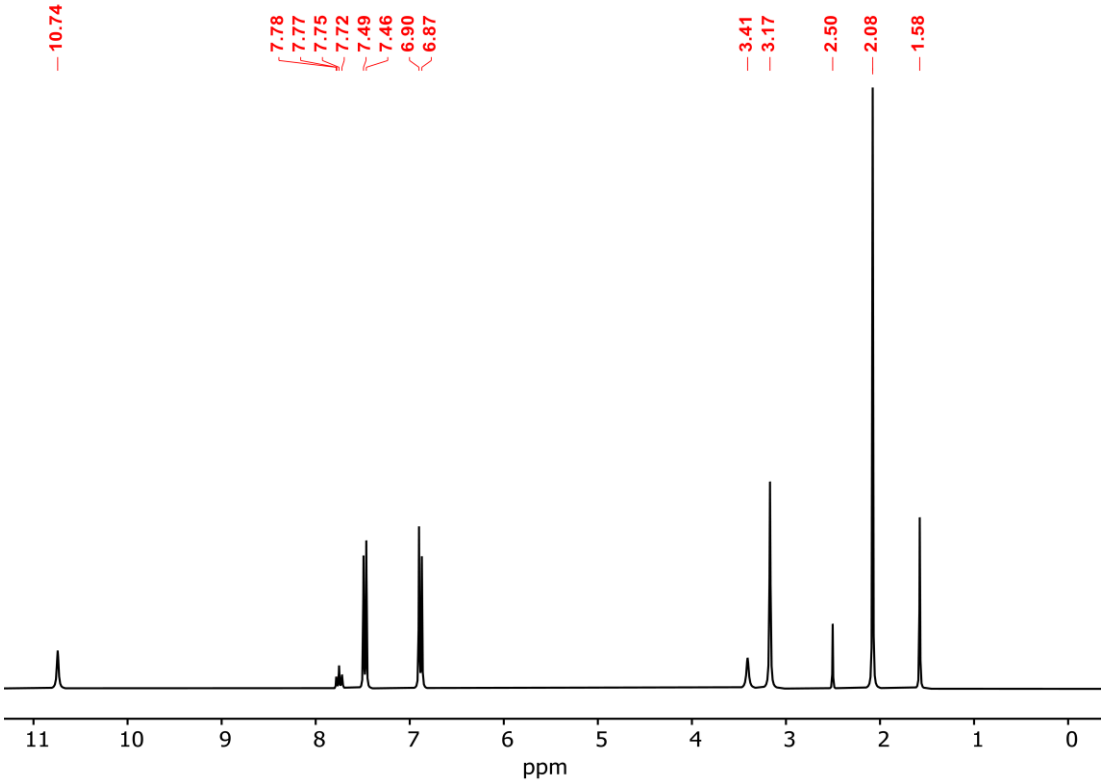


Şekil 4.2.16. Tekli kobaloksim **(B7-9)** tuzlarının $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları

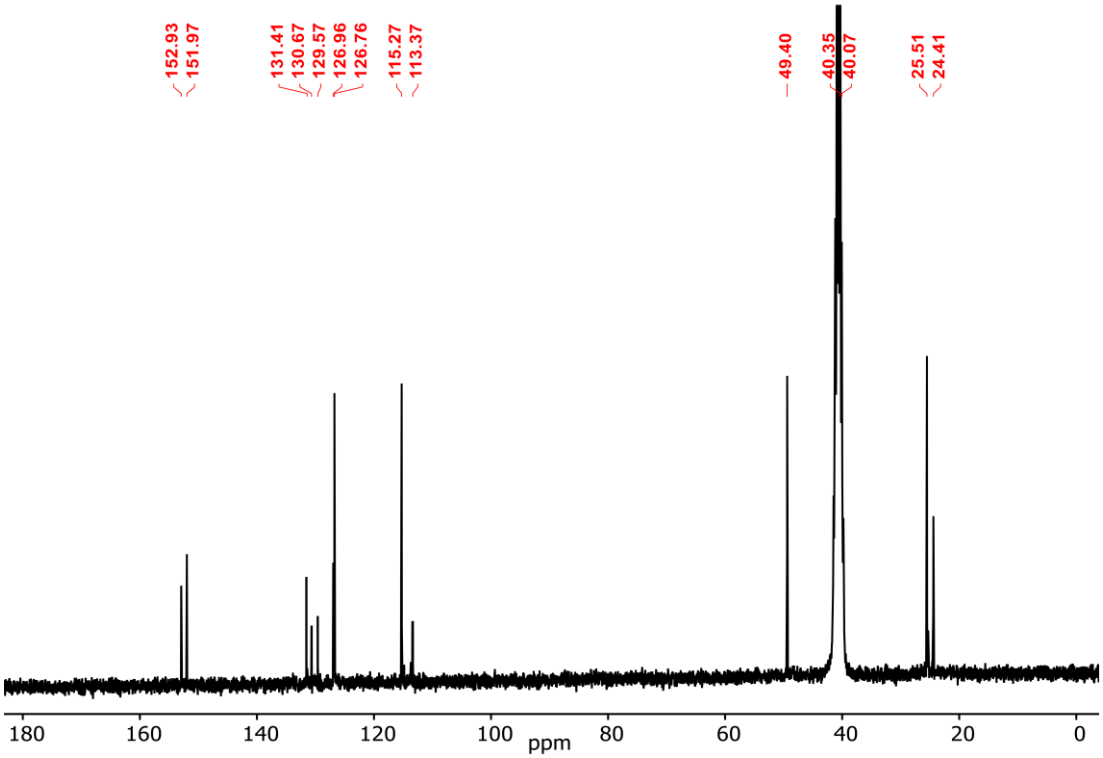
İç standart olarak TMS kullanılarak oda koşullarında DMSO-d_6 çözücüsünde sentezlenen tüm kobaloksimlerin **(B1-9)** proton ve karbon çekirdeği için NMR kimyasal kaymaları araştırılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.2.17-4.2.34'de gösterilmiştir. Nötral kobaloksimlerin **(B1-3)** oluşumu, Co(III) iyonları serbest *vic*-

dioksim ligandı **(A)** ile kompleksleşmesinden sonra D_2O-değiştirilebilir ^1H NMR spektrumundaki *anti*-OH protonlarının (8 = ~10.83 ppm) (Alhafez ve ark., 2022) kaybolması ve azometin (CH=N) gruplarına ait kimyasal kaymaların nötral kobaloksimlerde **(B_{1-3})** 10.74'ten 10.80 ppm'ye oldukça kayda değer bir şekilde kayması ile açıklanabilir. Bununla birlikte nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** ^1H NMR spektrumlarında çıkması beklenilen moleküllerarası H-bağının (O-H...O) protonlarına ait sinyallerin gözlenmediği ve bunun muhtemelen hidrojen köprülerinin çok zayıf veya çok geniş bir resonans sergilenmesinden dolayı olabileceği düşünülmektedir (Kilic ve ark., 2016). Bunun yanında nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** ^{13}C NMR spektrumlarında azometin (H*C*=N) karbonlarının kimyasal kaymaları 152.94-151.97 ppm aralığında ortaya çıkarken, aromatik karbonların sinyalleri ise 139.09-108.07 ppm aralığında tespit edilmiş olup, elde edilen bu karbon kimyasal kaymaları nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** oluşumunu kanıtlamaktadır. Çift kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** tuzları ile nötral kobaloksimlerin **(B_{1-3})** ^1H NMR spektrumları arasındaki en büyük fark δ = 10.74-10.78 ve 9.23-9.34 ppm aralığında iki farklı azometin (*H*C=N) sinyalinin yanı sıra fenil grupları ve nötral bazlar (4-hidroksipiridin, 4-metilpiridin veya 4-etilpiridin) (δ = 6.48-7.70 ppm) için yalnızca bir sinyal setinin gözlemlenmesidir ve bu sonuçlar çift kobaloksim tuzunun oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.2.27) (Doerrer ve ark., 2010; Mandai ve ark., 2015; Oswald ve ark., 2021). Çift kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** tuzlarının oluşumu da dört farklı azometin nedeniyle ^{13}C NMR spektrumlarından kolayca tespit edilebilir. 154.47-163.14 ppm aralığında azometin (H*C*=N) karbon sinyalleri, fenil grupları ve nötral bazlar için ise 102.87-152.96 ppm aralığında yalnızca bir karbon sinyal setinin gözlemlenmesidir (Şekil 4.2.28). Tekli kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarında singlet olarak 10.72-10.74 ppm aralığında tespit edilen azometin (*H*C=N) omurgasının iki rezonansı ortaya çıkan ^1H-NMR spektrumları ile doğrulandı ve beklendiği gibi tetrafenilboratın aromatik protonları (Ar_4B^-) için multiplet olarak 7.29-7.61 ppm aralığında yalnızca bir kimyasal rezonans seti olarak gözlemlenmiştir. Öte yandan tekli kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarının ^{13}C NMR spektrumlarında azometin (H*C*=N) karbonları için 156.14-163.79 ppm aralığında iki farklı karbon sinyal gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar tekli kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarının başarılı bir şekilde

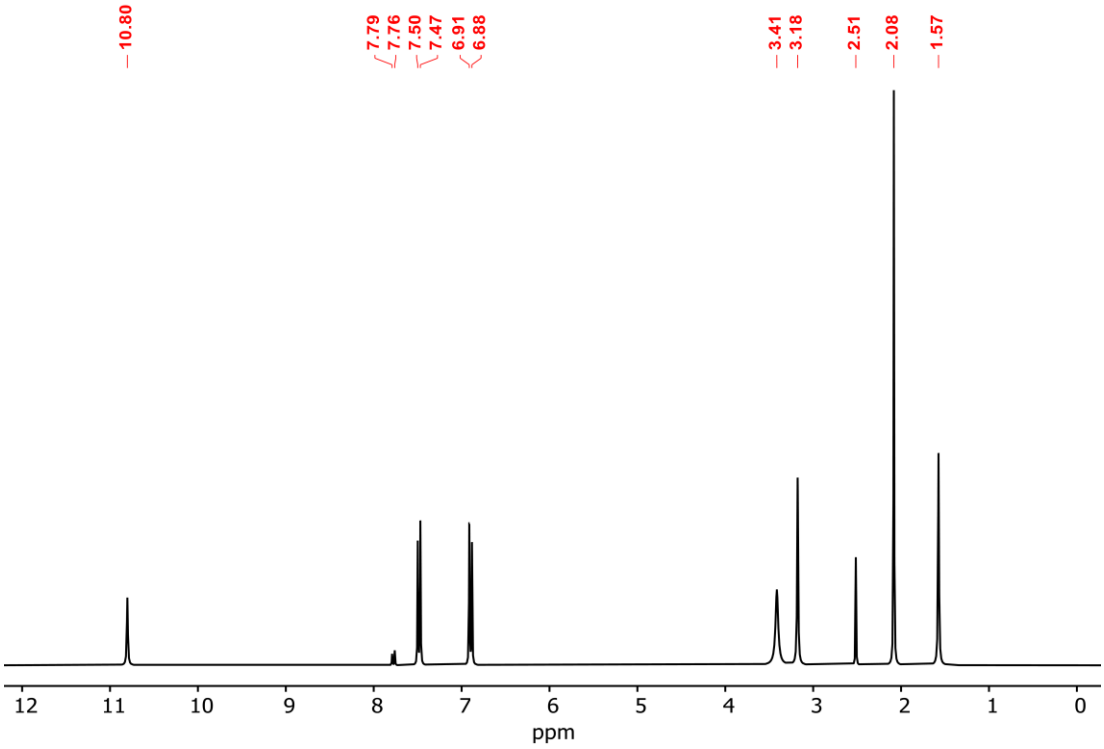
sentezlendiğini ve tetrafenilboratın (Ar_4B^-) karşıt iyon olarak yapıda var olduğunu doğrulamaktadır. Öte yandan diğer aromatik ve alifatik gruplarına ait tüm ^1H ve ^{13}C NMR sinyalleri nötral kobaloksimler **(B_{1-3})**, çift kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** ve tekli kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarının oluşumunu desteklemekte ve önerilen yapılarla iyi bir uyum içinde olan uygun rezonanslar vermiştir.



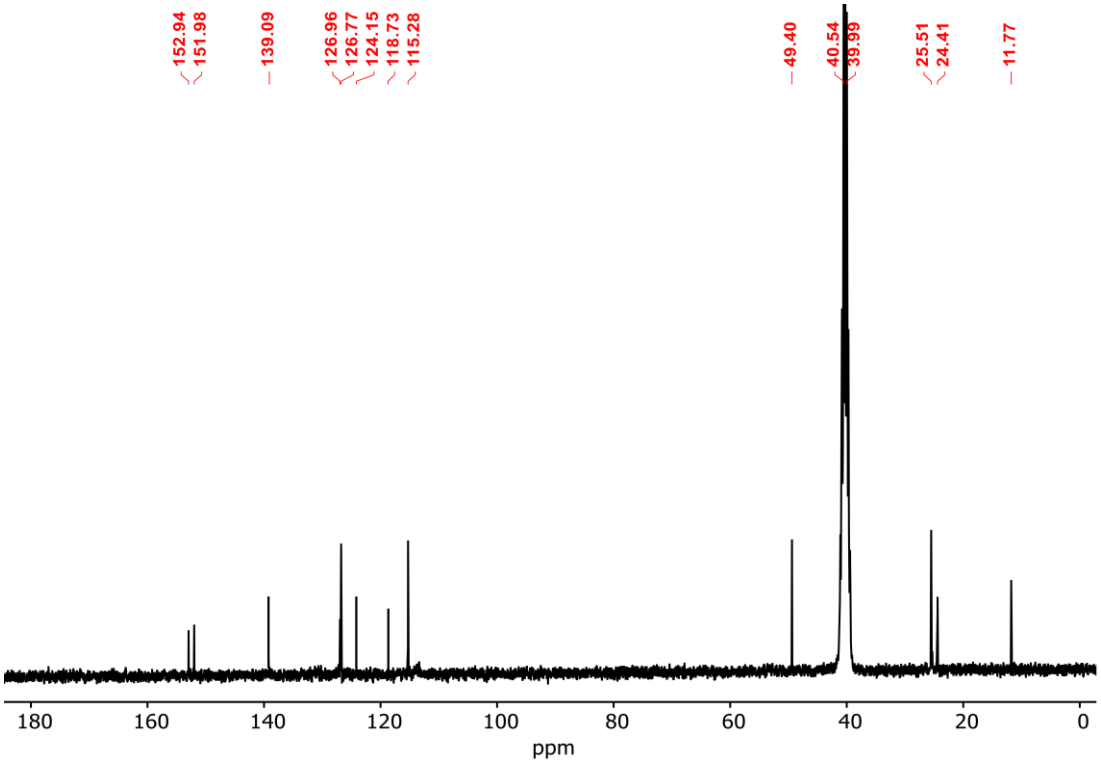
Şekil 4.2.17. Nötral kobaloksimin **(B_1)** ^1H spektrumu



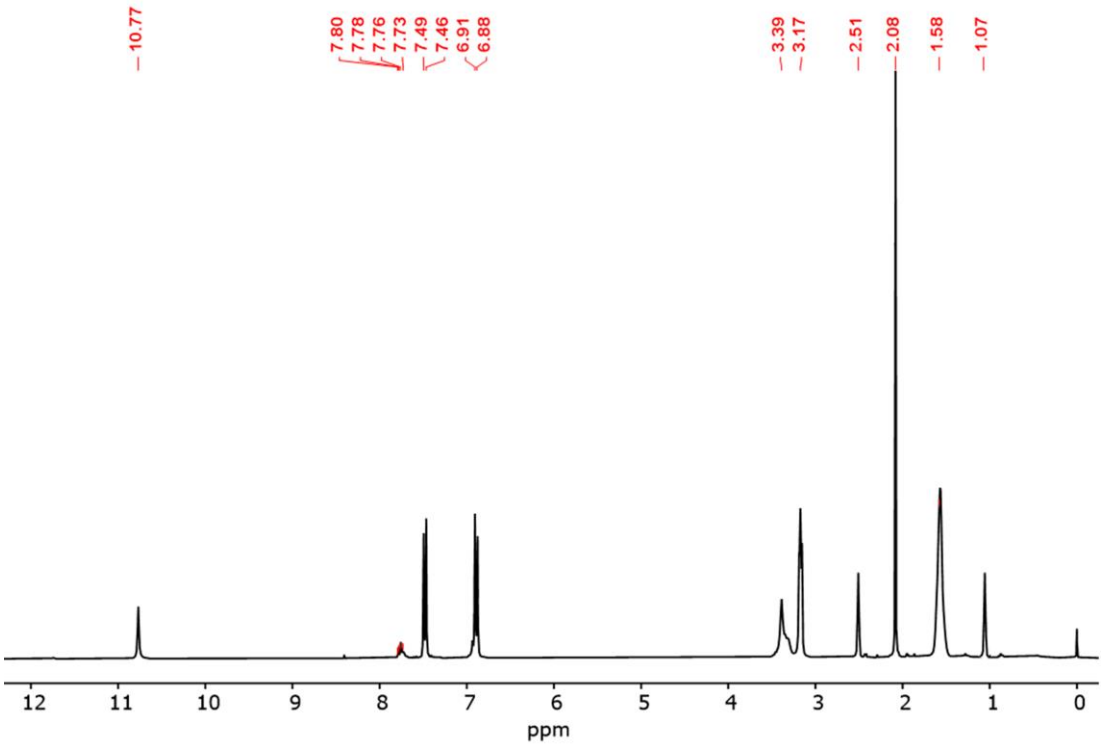
Şekil 4.2.18. Nötral kobaloksimin **(B_1)** ^{13}C-NMR spektrumu



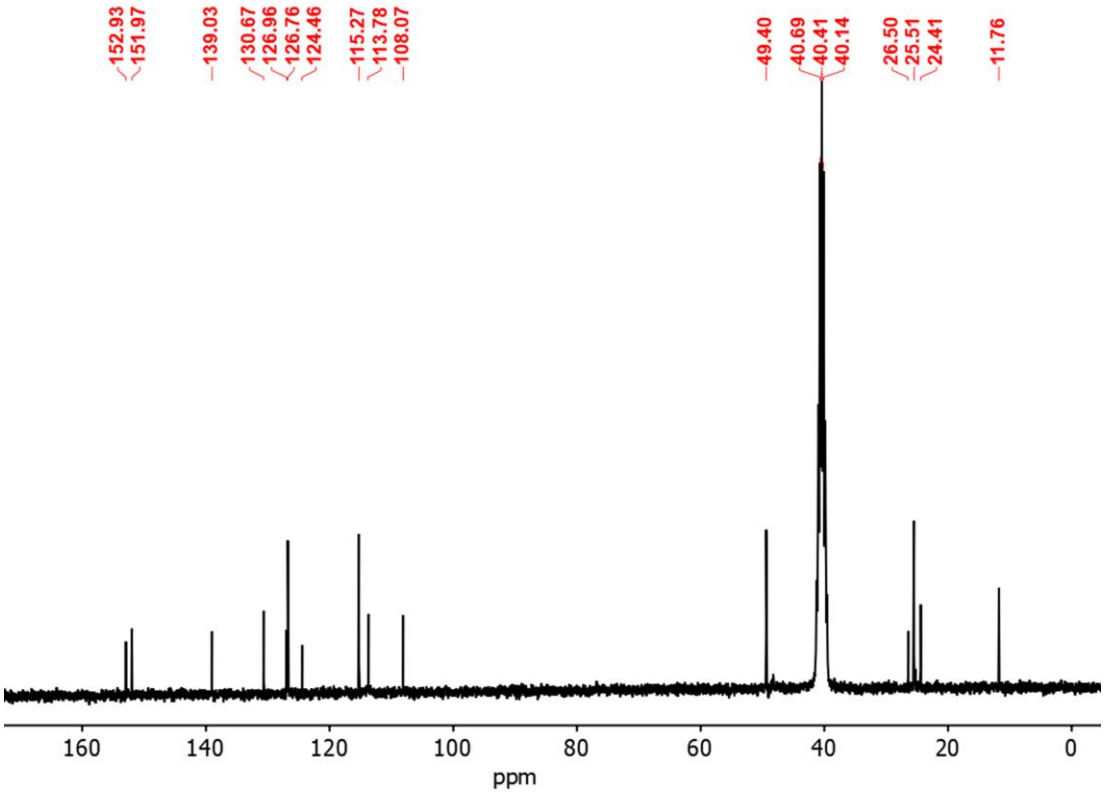
Şekil 4.2.19. Nötral kobaloksimin **(B_2)** ^{1}H spektrumu



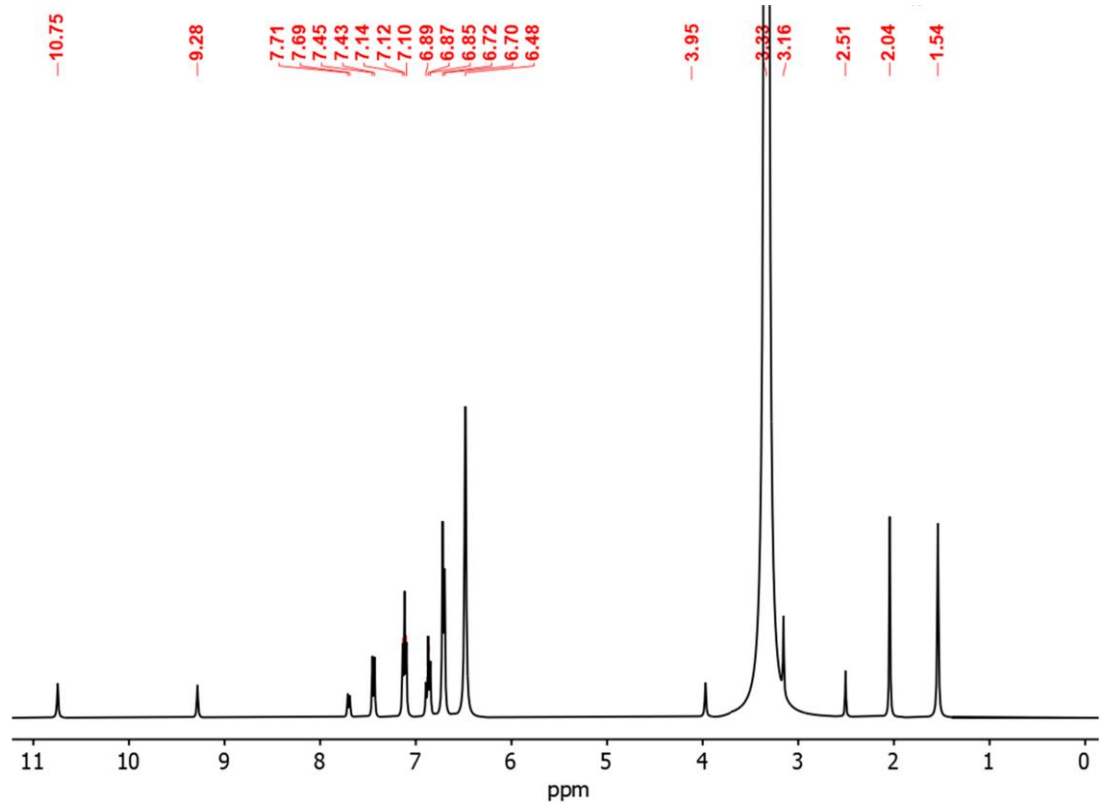
Şekil 4.2.20. Nötral kobaloksimin **(B_2)** ^{13}C-NMR spektrumları



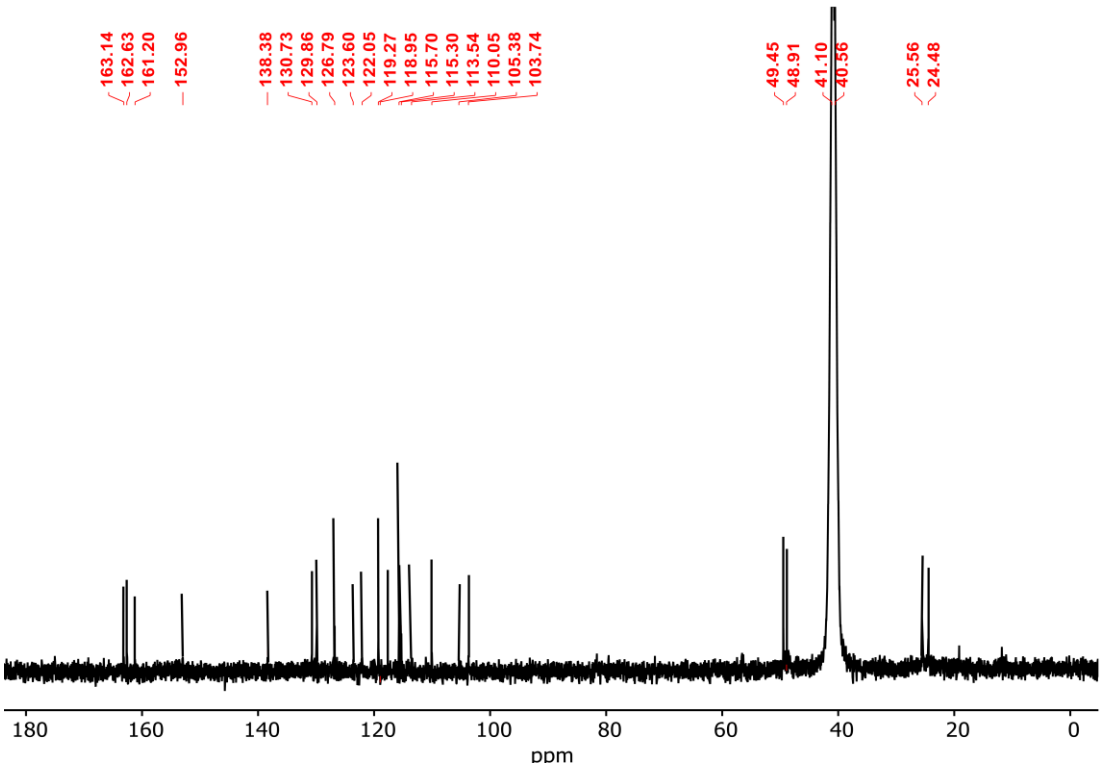
Şekil 4.2.21. Nötral kobaloksimin **(B_3)** ^{1}H spektrumu



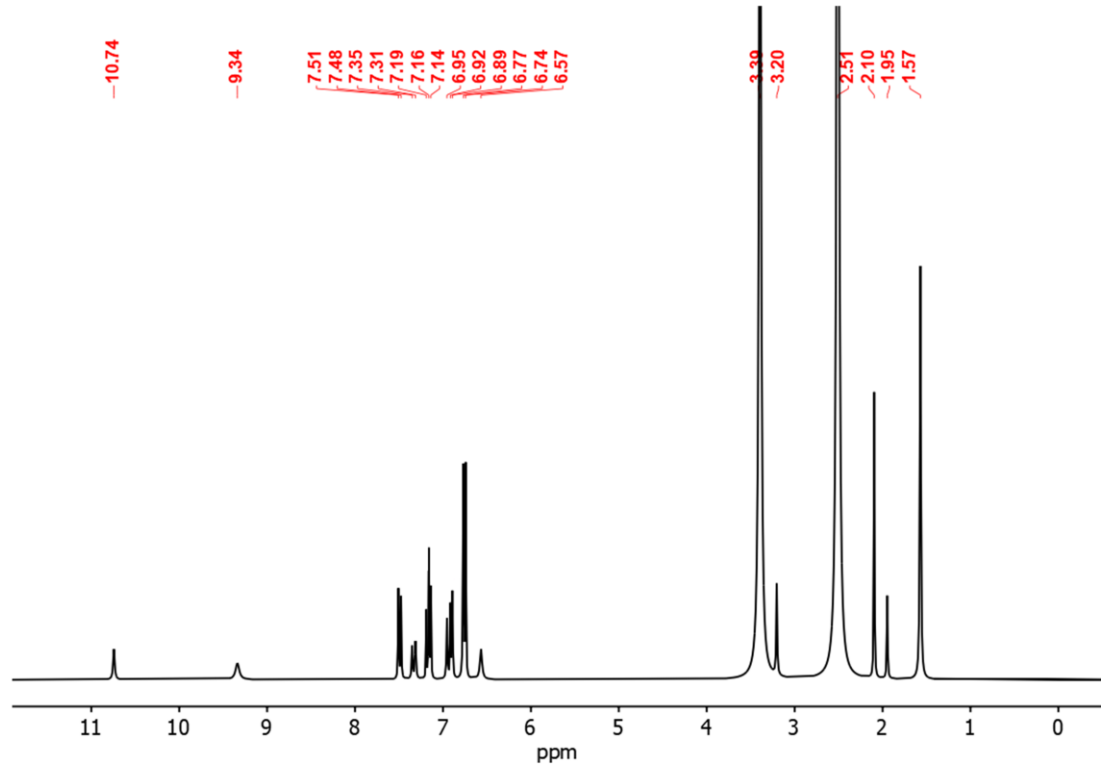
Şekil 4.2.22. Nötral kobaloksimin **(B3)** ^{13}C-NMR spektrumu



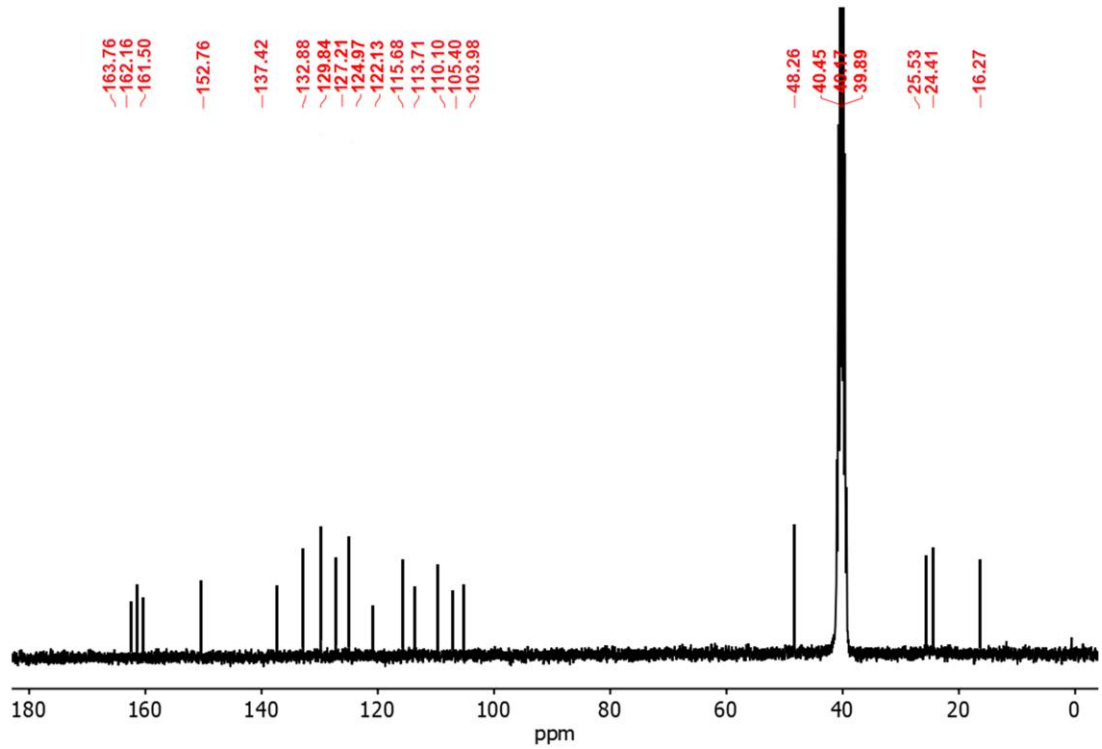
Şekil 4.2.23. Çift kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B4)** tuzunun ^{1}H NMR spektrumu



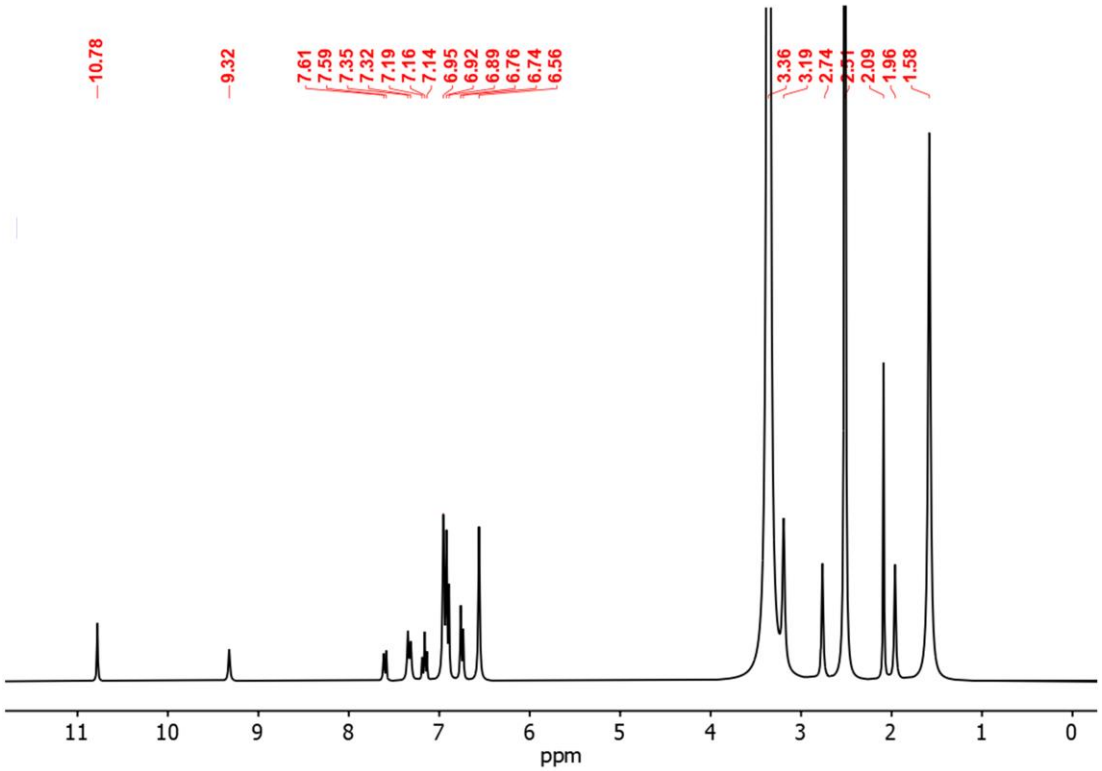
Şekil 4.2.24. Çift kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



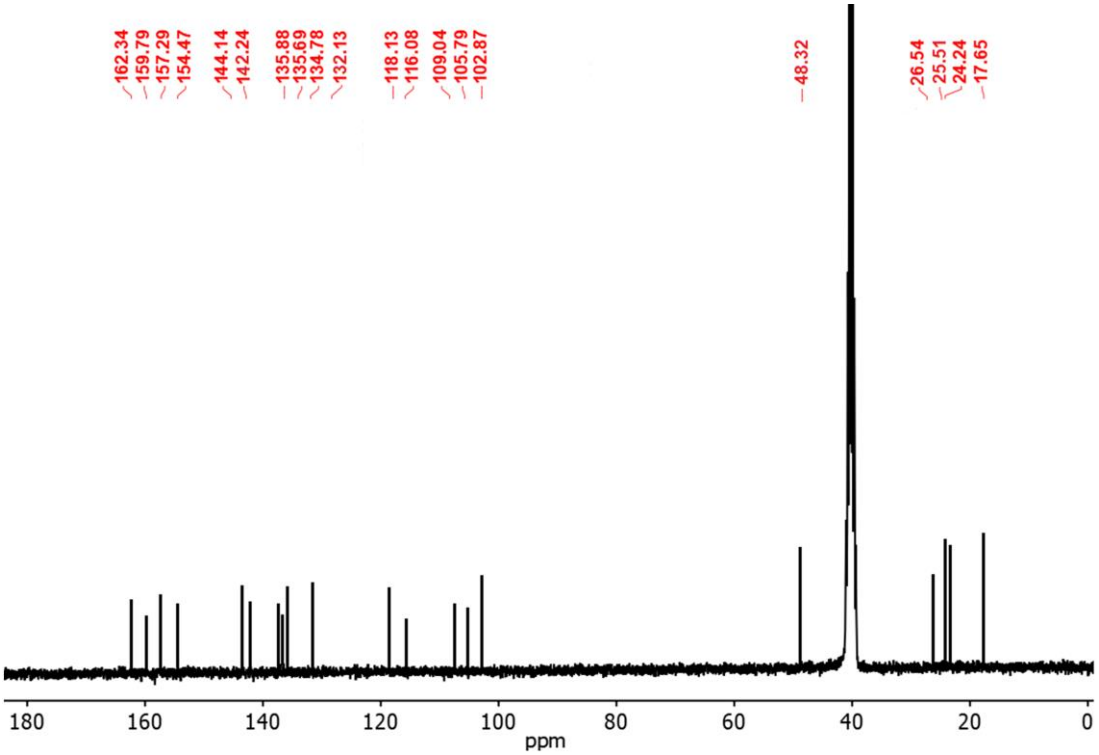
Şekil 4.2.25. Çift kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



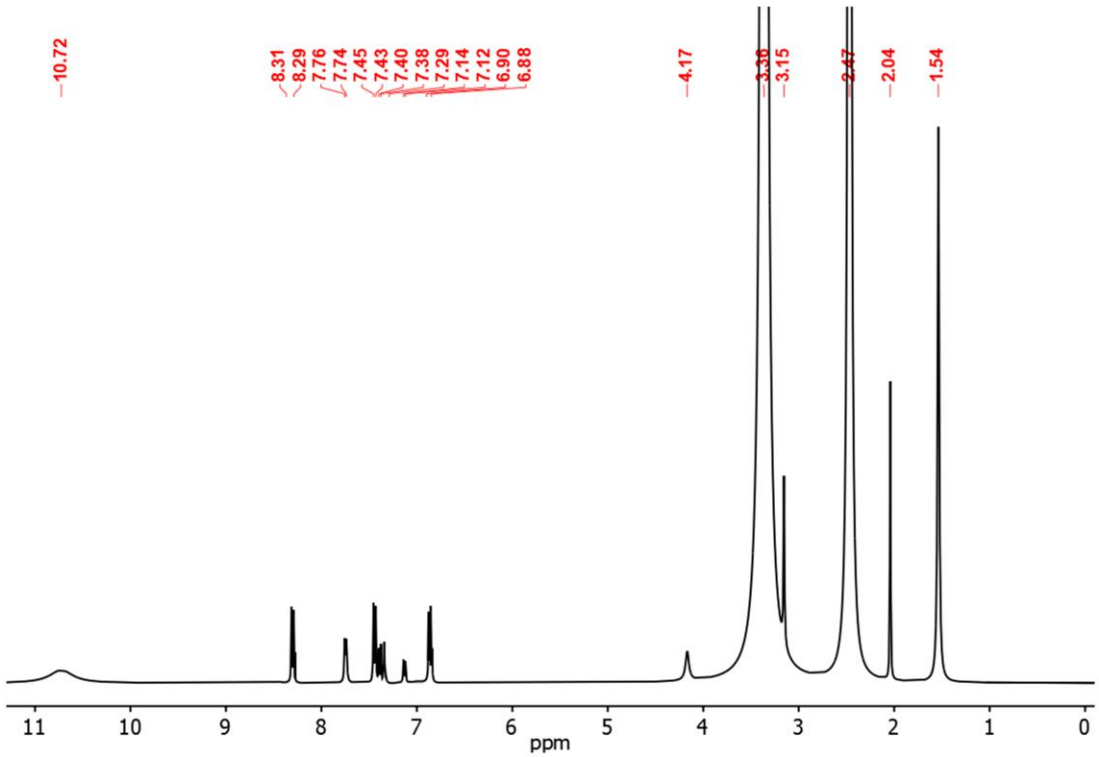
Şekil 4.2.26. Çift kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



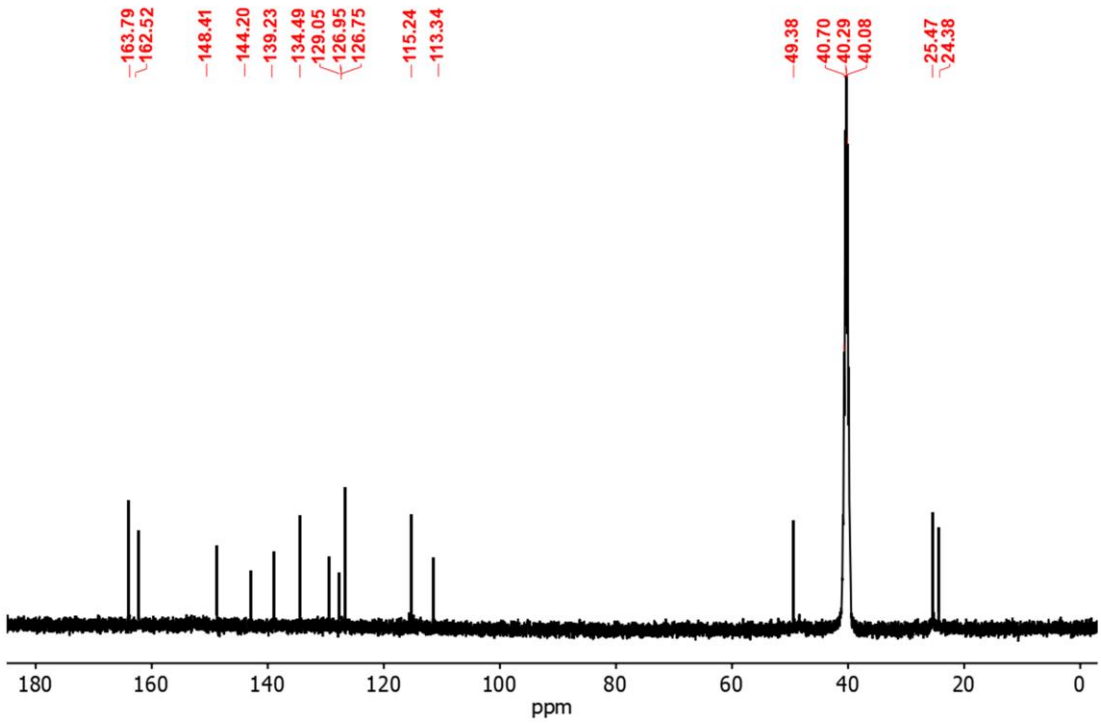
Şekil 4.2.27. Çift kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3\ (L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



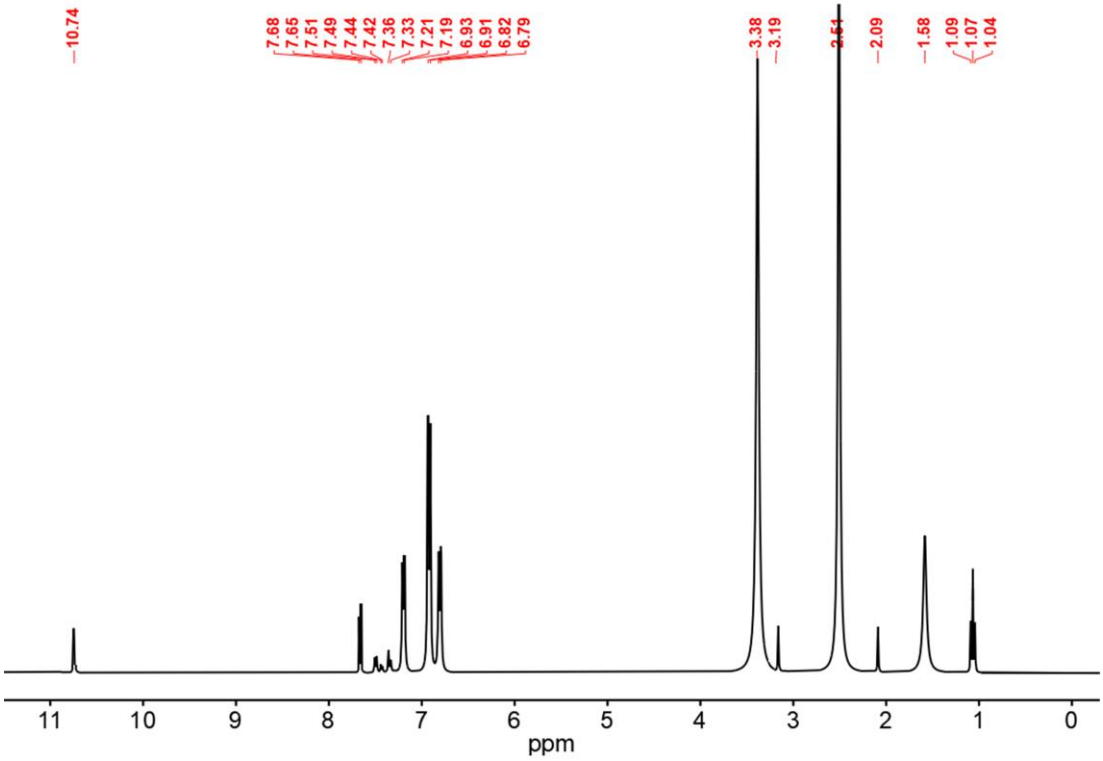
Şekil 4.2.28. Çift kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



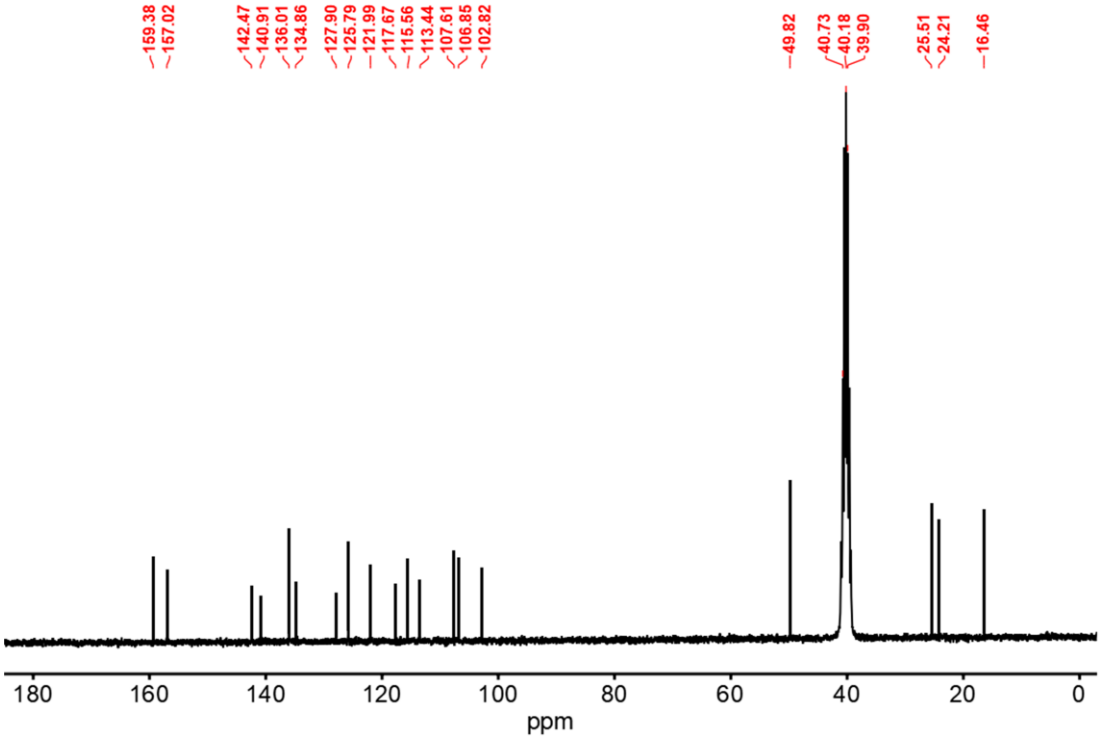
Şekil 4.2.29. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



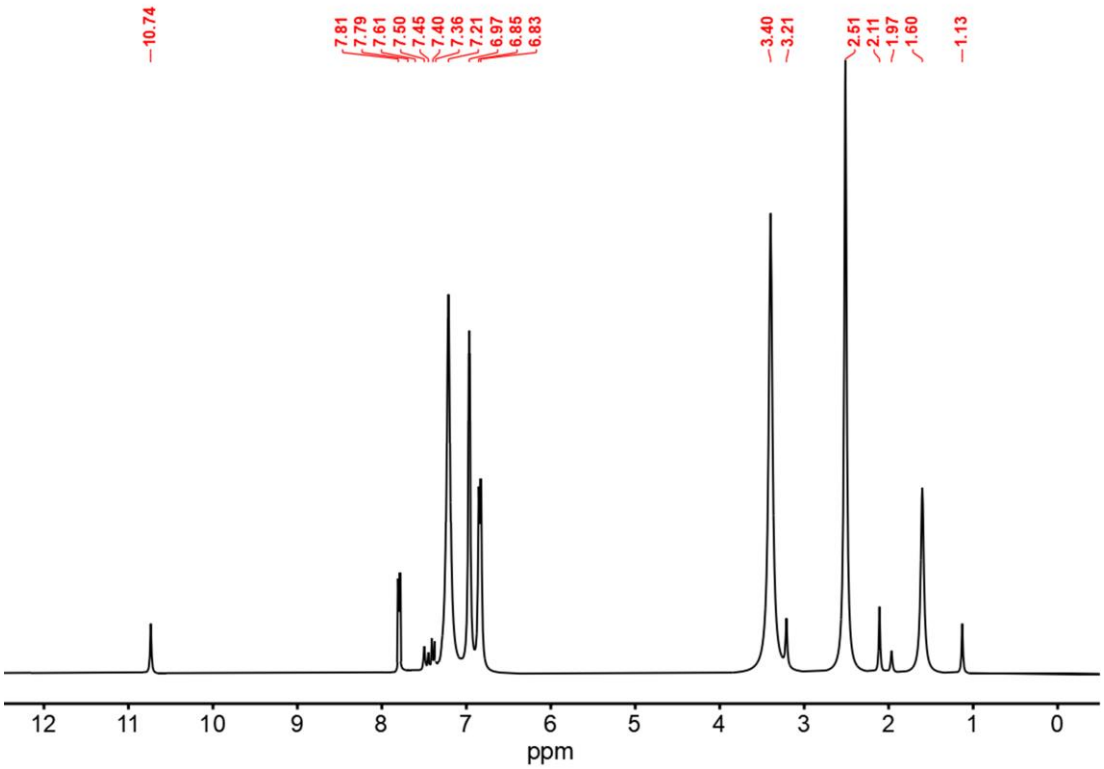
Şekil 4.2.30. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



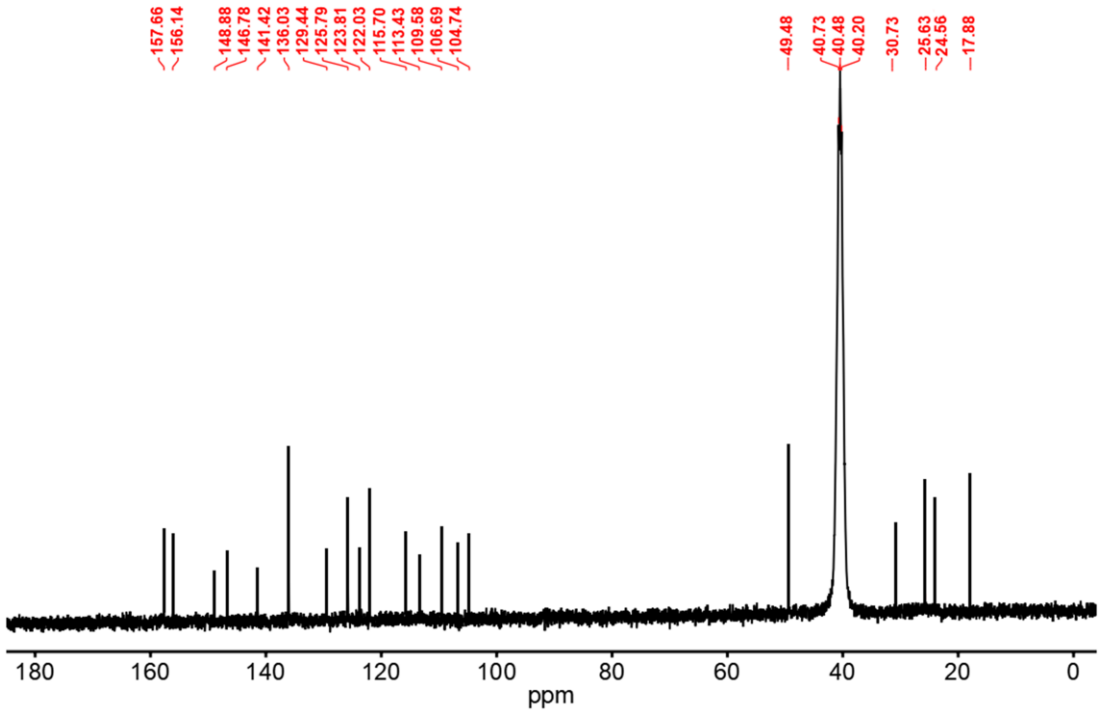
Şekil 4.2.31. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.2.32. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



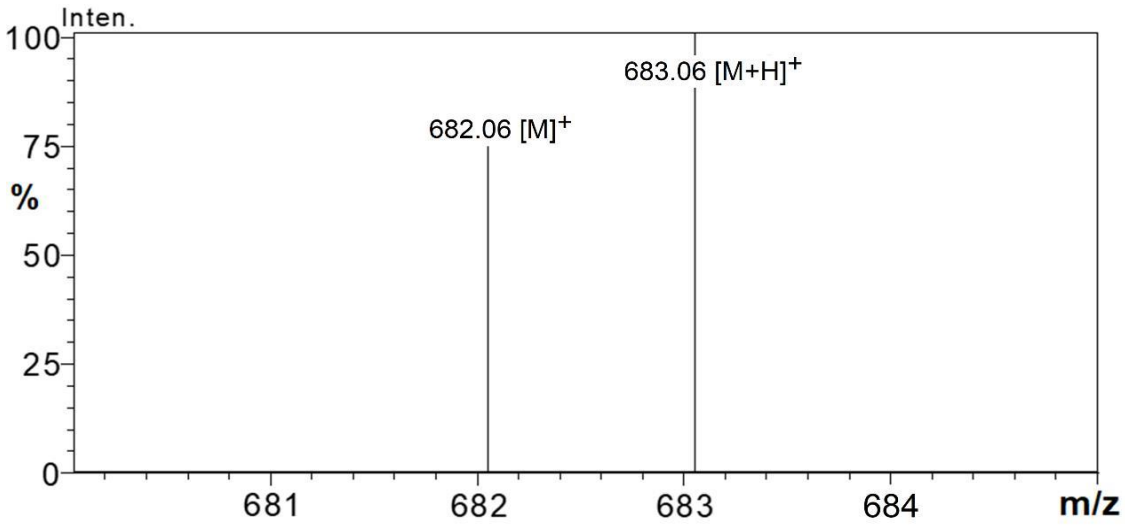
Şekil 4.2.33. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



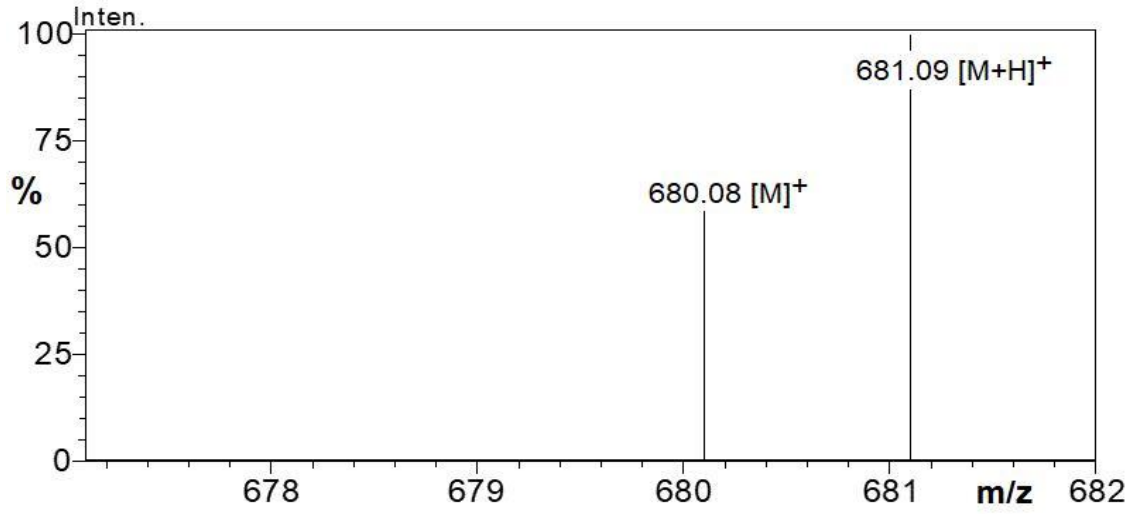
Şekil 4.2.34. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu

Nötral kobaloksimler **(B_{1-3})**, çift kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_{4-6})** tuzları ve tek kobaloksim $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_{7-9})** tuzlarının oluşumu LC-MS/MS spektrometresi ile doğrulandı. LC-MS/MS spektroskopi analizleri metanolde pozitif ve negatif modları olarak elektrosprey iyonizasyonu (ESI) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2.35-4.2.43). Pozitif mod da görüntülenen nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** için tespit edilen moleküler iyon pikleri sırasıyla **(B_1)** için m/z = 682.06 amu $[M]^+$ ve 683.06 amu $[M+H]^+$, **(B_2)** için m/z = 680.08 amu $[M]^+$ ve 681.09 amu $[M+H]^+$ ve **(B_3)** için m/z = 694.11 amu $[M]^+$ ve 695.12 amu $[M+H]^+$ olarak ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan çift kobaloksim tuzları için hem pozitif $[Co_{1-3}(L_1H)_2(B)_2]^+$ mod hem de negatif $[Co_{1-3}(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ mod fragmanları gözlemlenmiştir. **(B_4)** için $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+$ m/z = 741.72 amu ve $[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ m/z = 1014.45 amu, **(B_5)** için $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+$ m/z = 737.77 amu ve $[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ m/z = 1014.44 amu ve **(B_6)** için $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+$ m/z = 765.83 amu ve $[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ m/z = 1014.45 amu olarak ortaya çıkmıştır. Tek kobaloksim tuzlarının sonuçlarında da hem pozitif mod hem de negatif mod fragmanları gözlemlenmiştir. **(B_7)** için $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+$ m/z = 741.72 amu ve Ar_4B^- m/z = 319.23amu, **(B_8)** için $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+$ m/z = 737.77 amu ve Ar_4B^- m/z = 319.23

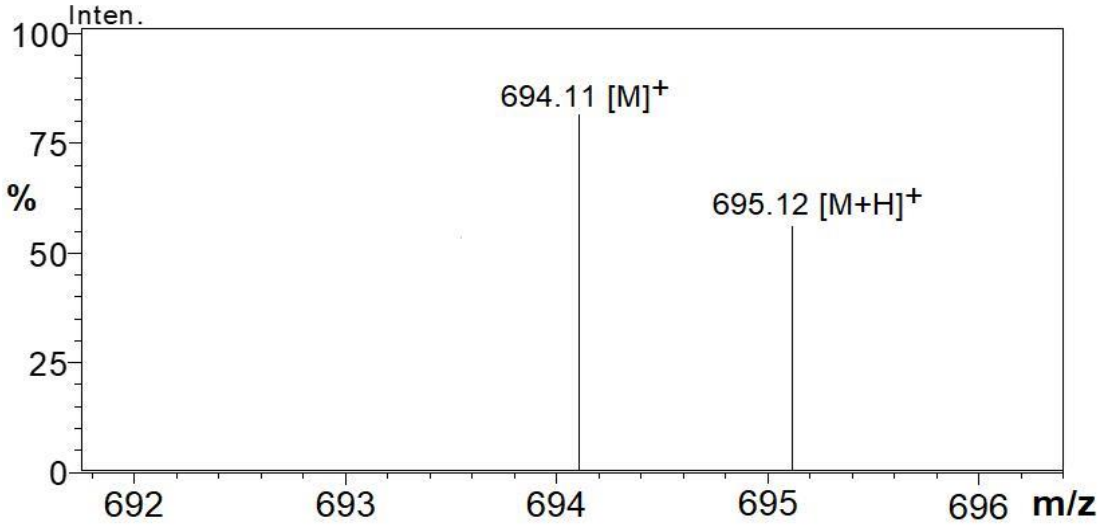
amu ve **(B_9)** için $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+$ m/z amu = 765.80 ve Ar_4B^- m/z = 319.24 amu olarak ortaya çıkmıştır.



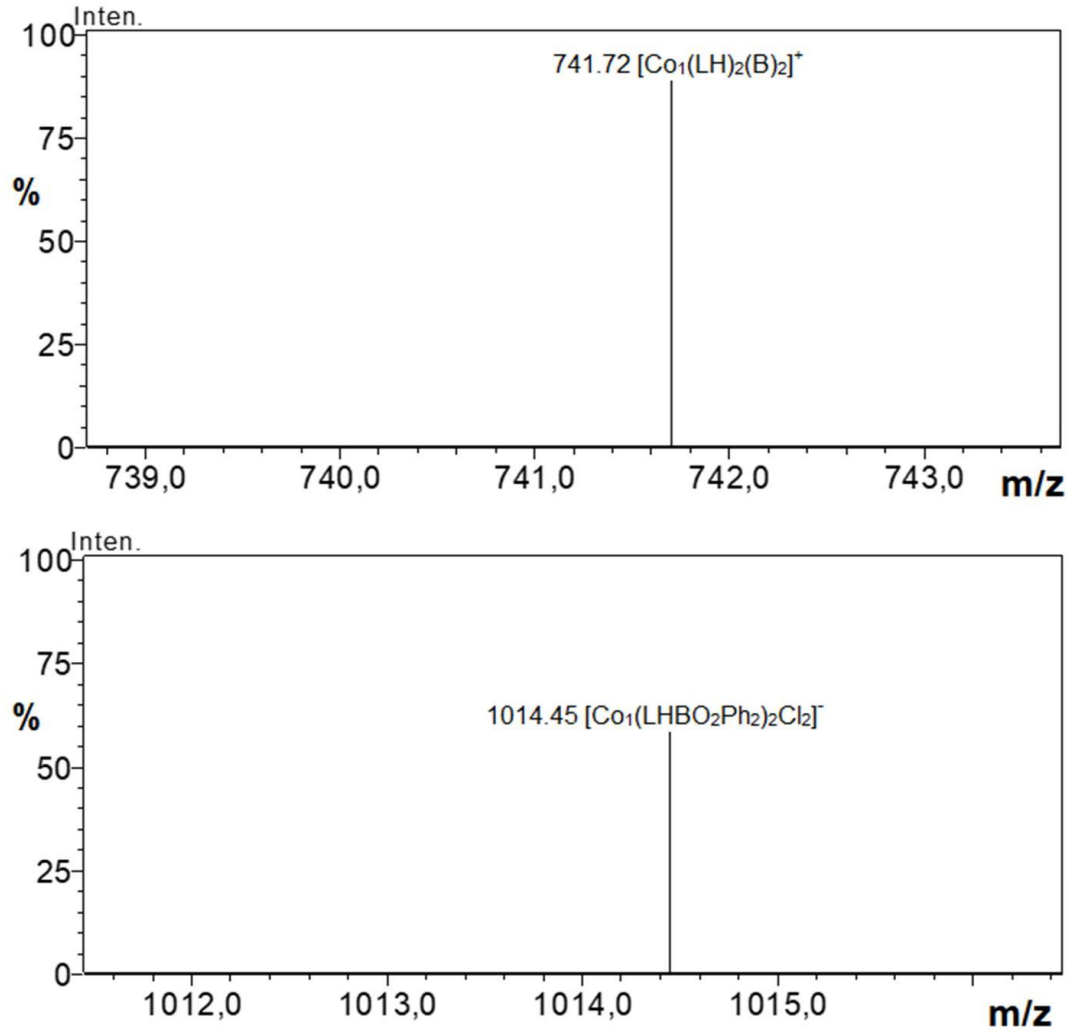
Şekil 4.2.35. Nötral kobaloksimin **(B_1)** LC-MS/MS spektrumu



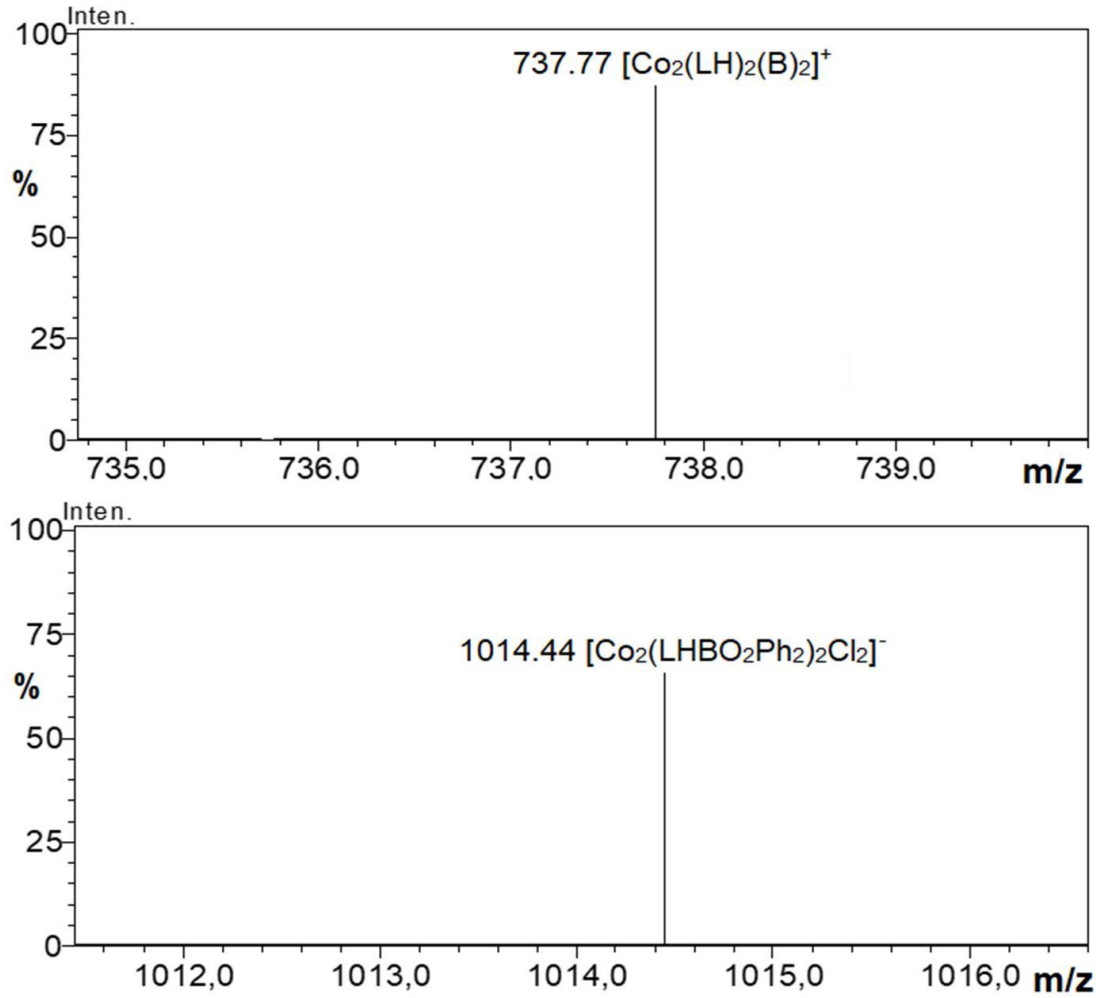
Şekil 4.2.36. Nötral kobaloksimin **(B_2)** LC-MS/MS spektrumu



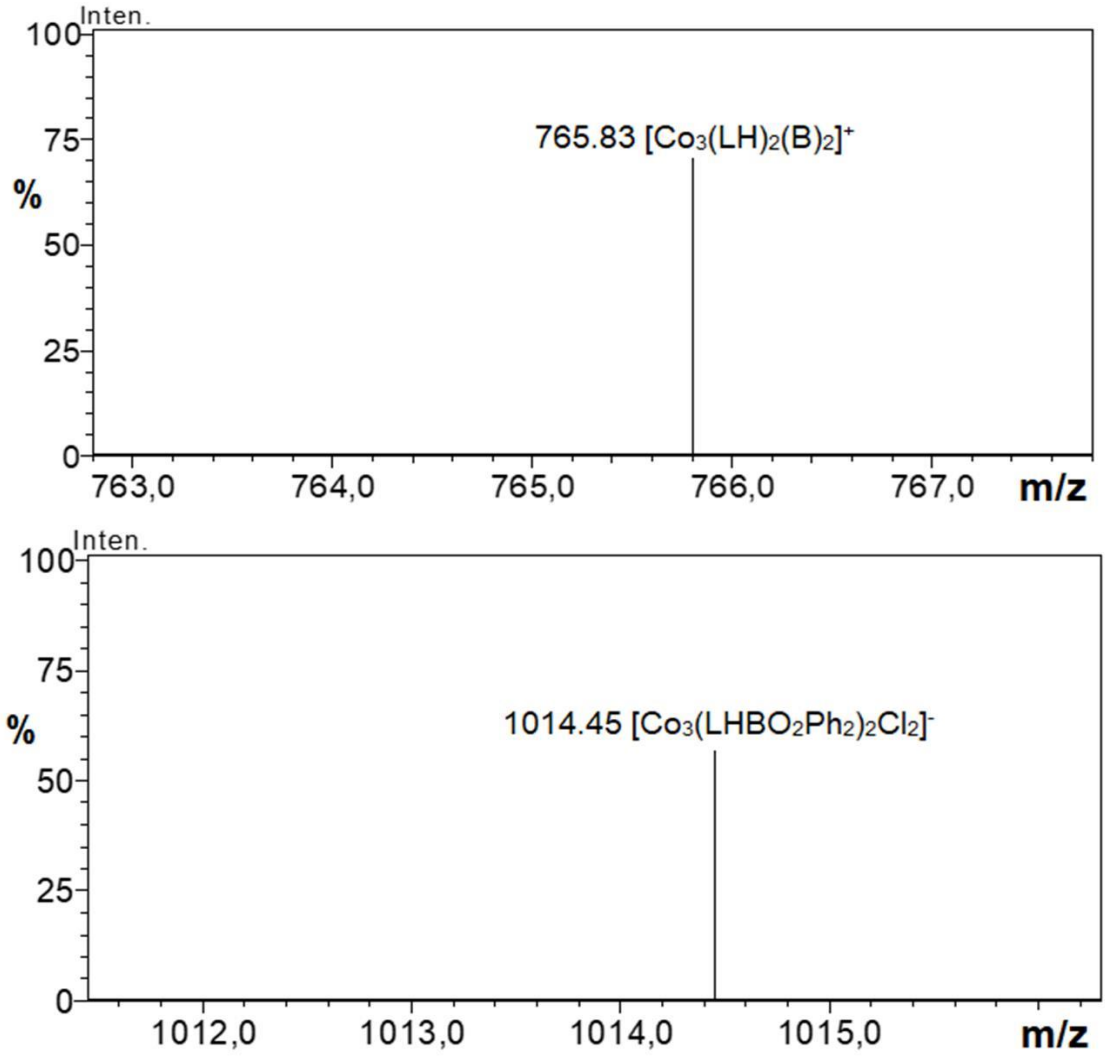
Şekil 4.2.37. Nötral kobaloksimin **(B_3)** LC-MS/MS spektrumu



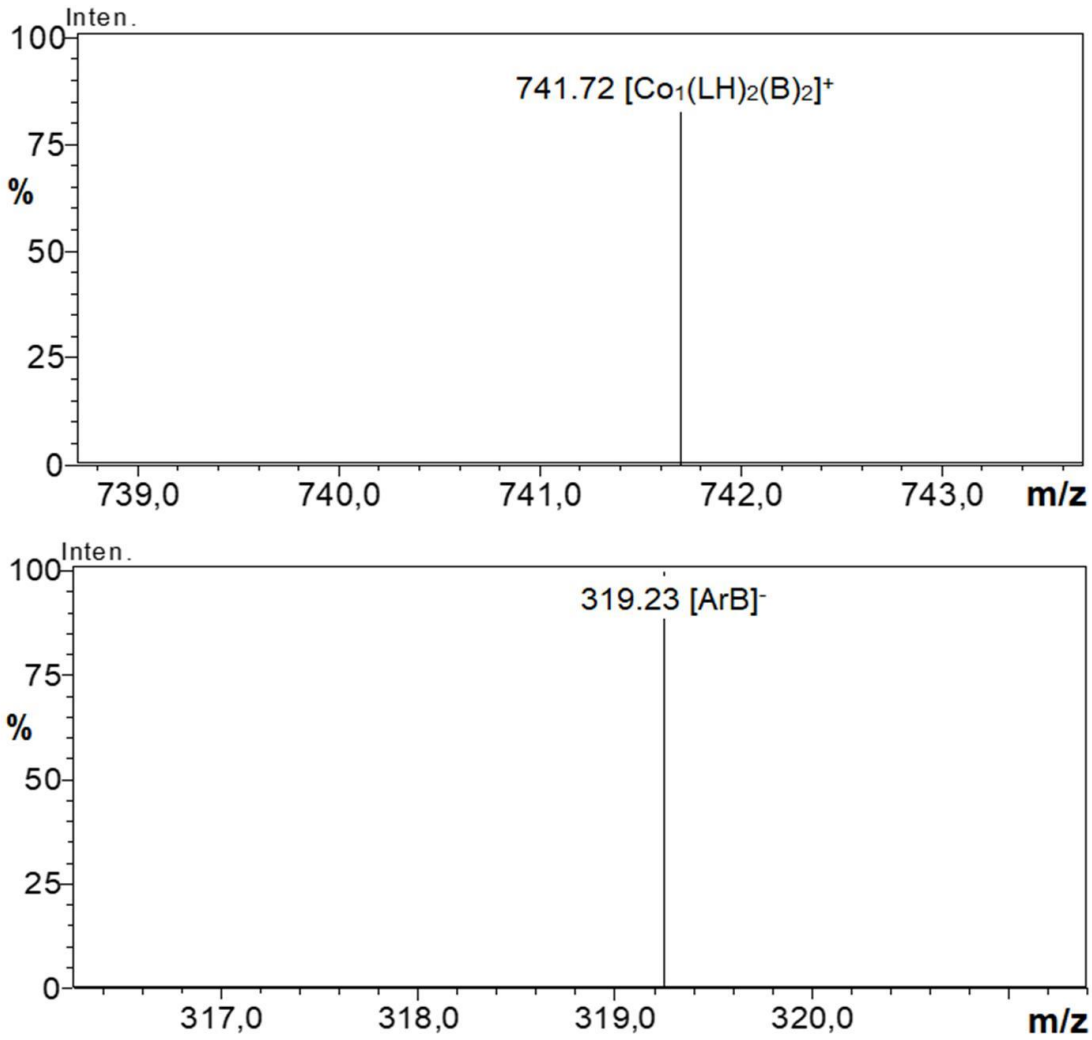
Şekil 4.2.38. Çift kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_4)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



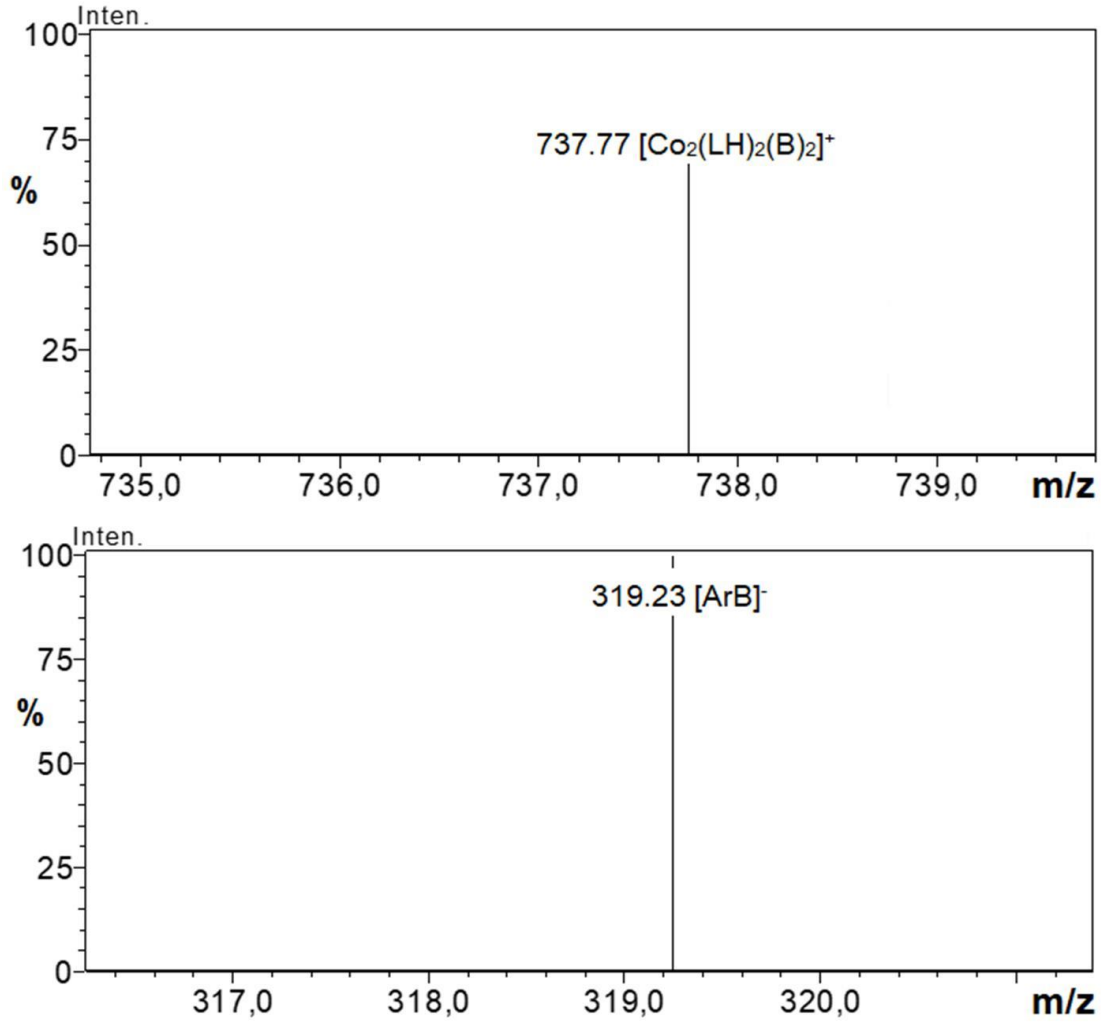
Şekil 4.2.39. Çift kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_5)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



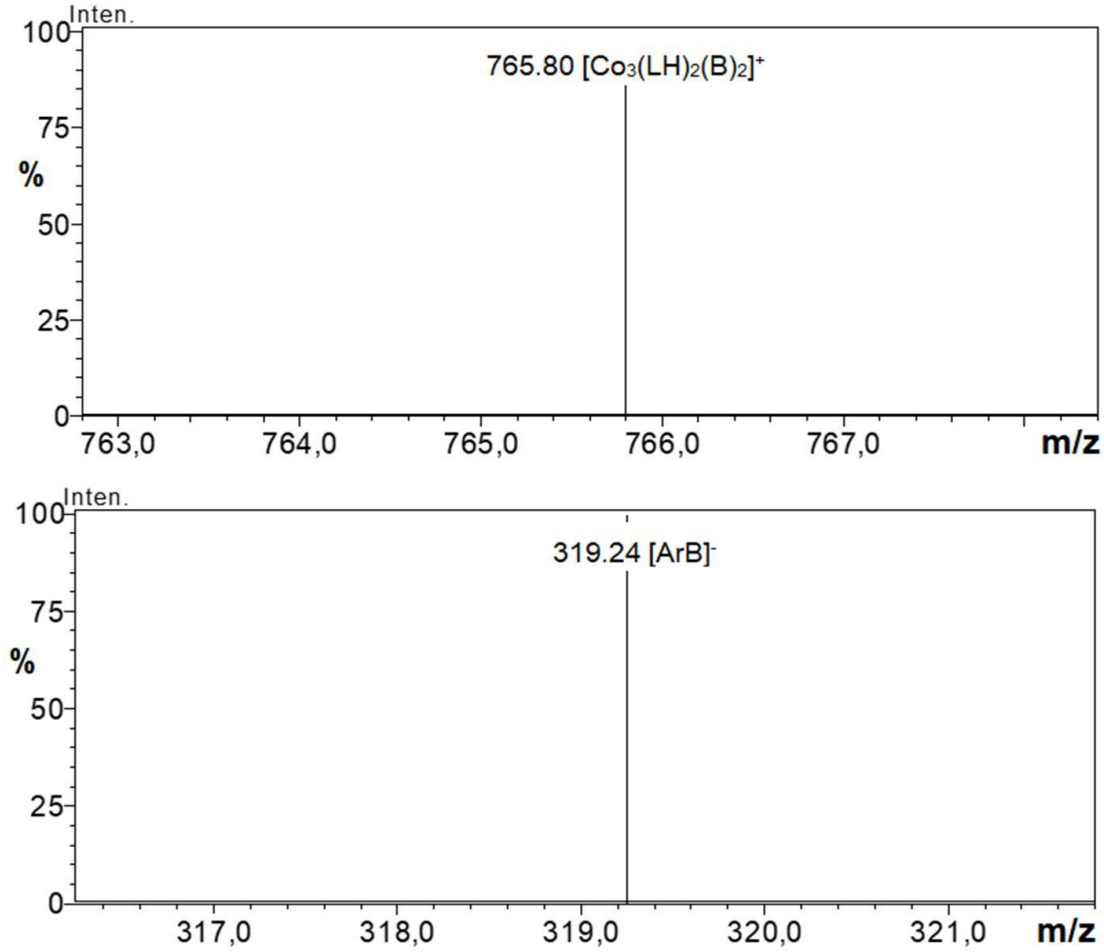
Şekil 4.2.40. Çift kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_1BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(B_6)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



Şekil 4.2.41. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_7)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



Şekil 4.2.42. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_8)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



Şekil 4.2.43. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_1H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(B_9)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları

4.2.3. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesine ilişkin katalitik çalışmalar

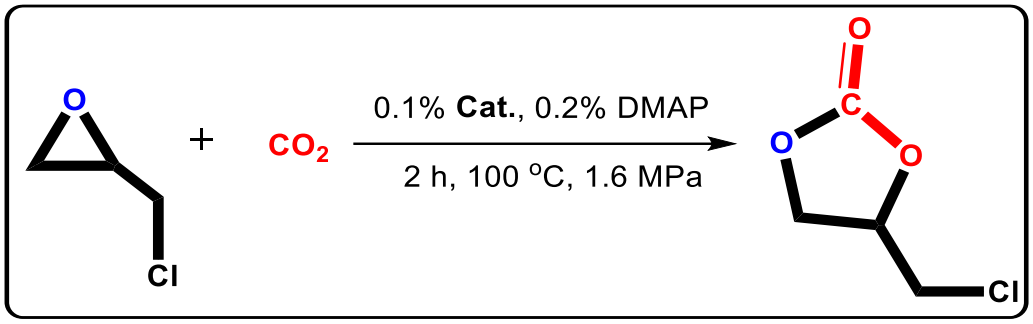
Yeni nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen farklı tek ve çift kobaloksim tuzları **(B_{4-9})** CO_2 ile epoksitlerin siklokatılma reaksiyonları sonucu beş üyeli halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak etkinlikleri değerlendirildi. Sentezlenen ve yapıları detaylı olarak açıklanan kobaloksim katalizörler **(B_{1-9})** başlangıçta epiklorohidrin (ECH) ile CO_2'ın siklokatılma reaksiyonunda test edildi. Yapılan katalitik deneyler daha önce optimize edilmiş koşullar altında gerçekleştirildi (% 0.1 mol katalizör, % 0.2 mol dimetilamino piridin (DMAP) yardımcı katalizör olarak, 100 ^oC, 1.6 MPa CO_2 ve 2 saat süre) (Kilic ve ark., 2010; Ulusoy ve ark., 2011; Kilic ve ark., 2014; Sogukomerogullari ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2018; Sogukomerogullari ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2019, 2020, 2021). Bu aşamada ilk olarak tüm katalizörler arasında bir tarama gerçekleştirildi ve en aktif katalizörler

belirlendikten sonra, yüksek katalitik dönüşüm ve ürün seçiciliği elde etmek için en iyi reaksiyon koşullarını elde ederek epoksit, baz, reaksiyon süresi, sıcaklık ve CO_2 basıncının katalitik dönüşüm üzerine etkisi araştırıldı. Katalitik deneyler ilk olarak herhangi bir katalizör eklenmeden gerçekleştirildi, bu da %5'lik bir 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-one (ECHC) verimine yol açtı (Çizelge 4.4. ve giriş 1). Aynı reaksiyon koşulları altında, siklokatılma reaksiyonlarında katalizör olarak nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** ve farklı kobaloksim **(B_{4-9})** tuzları test edildi. Bu reaksiyonlarda ECH verimi %83.7 ile 97.9 aralığında olduğu belirlendi (Çizelge 4.4. ve giriş 2-10). Çizelge 4.4.'de görüldüğü gibi katalizör bu reaksiyon için kritik faktör iken, nötral kobaloksimler **(B_{1-3})**, çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzları ve tekli kobaloksim **(B_{7-9})** tuzlarında yüksek verim sağlanmıştır. Yapılan katalitik denemelerde çift kobaloksim **(B_{4-6})** tuzlarının nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** ve tekli kobaloksim tuzlarına **(B_{7-9})** göre daha yüksek katalitik dönüşüm sergiledikleri tespit edildi. Bu katalizörler tarafından taşınan sübstitüentlerin katalitik verim üzerindeki etkisinin kobaloksim **(B_{1-3})** katalizörleri dışında genellikle CH_2CH_3 > CH_3 >OH sırasına göre etkili olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.4. ve giriş 2-10). Ayrıca, yeni sentezlenen ve nötral kobaloksimler karşılık gelen farklı kobaloksim bazlı çift kompleks **(B_{4-6})** tuzlarının katalitik TON ve TOF değerleri literatürde var olan kobaloksimlerden daha iyi dönüşüm gerçekleştirdiklerini ortaya koymaktadır (Kilic ve ark., 2014; Sogukomerogullari ve ark., 2018). Bu katalitik denemelerde en iyi dönüşüm %97.9 verim ve % 98.4 seçicilik ile çift kobaloksim **(B_6)** katalizör (etil içeren çift kobaloksim tuzu) ve ko-katalizör olarak DMAP varlığında gerçekleştirildi (Çizelge 4.4. ve giriş 7).

Optimize edilmiş reaksiyon koşullarına referans alınarak en etkin katalizör sistemindeki beş oksiran etkisi incelendi. Bunlar epiklorohidrin (ECH), 1,2-epoksibütan (EB), propilen oksit (PO), stiren oksit (SO) ve sikloheksen oksittir (CHO). Katalizör olarak çift kobaloksim **(B_6)** tuzu kullanarak, optimize edilmiş reaksiyon koşulları (100 °C, yarım saat, DMAP ve 1.6 MPa) altında CO_2 siklokatılması test edildi. Şekil 4.2.44'ten, oksiranın 2 konumundaki elektron çeken grupların substratı etkilediği tespit edildi (Zhu ve ark., 2007; Luo ve ark., 2014; Wang ve ark., 2020). CHO'nun yüksek sterik engelinden dolayı reaksiyon üzerinde muhtemelen en düşük aktiviteyi göstermesine neden olmuştur (Zhu ve ark., 2007; Luo ve ark., 2014;

Sogukomerogullari ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2020, 2021). Öte taraftan en aktif epoksit %82.9 verimle ECH varlığında gerçekleştirildi (Şekil 4.2.44).

Çizelge 4. 4. Katalizör olarak nötral kobaloksimler **(B_{1-3})** ve kobaloksim **(B_{4-9})** tuzları kullanılarak ECH ile CO_2'den halkalı karbonat sentezi



Giriş	Katalizör	Verim[a] (%)	Seçicilik[a] (%)	TON[b]	TOF[c] (h^{-1})
1	-[d]	5.0	99.0	50	25
2	**B_1**	95.7	97.8	957	479
3	**B_2**	83.7	98.3	837	419
4	**B_3**	96.9	98.1	969	485
5	**B_4**	94.2	97.4	942	471
6	**B_5**	96.5	98.0	965	483
7	**B_6**	97.9	98.4	979	490
8	**B_7**	84.4	96.7	844	422
9	**B_8**	87.3	97.9	873	437
10	**B_9**	88.5	97.1	885	443

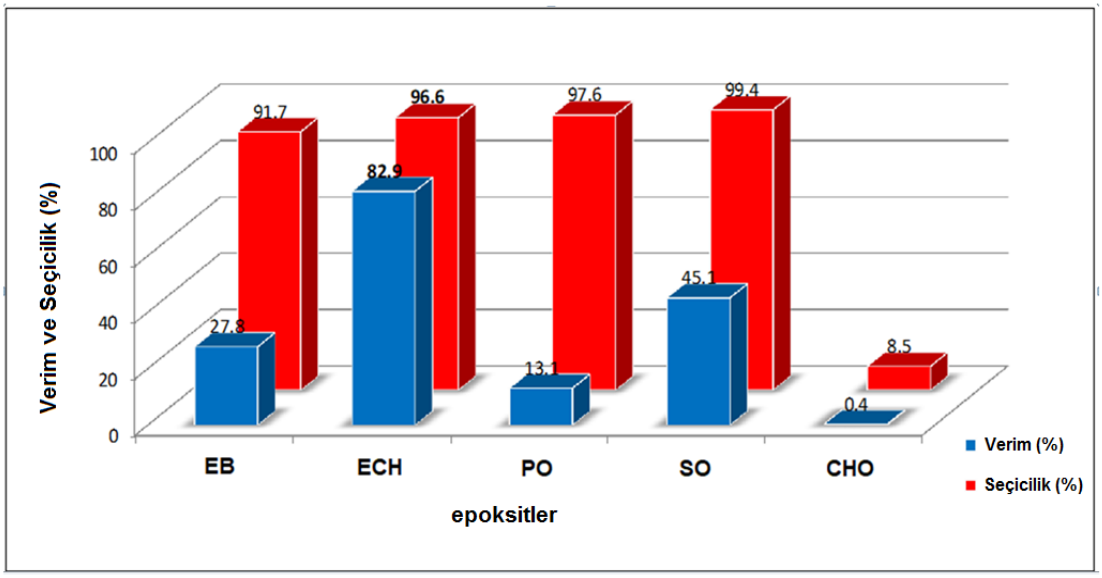
Reaksiyon koşulları: Kat. ($4{,}5x10^{-5}$ mol), epiklorohidrin ($4{,}5x10^{-2}$ mol), DMAP ($9x10^{-5}$ mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 °C, 2 saat

[a] Epoksitin karşılık gelen halkalı karbonatın verimi ve seçiciliği GC ile belirlendi.

[b] Katalizörün molü başına üretilen halkalı karbonatın molleri.

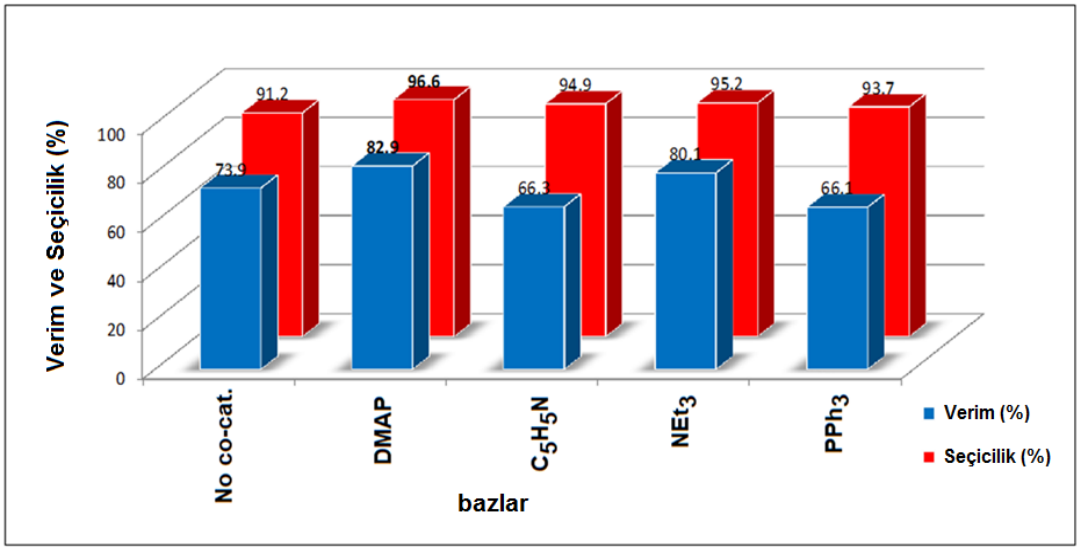
[c] Devir frekansı cinsinden ifade edilen oranlar {TOF [ürün molü (katalizör molü h)$^{-1}$] = devir/h}.

[d] Kat. Eklenmemiş çalışma, DMAP = $9x10^{-5}$ mol, epiklorohidrin ($4.5x10^{-2}$ mol).



Şekil 4.2.44. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında çift kobaloksim **(B_6)** tuzu kullanılarak farklı epoksitler ile CO_2'ın siklokatılma reaksiyonu. Reaksiyon koşulları: çift kobaloksim **(B_6)** tuzu (% 0,1 mol), DMAP (% 0,2 mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 ^oC, yarım saat.

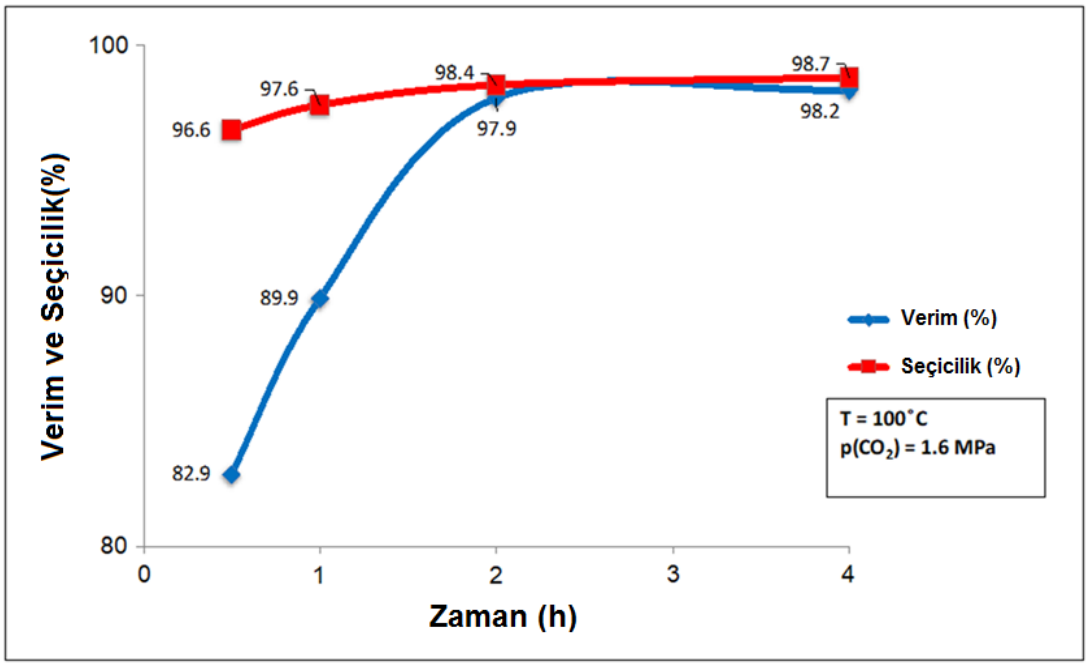
Homojen katalizör olarak çift kobaloksim **(B_6)** tuzu ve epoksit olarak epiklorohidrin (ECH) seçilip ilk olarak reaksiyon 100 °C'de, yarım saat boyunca 1.6 MPa CO_2 basıncında, % 0.1 mol çift kobaloksim tuzu **(B_6)** ve % 0.2 mol farklı ko-katalizörler kullanılarak (dimetilamino piridin (DMAP), piridin (C_5H_5N), trietilamin (NEt_3) ve trifenilfosfin (PPh_3)) test edildi (Şekil 4.2.45). Şaşırtıcı bir şekilde herhangi bir yardımcı katalizör kullanılmadan tek başına katalizör olarak çift kobaloksim **(B_6)** tuzu çok iyi dönüşüm gösterirken, yardımcı katalizör olarak PPh_3 kullanıldığı zaman %66.1 ve DMAP kullanıldığında ise verim % 82.9'a kadar verim ve yüksek seçicilikte katalitik sonuçlar elde edilmiştir. Yardımcı katalizör olarak kullanılan farklı yapıdaki bazlar bu katalitik reaksiyonlar için büyük önem taşıdığı ortaya çıkmıştır (Kilic ve ark., 2010; Ulusoy ve ark., 2011; Kilic ve ark., 2014; Sogukomerogullari ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2018; Sogukomerogullari ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2021). Diğer taraftan katalizör olarak çift kobaloksim **(B_6)** tuzu ve yardımcı katalizör olarak herhangi bir baz kullanılmadığı koşullarda %73.9 verimle yüksek katalitik dönüşüm tespit edilmiştir (Şekil 4.2.45).



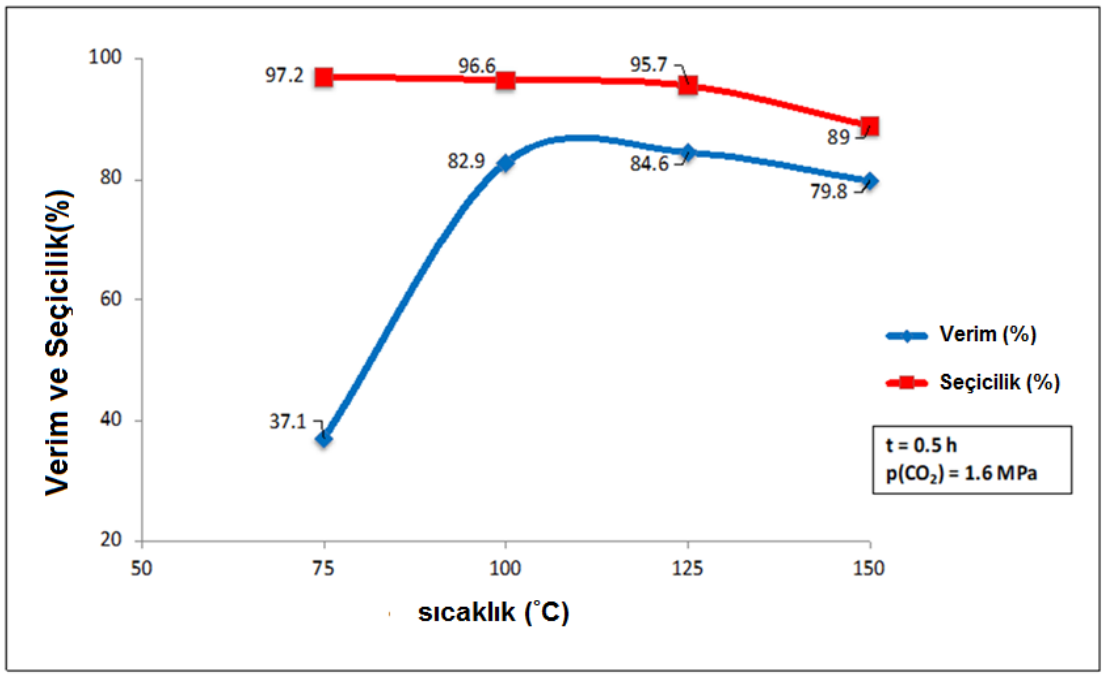
Şekil 4.2.45. Çift kobaloksim **(B_6)** tuzu kullanılarak farklı bazların optimize edilmiş reaksiyon koşulları (çift kobaloksim tuzu **(B_6)** (% 0,1 mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 ^oC, yarım saat) altında ECH ile CO_2'ın halkalı karbonat sentezi üzerindeki etkisi.

Yapılan işlemi optimize etmek için katalizör sistemi olarak çift kobaloksim tuzu **(B_6)**/DMAP kullanıldığı koşullarda reaksiyon süresi, sıcaklık ve CO_2 basıncının ECH'nin 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on (ECHC) dönüşümü üzerindeki etkisi ve seçiciliği araştırılmıştır (Şekil 4.2.46-4.2.48). Şekil 4.2.46'da reaksiyon süresinin CO_2 dönüşümü üzerindeki etkisini göstermektedir. Katalizör olarak çift kobaloksim **(B_6)** tuzu ve baz olarak DMAP tercih edildiği katalizli siklokatılma reaksiyonu zamanla hızla ilerlediği ve 4 saat boyunca % 98.2 ECHC verim ve % 98.7 ECHC seçiciliği ile muhteşem bir sonuç elde edildi. Şekil 4.2.46'da görüldüğü gibi şaşırtıcı bir şekilde çift kobaloksim tuzu **(B_6)**/DMAP katalizör sistemi 100 ^oC sıcaklık, yarım saat süre ve 1.6 MPa CO_2 basıncında % 82.9 verime ulaşmıştır. Reaksiyon ilerledikçe 2 saatte yüksek verim elde edilerek katalitik dönüşüm neredeyse tamamlamıştır. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında sıcaklığın ECH ve CO_2 siklo katılması üzerindeki etkisi 1.6 MPa, yarım saat süre ve çift kobaloksim tuzu **(B_6)**/DMAP katalizör sistemi koşullarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2.47). 75 ^oC sıcaklıkta daha düşük bir ECH dönüşümü belirlendi (% 37.1 verim). Bunun nedeni reaktanların düşük sıcaklıklarda aktive edilememesi ve bunun sonucunda katalitik dönüşümün yavaş olması ile açıklanabilir (Yuan ve ark., 2020). Şekil 4.2.47'de görüldüğü gibi sıcaklık 100 °C'ye çıkarıldığında katalitik verimde (% 82.9 verim) hızlı bir artış olmuştur. Sıcaklık 125 °C'ye ulaştığında ise katalitik verimin çok az arttığı görülmüştür. Ancak, sıcaklık 150

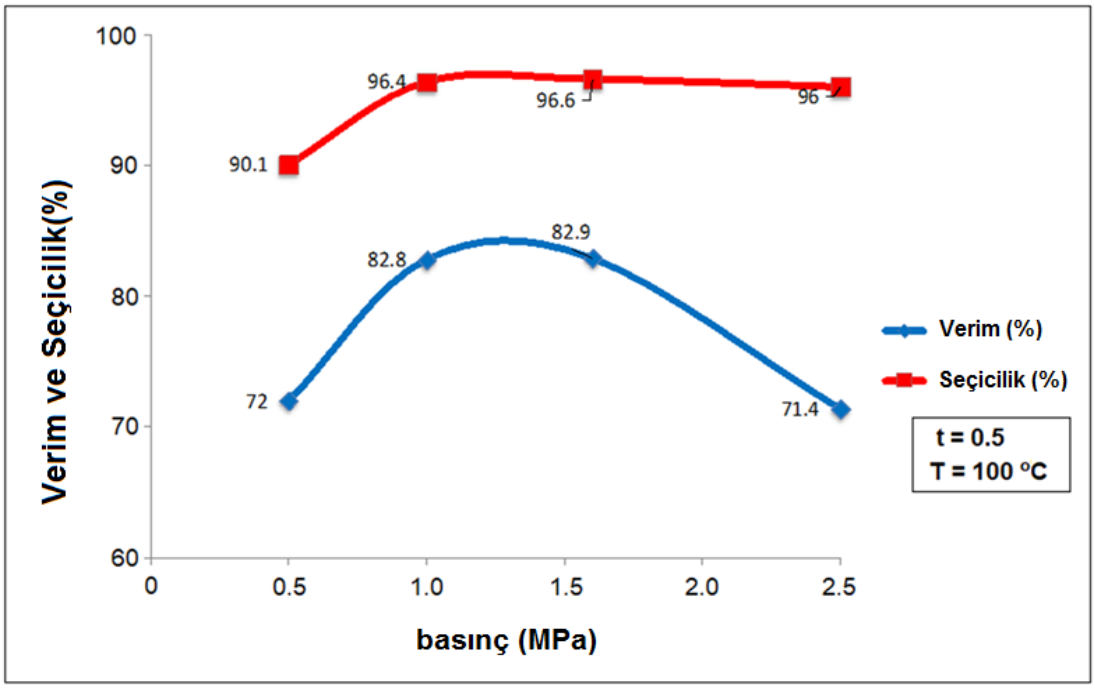
°C'ye ulaştığında ise verimin (% 79.8 verim) azalmaya başladığı gözlemlendi. Katalitik verimdeki bu azalma ürünün yüksek sıcaklıkta 1-kloroetan-1,2-diol gibi bir yan ürüne ayrışmasıyla açıklanabilir (Xiao ve ark., 2008; Xiang ve ark., 2020). Ayrıca yapılan bu katalitik testler ECH dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına önemli ölçüde bağlı olduğunu ve ideal reaksiyon sıcaklığının ise 100 °C olduğunu göstermiştir. Şekil 4.2.48'de görüldüğü gibi farklı CO_2 basınçlarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi de 100 °C'de, yarım saat süre ve katalizör sistemi olarak çift kobaloksim tuzu **(B_6)**/DMAP kullanıldığı şartlarda araştırılmıştır. En yüksek katalitik dönüşüm % 82.8 verim ve % 96.4 seçicilik ile 1.0 MPa CO_2 basıncında elde edildi. CO_2 basıncı 0.5 MPa'dan 1.0 MPa'ya yükseltildiğinde ECHC verimi % 72'den % 82.8'e yükseldiği görüldü. CO_2 basıncı 1.6 MPa çıkarıldığında ise katalitik verimin neredeyse hiç değişmediği gözlemlendi. CO_2 basıncının 2,5 MPa yükseltilmesiyle ECHC veriminin yanı sıra seçicilikte de hafif bir azalma olmuştur. Bu katalitik reaksiyon sistemi üç faza (gaz-sıvı-katı) sahiptir ve siklokatılma reaksiyonu esas olarak sıvı fazdaki substratlar ve aktif bölgeler arasındaki etkileşim yoluyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle artan basınç sıvı fazdaki CO_2 derişimini ve CO_2-epoksit katalizör etkileşimini artırarak böylece ECHC verimini de artırabileceği düşünülmüştür. Ancak daha yüksek basınçlarda gaz fazına daha fazla ECH çıkarabilir, bu da sıvı fazdaki katalizörün yakınındaki ECH konsantrasyonunun azalmasına yol açar ve ECHC veriminde bir azalmaya neden olur (Dai ve ark., 2020).



Şekil 4.2.46. Çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon süresinin CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi



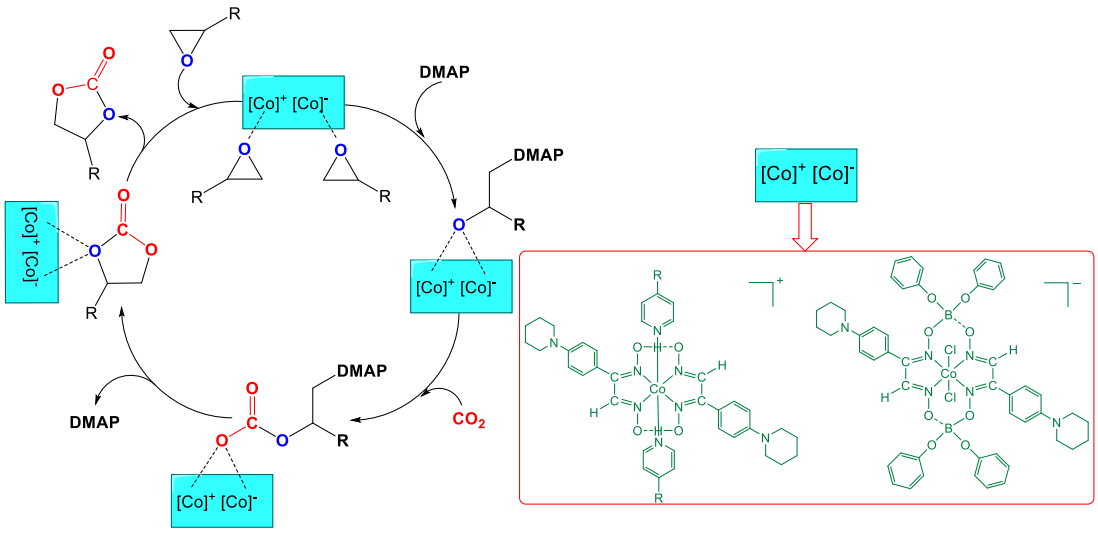
Şekil 4.2.47. Çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon sıcaklığının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi



Şekil 4.2.48. Çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon basıncının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi

Uygun koşullar altında Lewis asit-bazların işlevselliği CO_2 ve epoksitlerin reaksiyonu sonucu oluşan halkalı karbonatların katalitik reaksiyon mekanizmasının anahtarı olduğu iyi bilinmektedir. İki bileşenli veya iki işlevli tek bileşenli katalizörler oluşturan ve yardımcı katalizör olarak nükleofilik DMAP ile ilişkili Lewis asidi katalizörleri olarak kobalt kompleksleri için birkaç olası reaksiyon mekanizması önerilmiştir (Schoepff ve ark., 2020). Çift kobaloksim **(B_6)** tuzu ile katalize edilen CO_2'nin epoksitlerle beş üyeli halkalı karbonatlara bağlanmasının olası reaksiyon mekanizması daha önce bazı modifikasyonlarla tarif edildiği gibi Şekil 4.2.49'da özetlenmiştir (Deacy ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2020). İlk olarak çift kobaloksim **(B_6)** tuzunun Lewis asidik iki kobalt(III) merkezi ile epoksitin oksijen atomu arasında bir Co-O koordinasyon bağının oluşmasıyla epoksit aktive edilir. Çift kobaloksim **(B_6)** tuzu katalizörü iki kobalt(III) tarafından aktive edildikten sonra, epoksit halkası Lewis bazı olarak DMAP tarafından saldırıya uğrar. Karbonun elektrofilikliği üç üyeli halkadaki oksijen atomlarının nükleofilikliğinden bile daha yüksek olduğundan, nükleofilik DMAP aynı anda aktifleştirilmiş epoksitin daha az engellenmiş karbon atomunu çeker, böylece Co-bağlı alkoksidin halka açıcı bir ara ürününü oluşturur. Bu adım, hız belirleyici adım olarak tanımlanır ve iki kobalt(III) merkezinin ve DMAP'in

sinerjizmi tarafından desteklenir. Daha sonra, bir alkil karbonat oluşturmak için oksijen ve çift kobaloksim **(B_6)** tuzu merkezleri arasına CO_2 yerleştirilir. Son olarak, karşılık gelen halkalı karbonatları vermek ve çift kobaloksim **(B_6)** tuzu katalizörünü geri yüklemek için terminal karbon atomuna alkil karbonat saldırısı ile halka kapanması meydana geldiği düşünülmektedir (Deacy ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2020; Schoepff ve ark., 2020; Qiu ve ark., 2022).



Şekil 4.2.49. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüşümü için olası reaksiyon mekanizması

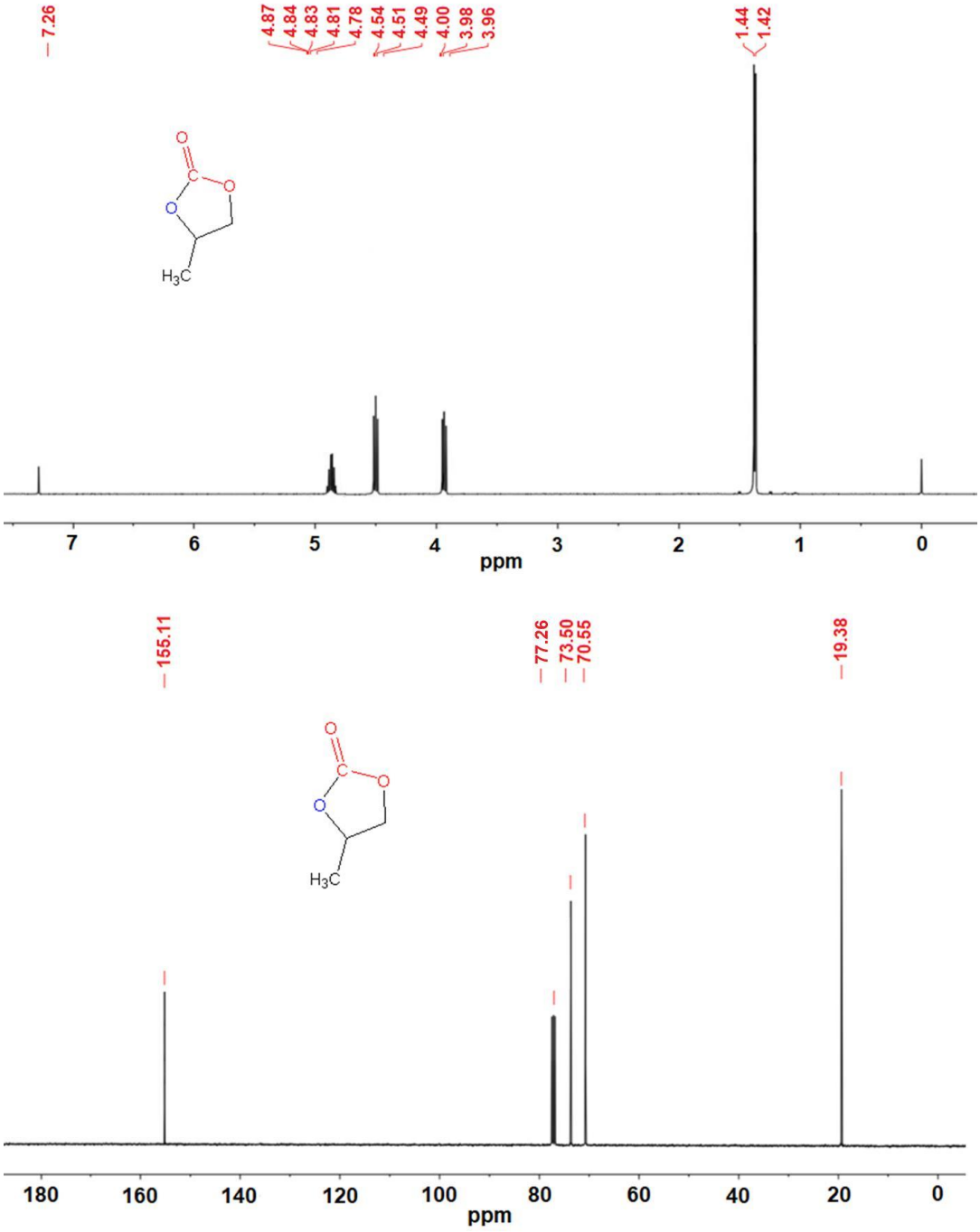
Çizelge 4.5'te CO_2 dönüşümü için katalitik aktivitelerin yakın zamanda bildirilen kobalt katalizörleri ile karşılaştırılmasından elde edilen veriler sunulmaktadır. Burada tartıştığımız ve bildirdiğimiz gibi katalitik sistemlerin karşılaştırılmasında sıcaklık, reaksiyon süresi, CO_2 basıncı ve substrat olarak epiklorohidrin kullanıldığı optimizasyon koşulları tercih edilmiştir. Genel olarak, CO_2 fiksasyonu için çoklu katalitik parametreler (reaksiyon sıcaklığı ve zamanı, CO_2 basıncı ve farklı substrat) dikkate alındığında homojen kobalt-temelli katalitik sistemlerin tam bir karşılaştırmasını yapmak zordur. Bu çalışmadaki kıyaslama epoksit olarak sadece epiklorohidrinin kullanıldığı çalışmalara dayandırılmıştır. Yakın zamanda CO_2 ve epiklorohidrinin organik halkalı karbonatlara dönüşümü için (Çizelge 4.5.) uygun koşullar altında bazı kobalt katalizörlerinde % 48-100 arasında bir verimin gerçekleştiği rapor edilmiştir (Kilic ve ark., 2015; De ve ark., 2017; Ji ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2018; Fan ve ark., 2019; Khattak ve ark., 2019; Ullah ve ark., 2019; Wu ve ark., 2020; Arunachalam ve ark., 2020). Bu tez çalışmasında CO_2 ve epoksitlerden

halkalı karbonatları elde etmek için uygun şartlarda (1.6 MPa CO_2, 100 ^oC, 2 h) ve çözücüsüz koşullar altında çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü ve ko-katalizör olarak DMAP kullanılarak % 97.9 verim ve % 98.4 seçicilikle katalitik sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on (ECHC) verimi bu çalışmadaki koşullara (1.6 MPa CO_2, 100 ^oC ve 0.045 mmol katalizörler) göre reaksiyon süresi yarım saatten 4 saate yükseltildiğinde biraz artmıştır. Bununla birlikte, çift kobaloksim **(B_6)** katalizörü 100 °C'de ko-katalizör olarak herhangi bir baz kullanılmadığında, yarım saat süre ve 1.6 MPa CO_2 basıncında % 73.9 verimle harika bir dönüşüm gösterdiği gözlemlenmiştir. Ko-katalizör olmadan elde edilen bu sonuç gelecekteki çalışmalar için çok faydalı bir yol olacak ve belki de büyük ilgi çekecektir. Sonuç olarak, diğer katalitik sistemlerle karşılaştırıldığında çift kobaloksim tuzu **(B_6)** yapısındaki katalizör aktivite ve iki işlevli sistemler açısından avantajlı olmaya devam etmektedir.

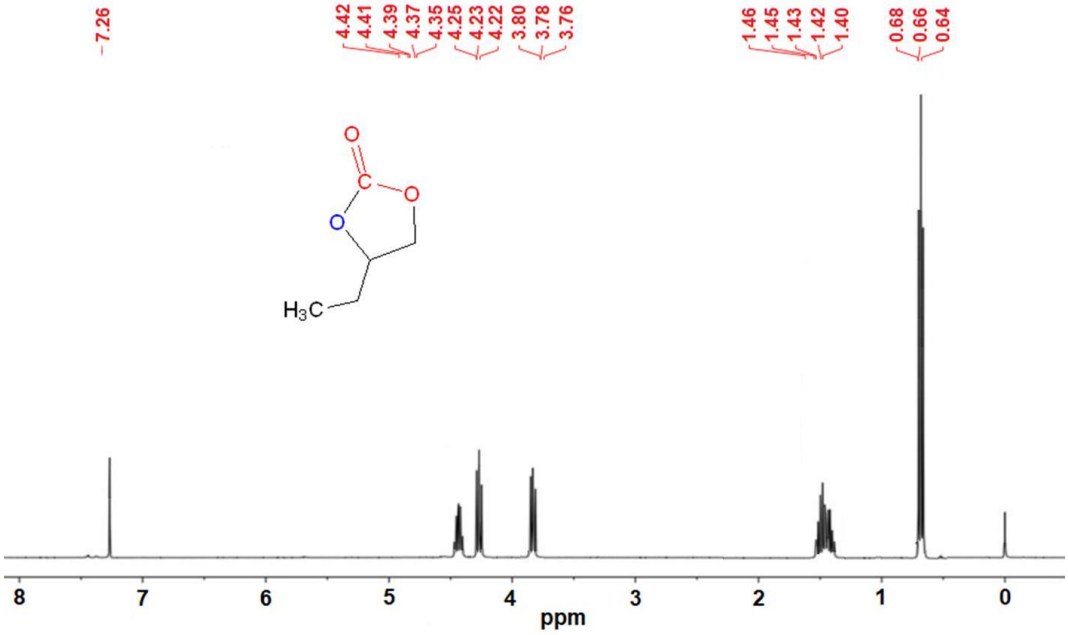
Çizelge 4.5. CO_2 dönüşümü için yakın zamanda bildirilen bazı kobalt katalizörleri ile katalitik aktivitelerin karşılaştırılması

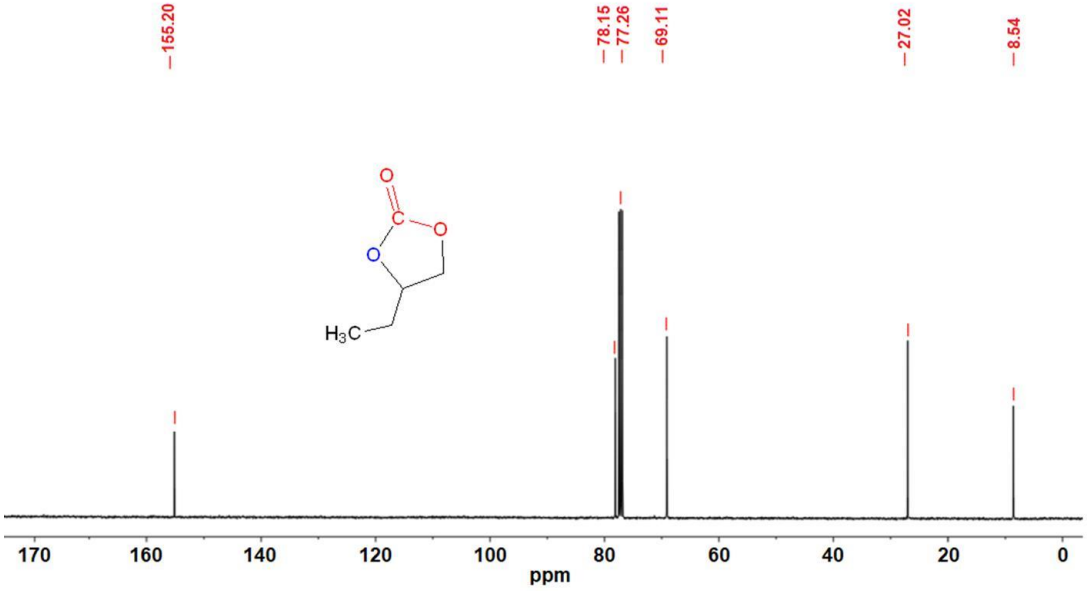
Katalizör	**Substrat**	**Yardımcı Katalizör**	**Koşullar**	**Verim (%)**	**Referans**
$Co(NO_3)_2.6H_2O$/**L6**	ECH	KBr	5 saat, 100 °C, 0.6 MPa, 0.1 mol katalizör	85	Wu ve ark., 2020
Co-kompleks **(2)**	ECH	TBAB	8 saat, 120 °C, 1 bar, 0.01 mol katalizör	100	Khattak ve ark., 2019
{[Co(μ3-L)(H_2O)]·0.5H_2O}n,	ECH	TBAB	3 saat, 100 °C, 1 atm, 0.19 mmol katalizör	87.2	Ji, ve ark. ,2018
Co-kompleks **(2)**	ECH	TBAB	1 saat, 90 °C, 10 bar, 0.025 mol katalizör	99	Fan ve ark., 2019
Co-cryptand	ECH	TBAB	24 saat, 20 °C, 1.01 bar	48	De ve ark., 2017
Co-PCPL	ECH	DMAP	2 saat, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	97	Kilic ve ark., 2017
[$PhCH_2Co^{III}(dmgh)_2$(4-*t*-BuPy)] **(6)**.	ECH	DMAP	2 saat, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	71.6	Kilic ve ark., 2015
Co-**1**	ECH	TBAB	4 saat, 100 °C, 1.0 MPa, 0.2 mol katalizör	96	Arunachalam, ve ark., 2020
Co-2a	ECH	DMAP	20 saat, 120 °C, 2.0 bar, 0.1 mol katalizör	96	Ullah ve ark., 2019
Katalizör (**6**)	ECH	DMAP	2 saat, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	97.9	**Bu çalışma**
Katalizör **(6)**	ECH	**No**	0.5 saat, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	73.9	**Bu çalışma**

4.2.4. İzole edilen halkalı karbonatların ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları

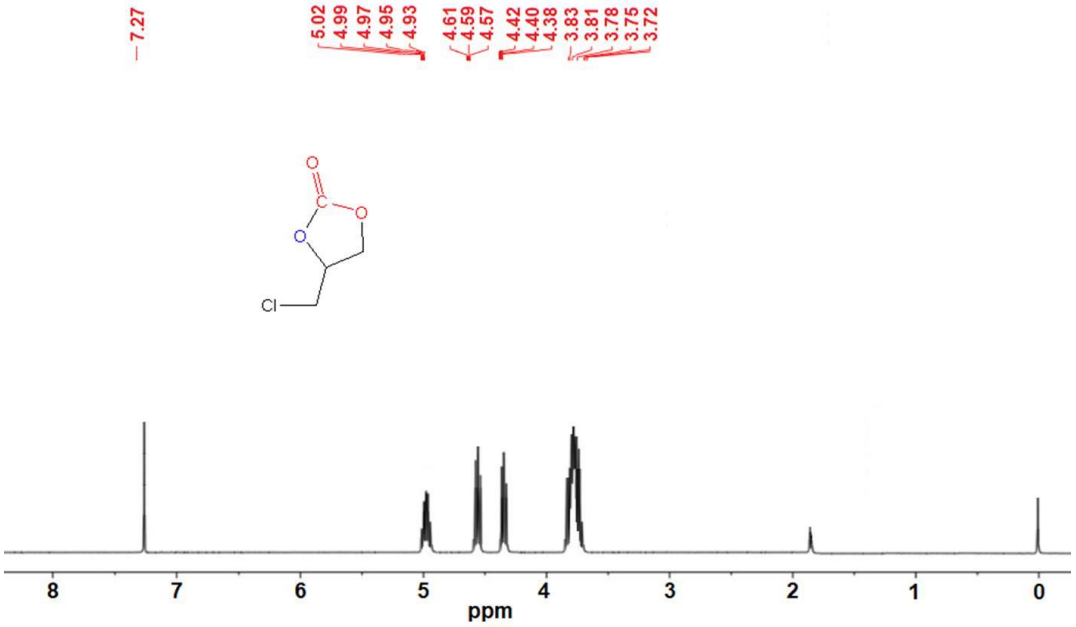


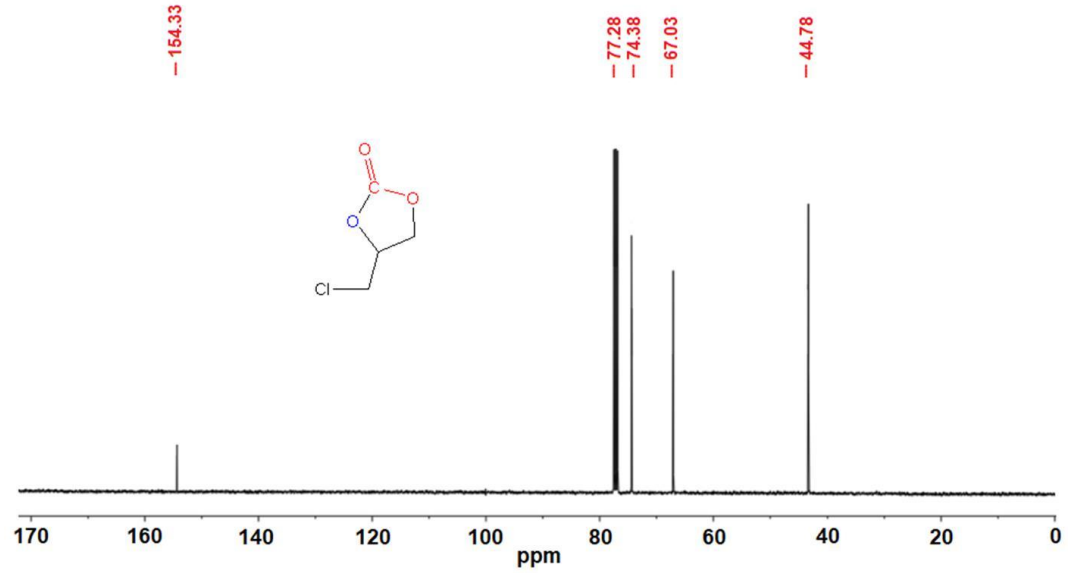
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.87-4.78 (m, 1H, -C*H*), 4.51 (dd, 1H, *J* = 8.4, 7.3 Hz, CH_2), 3.98 (dd, *J* = 8.4, 7.3 Hz, 1H, CH_2) ve 1.50 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 155.11 (*C*=O), 73.50 (-*C*H), 70.55 (-*C*H_2) ve 19.38 (-*C*H_3).



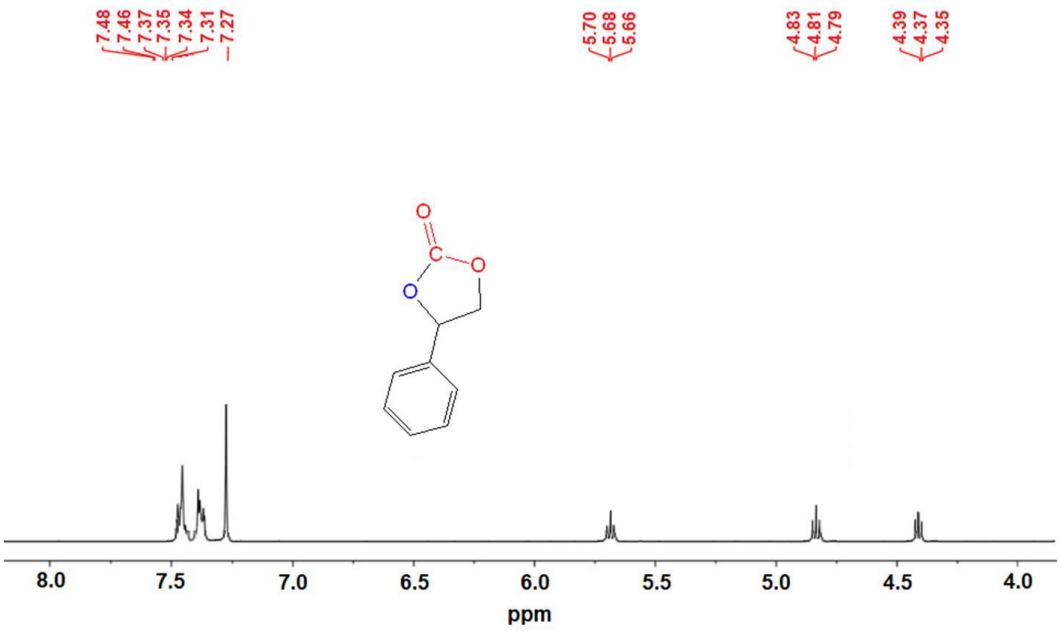


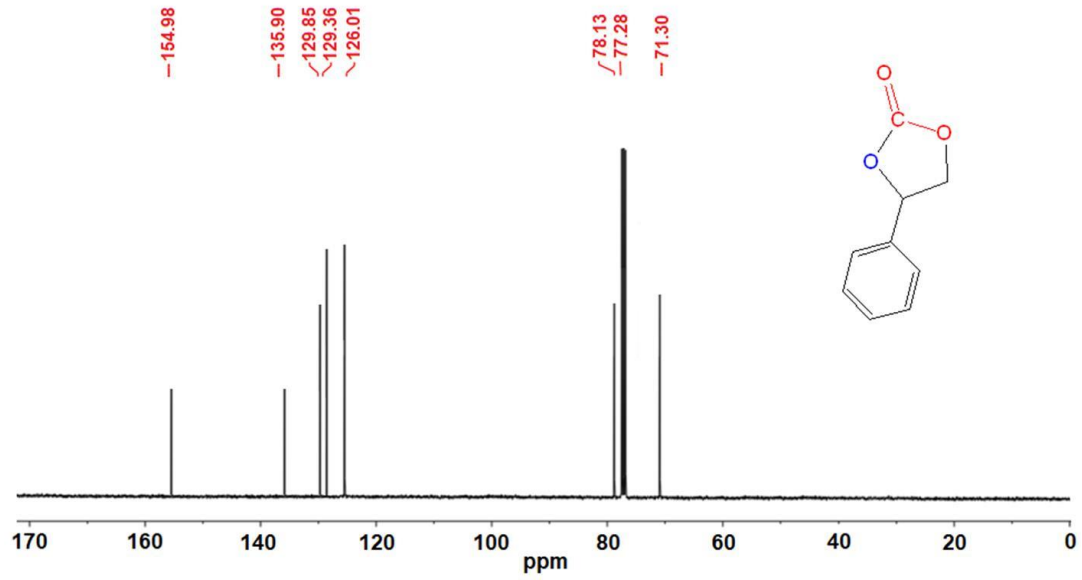
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.42-4.35 (m, 1H, -C*H*), 4.23 (dd, 1H, *J* = 8.2, 6.4 Hz, C*H*$_2$), 3.78 (dd, *J* = 8.2, 6.4 Hz, 1H, CH-C*H*$_2$), 1.46-1.40 (m, 2H, C*H*$_2$-CH_3) ve 0.66 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz, CH_2-C*H*$_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 155.20 (*C*=O), 78.15 (-*C*H), 69.11 (CH-*C*H_2), 27.02 (*C*H_2-CH_3) ve 8.54 (CH_2-*C*H_3).



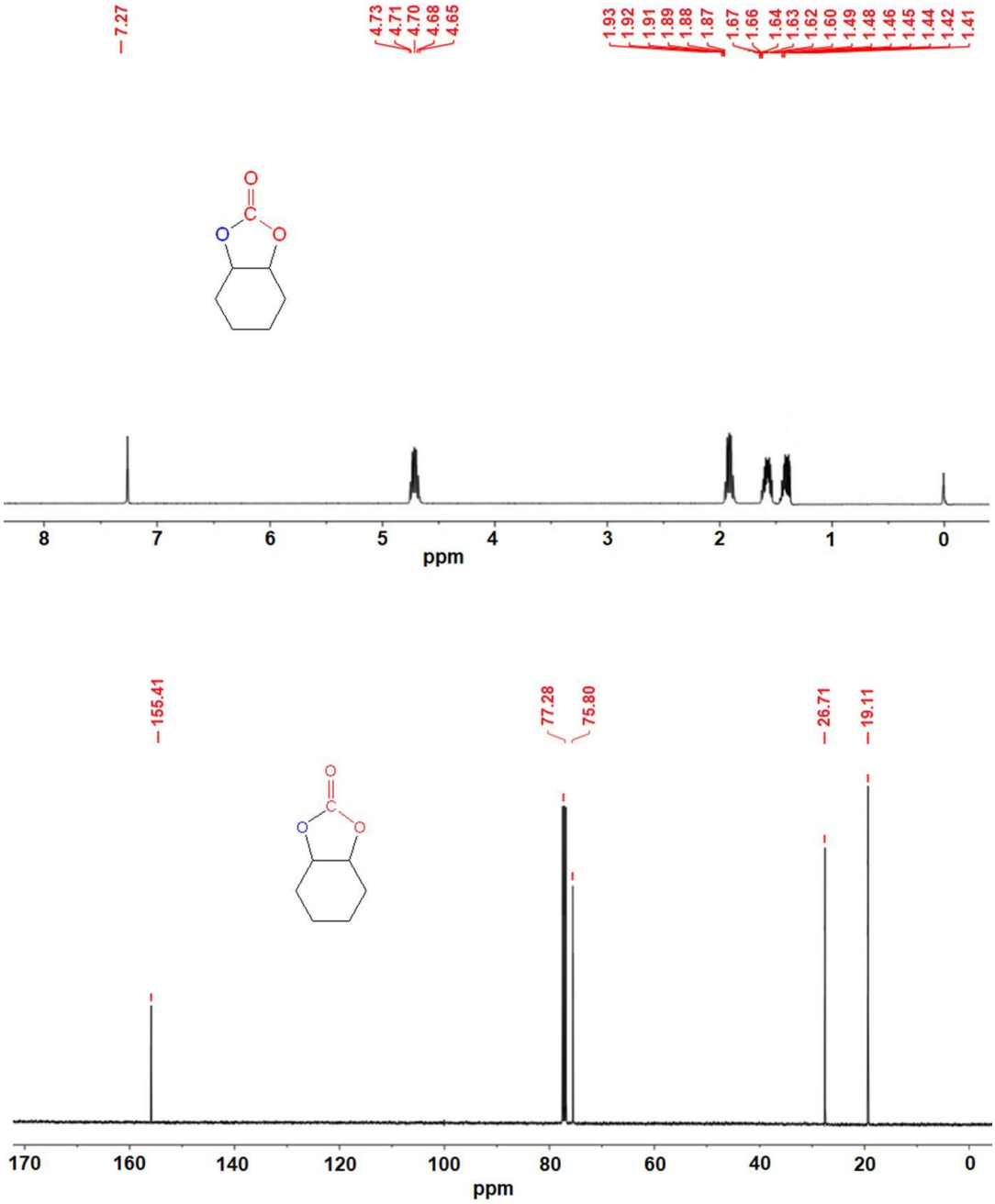


^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.02-4.93 (m, 1H, -C*H*), 4.59 (t, 1H, *J* = 8.6 Hz, -CH_2), 4.40 (t, 1H, *J* = 8.6 Hz, -CH_2) ve 3.83-3.72 (m, 2H, -CH_2-Cl). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 154.33 (*C*=O), 74.38 (-*C*H), 67.03 (-CH-*C*H_2) ve 44.78 (-*C*H_2-Cl).





^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.48-7.31 (m, 5H, Ar-C*H*), 5.68 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, -C*H*), 4.81 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, -CH_2) ve 4.37 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, -C*H*). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 154.98 (*C*=O), 135.90, 129.85, 129.36, 126.01 (Ar-*C*H), 78.13 (-*C*H) ve 71.30 (-CH-*C*H_2).



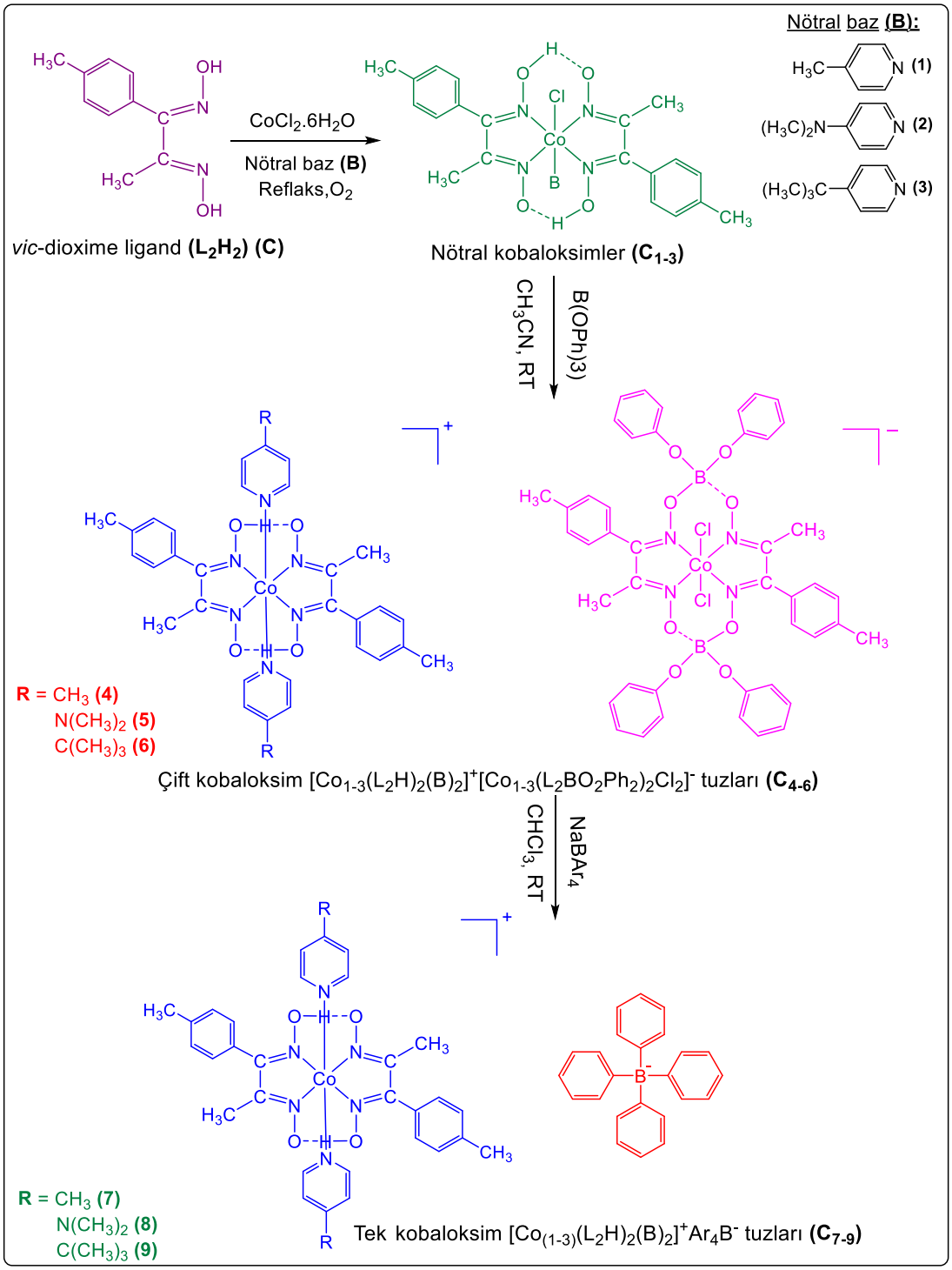
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.73-4.65 (m, 2H, O-C*H*), 1.93-1.87 (m, 4H, O-CH-CH_2), 1.67-1.60 (m, 2H, O-CH-CH_2-CH_2) ve 1.49-1.41 (m, 2H, O-CH-CH_2-CH_2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 155.41 (*C*=O), 75.80 (O-*C*H), 26.91 (O-CH-*C*H_2) ve 19.11 (O-CH-CH_2-*C*H_2).

4.3. Üçüncü Grup Bulguları ve Tartışmaları (C_{1-9})

4.3.1. Sentez ve karakterizasyon

Bu tez çalışmasının üçüncü aşamasında yeni nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen kobaloksim bazlı çift ve tek kompleks tuzlar **(C_{4-9})** uygun koşullar altında sentezlendi ve bunlar uygun ve çözücüsüz koşullar altında CO_2 ve farklı epoksitlerin reaksiyonu yoluyla halkalı karbonatların sentezlenmesinde homojen katalizör olarak etkinlikleri araştruldı. Bu çalışmanın ilk basamağında nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** Şekil 4.3.1 'de gösterildiği gibi, N_2 gazı altında ve etanol çözeltisi içerisinde *vic*-dioksim ligandı **(L_2H_2) (C)**, $CoCl_2.6H_2O$ tuzu ve nötral baz olarak da 4-Metilpiridin, 4- Dimetilamino piridin ve 4-tert-Bütilpiridinin kullanıldığı reaksiyonlar sonucu sentezlenmiştir. Daha sonra çalışmanın ikinci basamağında ise sentezi hedeflenen çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzları, oda sıcaklığında ve susuz CH_3CN içinde nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ile trifenil boratın ($B(OPh)_3$) 7 saat süren reaksiyonları sonucunda %74'e varan verimlerle sentezlendi (Şekil 4.3.1). Bu çalışmanın son basamağında ise karşıt iyon içeren tekli kobaloksim **(C_{7-9})** tuzları, çift kobaloksim tuzları **(C_{4-6})** ile sodyum tetrafenilboratın ($NaBAr_4$) $CHCl_3$ içinde 25 ^oC'deki reaksiyonları sonucu % 58-64 arasındaki verimlerde hazırlandı (Şekil 4.3.1). Tüm aşamalardaki reaksiyonların takibi TLC kullanılarak belirlendi. Bu aşamada sentezlenen yeni nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen kobaloksim bazlı çift ve tek kompleks tuzların **(C_{4-9})** yapıları ^1H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektroskopisi, erime noktası ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edildi. Bu aşamada sentezlenen tüm kobaloksim bileşikler için elde edilen spektroskopik ve analitiksel sonuçlar önerilen yapı ile tutarlı olduğu ve hedeflenen kobaloksim bileşiklerinin oluştuğunu doğrulamıştır. Ancak, sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen kobaloksim bazlı çift ve tek kompleks tuzların **(C_{4-9})** uygun tek kristal yapıları birçok çözücü sistemi denenmesine rağmen başarılı bir şekilde elde edilememiştir. Daha sonra sentezlenen ve yapıları farklı spektroskopik tekniklerle detaylı olarak açıklanan tüm kobaloksim bileşikleri **(C_{1-9})** uygun koşullar altında CO_2 ve farklı epoksitlerden halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak

etkinliği test edilmiştir. Bu katalitik çalışmalarda en aktif kobaloksim katalizörü belirlendikten sonra bu katalizörler için epoksit, baz, sıcaklık, CO_2 basıncı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı gibi parametrelerin katalitik dönüşüm üzerine etkisi tartışılmıştır.

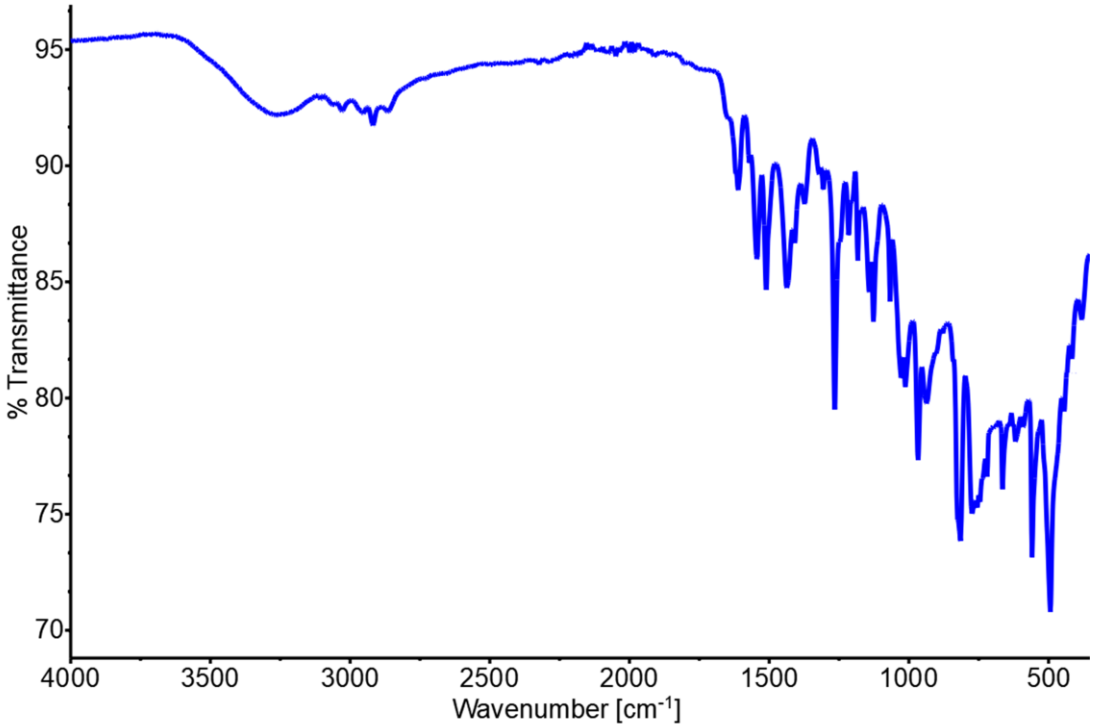


Şekil 4.3.1. Önerilen nötral kobaloksim **(C_{1-3})** ve kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** sentezi

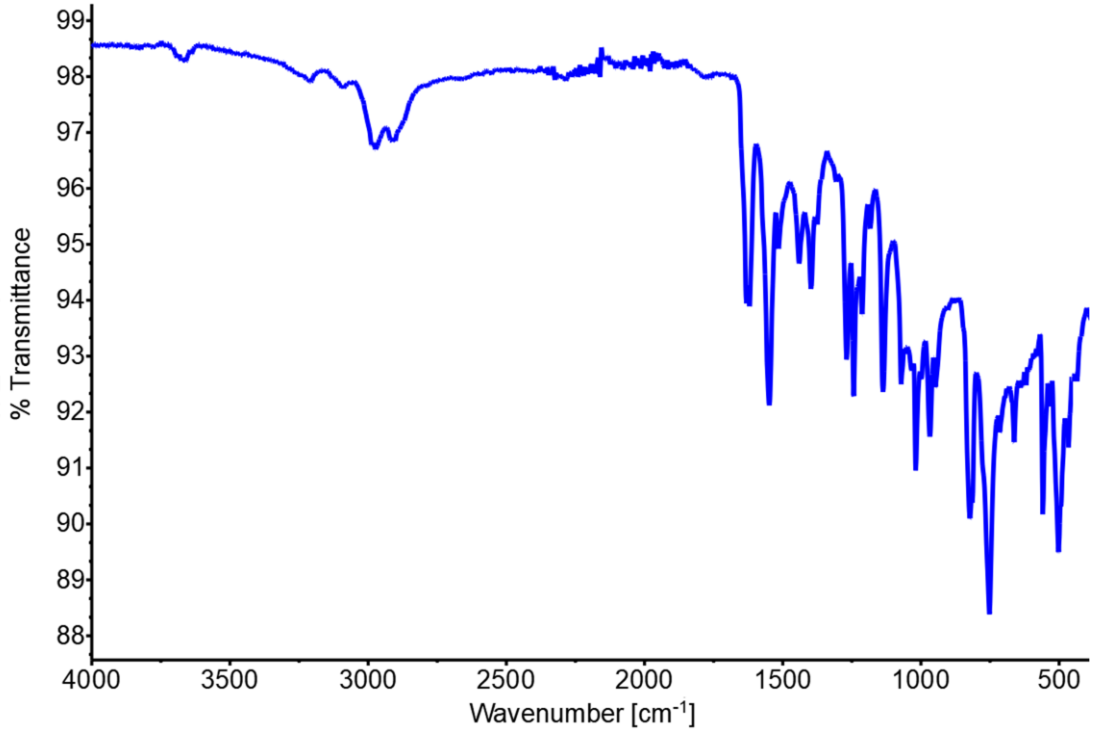
4. 3.2. Spektroskopik çalışmalar

Nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** ile tekli ve çift kobaloksim **(C_{4-9})** tuzlarının yapılarını açıklamak için ilk olarak FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ile tekli ve çift kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** elde edilen FT-IR spektral sonuçları Şekil 4.3.2-4.3.10'de verilmiştir. Nötral kobaloksim **(C_{1-3})** ile çift ve tek kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** FT-IR spektrumları üzerinde yapılan incelemelerde 3556-3115 cm^{-1} aralığında gözlemlenen tipik gerilme titreşimleri moleküller arası H-bağına (O-H...O) ait olduğu söylenebilir. Ayrıca, *vic*-dioksim ligandının **(L_2H_2)** Co(III) merkezine bağlandıktan sonra serbest υ(O-H) grubunun gerilme titreşimlerinin kaybolduğu görülmüştür. FT-IR spektral sonuçları, *vic*-dioksim ligandının **(L_2H_2)** ve nötral bazların (4-Metilpiridin, 4-Dimetilamino piridin ve 4-tert-Bütilpiridin) N-atomu yoluyla Co(III) merkezine bağlanması sonucu elektron yoğunluğunu azaldığı ve bundan dolayı azometin υ(C=N) gerilme titreşimlerine ait frekansın düştüğü tahmin edilmektedir (Kilic ve ark., 2018; Khattak ve ark., 2019). Elde edilen nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ile çift ve tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, karakteristik azometin grubuna ait titreşim bantlarının 1543-1622 cm^{-1} aralığında gözlemlendiği ve çift ile tekli kompleks tuzların oluşumundan sonra azometin υ(C=N) titreşim bantlarının farklı frekanslara kaydığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3.2-4.3.10). Bununla birlikte çift kobaloksim tuzları **(C_{4-6})**, nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunların basit karşı iyonlu tekli tuzlarınkinden **(C_{7-9})** biraz daha düşük frekansta olan ve 1604-1612 ve 1543-1548 cm^{-1} aralığında gözlemlenen iki farklı imin υ(C=N) gerilme titreşiminin ortaya çıktığını göstermektedir. Çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzlarının yapısında iki farklı imin υ(C=N) gerilem titreşimin ortaya çıkmış olması bu bileşiklerin başarılı bir şekilde oluştuğunu gösterir. Nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** veya çift ve tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** FT-IR spektrumlarında gözlenen bir diğer karakteristik pik 1239-1269 cm^{-1} aralığındaki ortaya çıkmış olup, bu piklerin υ(N-O) fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca tüm kobaloksim bileşiklerinin **(C_{1-9})** karakteristik N→Co bantlarına ait eğilme modlarının varlığı 494-559 cm^{-1} arasında iki farklı bant olarak gözlenmiştir. Elde edilen bu FT-IR verileri ışığında hedef nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ile çift ve tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** başarıyla oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca diğer aromatik ve alifatik gruplarına ait

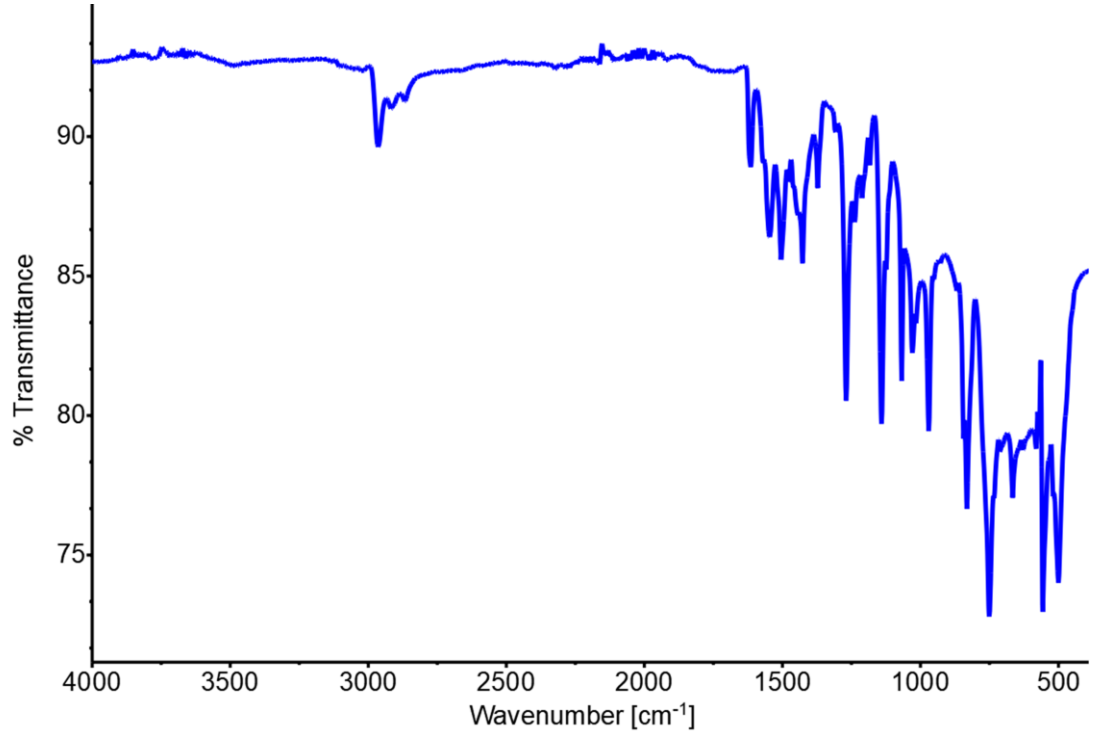
eğilme ve gerilme modlarına ait piklerde önerilen yapılarla iyi bir uyum içerisinde karakteristik pikler vererek hedef kobaloksimlerin **(C_{1-9})** başarılı bir şekilde oluştuğunu desteklemektedir.



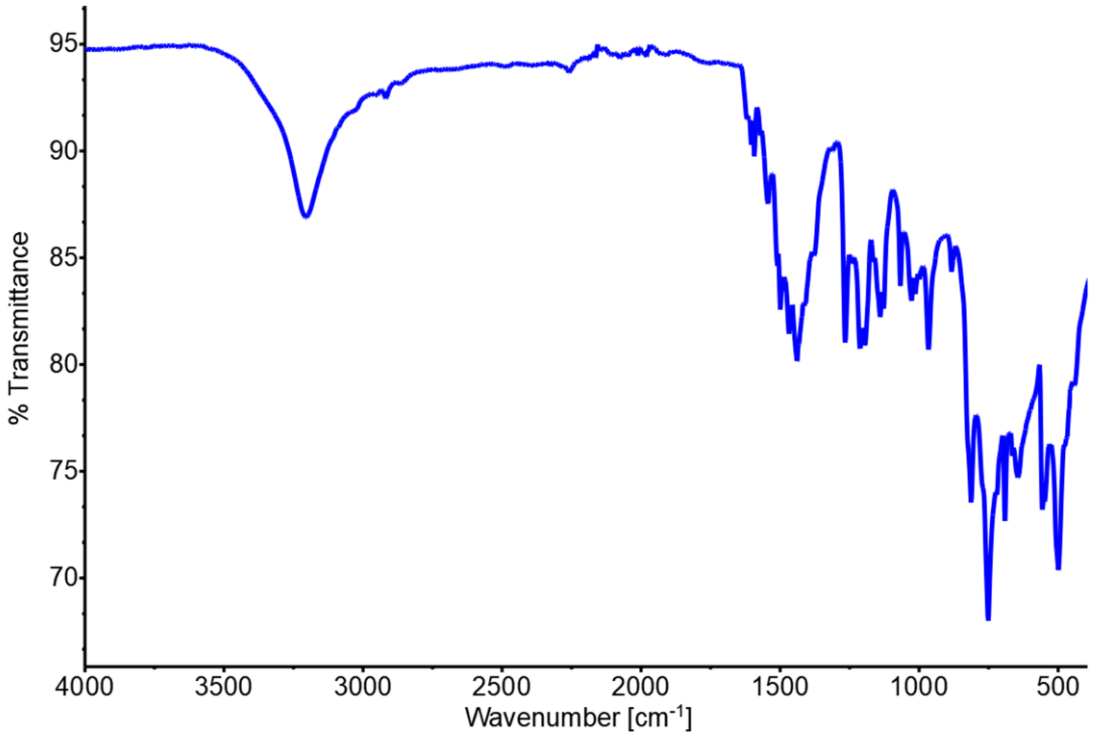
Şekil 4.3.2. Nötral kobaloksimin **(C_1)** FT-IR spektrumu



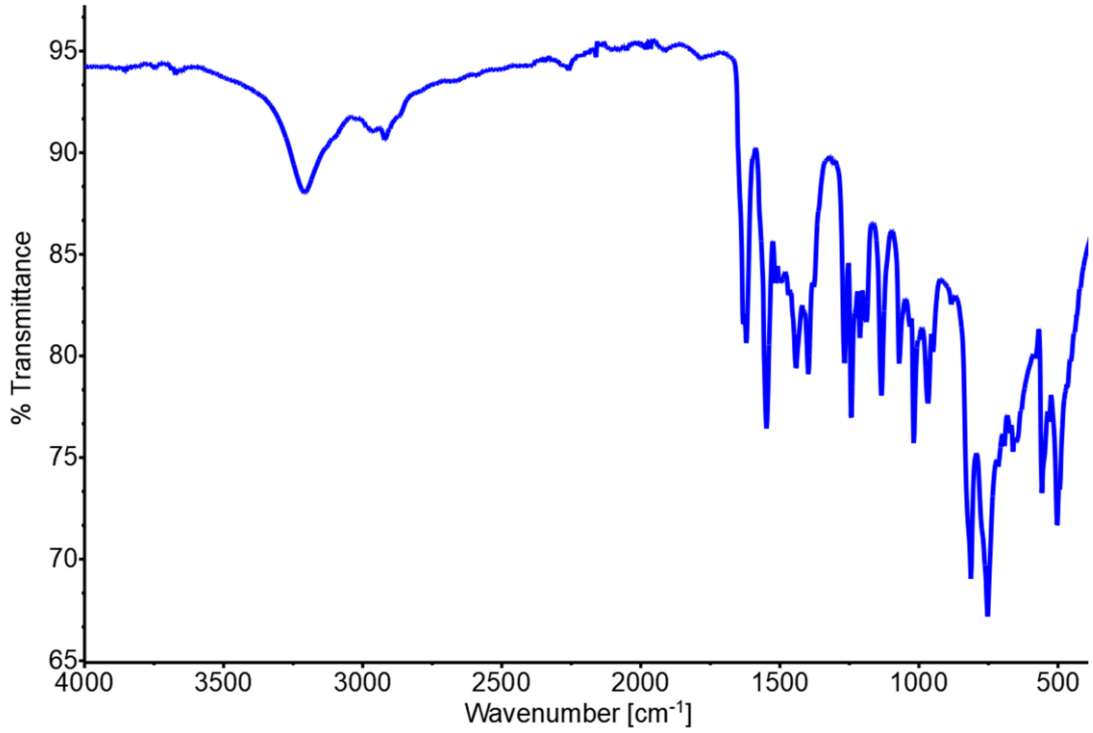
Şekil 4.3.3. Nötral kobaloksimin **(C_2)** FT-IR spektrumu



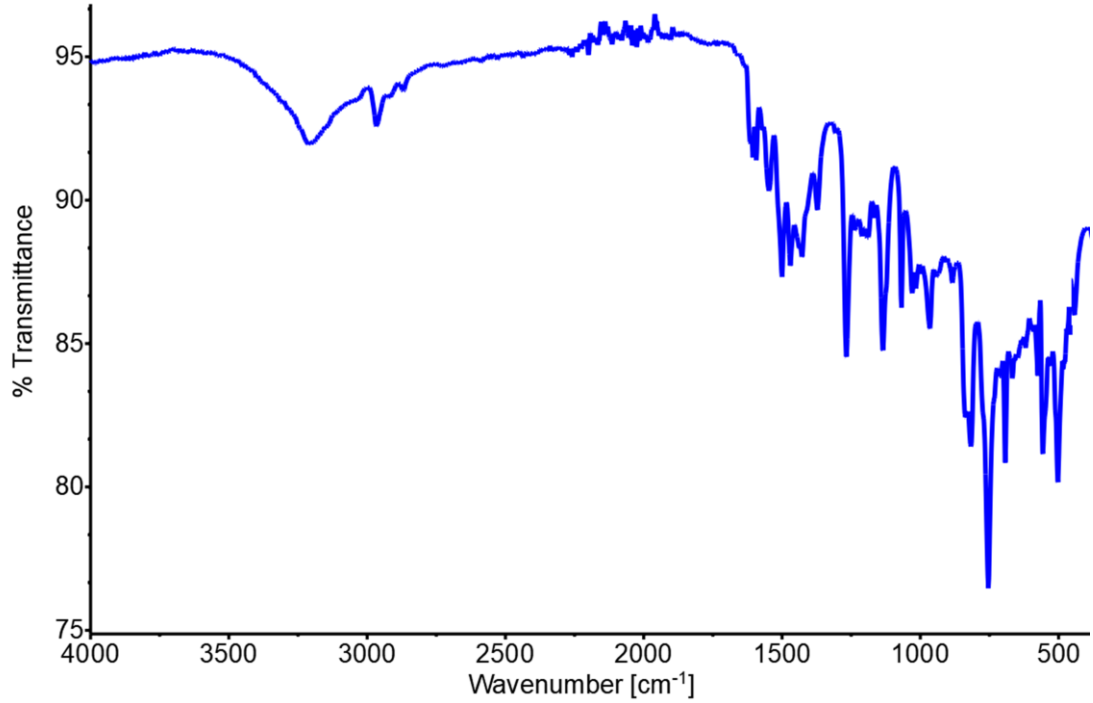
Şekil 4.3.4. Nötral kobaloksimin **(C_3)** FT-IR spektrumu



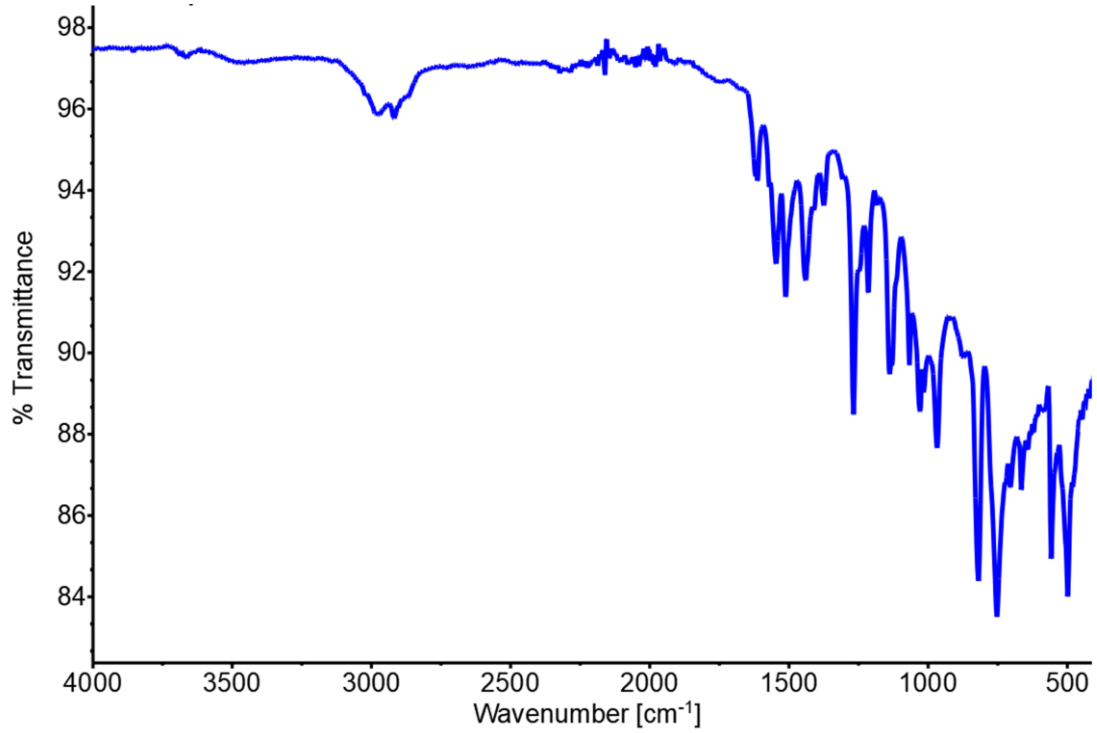
Şekil 4.3.5. Çift kobaloksim tuzunun **(C_4)** FT-IR spektrumu



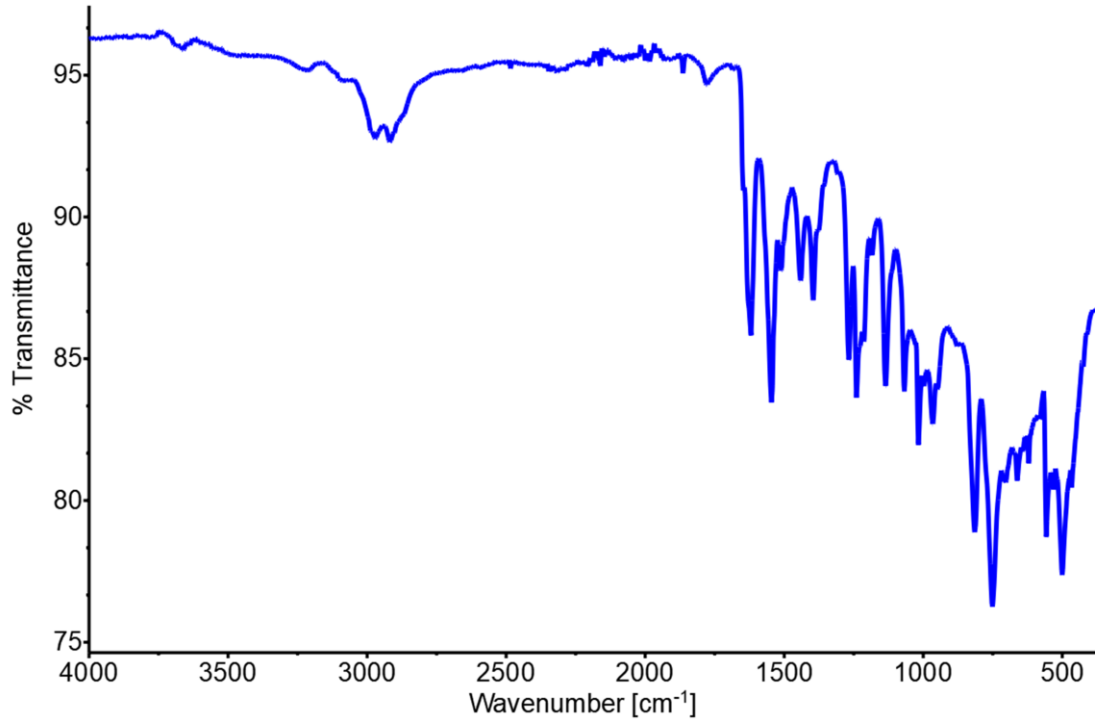
Şekil 4.3.6. Çift kobaloksim **(C_5)** tuzunun FT-IR spektrumu



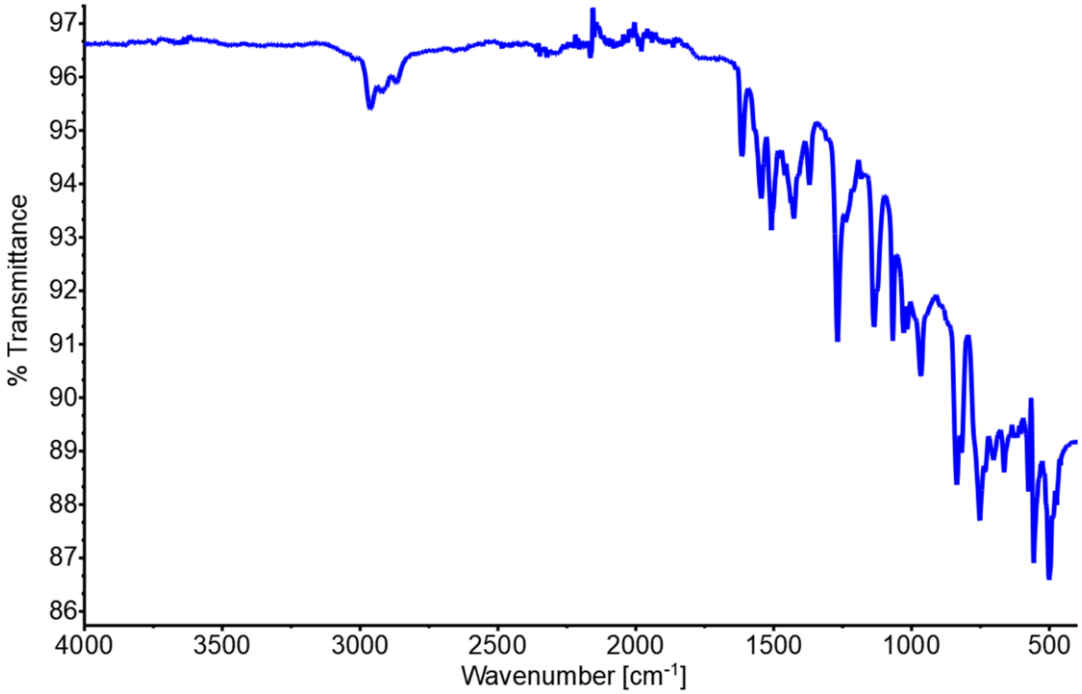
Şekil 4.3.7. Çift kobaloksim **(C_6)** tuzunun FT-IR spektrumu



Şekil 4.3.8. Tekli kobaloksim **(C_7)** tuzunun FT-IR spektrumu



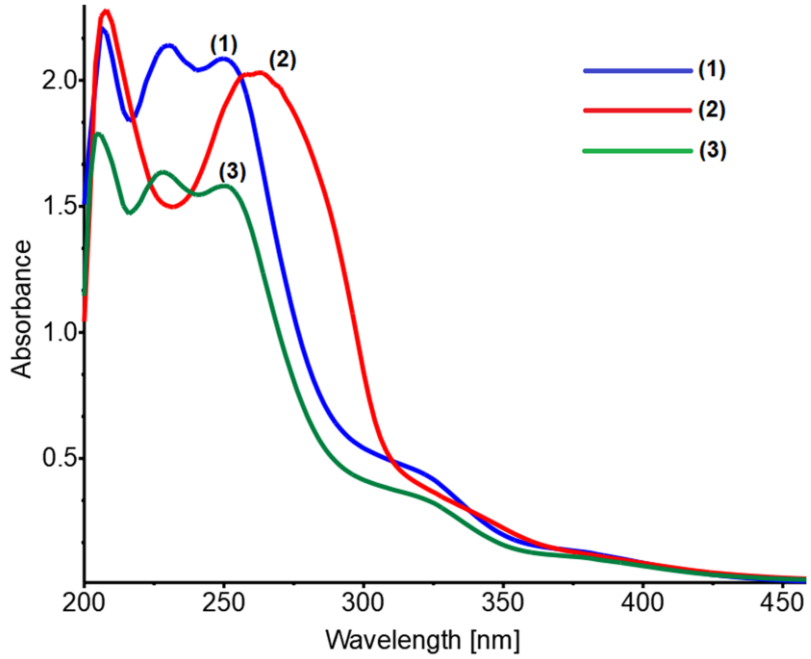
Şekil 4.3.9. Tekli kobaloksim **(C_8)** tuzunun FT-IR spektrumu



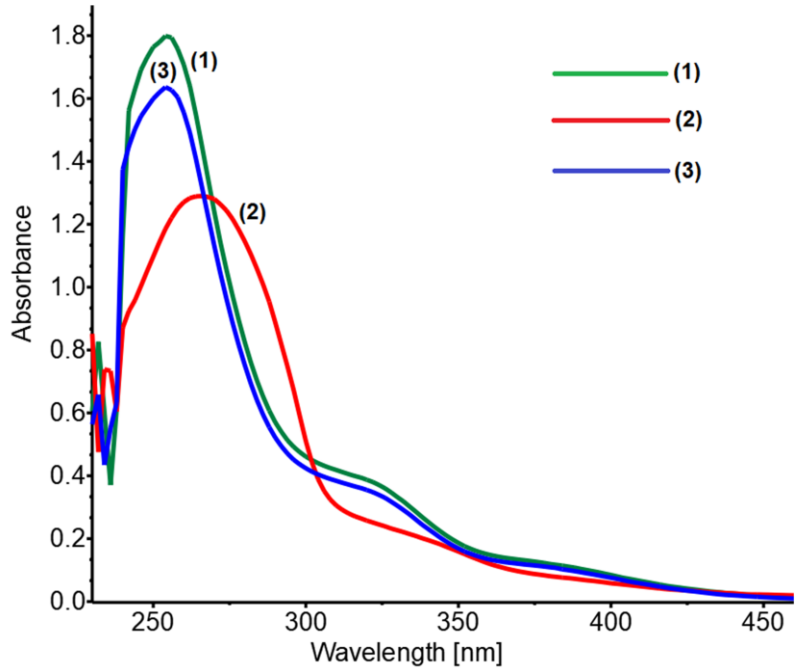
Şekil 4.3.10. Tekli kobaloksim **(C_9)** tuzunun FT-IR spektrumu

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen çift ve tek kobaloksim **(C_{4-9})** tuzlarının UV-Vis spektral ölçümleri oda sıcaklığında C_2H_5OH ve $CHCl_3$ çözücülerinde yaklaşık 2.10^{-6} M derişimlerde alınmıştır (Şekil 4.3.11-4.3.16). UV-Vis elektronik spektroskopisi kullanılarak nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve çift ile tekli kobaloksim **(C_{4-9})** tuzların yapılan elektronik geçiş analizleri sonucunda sırasıyla C_2H_5OH'de 205-398 nm ve $CHCl_3$'te 229-397 nm aralığında absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. Gözlemlenen absorpsiyon spektrumları muhtemelen kobalt(III) metal merkezlerinin koordinasyonundan kaynaklanan benzer elektronik ve sterik etkilerden dolayı çok benzer davranışlar göstermiştir. Nötral kobaloksimler **(C_{1-3})**, çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzları ve basit karşı iyonlu tek kobaloksim **(C_{7-9})** tuzlarının C_2H_5OH ve $CHCl_3$ çözücülerinde absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 205-398 ve 229-397 nm aralığında görülmüştür. Bu absorpsiyon bandlarının konjuge sistemlerdeki π-aril halka sistemi ve heteroatom içeren diğer gruplarla birlikte azometin (C=N) gruplarının yalın elektron çiftleri $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri kaynaklandığı söylenebilir (Alhafez ve ark., 2022; Pappuru ve ark., 2022). Nötral kobaloksimler **(C_{1-3})**, çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzları ve basit karşı iyonlu tek kobaloksim **(C_{7-9})** tuzlarının LMCT geçişleri ise (liganddan Co(III)

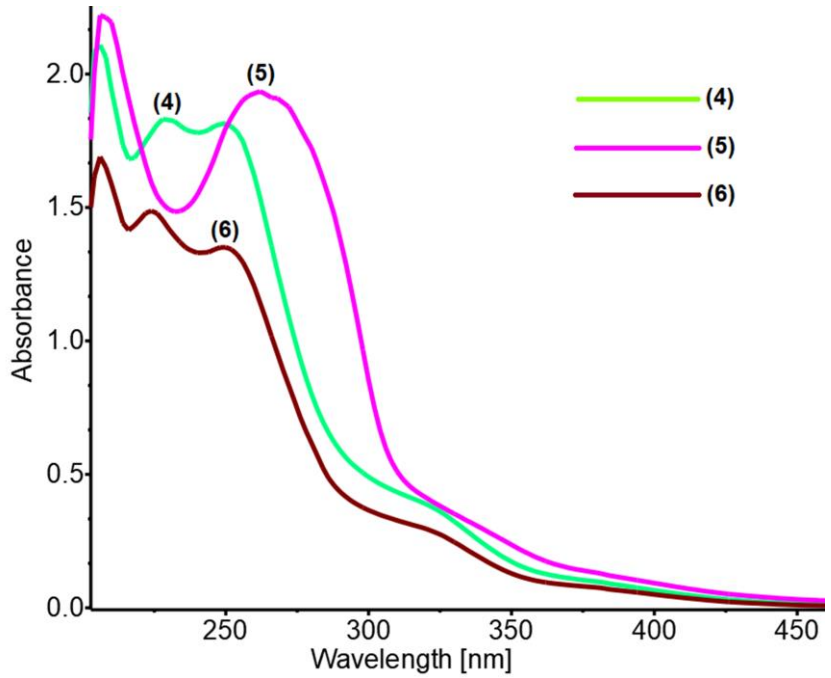
merkezine yük transferi) C_2H_5OH ve $CHCl_3$ çözücülerinde 322-398 nm aralığında geniş bantlar olarak görülmüştür. Öte yandan, bölünmüş d orbitallerindeki yasaklı d→d elektronik geçişi tüm kobaloksim **(C_{1-9})** bileşiklerinde gözlemlenmedi.



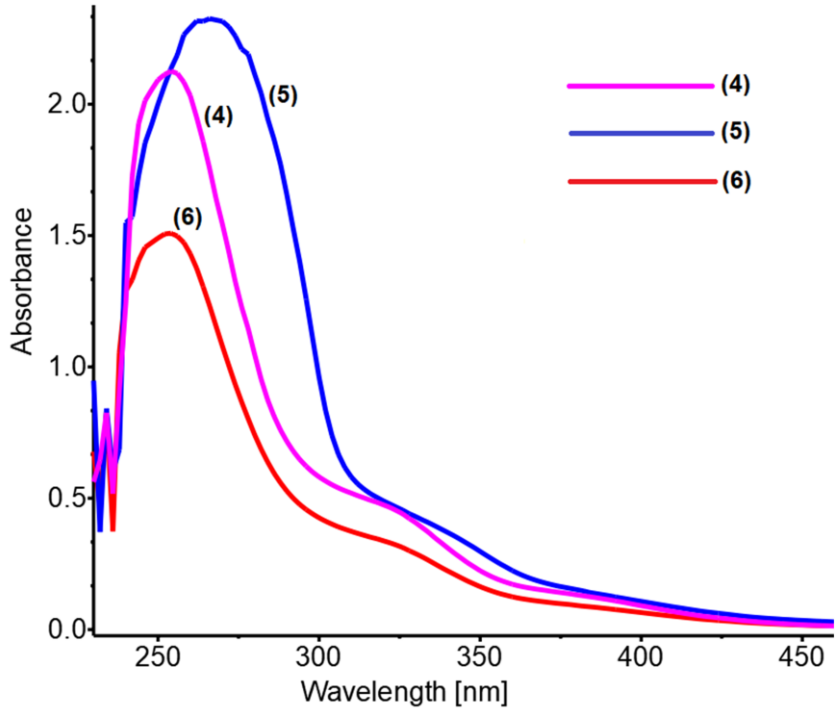
Şekil 4.3.11. Nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları



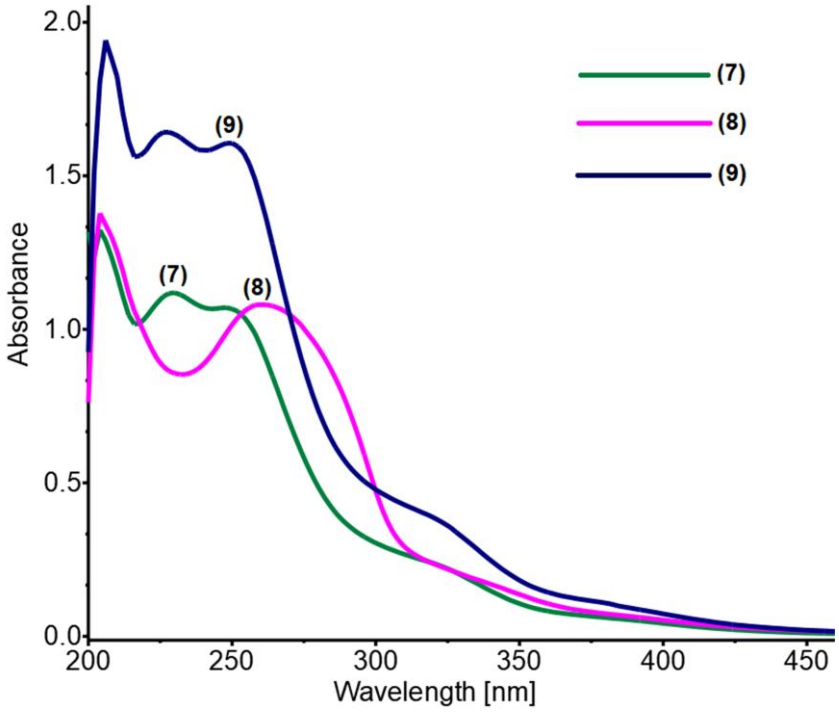
Şekil 4.3.12. Nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları



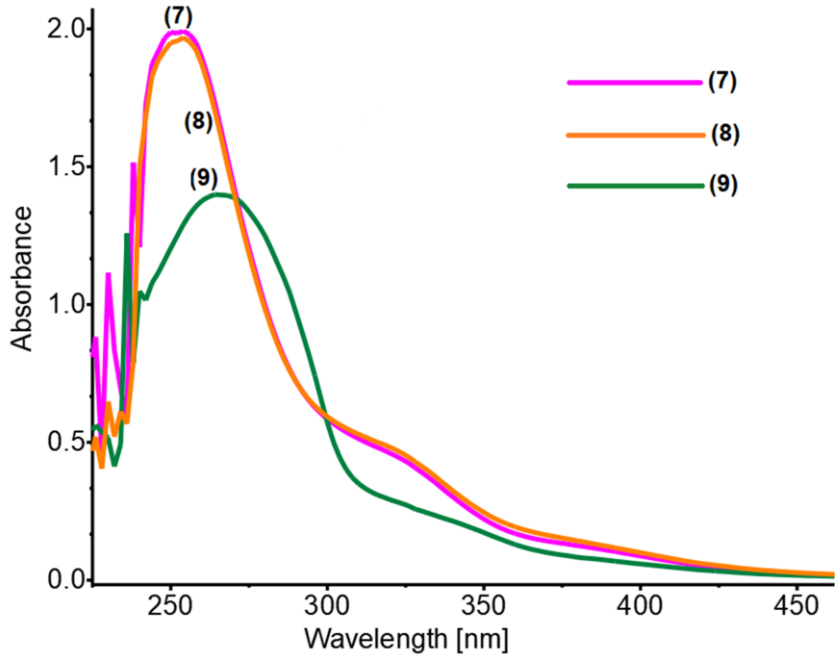
Şekil 4.3.13. Çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzlarının C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.3.14. Çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzlarının $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.3.15. Tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{7-9})** C_2H_5OH içindeki UV-Vis spektrumları



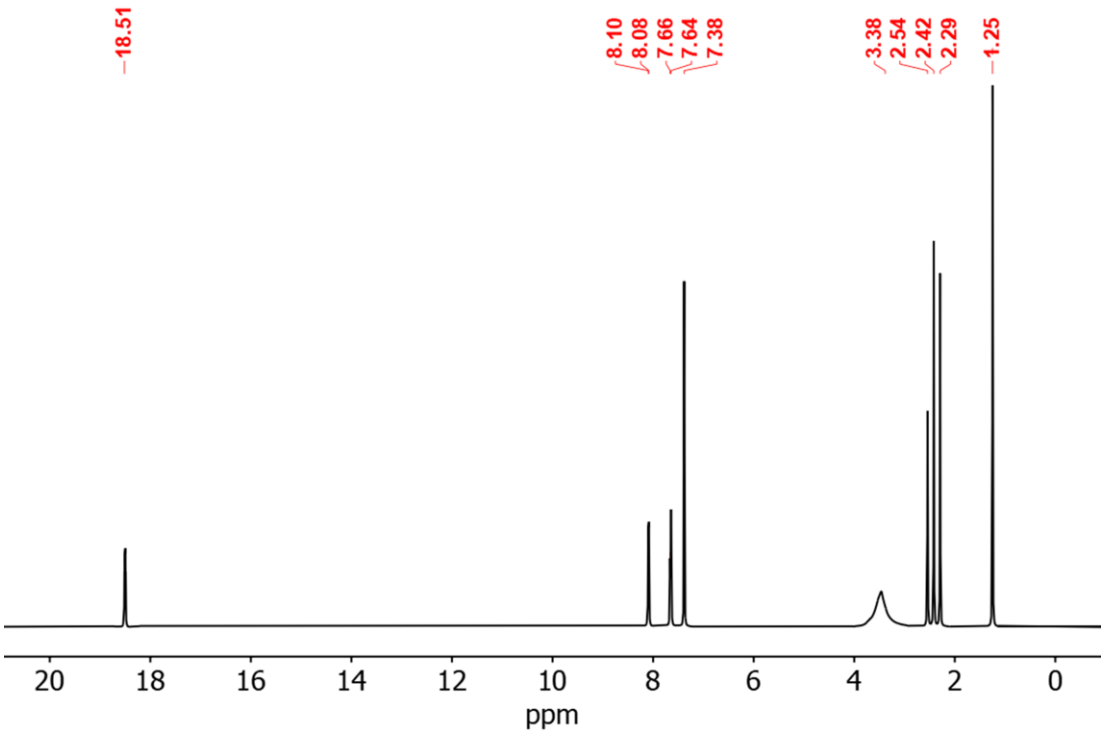
Şekil 4.3.16. Tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{7-9})** $CHCl_3$ içindeki UV-Vis spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen nötral kobaloksimler **(C_{1-3})**, çift kobaloksim **(C_{4-6})** tuzlarının ve tek kobaloksim **(C_{7-9})** tuzlarının yapılarını aydınlatmak için ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi kullanıldı ve elde edilen tüm NMR spektral sonuçları

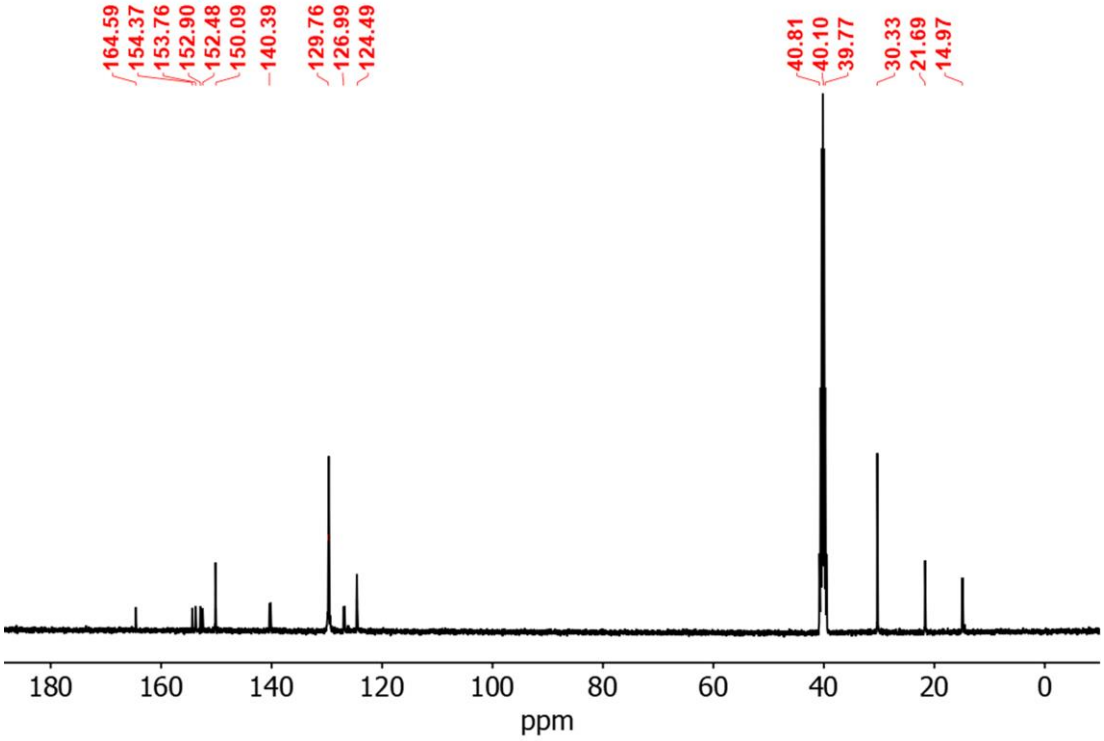
Materyal ve Yöntem bölümünde ve Şekil 4.3.17-4.3.34'te verilmiştir. DMSO-d_6 ve standart madde olarak TMS'nin kullanıldığı tüm kobaloksim bileşiklerinin **(C_{1-9})** ^{1}H NMR spektrumlarında en karakteristik kimyasal kayma moleküllerarası H-bağı (O-*H*...O) protonlarının karşılık gelen bir singlet rezonans olup, bu protonlara ait pikler 18.34-18.51 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. ^{1}H NMR spektrumlarında, nötr kobaloksimler **(C_{1-3})** veya çift ve tekli kobaloksim tuzları **(C_{4-9})** için 6.59-8.18 ppm arasındaki tekli, çiftli veya çoklu ardışık kimyasal rezonans kaymaları aril halka sisteminin protonlarına (Ar-CH) karşılık gelir. Bir istisna olarak, kobaloksim bazlı çift kompleks **(C_{4-6})** tuzlarda iki farklı ^{1}H NMR zirvesi gözlendi ve ayrıca fenil sübstitüentleri ve nötr bazlar için yalnızca bir sinyal setinin gözlemlenmesi, çift kobaloksim tuzlarının oluştuğunu gösteren en önemli kanıttır. Ayrıca, çift kobaloksim tuzlarının **(C_{4-6})** oluşumu, metil protonların 0.92-3.15 ppm aralığında iki farklı kimyasal kayması nedeniyle ^{1}H NMR spektrumunda da kolaylıkla gözlemlenebilir (Doerrer ve ark., 2010; Mandai ve ark., 2015; Oswald ve ark., 2021; Alhafez ve ark., 2022). Diğer taraftan beklenildiği gibi basit karşı iyonlara **(C_{7-9})** sahip tekli kobaloksim tuzları, tetrafenilboratın (Ar_4B^-) aromatik protonları için tekli veya çoklu pikler olarak 7.29-7.47 ppm aralığında meydana gelen kimyasal kaymalar ^{1}H-NMR spektrumları ile doğrulanmıştır. ^{13}C NMR spektrum çalışmalarıda nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** moleküller arası H-bağı (O-H...O) arasına trifenil boratın (BPh_3) eklenmesi sonucu sentezlenen kobaloksim bazlı çift kompleks **(C_{4-6})** tuzların oluştuğunu göstermiştir. Nötr kobaloksimlerin **(C_{1-3})** ve karşılık gelen kobaloksim bazlı çift kompleks **(C_{4-6})** tuzlarının ^{13}C NMR spektral sonuçları karşılaştırıldığında, nötr kobaloksimlerin tek azometin (C=N) karbon sinyalinin δ = 153.37-164.59 ppm aralığında gözlenirken, kobaloksim bazlı çift kompleks tuz yapılarında δ = 153.65-164.57 ppm aralığında iki farklı imin (C=N) karbon sinyalinin kimyasal kaymaları gözlendiği ve bu kimyasal kaymalarında çift kompleks tuz yapılarının başarılı bir şekilde oluştuğunu desteklemektedir. Kobaloksim bazlı çift kompleks **(C_{4-6})** tuzların basit karşı iyonlu tekli kobaloksim **(C_{7-9})** tuzlarının ^{13}C NMR spektrumları arasındaki en büyük fark, aromatik bölgede anyonik tetrafenilborat (Ar_4B^-) karbon kimyasal kaymaları olarak gösterilebilir. Fenil sübstitüentleri ve nötral bazlar için yalnızca bir dizi karbon sinyalinin gözlemlenmesinin yanı sıra, tekli kobaloksim tuzlarının oluştuğunu ve tetrafenilboratın (Ar_4B^-) basit karşı iyonlar olarak var olduğu söylenebilir. Ek olarak,

nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve karşılık gelen çift ve tekli kobaloksim **(C_{4-9})** tuzlarının ^{13}C NMR spektrumlarında, çeşitli metil grupları için 14.39-40.60 ppm aralığında karakteristik karbon sinyalleri gözlenmiştir. Bir istisna olarak, bu kimyasal karbon rezonansları, kobaloksim bazlı çift kompleks tuz **(C_{4-6})** yapılarında iki farklı kimyasal rezonans olarak ortaya çıkmıştır. Diğer organik grupların ^{1}H ve ^{13}C NMR sinyallerinin de önerilen yapılarla iyi bir uyum içinde olduğu ve uygun kimyasal kaymalar sağlayan tüm kobaloksim bileşiklerinin oluşumunu desteklemiştir.

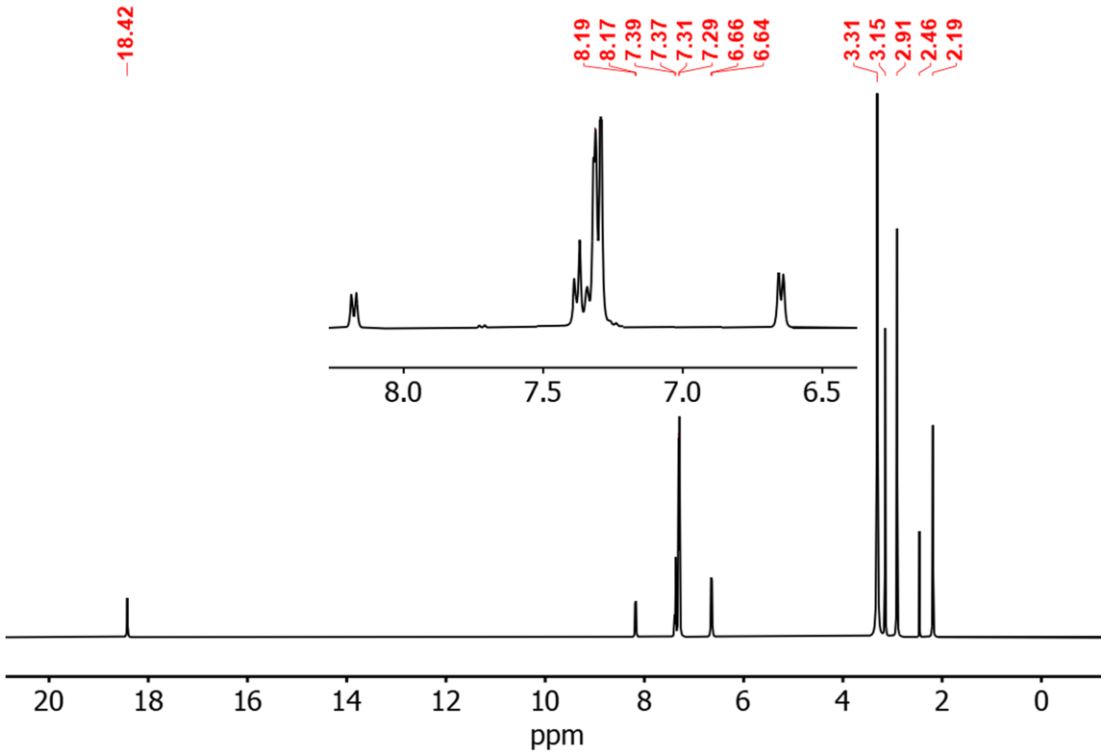
Elde edilen ^{11}B NMR kimyasal kayma değerleri bor içeren bileşiklerin geometrik yapıları ve yapılarının aydınlatılması için oldukça avantajlı tekniktir. ^{11}B NMR analizlerinde, kobaloksim bazlı çift kompleks **(C_{4-6})** tuzları için δ = 19.88-19.98 ppm aralığında ve basit karşı iyonlara sahip tek kobaloksim **(C_{7-9})** tuzları için ise δ = 27.33-29.94 ppm aralığında kimyasal kaymalar ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu ^{11}B NMR spektral sonuçlarına göre sentezi hedeflenen çift ve tekli kobaloksim **(C_{4-9})** tuzlarının oluştuğu, tüm bileşiklerde bor atomunun sp^3 hibridizasyonu ve tetrahedral geometride olduğunu göstermktedir.



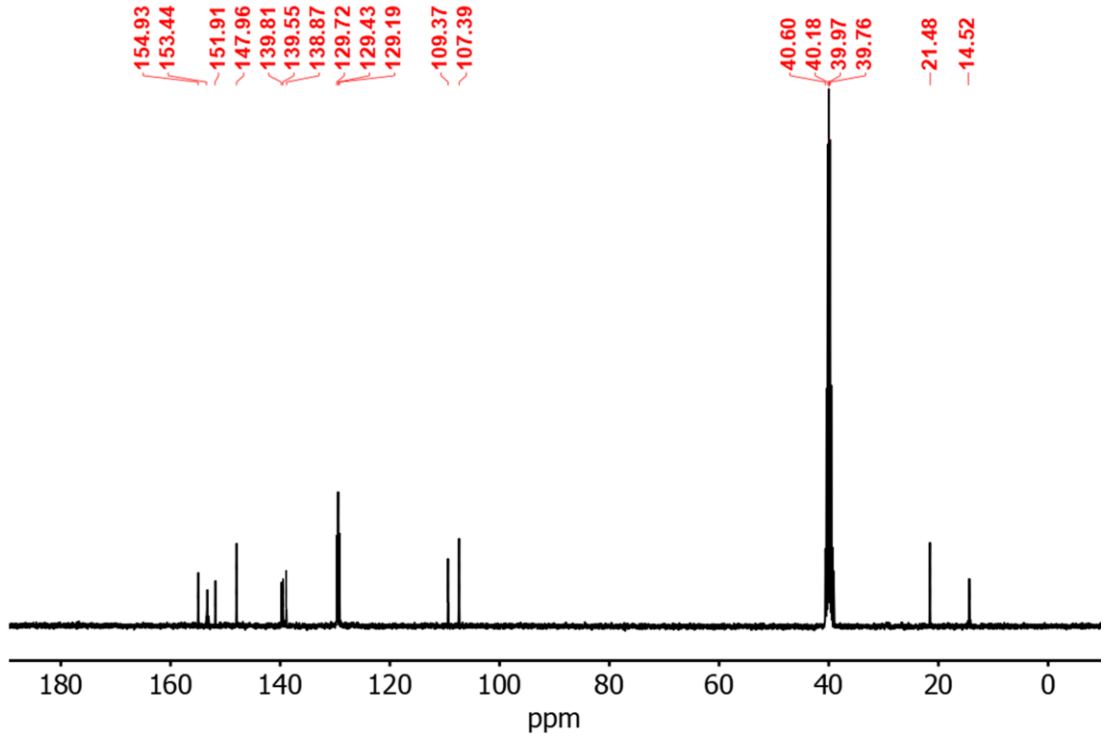
Şekil 4.3.17. Nötral kobaloksimin **(C_1)** ^{1}H NMR spektrumu



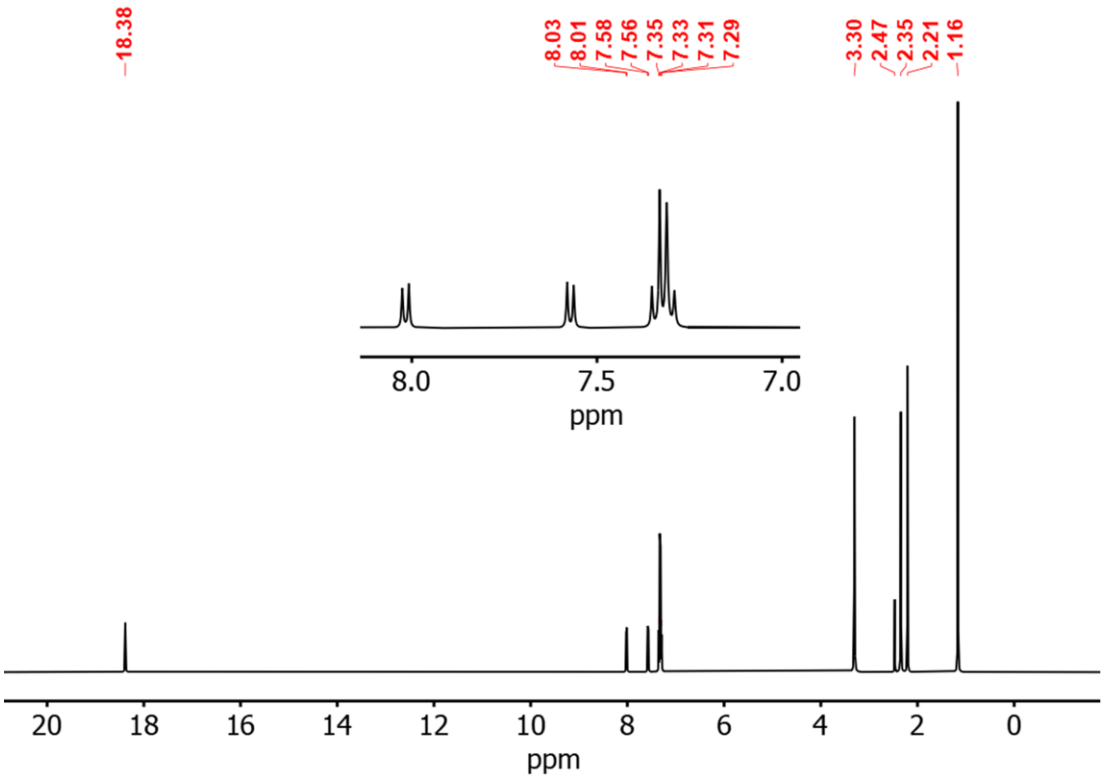
Şekil 4.3.18. Nötral kobaloksimin **(C_1)** ^{13}C NMR spektrumu



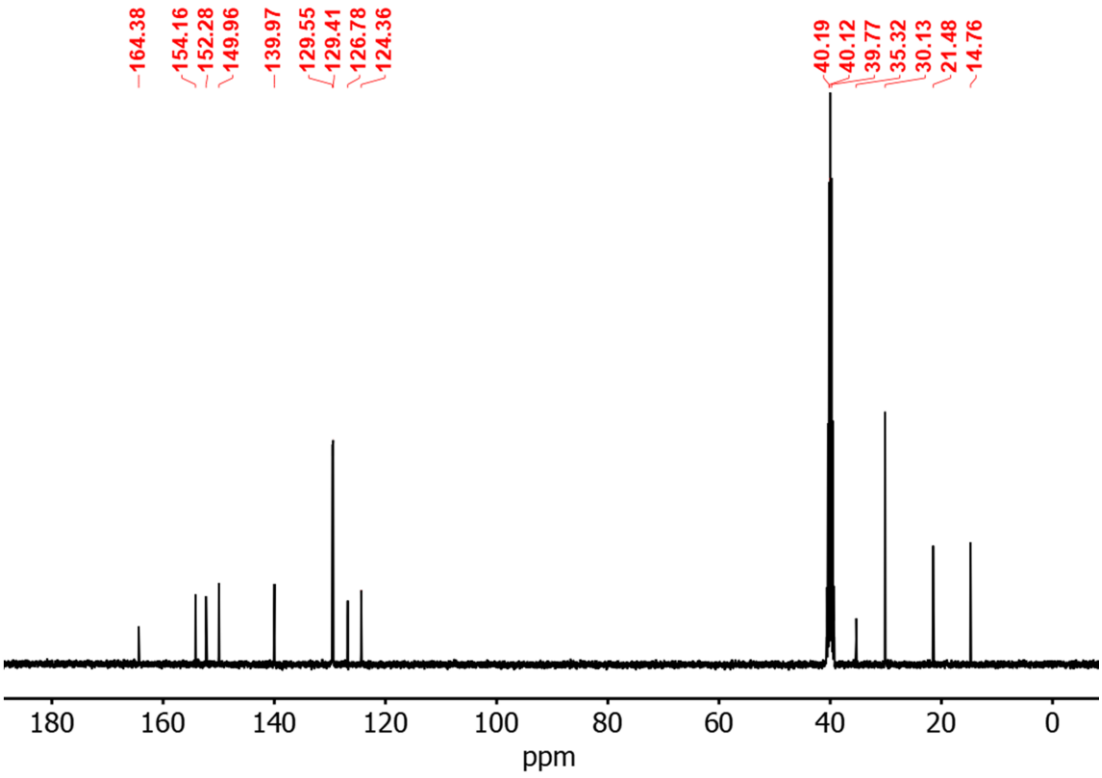
Şekil 4.3.19. Nötral kobaloksimin **(C_2)** ^{1}H NMR spektrumu



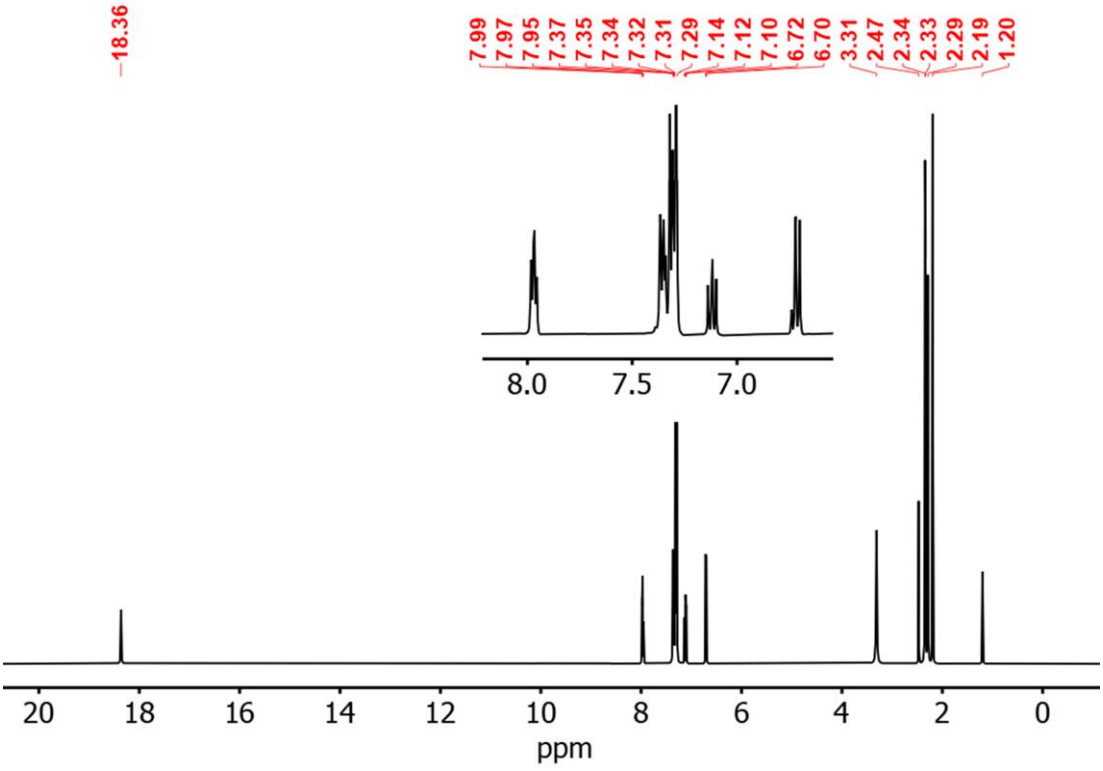
Şekil 4.3.20 Nötral kobaloksimin **(C_2)** ^{13}C NMR spektrumu



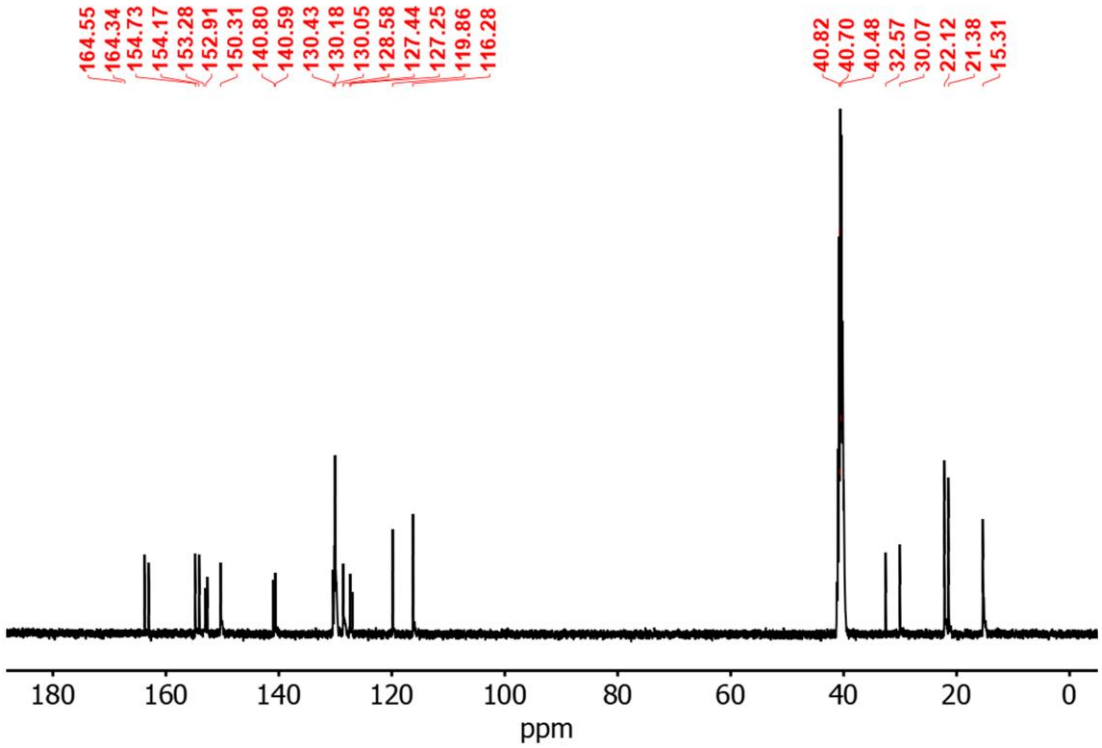
Şekil 4.3.21. Nötral kobaloksimin **(C_3)** ^{1}H NMR spektrumu



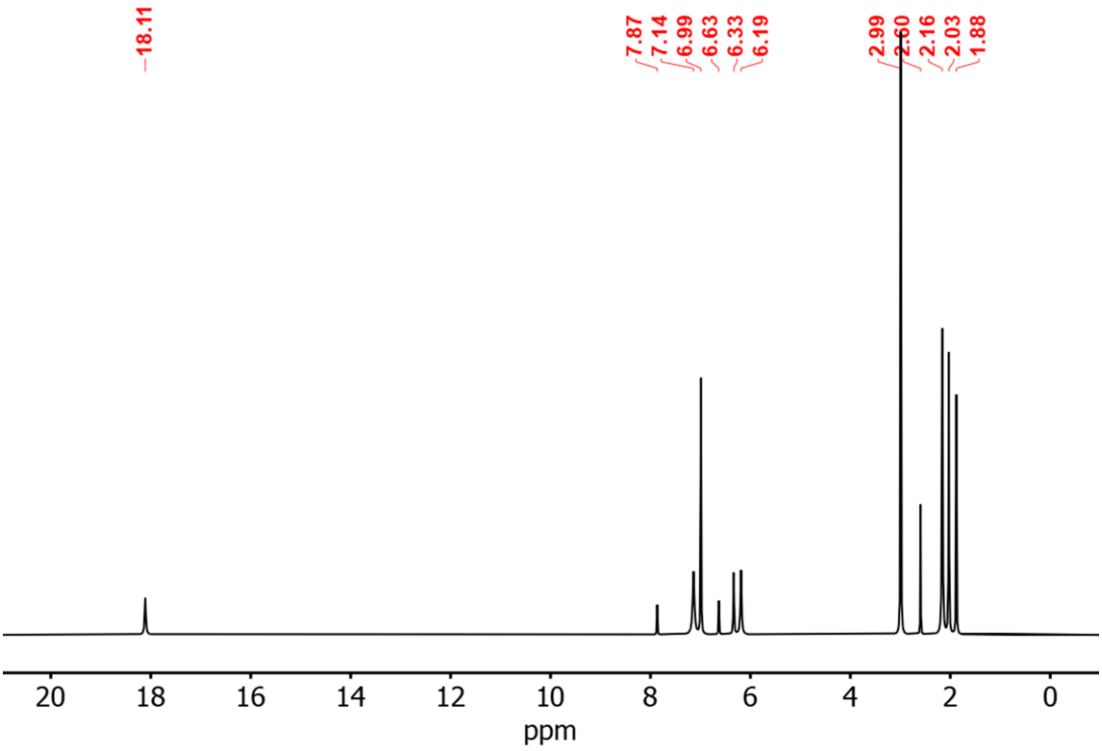
Şekil 4.3.22. Nötral kobaloksimin **(C_3)** ^{13}C NMR spektrumu



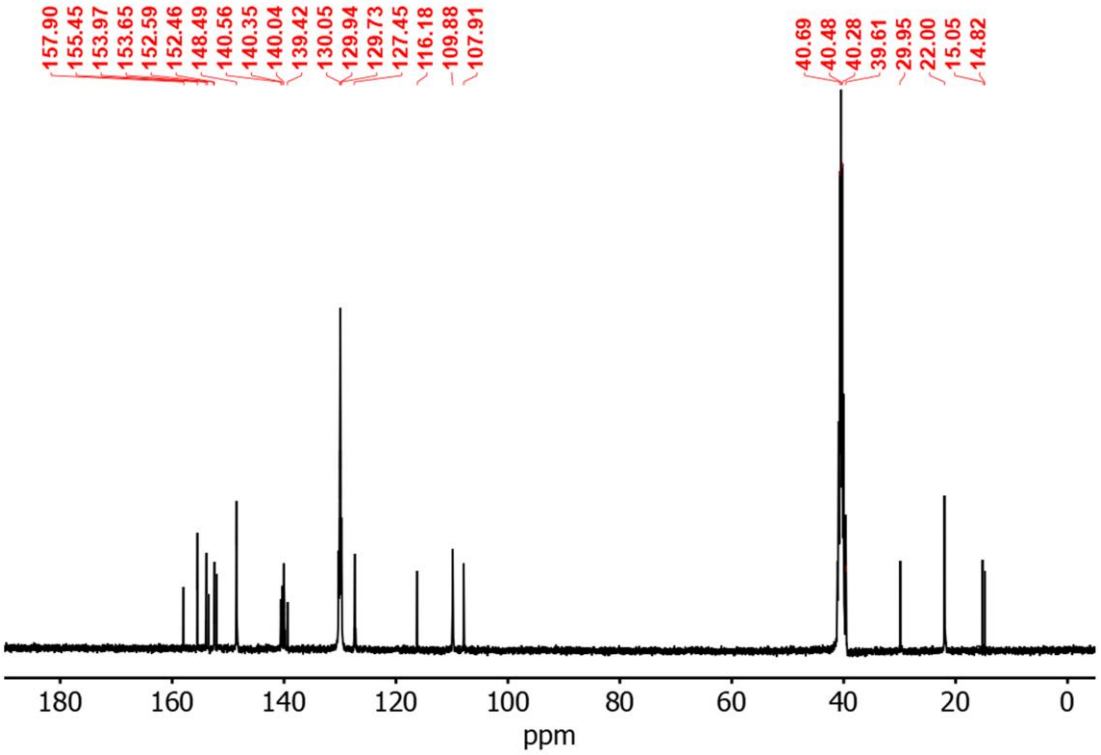
Şekil 4.3.23. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



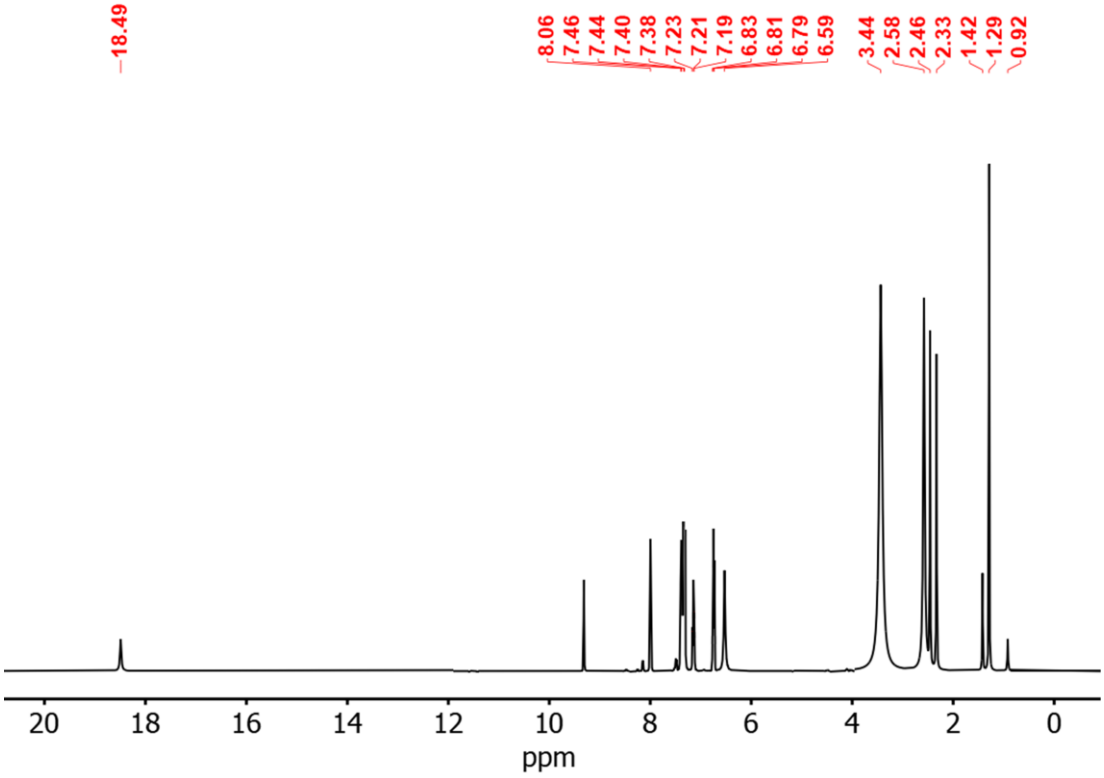
Şekil 4.3.24. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



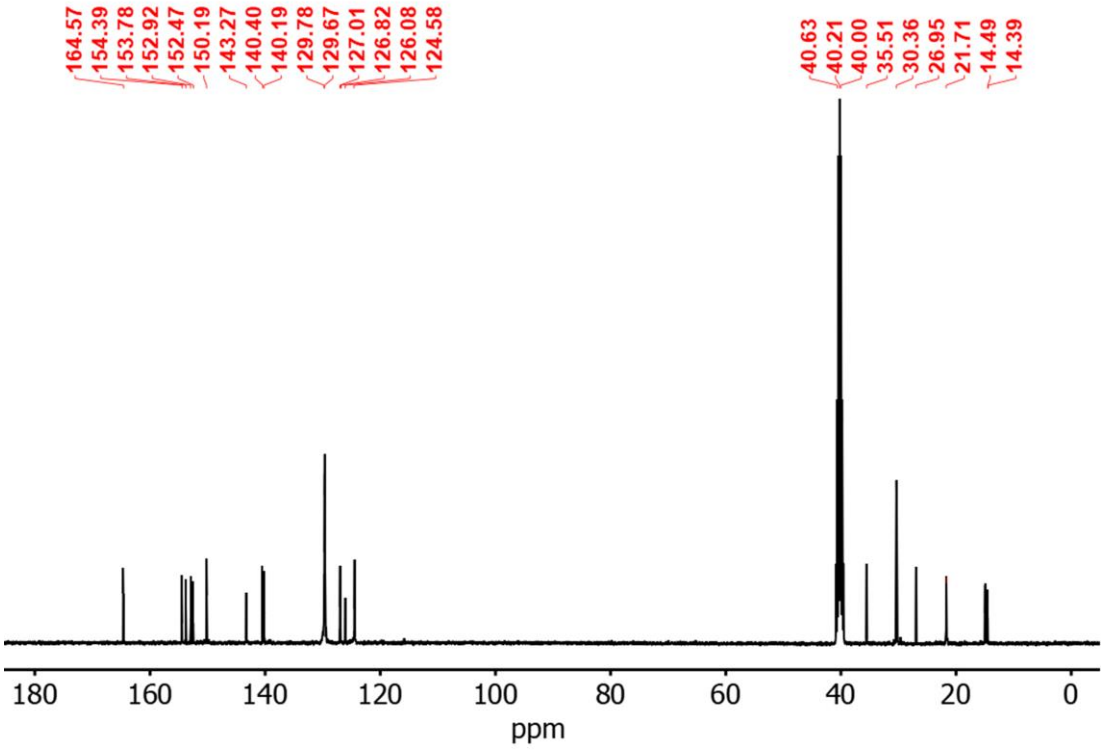
Şekil 4.3.25. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



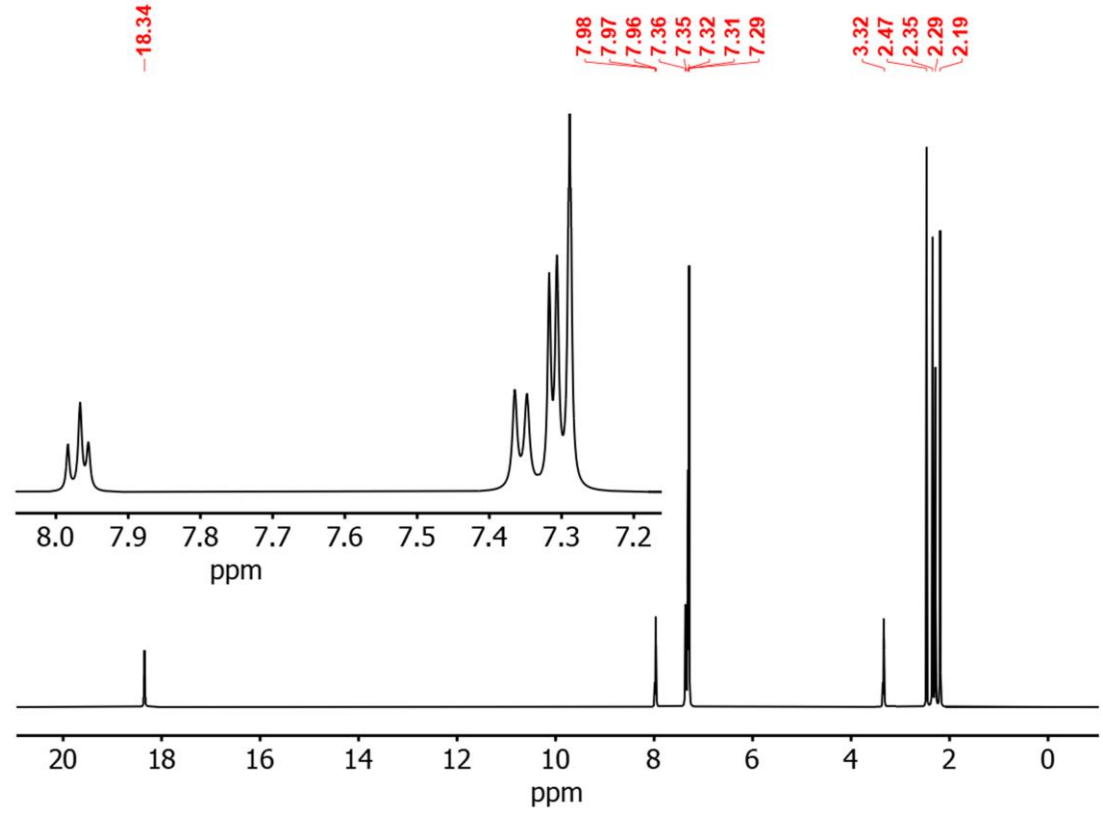
Şekil 4.3.26. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



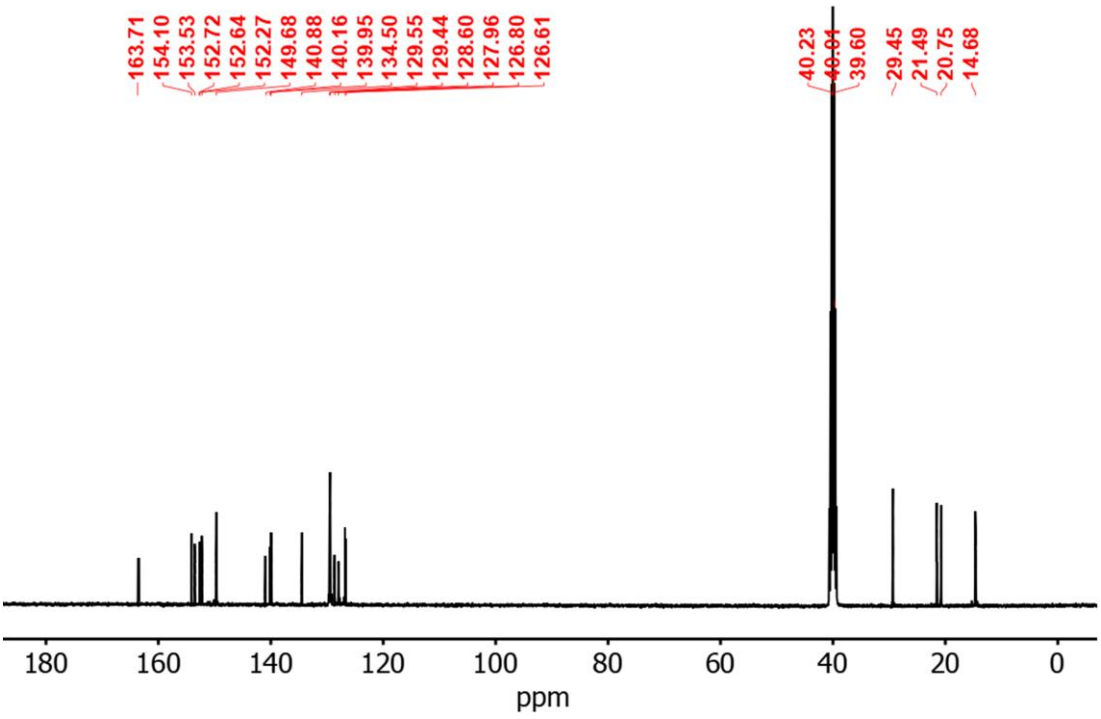
Şekil 4.3.27. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



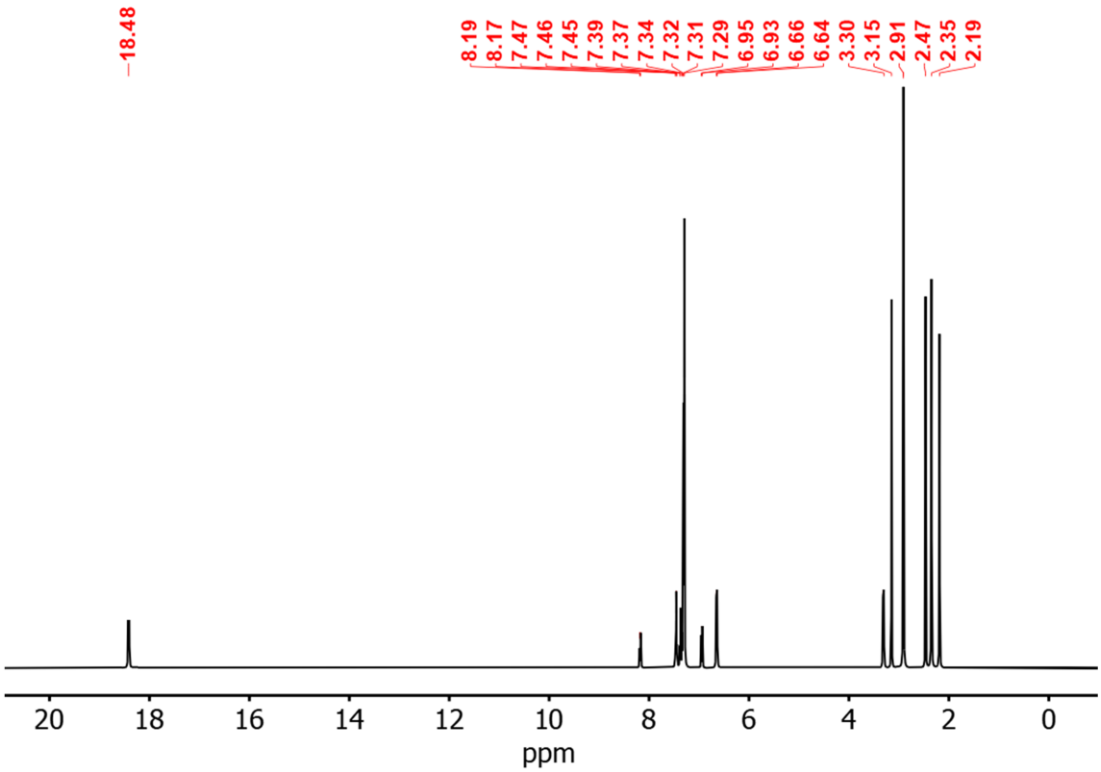
Şekil 4.3.28. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



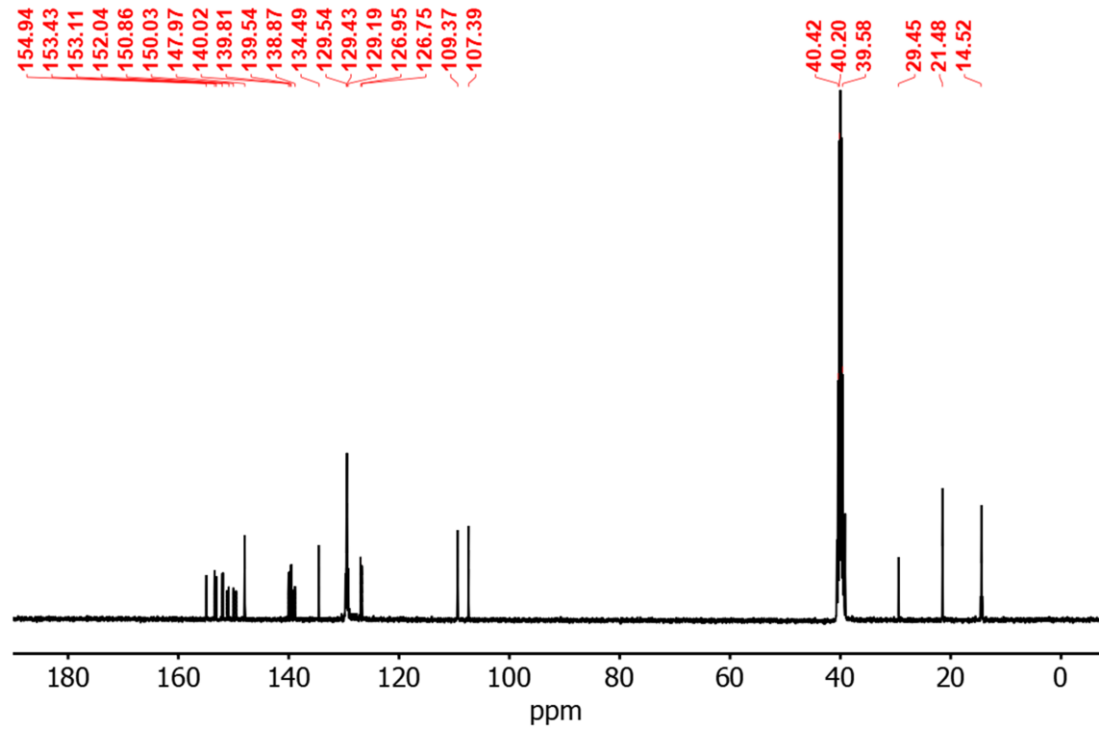
Şekil 4.3.29. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



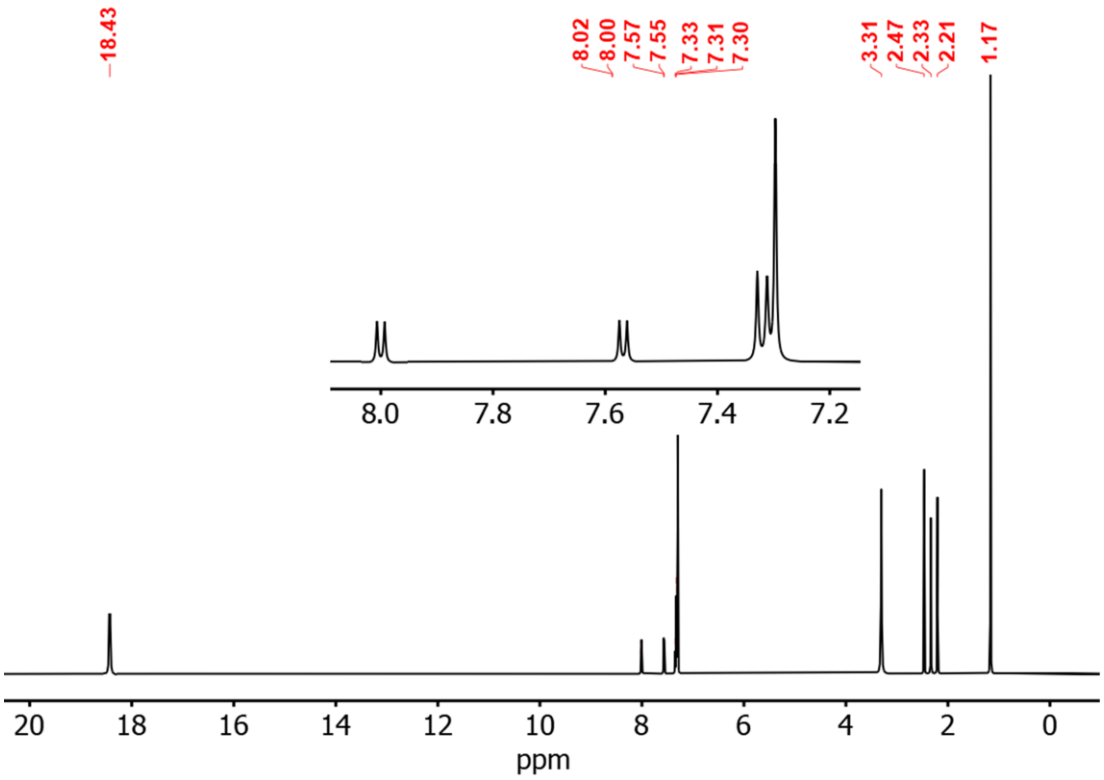
Şekil 4.3.30. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



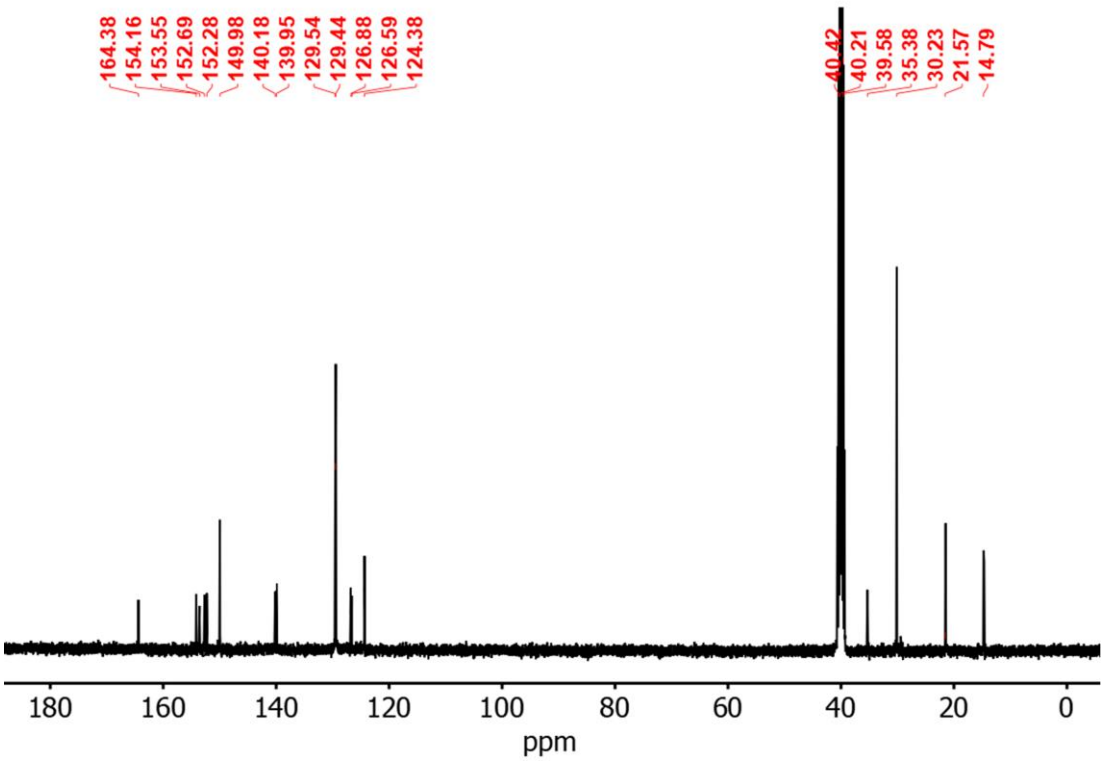
Şekil 4.3.31. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



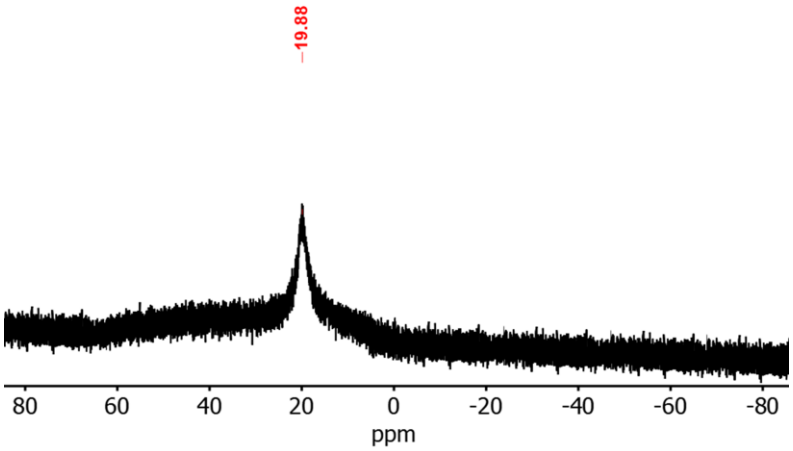
Şekil 4.3.32. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



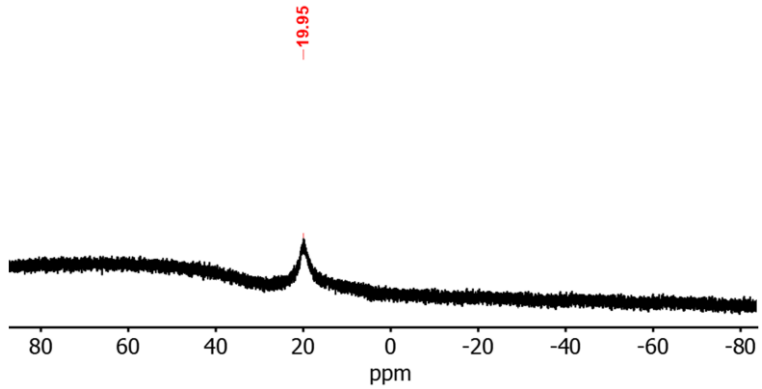
Şekil 4.3.33. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun ^1H NMR spektrumu



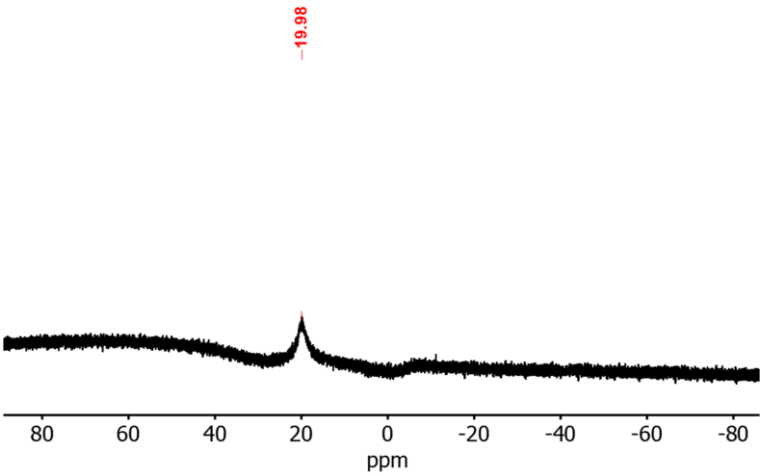
Şekil 4.3.34. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun ^{13}C NMR spektrumu



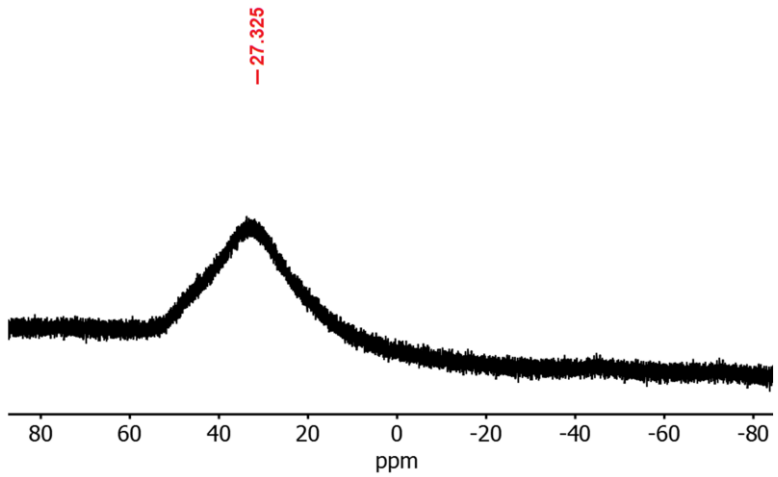
Şekil 4.3.35. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu



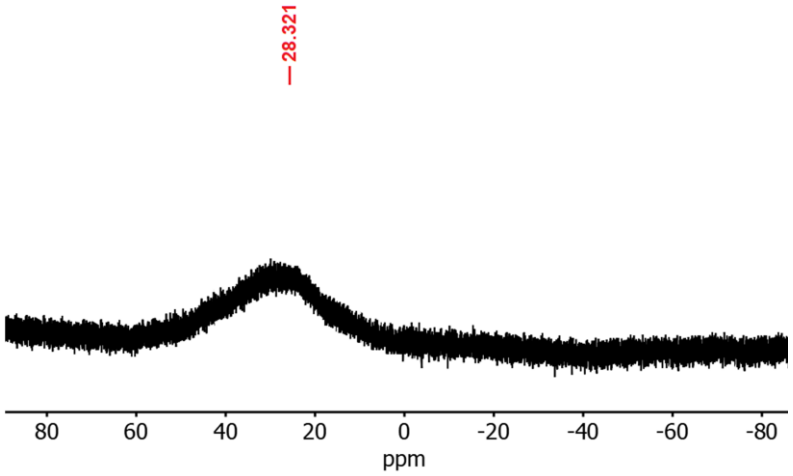
Şekil 4.3.36. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu



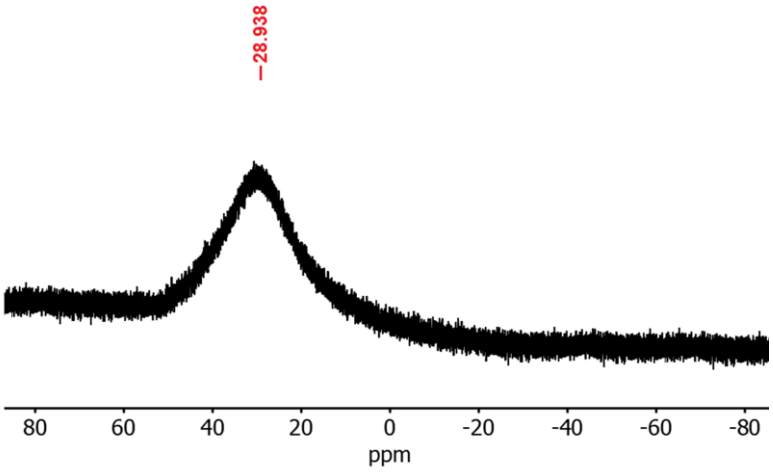
Şekil 4.3.37. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu



Şekil 4.3.38. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu



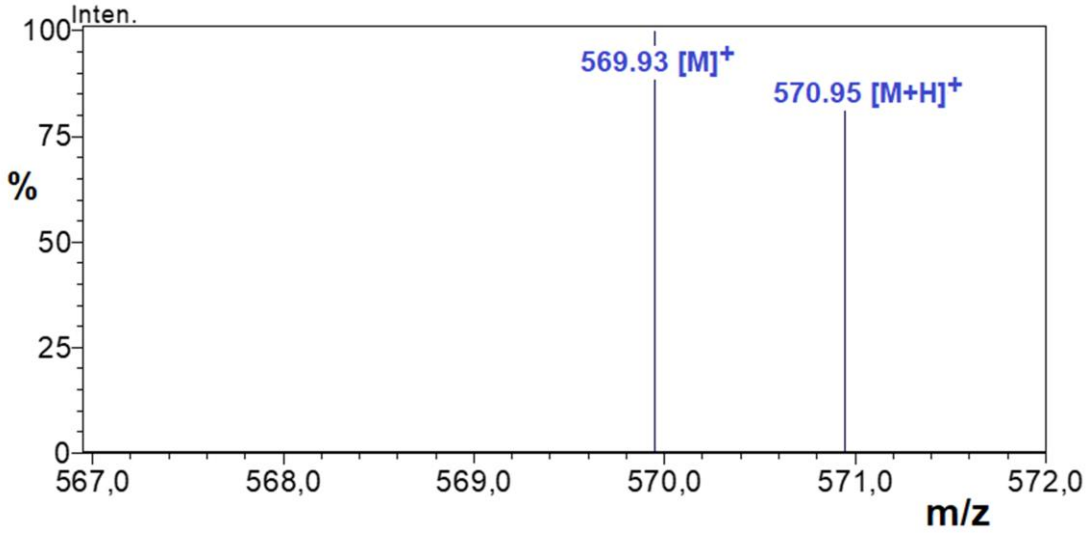
Şekil 4.3.39. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu



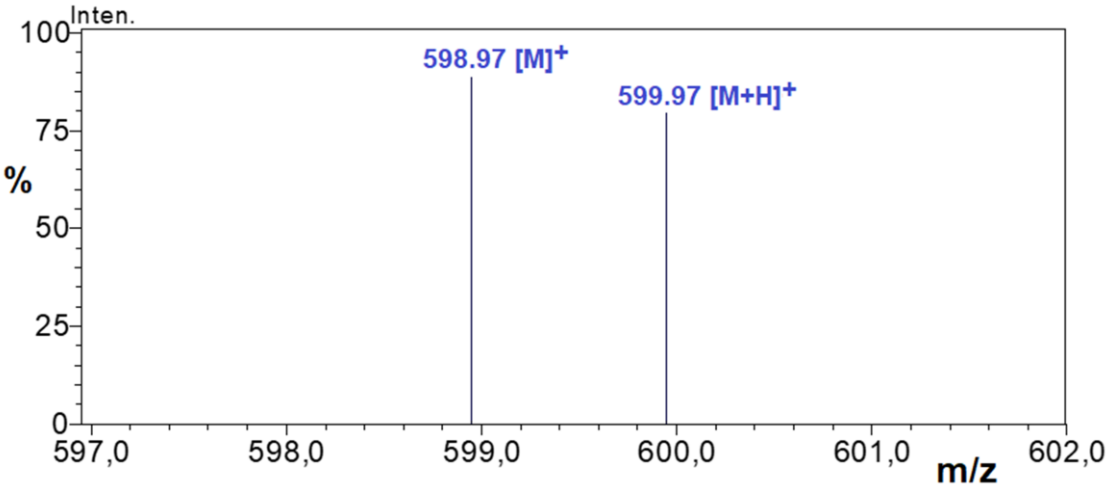
Şekil 4.3.40. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun ^{11}B NMR spektrumu

Nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen çift ve tekli kobaloksim tuzlarının **(C_{4-9})** sentezi hakkında daha fazla bilgi, metanol içinde pozitif ve negatif mod elektrosprey iyonizasyonu (ESI-MS) tekniği kullanılarak LC-MS/MS spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Pozitif ve negatif moleküler iyon piklerine karşılık gelen $[M]^+$ ve $[M+H]^+$ değerleri Matertal ve Yöntem bölümü ve Şekil 4.3.35.-4.3.43'de verilmiştir. Pozitif modda görüntülenen nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** için tespit edilen moleküler iyon pikleri sırasıyla **(C_1)** için m/z = 569.93 akb $[M]^+$ ve 570.95 akb $[M+H]^+$, **(C_2)** için m/z = 598.97 akb $[M]^+$ ve 599.97 akb $[M+H]^+$ ve **(C_3)** için m/z =612.00 akb $[M]^+$ ve 613.00 akb $[M+H]^+$ olarak ortaya çıkmıştır. Ancak çift kobaloksim tuzları için hem $[Co_{1-3}(L_2H)_2(B)_2]^+$ pozitif mod hem de $[Co_{1-}$

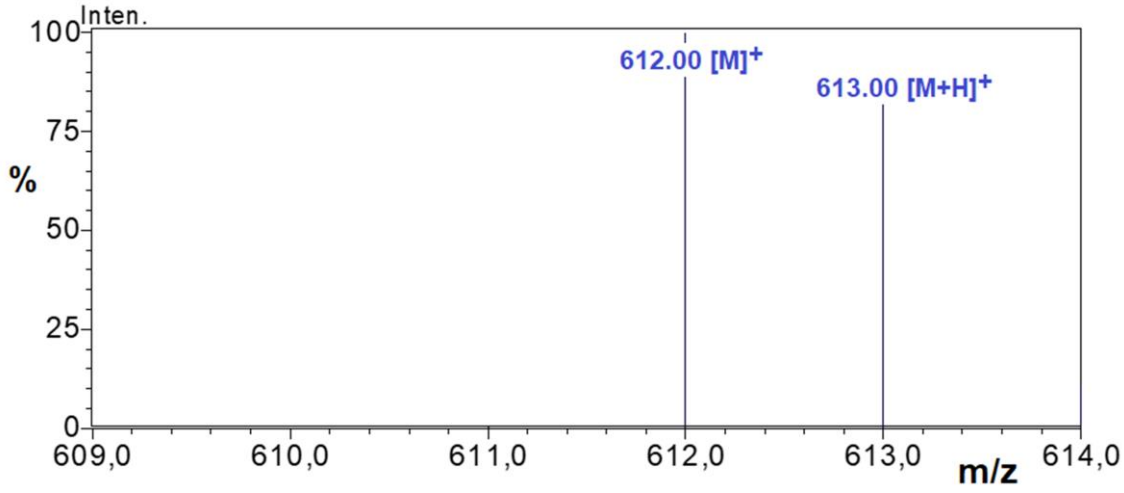
$_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ negatif mod fragmanları gözlemlenmiştir. **(C_4)** için $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+$ m/z = 627.60 akb ve $[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ m/z = 904.27 akb, **(C_5)** için $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+$ m/z = 685.68 akb ve $[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ m/z = 904.26 akb ve **(C_6)** için $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+$ m/z = 711.75 akb ve $[Co_3 (L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ m/z = 904.27 akb olarak gözlenmiştir. Karşıt iyonlara sahip tek kobaloksim tuzlarının sonuçlarında da hem pozitif mod hem de negatif mod fragmanlarının gözlemlenmiştir. **(C_7)** için $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+$ m/z = 627.60 akb ve Ar_4B^- m/z = 319.25 akb, **(C_8)** için $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+$ m/z = 685.68 akb ve Ar_4B^- m/z = 319.23 akb ve **(C_9)** için $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+$ m/z = 711.75 akb ve Ar_4B^- m/z = 319.23 akb olarak gözlemlenmiştir.



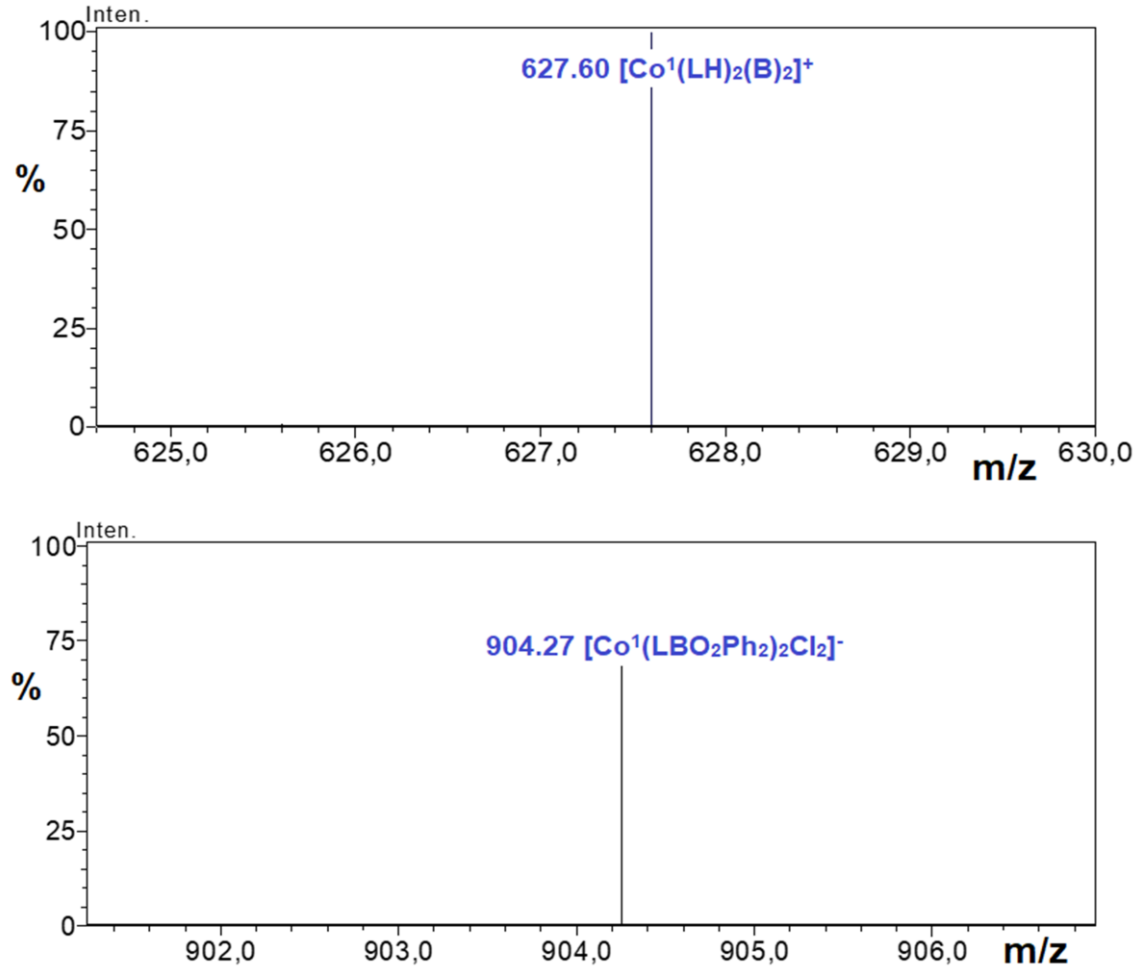
Şekil 4.3.41. Nötral kobaloksimin **(C_1)** LC-MS/MS spektrumu



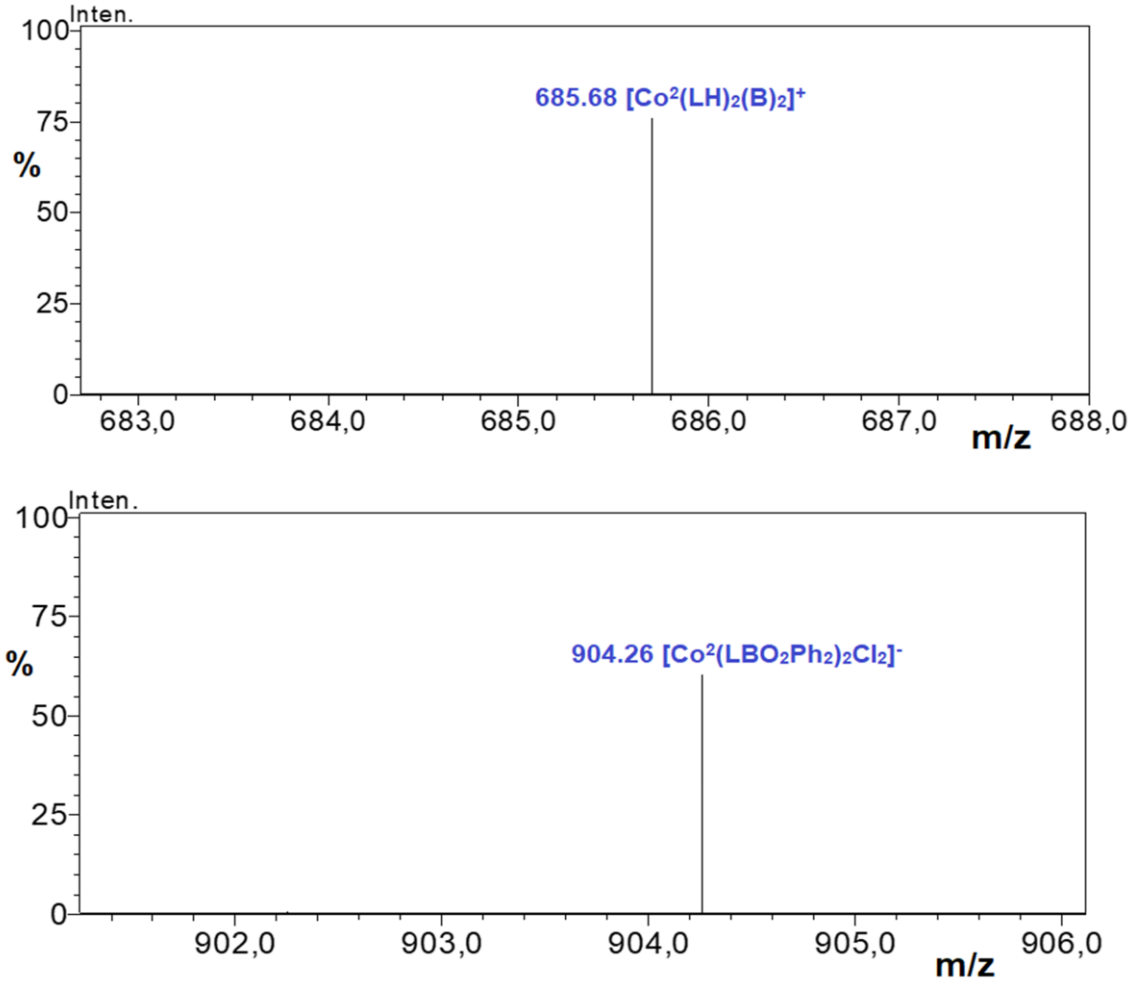
Şekil 4.3.42. Nötral kobaloksimin **(C_2)** LC-MS/MS spektrumu



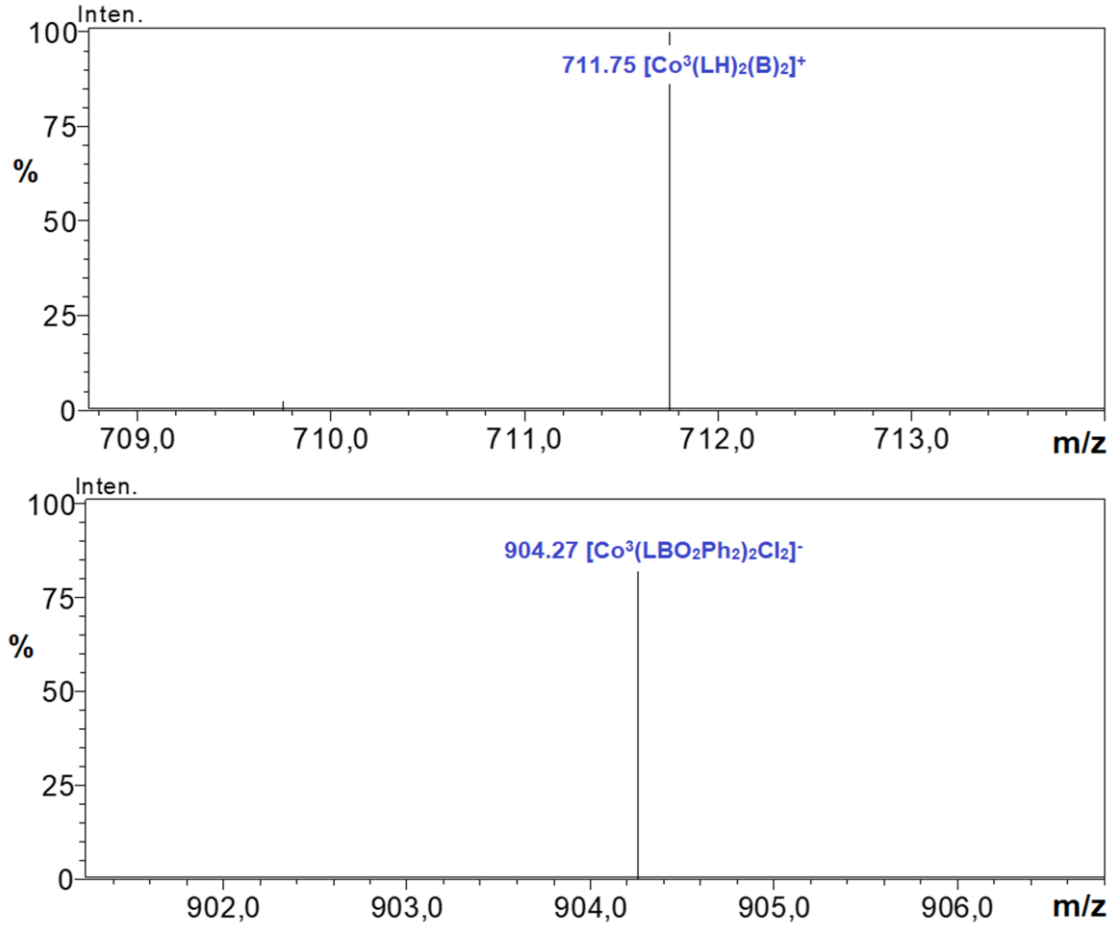
Şekil 4.3.43. Nötral kobaloksimin **(C_3)** LC-MS/MS spektrumu



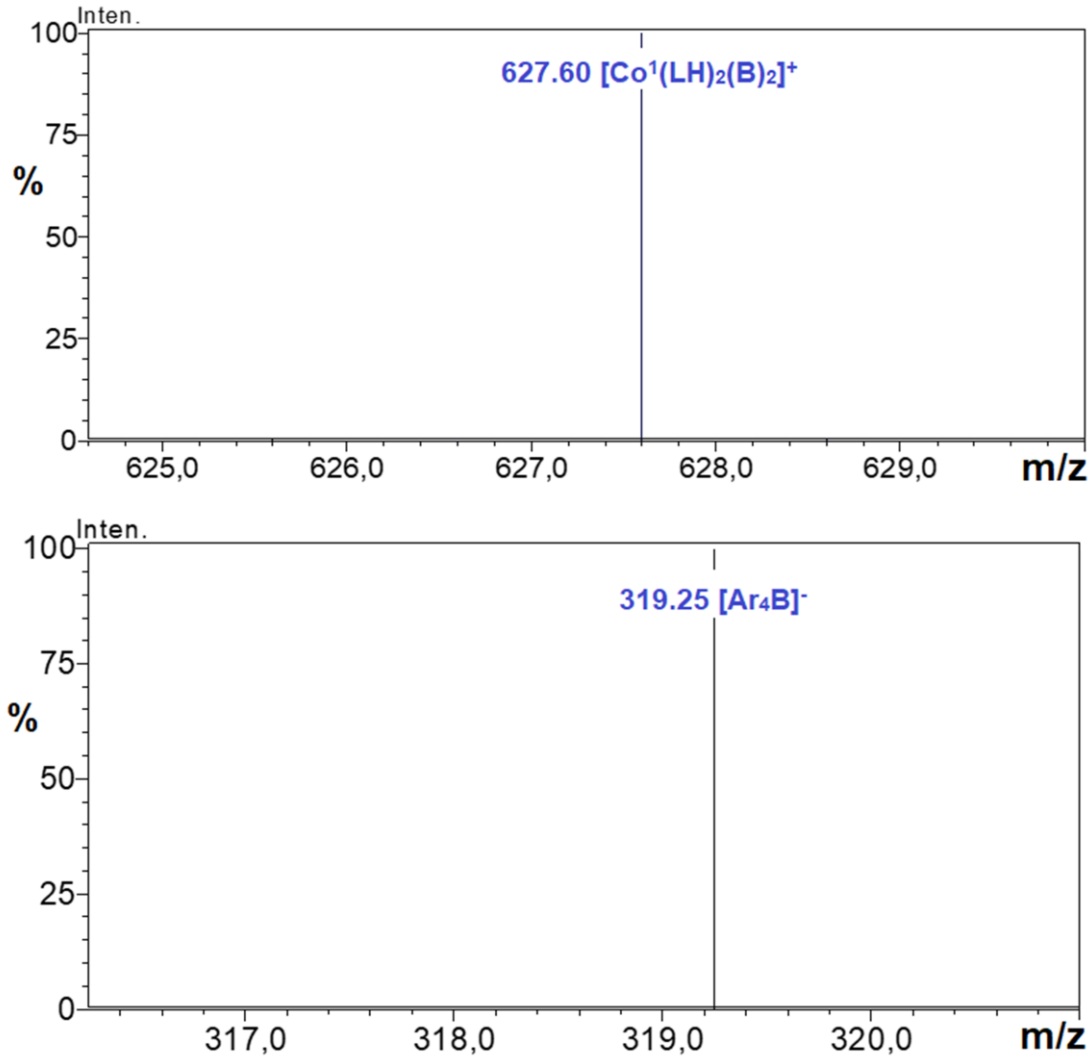
Şekil 4.3.44. Çift kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_1(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_4)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



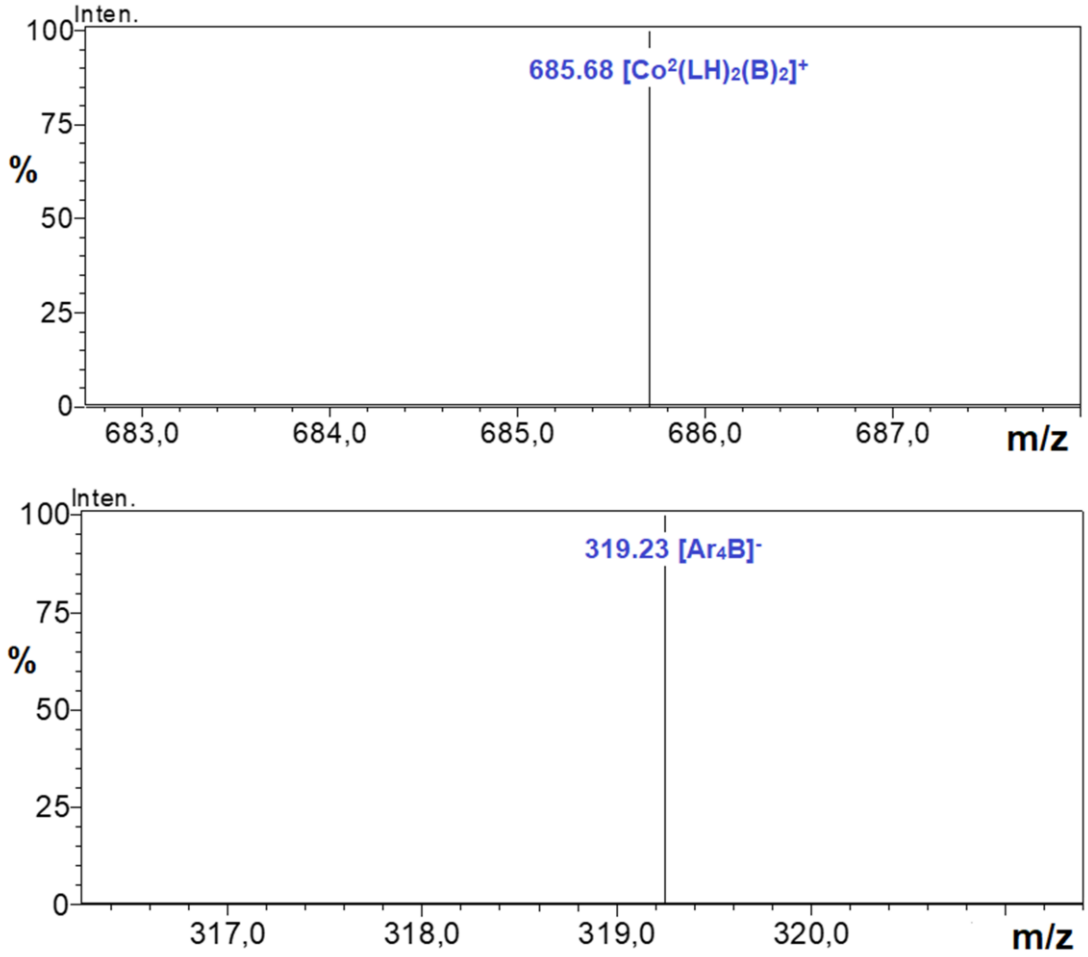
Şekil 4.3.45. Çift kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_2(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_5)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



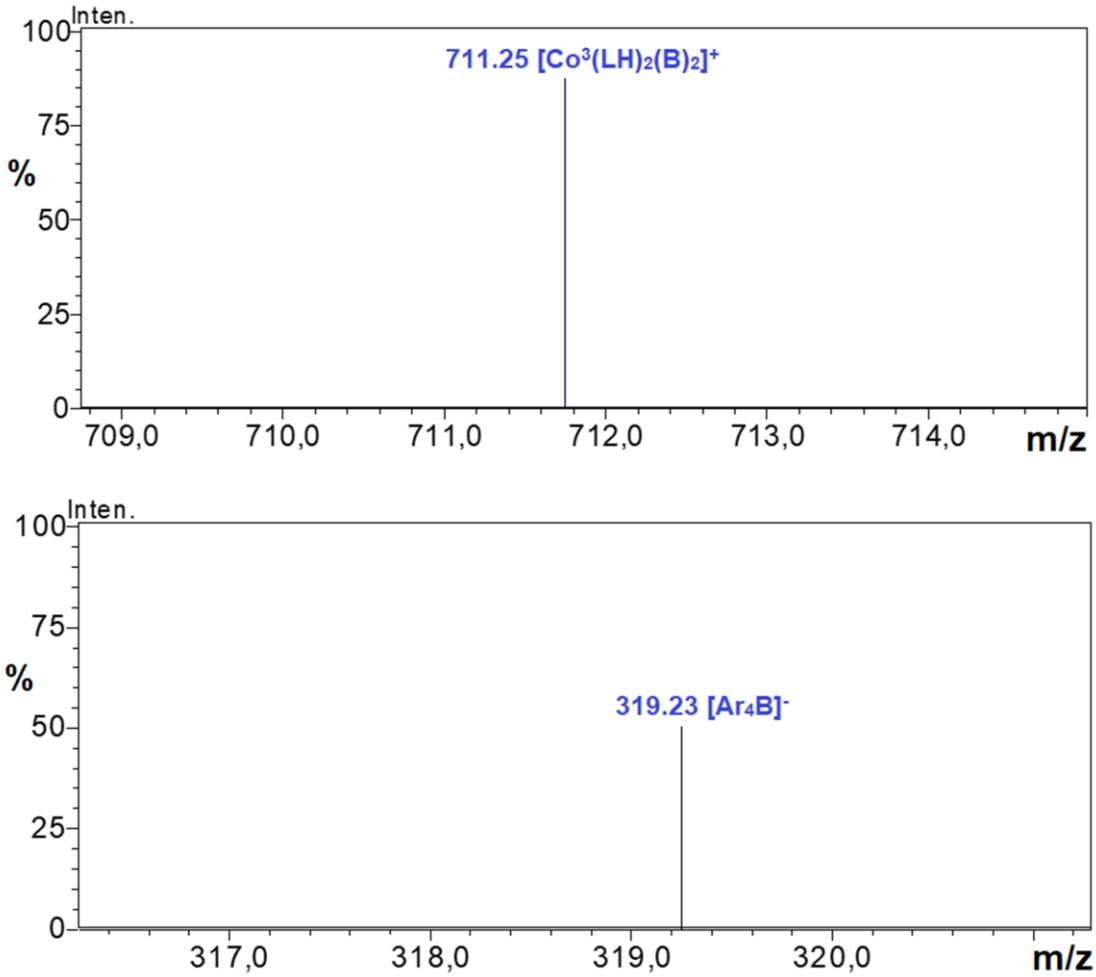
Şekil 4.3.46. Çift kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+[Co_3(L_2BO_2Ph_2)_2Cl_2]^-$ **(C_6)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



Şekil 4.3.47. Tekli kobaloksim $[Co_1(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_7)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



Şekil 4.3.48. Tekli kobaloksim $[Co_2(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_8)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları



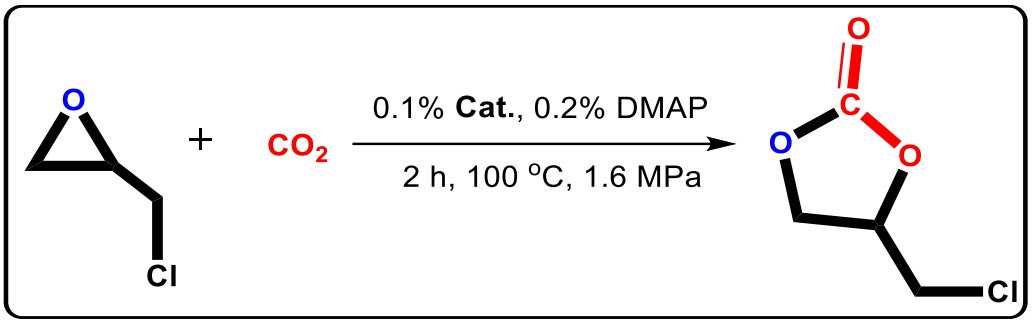
Şekil 4.3.49. Tekli kobaloksim $[Co_3(L_2H)_2(B)_2]^+Ar_4B^-$ **(C_9)** tuzunun LC-MS/MS spektrumları

4.3.3. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesine ilişkin katalitik çalışmalar

Yeni nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen farklı kobaloksim bazlı tekli ve çift kompleks tuzları **(C_{4-9})** farklı epoksitlerin CO_2 ile reaksiyonunda katalizör olarak değerlendirildi. Katalizörler başlangıçta epiklorohidrine (ECH) CO_2'ın siklokatılma reaksiyonunda test edildi. Reaksiyonlar daha önce optimize edilmiş koşullar altında (% 0.1 mol katalizörler, % 0.2 mol yardımcı katalizörler: dimetilamino piridin (DMAP), 100 °C, 1.6 MPa CO_2 basıncı ve 2 saat) gerçekleştirildi (Kilic ve ark., 2010; Ulusoy ve ark., 2011; Kilic ve ark., 2014; Sogukomerogullari ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2018; Sogukomerogullari ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2019, 2020, 2021; Sogukomerogullari ve ark., 2022). Öncelikle, tüm katalizörler arasında bir tarama gerçekleştirildi ve en aktif katalizör belirlendikten sonra, yüksek katalitik

dönüşümü ve ürün seçiciliğini elde etmek için en iyi reaksiyon koşullarını elde ederek epoksit, baz, reaksiyon süresi, sıcaklık ve CO_2 basıncının katalitik dönüşüm üzerine etkisi incelendi. Yapılan katalitik deneylerde ilk olarak herhangi bir katalizör eklenmeden gerçekleştirildi ve % 5'lik bir ECH verimine yol açtı (Çizelge 4.6. ve giriş 1). Aynı reaksiyon koşulları altında, siklokatılma reaksiyonunda katalizör olarak nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve farklı kobaloksim **(C_{4-9})** tuzları test edildi. Yapılan katalitik testlerde ECH verimi % 91.2 ile 97.7 aralığında olduğu belirlendi (Çizelge 4.6. ve giriş 2-10). Çizelge 4.6.'da görüldüğü gibi katalizör bu reaksiyonlar için kritik faktör iken, nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen farklı çift ve tekli kobaloksim **(C_{4-9})** tuzlarının katalizör olarak test edildiği katalitik testlerde yüksek katalitik verimlere ulaşılmıştır. Ayrıca yeni sentezlenen nötral kobaloksimlerin **(C_{1-3})** ve bunlara karşılık gelen farklı çift ve tekli kobaloksim **(C_{4-9})** tuzlarına ait TON ve TOF değerleri, literatürle kıyaslandığında yüksek dönüşüm gösterdiklerini ortaya koymaktadır (Kilic ve ark., 2014-2016; Sogukomerogullari ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2018; Alhafez ve ark., 2022). Yapılan katalitik testlerde en iyi dönüşüm çift kobaloksim **(C_6)** (4-*t*-bütil taşıyan çift kobaloksim tuzu) katalizörü ve yardımcı katalizör olarak DMAP varlığında % 97.7 verim ve % 98.7 seçicilik ile gerçekleştirilmiştir (Çizelge Çizelge 4.6. ve giriş 7).

Çizelge 4.6. Katalizör olarak nötral kobaloksimler **(C_{1-3})** ve kobaloksim **(C_{4-9})** tuzları kullanılarak ECH ile CO_2'den halkalı karbonat sentezi



Giriş	Katalizör	Verim[a] (%)	Seçicilik[a] (%)	TON[b]	TOF[c] (h^{-1})
1	-[d]	5.0	99.0	50	25
2	**C_1**	97.0	98.4	970	485
3	**C_2**	97.3	98.3	973	487
4	**C_3**	94.5	97.7	945	473
5	**C_4**	95.0	96.6	950	475
6	**C_5**	91.2	97.3	912	456
7	**C_6**	97.7	98.7	977	489
8	**C_7**	96.8	98.2	968	484
9	**C_8**	96.7	98.2	967	484
10	**C_9**	96.4	98.3	964	482

Reaksiyon koşulları: Kat. ($4{,}5\times10^{-5}$ mol), epiklorohidrin ($4{,}5\times10^{-2}$ mol), DMAP (9×10^{-5} mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 °C, 2 saat

[a] Epoksitin karşılık gelen halkalı karbonatın verimi ve seçiciliği GC ile belirlendi.

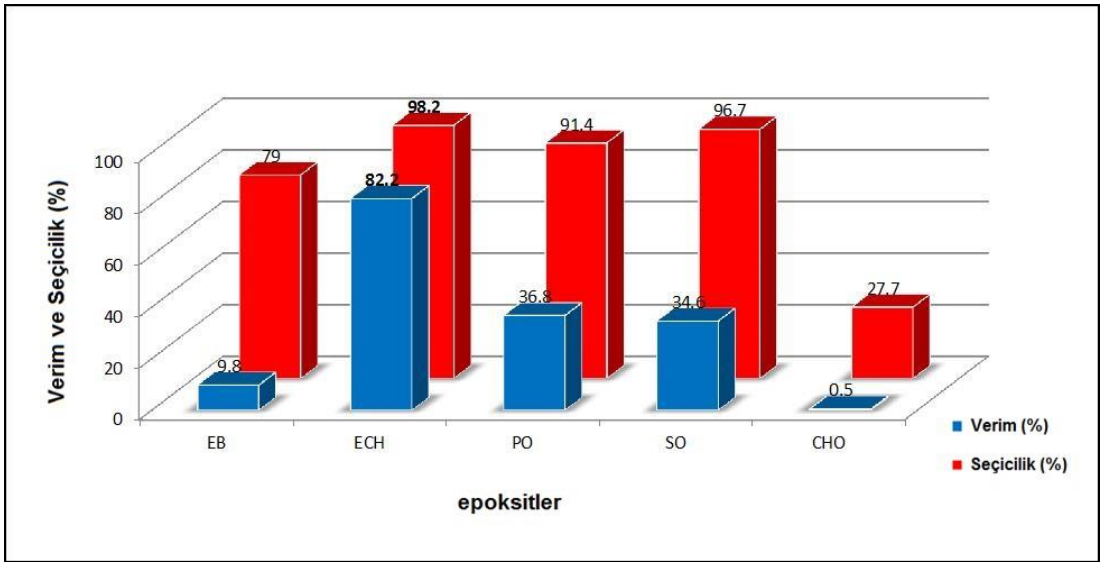
[b] Katalizörün molü başına üretilen halkalı karbonatın molleri.

[c] Devir frekansı cinsinden ifade edilen oranlar {TOF [ürün molü (katalizör molü $h)^{-1}$] = devir/h}.

[d] Kat. Eklenmemiş çalışma, DMAP = 9×10^{-5} mol, epiklorohidrin (4.5×10^{-2} mol).

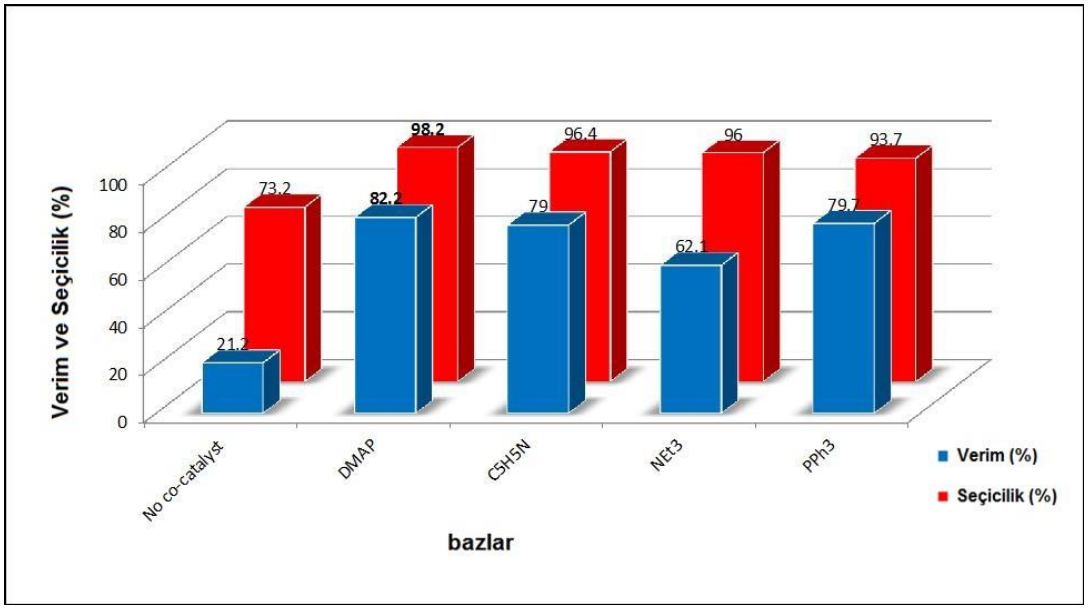
Optimize edilmiş reaksiyon koşullarına dayanarak, katalizör sistemindeki beş oksiranın etkisi incelendi. Bunlar epiklorohidrin (ECH), 1,2-epoksibütan (EB), propilen oksit (PO), stiren oksit (SO) ve sikloheksen oksittir (CHO). Katalizör olarak çift kobaloksim tuzu **(C_6)** kullanarak, optimize edilmiş reaksiyon koşulları (100 °C, 1 saat, DMAP ve 1.6 MPa) altında CO_2'nın siklokatılma tepkimesinde test edildi. Şekil 4.3.44'te, oksiranın 2 konumundaki elektron çekici grupların substratı etkilediği görülebilir (Zhu ve ark., 2007; Luo ve ark., 2014; Wang ve ark., 2020). CHO'nun yüksek sterik engeli olması reaksiyon üzerinde muhtemelen en düşük aktiviteyi göstermesine neden olmuştur (Zhu ve ark., 2007; Luo ve ark., 2014;

Sogukomerogullari ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2020,2021). En aktif epoksit % 82.2 verimle ECH varlığında gerçekleştirildi (Şekil 4.3.44).



Şekil 4.3.50. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında çift kobaloksim **(C_6)** tuzu kullanılarak farklı epoksitler ile CO_2'ın siklokatılma reaksiyonu. Reaksiyon koşulları: çift kobaloksim **(C_6)** tuzu (% 0.1 mol), DMAP (% 0.2 mol), CO_2 (1.6 MPa), 100 ^oC, 1 saat.

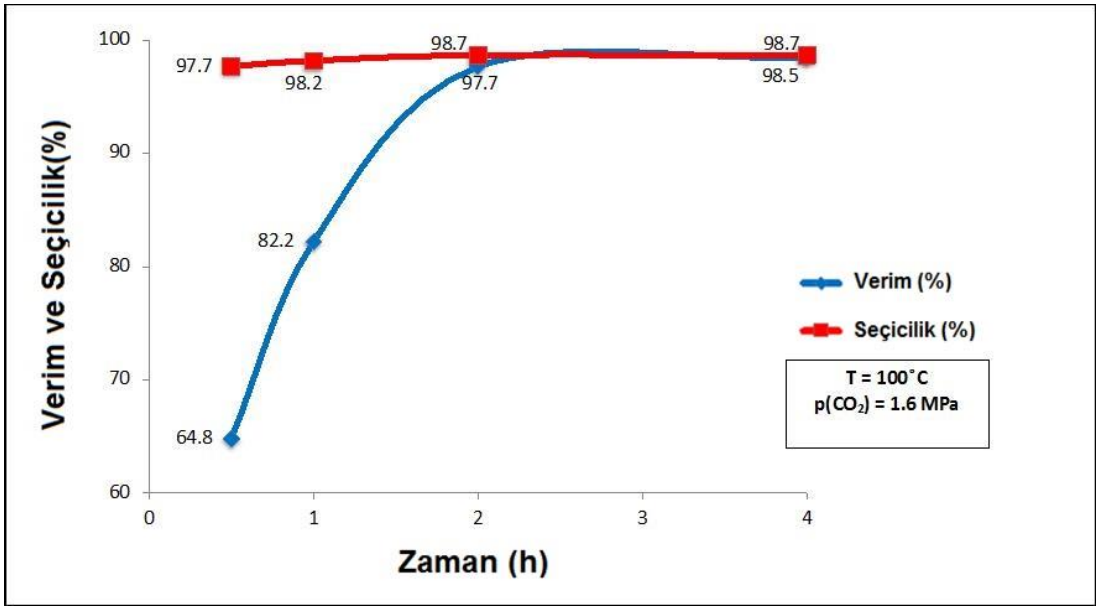
Katalizör olarak çift kobaloksim tuzu **(C_6)** ve epoksit olarak ECH seçilip ilk olarak reaksiyon 100 °C'de, 1 saat boyunca 1.6 MPa CO_2 basıncında ve % 0.1 mol çift kobaloksim tuzu **(C_6)** kullanılıp % 0.2 mol farklı yardımcı katalizörler kullanılarak (dimetilamino piridin (DMAP), piridin (C_5H_5N), trietilamin (NEt_3) ve trifenilfosfin (PPh_3)) test edildi (Şekil 4.3.45). Şaşırtıcı bir şekilde, tek başına çift kobaloksim tuzu **(C_6)** iyi dönüşüm ve yüksek seçicilikte gösterirken, yardımcı katalizör olarak (NEt_3) kullanımı % 62.1 ve DMAP kullanıldığında ise verim % 82.2'ye kadar yükselmiştir. Yardımcı katalizör olarak kullanılan baz, bu katalitik reaksiyonlar için büyük önem taşıdığı ortaya çıkmıştır (Kilic ve ark., 2010; Ulusoy ve ark., 2011; Kilic ve ark., 2014; Sogukomerogullari ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2018; Sogukomerogullari ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2019; Kilic ve ark., 2021; Sogukomerogullari ve ark., 2022).



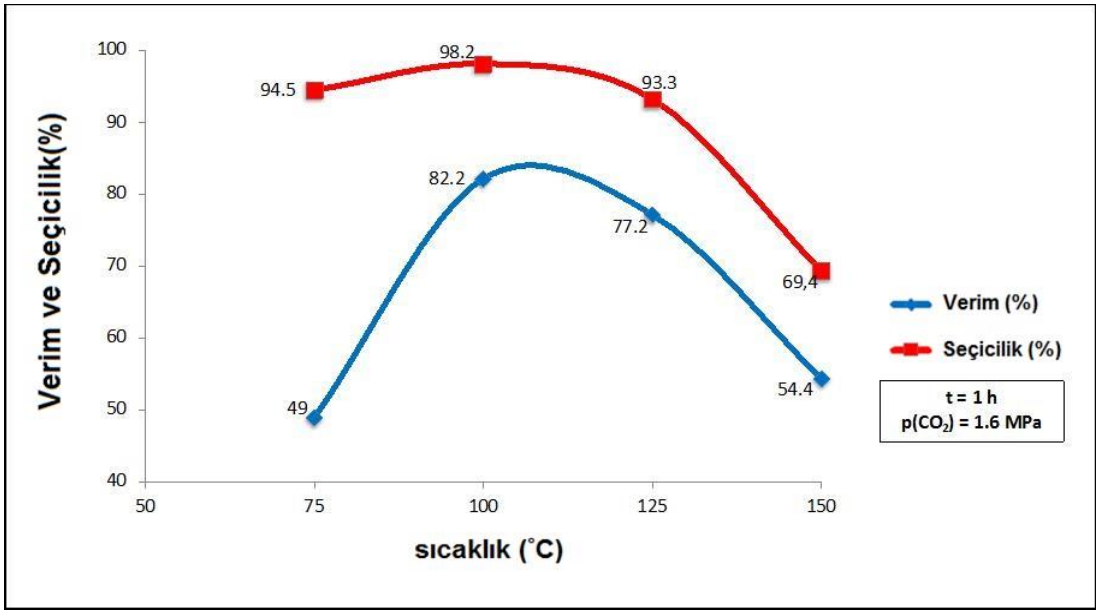
Şekil 4.3.51. Çift kobaloksim **(C_6)** tuzu kullanılarak farklı bazların optimize edilmiş reaksiyon koşulları (çift kobaloksim tuzu **(C_6)** (% 0,1 mol), CO_2 (1,6 MPa), 100 ^oC, 1 saat) altında ECH ile CO_2'ın halkalı karbonat sentezi üzerindeki etkisi

Yapılan katalitik işlemi optimize etmek için katalizör sistemi olarak çift kobaloksim tuzu **(C_6)**/DMAP seçildiği işlemde reaksiyon süresi, sıcaklık ve CO_2 basıncının ECH'nin 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on'a (ECHC) dönüşümü ve seçiciliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.3.46-4.3.48). Şekil 4.3.46'da reaksiyon süresinin CO_2 dönüşümü üzerindeki etkisini göstermektedir. Katalizör olarak çift kobaloksim **(C_6)** tuzu ve baz olarak DMAP seçildiği katalizli siklokatılma reaksiyonu zamanla hızla ilerlediği ve 4 saat boyunca % 98.5 ECHC verim ve % 98.7 ECHC seçiciliği ile muhteşem bir sonuç elde edildi. Şekil 4.3.46'da görüldüğü gibi şaşırtıcı bir şekilde çift kobaloksim tuzu **(C_6)**/DMAP katalizör sistemi, 100 °C'de, 1 saatte ve 1.6 MPa CO_2 basıncında %82.2 verime ulaşmıştır. Reaksiyon ilerledikçe 2 saatte yüksek verim elde edilerek katalitik dönüşüm neredeyse tamamlamıştır. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında sıcaklığın ECH ve CO_2'ın siklokatılmas tepkimesi üzerindeki etkisi 1.6 MPa, 1 saat ve çift kobaloksim tuzu **(C_6)**/DMAP katalizör sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3.47). 75 °C sıcaklıkta, daha düşük bir ECH dönüşümü belirlendi (% 49 verim). Bunun nedeni reaktanların düşük sıcaklıklarda aktive edilememesi ve bunun sonucunda katalitik dönüşümün azalması olabileceği öngörülmektedir (Yuan ve ark., 2020). Şekil 4.3.47'de görüldüğü gibi sıcaklık 100 °C'ye yükseldikçe verimde (% 82.2 verim) hızlı bir artış olmuştur.

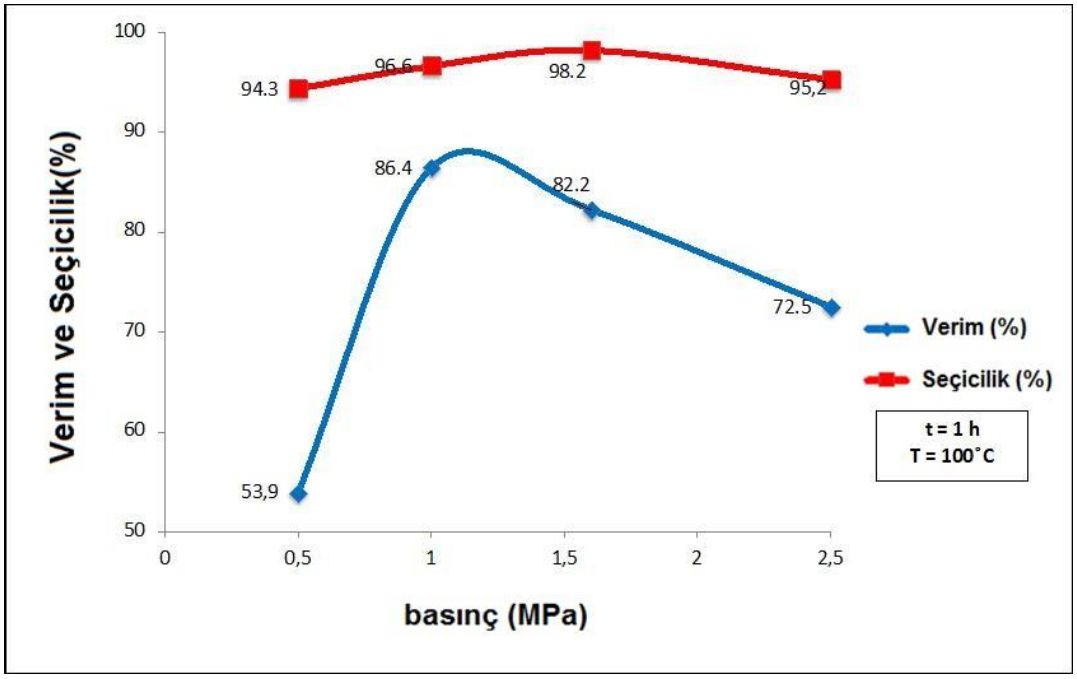
Sıcaklık 150 °C'ye ulaştığında ise verimin (% 54.4 verim) azaldığı gözlemlenmiştir. Verim yüzdesindeki bu azalma, ürünün yüksek sıcaklıkta 1-kloroetan-1,2-diol gibi bir yan ürüne dönüşmesiyle açıklanabilir (Xiao ve ark., 2008; Xiang ve ark., 2020). ECH dönüşümünün reaksiyon sıcaklığına önemli ölçüde bağlı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bu çalışma için en ideal reaksiyon sıcaklığının 100 °C olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 4.3.48'de görüldüğü gibi, farklı CO_2 basınçlarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi de 100 °C'de, 1 saatte ve katalizör sistemi olarak çift kobaloksim tuzu **(C_6)**/DMAP seçildiği koşullarda araştırılmıştır. En yüksek katalitik dönüşüm % 86.4 verim ve % 96.6 seçicilik ile 1 MPa CO_2'de elde edildi. CO_2 basıncı 0.5 MPa'dan 1 MPa'ya yükseltildiğinde, ECHC verimi % 53.9'den % 86.4'e yükseldi. Basınç 1,6 MPa'ya ulaştığında katalitik verimin çok az azaldığı tespit edildi. CO_2 basıncının 2,5 MPa yükseltilmesiyle ECHC veriminin yanı sıra seçicilikte de hafif bir azalma olmuştur. Bu katalitik reaksiyon sistemi, üç faza (gaz-sıvı-katı) sahiptir ve siklokatılma reaksiyonu esas olarak sıvı fazdaki substratlar ve aktif bölgeler arasındaki etkileşim yoluyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle, artan basınç sıvı fazdaki CO_2 konsantrasyonunu ve CO_2-epoksit katalizör etkileşimini artırabileceğinden ECHC verimini artırabileceği tahmin edilmektedir. Ancak daha yüksek basınçlarda gaz fazına daha fazla ECH çıkarabilir, bu da sıvı fazdaki katalizörün yakınındaki ECH konsantrasyonunun azalmasına yol açar ve ECHC veriminde bir azalmaya neden olacağı öngörülmüştür (Dai ve ark., 2020).



Şekil 4.3.52. Çift kobaloksim **(C_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon süresinin CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi



Şekil 4.3.53. Çift kobaloksim **(C_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon sıcaklığının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi



Şekil 4.3.54 Çift kobaloksim **(C_6)** katalizörü kullanılarak reaksiyon basıncının CO_2'nin ECH'ye siklokatılma reaksiyonu üzerindeki etkisi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Farklı kimyasal yapılardaki dioksim ligandları ve bu ligandları farklı metal komplekslerinin kendine özgü özellikleri, farklı ve çeşitli geometri yapıları nedeniyle son dönemlerde önemi giderek artmaktadır. Dioksim bileşikleri, genellikle dört azot atomları aracılığıyla metallerle koordinasyon bağları oluşturma yetenekleri nedeniyle, koordinasyon kimyası alanında daha heyecan verici hale gelmektedir. Dioksim ligandları ve bu ligandları farklı metal komplekslerinin zengin fiziksel, kimyasal özellikleri, reaktiviteleri, tıp, biyoorganik sistemler, kataliz, elektrokimyasal ve elektrooptik sensörler alanlarındaki birçok önemli kimyasal süreçteki potansiyel uygulamaları nedeniyle günümüzde ilgi görmektedir. Ayrıca oksimler analitik, biyokimyasal, antifungal, antibakteriyel, antimikrobiyal reaktifler olarak giderek önem kazanmakta ve aynı zamanda yüksek ağır metal ekstraksiyonu yeteneği ve boya olarak kullanımları nedeniyle dikkat çekmektedir. Diğer taraftan doğal ham madde eksikliği ve küresel ekonominin bunlara olan ihtiyacı, kimyasalların üretimi için yeni ve temiz teknolojiler geliştirmek için güçlü bir neden olmaya başlamıştır. Bu nedenle katalizör sistemleri kimya endüstrilerinde ve uygulamalarında etkin bir rol oynayarak küresel ekonominin başarısına ve çevrenin korunmasına katkıda bulunmuştur. Bu çalışmada, yeni *vic*-dioksim ligandı **(A)** ve bu ligandın metal kompleksleri **(A_{1-5})** başarılı bir şekilde sentezlendi ve yapıları çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize edildi. Daha sonra *vic*-dioksim ligandı ve bu ligandın metal kompleksleri antibakteriyel ve antioksidan aktiviteleri farklı yöntemlerle araştırıldı. Senyezlenen ve yapıları detaylı olarak incelenen *vic*-dioksim metal komplekslerinin iyi antibakteriyel ve antioksidan aktiviteleri göstermelerinden dolayı farmasötik alanında ilaç adayı olabileceği ortaya çıkmıştır. Antioksidan çalışmaları **(A)**, **(A_1)**, **(A_2)** ve **(A_5)** bileşiklerinin çok iyi aktivite gösterdiğini ve özellikle bakır kompleksinin **(A_1)** standart antioksidan olarak kullanılan askorbik asitten daha güçlü bir metal şelatlama kapasitesine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca ABTS sonuçlarına göre tüm bileşiklerin standart antioksidanlara yakın aktiviteye sahip olduğu da görülmüştür. Bununla birlikte mikroorganizmalar % canlılık etkisi açısından değerlendirildiğinde, tüm bileşiklerin *C. Albicans* ve *S. Cerevisiae*'ye karşı antibiyotiklere benzer oranlarda

aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Biyolojik aktivite sonuçları çok iyi olmasına rağmen, bu bileşiklerin toksisitesinin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Şimdiye kadar bu bileşiklerle hiçbir sitotoksik çalışma gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte, serbest *vic*-dioksim ligandının **(A)** ve metal komplekslerinin **(A_{1-5})** antimikrobiyal aktivite taramasının gözlenen antimikrobiyal aktivite profili ile önemi daha fazla çalışmayı gerektirir. Farmasötik ilaç adayı olarak bu bileşiklerin etki mekanizması, mikroorganizmaların çekirdeklerine nüfuz ederek protein sentezi ve sitotoksik çalışmalar gelecekte daha fazla incelenebilir.

Bu tez çalışmasının ikinci ve üçüncü aşamasında yeni *vic*-dioksim ligandlar **(A** ve **C)** ve bu ligandların nötral kobaloksimler ve karşılık gelen asimetrik çift ve tekli kobaloksim tuzları sentezlendi. *Vic*-dioksim ligandlar **(A** ve **C)** ve bu ligandların nötral, tek ve çift kobaloksim tuzlarının **(B_{1-9}** ve **C_{1-9})** yapıları ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve element analiz teknikleri ile aydınlatıldı. En önemli sera gazı olan CO_2'nin yararlı kimyasallara (örneğin halkalı karbonatlar) dönüştürülmesi çalışmaları, küresel ısınmanın da etkisiyle ekonomik ve çevresel kirleticiler açısından ilgi çekmeye devam etmektedir. Bu bağlamda, yüksek seçicilik ve reaksiyon etkinliği sağlamak için yeni katalizörlerin dikkatli tasarımı ve kullanımı, CO_2'nin yararlı kimyasallara dönüştürülmesine büyük ölçüde yardımcı olduğu bilinmektedir. Burada bu hedef için sentezlenen asimetrik çift ve tekli kobaloksim tuzları homojen katalizör olarak uygun ve çözücüsüz koşullar altında CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonatların yeşil sentezi için kullanılmıştır. Bildiğimiz kadarıyla, CO_2'nin organik halkalı karbonatlara dönüştürülmesi için kobaloksim temelli çift kompleks tuzları ve bunların basit karşı iyonlu tekli tuzlarının katalizör olarak kullanımı literatürde bir ilk olacaktır. Yapıaln katalitik test sonuçlarına göre çift kobaloksim tuz yapısında olan katalizörlerin, nötral kobaloksimler ve basit karşı iyonlu tekli tuz yapısındaki katalizörlere göre daha yüksek verim ve seçicilik verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen çift kobaloksim tuzlarının homojen katalizör olarak CO_2'nin beş üyeli organik halkalı karbonatlara dönüşümünde yeni bir katalitik sistem olabileceği ortaya konulmuştur. Yardımcı katalizör olarak kullanılan farklı bazların bu katalitik reaksiyonlar için büyük önem taşıdığı ortaya çıkmıştır Ancak çift

kobaloksim tuzları yardımcı katalizör olarak herhangi bir baz kullanılmadığı durumlarda bile yaklaşık olarak %74 verime kadar harika bir dönüşüm gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu katalitik denemelerde reaksiyon süresi, sıcaklık ve CO_2 basıncının CO_2'ın halkalı karbonatlara dönüşümü üzerindeki etkisi araştırıldı. Organik halkalı karbonatları sentezlemek için epoksitlere karbondioksitin siklokatılma reaksiyonunda katalizör olarak çift kobaloksim komplekslerinin kullanılması açısından konunun önemi göz önüne alındığında gelecekte bu tür katalitik sistemlerin geliştirlmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında sentezlenen *vic*-dioksim ligandları ve bu ligandın farklı metal komplekslerinin önemli biyolojik ve katalitik sonuçlar gösterdiği ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlar çerçevesinde sentezlenen bu bileşiklerin bilimsel ve pratik uygulama alanlarda daha geniş bir şekilde kullanılabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak olan daha kapsamlı bilimsel çalışmalara da yardımcı olacağı ve yeni araştırmacıların yetişmesine olanak sağlayacağı açıktır.

KAYNAKLAR

ADAM, M. S. S., MAKHLOUF, M. M., ALHARBI, A., and EL-METWALY, N. M., 2022. Novel isatin-based complexes of Mn(II) and Cu(II) ions: characterization, homogeneous catalysts for sulfides oxidation, bioactivity screening and theoretical implementations via DFT and pharmacokinetic studies. Journal of Molecular Liquids, 351: 118620

ADAM, M. S. S., MAKHLOUF, M. M., ULLAH, F., and EL-HADY, O. M., 2021. Mononucleating nicotinohydazone complexes with VO^{2+}, Cu^{2+}, and Ni^{2+} ions. Characteristic, catalytic, and biological assessments. Journal of Molecular Liquids, 334: 116001.

AL-DABBAGH, B.A., 2020. Tautomerism of para-Aminobenzylidene-para-methoxyaniline. International Journal of Chemistry Education Research, 4(1): 33-36.

ALHAFEZ, A., AYTAR, E., and KILIC. A., 2022. Enhancing catalytic strategy for cyclic carbonates synthesized from CO_2 and epoxides by using cobaloxime-based double complex salts as catalysts. J. CO_2 Util., 63: 102129.

ALHAFEZ, A., SAVCI, A., ALAN, Y., SOYLEMEZ, R., and KILIC, A., 2022. Preparation of Cu(II), Ni(II), Ti(IV), VO(IV), and Zn(II) metal complexes derived from novel vic-dioxime and ınvestigation of their antioxidant and antibacterial activities. Chem. Biodiversity, 19: e202100768.

ALSHAMMARI, K. F. F., 2018. Heterogeneous catalysis using supported metal nanoparticles for environmental applications. Cardiff University, Doktora Tezi, United Kingdom, 199s.

ARILIK, A., 2014. Çeşitli dioksim ligandları ve bunların bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 95s.

ARJUNANA, V., MYTHILIB C.V., MAGESWARIA, K., and MOHANC, S., 2011. Experimental and theoretical investigations of benzamide oxime. J. Spectrochimica Acta Part A, 79: 245-253.

ARMAGAN, K., 2015. Farklı substituent grup içeren dallanmış kobal-imin kompleksler: sentez, karakterizasyon ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 84s.

ARUNACHALAM, R., CHINNARAJA, E., SUBRAMANIAN, S., SURESH, E., and SUBRAMANIAN, P. S., 2020. Catalytic conversion of carbon dioxide using binuclear doublestranded helicates: cyclic carbonate from epoxides and diol. ACS Omega, 5: 14890-14899.

AYTAR, E., Conversion of CO_2 to cyclic carbonates by imidazolium salts at atmospheric pressure. Gümüşhane University Journal of Science and Technology, 12(3): 923-935.

BABAHAN, A., OZMEN, N., ORHAN, D., KAZAR, E., and DEGIRMENCI, H. 2014. Synthesis, characterization, and in vitro anti-neoplastic activity of novel vic-dioximes bearing thiosemicarbazone side groups and theirmononuclear complexes. Bioorg. Chem., 53: 92-98.

BABAHAN, I., OZMEN, A., and ASLAN, K., 2017. Synthesis and use of dioxime ligands for treatment of leukemia and colon cancer cells. J. Appl. Organometal. Chem, 31: e3752.

BASKALE, G., 2007. Mononükleer ve polinükleer rutenyum-oksim komplekslerinin sentezi ve molekül yapısı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri. Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İsparta, 98s.

BAYRAKTAR, U., 2011. Yeni bir dioksim ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri. Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 68s.

BELKHETTAB, I., BOUTAMINE, S., SLAOUTI, H., ZID, M. F., BOUGHZALA, H., and HANK, Z., 2020. Synthesis, characterization and structural study of new vanadium complexes with phenolic oxime ligands. Journal of Molecular Structure, 1206: 127597.

BHOMIA, J., SHARMA, J., SHARMA, R. A., and SINGH, Y., 2018. Some boron compounds of semicarbazones: antimicrobial activity and precursor for the sol-gel transformation to nanosized boron oxide. New J. Chem., 42: 10376-10385.

BLANCO, A., and BLANCO, G., 2017. Chapter 8, Enzymes: Medical Biochemistry, Pages 153-175.

BOND, G. C., 1987. Heterogeneous catalysis: principles and applications, Oxford University Press, 2nd edition, 148 pages.

BOWKER, M., 1998. The basis and applications of heterogeneous catalysis. Oxford University Press; 1st edition, 96 pages.

CAKICI, T. H., 2009. Hidrazon Taşıyan Oksim Türevlerinin Metal Komplekslerinde Yapı Aydınlatılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri. Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 123s.

CELIK T. A., SARIKAVAKLI N., and ASLANTURK O. S., 2019. In vitro cytotoxic and apoptotic effect of vic-dioxime ligand and its metal complexes. Appl Organometal Chem., 33: 4818.

CELIK, C., ULUKANLI, Z., TUMER, M., and SERIN, S., 2003. Spectroscopic characterization of oxime ligands and their complexes. Spectroscopy Letters, 36(1): 51-70.

CHORKENDORFF, I., and NIEMANTSVERDRIET, J. W., 2003. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, John Wiley & Sons, 696 pp.

COLAK, A., TERZI, U., COL, M., KARAOGLU, S. A., KARABOCEK, S., KUCUKDUMLU, A., and AYAZ, F. A., 2010. DNA binding, antioxidant and antimicrobial activities of homo- and heteronuclear copper(II) and nickel(II) complexes with new oxime-type ligands. European Journal of Medicinal Chemistry, 45: 5169-5175.

COLE-HAMILTON, D. J., 2003. Homogeneous catalysis new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. Science, 299: 1702-1706.

COSKUN, A., and KARATAS, I., 2005. Synthesis of substituted 4,4'-Oxy-bis(aminophenylglyoximes) and their polymeric metal complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II) salts. Russian Journal of Coordination Chemistry, 31(9): 645-650.

DADKHAH, S., NOVIR, B. S., and BALALI, E., 2017. Computational Investigation of Structural and Electronic Properties of cis and trans structures of fluvoxamine as a nano-drug. Journal of Computational & Theoretical Chemistry, 1105: 33-45.

DAI, W., MAO, P., LIU, Y., ZHANG, S., LI, B., YANG, L., LUO, X., and ZOU, J., 2020. Quaternary phosphonium salt-functionalized Cr-MIL-101: A bifunctional and efficient catalyst for CO_2 cycloaddition with epoxides. Journal of CO_2 Utilization, 36: 295-305.

DARENSBOURG, D. J., and MACKIEWICZ, R. M., 2005. Role of the cocatalyst in the copolymerization of CO_2 and Cyclohexene Oxide Utilizing Chromium Salen Complexes. Journal of the American Chemical Society, 127: 14026-14038.

DAS, L. K., DREW, M. G. B., DIAZ, C., and GHOSH, A., 2014. pH dependent facile synthesis of di- and trinuclear oxime based Cu(ıı) complexes: antiferromagnetic coupling in the dinuclear cores and spin frustration in the triangular core. Dalton Trans., 43: 7589-7598.

DAVIES, S. P., 2017. Catalysis by gold. Cardiff University, Doktora Tezi, United Kingdom, 151s,

DE, D., BHATTACHARYYA, A., and BHARADWAJ, P. K., 2017. Enantioselective aldol reactions in water by a proline-derived cryptand and fixation of CO_2 by ıts exocyclic Co(II) complex. Inorg. Chem., 56: 11443-11449.

DEACY, A. C., KILPATRICK, A. F. R., REGOUTZ, A., and WILLIAMS, C. K., 2020. Understanding metal synergy in heterodinuclear catalysts for the copolymerization of CO_2 and epoxides. Nature Chemistry, 12: 372-380.

DHUGURU J., ZVIAGIN E., and SKOUTA, R., 2022. FDA-Approved Oximes and Their Significance in Medicinal Chemistry. Pharmaceuticals, 15(1): 66.

DOERRER, L. H., 2010. Steric and electronic effects in metallophilic double salts. Dalton Trans., 39: 3543-3553.

DOLAI, M., and SAHA, U., 2020. A simple Cu(II) complex of phenolic oxime: synthesis, crystal structure, supramolecular interactions, DFT calculation and catecholase activity study. Heliyon, 6(10): e04942

DOS SANTOS, T. M., MARTINS, C. C., BUENO, D. T., NUNES, I. J., BUSATTO, F. F., CARGNELUTTI, R., LUCHESE, C., JR, O. L. C., SAFFI, J., WILHELM, E. A., and PINHEIRO, A. C., 2020. Synthesis, molecular structure and antioxidant activity of bis [L(μ2-chloro) copper(II)] supported by phenoxy/naphthoxy-imine ligands. J. Inorg. Biochem., 210: 111130.

DUTTA, T., MIRDYA, S., GIRI, P., and CHATTOPADHYAY, S., 2020. Synthesis and characterization of a double oximato bridged dimeric copper(II) complex and its use in oxidative dimerisation of o-aminophenol, Polyhedron, 175: 114164.

EGGLETON, T., 2013. A Short Introduction to Climate Change. New York, Cambridge University Press, 233 pages.

ERMAN, M., 2011. Tetra((1-hidroksiimino-metilnaftalen–2- iloksi) metil) eten ve homo-dinükleer metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu. Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Rize, 58s.

FAN, W., WANG, W. Z., WANG, L., JIA, X. G., LI, L. L., XIAO T. C., and EDWARDS, P. P., 2019. Novel cobalt complex as an efficient catalyst for converting CO_2 into cyclic carbonates under mild conditions. Catalysts, 9: 951-960.

FINDIK, M., UCAR, A., TURKKAN, E., PEHLIVANOGLU, S., and OZCAN, E., 2020. Synthesis of anti-4-phenoxyphenylaminoglyoxime and its some

transition metal complexes: Spectral, DFT, electrochemical and anticancer activity studies. Journal of Molecular Structure, 1215: 128190.

GOKTEKIN, O., 2015. Oksim türevi simetrik olmayan azin ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katekolaz aktivitelerinin incelenmesi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Rize 89s.

GONG, L., YIN, H., NIE, C., SUN, X., WANG, X., and WANG, M., 2019. Influence of anchoring groups on the charge transfer and performance of p-Si/TiO_2/cobaloxime hybrid photocathodes for photoelectrochemical H_2 production. ACS Appl. Mater. Interfaces, 11: 34010-34019.

GUO, L., LAMB, K. J., and NORTH, M., 2021. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates. Green Chem., 23: 77-118.

HARINI, S. T., KUMAR, H. V., RANGASWAMY, J., NAIK, N., 2012. Synthesis, antioxidant and antimicrobial activity of novel vanillin derived piperidin-4-one oxime esters: Preponderant role of the phenyl ester substituents on the piperidin-4-one oxime core. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 22: 7588-7592

HOFMEISTER, E., WOO, J., ULLRICH, T., PETERMANN, L., HANUS, K., RAU, S., KAHNT, A., and DELIUS, M. V., 2020. Cobaloxime-based double complex salts as efficient and versatile catalysts for the light-driven hydrogen evolution reaction. Journal of Chemrxiv, 1537661.v1

IPEK, Y., KARATAS, I., ve ALICI, O., 2021. Bazı Hidrazo-oksim Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Fen Dergisi, 47(1): 69-79.

ISOE1 E. M., and NELSON S. S., 2020. Evaluation of antioxidant properties of strobilanthes kunthiana nees t, anderson ex, benth leaves organic solvent extracts. J. Advanced Scientific Research, 5(3): 27-33.

JEBLI, N., HAMIMED, S., VAN HECKE, K., CAVALIER, J. F., and TOUIL, S., 2020. Synthesis, antimicrobial activity and molecular docking study of novel α-(Diphenylphosphoryl)-and α (Diphenylphosphorothioyl) cycloalkanone oximes. Chem. Biodiversity, 17: e2000217.

JI, X.-H., ZHU, N.-N., MA, J.-G., and CHENG, P., 2018. Conversion of CO_2 into cyclic carbonates by a Co(II) metal-organic framework and the improvement of catalytic activity via nanocrystallization. Dalton Trans, 47: 1768-1771.

KARABORK, M., KIRPIK, H., SAYIN, K., and KOSE, M., 2019. New diazo-containing phenolic oximes: structural characterization, computational studies, and solvent extraction of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) Ions. Turkish Journal of Chemistry, 43: 197-212.

KARADENIZ, S., ATAOL, C. Y., OZEN, T., and DEMIR, R., 2019. Synthesis, characterization and biological activities of Ni(II), Cu(II) and UO_2(VI) complexes of N'-((2Z,3E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene)-2-phenylacetohydrazide. Journal of Molecular Structure, 1175: 39-48.

KARADENIZ, S., ATAOL, C.Y., SAHIN, O., IDIL, O., and BATI, H., 2018. Synthesis, structure studies and antimicrobial activity of N'-((2Z, 3E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidine)-2-phenylacetohydrazide and Its Co(II), Ni(II) complexes. Journal of Molecular Structure, 1161: 477-485.

KARAMAN, D. B., 2015. Yeni vic-dioksim ligandı ve komplekslerinin elde edilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 115s.

KASARE, M., DHAVAN, P., JADHAV, B., and PAWAR, S., 2019. In-vitro antibacterial activity of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes incorporating new azoazomethine ligand possessing excellent antioxidant, anti-inflammatory activity and protective effect of free radicals against plasmid DNA. Synthetic Communications, 49(23): 3311-3323.

KHATTAK, Z. A., YOUNUS, K. H. A., AHMAD, N., ULLAH, H., SULEMAN, S., HOSSAIN, M. S. and VERPOORT, F., 2019. Highly active dinuclear cobalt complexes for solvent-free cycloaddition of CO_2 to epoxides at ambient pressure. Chem. Commun., 55: 8274-8277.

KILIC, A., AKDAG, S., AYTAR, E., DURGUN, M., and ULUSOY, M., 2016. Design, synthesis and characterization of novel dioxime ligand-based cobaloxime compounds for application in the coupling of CO_2 with epoxides. New J. Chem., 40: 7901-7910.

KILIC, A., AYTAR, E., and BEYAZSAKAL, L., 2021. A novel dopamine.based boronate esters with the organic base as highly efficient, stable, and green catalysts for the conversion of CO_2 with epoxides to cyclic carbonates. Energy Technology, 9(9): 2100478.

KILIC, A., DURGUN, M., AYTAR, E., and YAVUZ, R., 2018. Synthesis and characterization of novel positively charged organocobaloximes as catalysts for the fixation of CO_2 to cyclic carbonates. J. Organomet. Chem., 858: 78-88.

KILIC, A., DURGUN, M., YORULMAZ, N., and YAVUZ, R., 2018. The synthesis and investigation of different cobaloximines by spectroscopic methods. J. Mol. Struct., 1174: 25-31.

KILIC, A., DURGUN, M., YORULMAZ, N., and YAVUZ, R., 2018. The synthesis and ınvestigation of different cobaloximines by spectroscopic methods. Journal of Molecular Structure, 1174: 25-31.

KILIC, A., FIRAT, H., AYTAR, E., DURGUN, M., BAYTAK, A. K., ASLANOĞLU, M., and ULUSOY, M., 2017. Dicobaloxime/organodicobaloximes bridged by different axial groups: synthesis, characterization, spectroscopy, and catalysis. Chemical Papers, 71(9): 1705-1720.

KILIC, A., KELES, A., AYTAR, E., DURGUN, M., and ULUSOY, M., 2015. Synthesis of The Multinuclear Cobaloxime Complexes Via Click Chemistry as Catalysts for The Formation of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. Journal Of Chemical Sciences, 127(9): 1665-1674.

KILIC, A., KILIC, M. V., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E., DAGDEVREN, M. and YILMAZ, I., 2014. Ketone synthesized cobaloxime/organocobaloxime catalysts for cyclic carbonate synthesis from CO_2 and epoxides: Characterization and electrochemistry. J. Organomet. Chem., 767: 150-159.

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

KILIC, A., SOBAY, B., AYTAR, E., and SOYLEMEZ, R., 2020. Synthesis and effective catalytic performance in cycloaddition reactions with CO_2 of boronate esters versus N-heterocyclic carbene (NHC)-stabilized boronate esters. Sustainable Energy Fuels, 4: 5682-5696.

KILIC, A., TAS, E., and YILMAZ, I., 2009. Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear Ni^{II}, $Ni^{II}(BPh_2)_2$ containing (B-C) bond and trinuclear Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II} type-metal complexes of N,N′-(4-Amino-1- benzyl piperidine)-glyoxime. Journal of Chemical Sciences, 121(1): 43-56.

KILIC, A., ULUSOY, M., AYTAR, E., and DURGUN, M., 2015. Mono/multinuclear cobaloxime and organocobaloxime-catalyzed conversion of CO_2 and epoxides to cyclic organic carbonates: Synthesis and characterization. J. Ind. Eng. Chem. 24: 98-106.

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

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E., KELES, A., DAGDEVREN, M., and YILMAZ, I., 2014. The synthesis, characterization, and electrochemistry of molecular cobaloxime/organocobaloxime: catalysts for cycloaddition of carbon dioxide and epoxides. J. Coord. Chem., 67: 2661-2679.

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., TASCI, Z., YILMAZ, I. and CETINKAYA, B., 2010. Hetero- and homo-leptic Ru(II) catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO_2; Synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical properties. Appl. Organomet. Chem., 24: 446-453.

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., TASCI, Z., YILMAZ, I., and CETINKAYA, B., 2010. Hetero and homo-leptic Ru(II) catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO_2; Synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical properties. Appl. Organomet. Chem., 24: 446-453.

KILIC, A., YASAR, E., and AYTAR, E., 2019. Neutral boron $[L_{(1-3)}BPh_2]$ and cationic charged boron $[L_{(1a-3a)}BPh_2]$ complexes for chemical CO_2 conversion to obtain cyclic carbonates under ambient conditions. Sustainable Energy & Fuels, 3(4): 1066-1077.

KOYUNCU, H., 2020. Yeni kinolin grubu içeren oksim metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 42s.

KUCUK, I., KAYA, Y., and KAYA A. A., 2017. Structural, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV-Visible), nonlinear optical (NLO), cytotoxic and molecular docking studies of 4-nitroisonitrosa acetophenone (ninapH) by DFT method. Journal of Molecular Structure, 1139: 308-318.

LI, Q., CHANG, H., LI, R., WANG, H., LIU, J., LIU, S., and LIN, T. 2019. Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. Molecular Catalysis, 469: 111-117.

LI, Z.-J., SUN, J.-F., XU, Q.-Q., and YIN, J.-Z., 2021. homogeneous and heterogeneous ıonic liquid system: promising ıdeal catalysts for the fixation of CO_2 into cyclic carbonates. Chemcatchem, 13(8): 1848-1866.

LUO, R. C., ZHOU, X. T., ZHANG, W. Y., LIANG, Z. X., JIANG, J., and JI, H. B. 2014. New bi-functional zinc catalysts based on robust and easy-to-handle N-

chelating ligands for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 under mild conditions. Green Chem., 16: 4179-4189.

LUO, Y., ZHANG, L. R., HU, Y., ZHANG, S., FU, J., WANG, X. M., and ZHU, H. L., 2012. Synthesis and antimicrobial activities of oximes derived from o-benzylhydroxylamine as fabh ınhibitors. ChemMedChem, 7: 1587-1593.

MANDAI, T., MASU, H., and JOHANSSON, P., 2015. Extraordinary aluminum coordination in a novel homometallic double complex salt. Dalton Trans, 44: 11259-11263.

MATHEW, S., and ABRAHAM, T. E., 2006. Studies on the antioxidant activities of cinnamon (Cinnamomum verum) bark extracts through various in vitro models. Food Chem., 94: 520-528.

MOONSHIRAM, D., GIMBERT-SURINNACH, C., GUDA, A., PICON, A., LEHMANN, C. S., ZHANG, X., DOUMY, G., MARCH, A.M., BENET-BUCHHOLZ, J., SOLDATOV, A., LLOBET, A., and SOUTHWORTH S. H., 2016. Tracking the structural and electronic configurations of a cobalt proton reduction catalyst in water. J. Am. Chem. Soc., 138: 10586-10596.

MOTALEB, A. M., and SELIM, A. A., 2019. Dioximes: synthesis and biomedical applications. J. Bioorganic Chemistry, 82: 145-155.

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

OSBORN, M. I. H., GEMMELL, N., and HARWOOD, M. L., 2002. 1,3-Dipolar cycloaddition reactions of carbohydrate derived nitrones and oximes. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1: 2419-2438.

OSWALD, E., GAUS, A.-L., KUND, J., KULLMER, M., ROMER, J., WEIZENEGGER, S., ULLRICH, T., MENGELE, A. K., PETERMANN, L., LEITER, R, UNWIN, P. R., KAISER, U., RAU, S., KAHNT, A., TURCHANIN, A., VON DELIUS, M., and KRANZ, C., 2021. Cobaloxime complex salts: synthesis, patterning on carbon nanomembranes and heterogeneous hydrogen evolution studies. Chem. Eur. J., 27: 16896-16903.

OZTOPRAK, U. T., 2017. Amino asitler ve yeni bir oksim ligandı ile karışık ligandlı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 77s.

OZYUREK, M., AKPINAR, D., BENER, M., TURKKAN, B., GUCLU, K., and APAK, R., 2014. Novel oxime based flavanone, naringin-oxime: Synthesis, characterization and screening for antioxidant activity. Chemico-Biological Interactions, 212: 40-46.

PAPPURU, S., SHPASSER, D., CARMIELI, R., SHEKHTER, P., JENTOFT, F. C., and GAZIT, O. M., 2022. Atmospheric-pressure conversion of CO_2 to cyclic carbonates over constrained dinuclear ıron catalysts. ACS Omega, 7: 24656-24661.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., and VYVYAN, J. R., 2009. Introduction to Spectroscopy. Five ed., Cengage Learning, USA, p.786.

PAZARLI, N., 2013. Amino, diaminoglioksim ligandlarının ve nikel komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa, 191s.

PENA, M. A., MERZOUD, L., LAMINE, W., TUEL, A., CHERMETTE, H., and CHRIST, L., 2021. Robust pyrrole-schiff base zinc complexes as novel catalysts for the selective cycloaddition of CO_2 to epoxides. Journal of CO_2 Utilization, 44: 101380.

PRIOR, R. L., WU, X., and SCHAICH, K., 2005. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. J. Agric. Food Chem., 53: 4290-4302.

QIU, Y., CHEN, Y., LEI, L., WANG, X., ZENG, X., FENG, Z., DENG, C., LIN, D., and JI. H., 2022. Bottom-up oriented synthesis of metalloporphyrin-based porous ionic polymers for the cycloaddition of CO_2 to epoxides. Molecular Catalysis, 521: 112171.

RAMADAN, A. EL-M., and EL-MEHASSEB, I. M., 1997. Synthesis, characterization and superoxide dismutase mimetic activity of ruthenium(III) oxime complexes. Trans. Met. Chem., 22: 529-534.

RAMESH, R., and MAHESWARAN, S., 2003. Synthesis, spectra, dioxygen affinity and antifungal activity of Ru(III) schiff base complexes. J. Inorg. Biochem., 96: 457-462.

RIVAL, S. G., BOERRIU, C. G., and WICHERS, H. J., 2001. Caseins and casein hydrolysates. 2. Antioxidative properties and relevance to lipoxygenase inhibition. J. Agric. Food Chem., 49: 295-302.

ROTHENBERG, G., 2008. Catalysis: Concepts and Green Applications. Wiley-VCH, Weinheim; Chichester. 2nd Edition. 320 pages.

SA, J., SZLACHETKO, J., 2014. Heterogeneous catalysis experiments at xfels. are we close to producing a catalysis movie?. Catalysis letters, 144(2): 197-203.

SAMIEE, S., SHIRALINIA, A., HOVEIZI, E., and GABLE, R. W., 2019. A new family of oxime palladacycles mixed with unsymmetrical phosphorus ylides; synthesis, structural, cytotoxicity and catalytic activity studies. Journal of Organometallic Chemistry, 900: 120927.

SAMMAIAH, A., KAKI, S. S., MANOJ, G. N. V. T., POORNACHANDRA, Y., KUMAR, C. G., and PRASAD, R. B. N., 2015. Novel fatty acid esters of apocynin oxime exhibit antimicrobial and antioxidant activities. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 117: 692-700.

SAMY, F., and SHEBL, M., 2020. Synthesis, spectroscopic, biological, and theoretical studiesof new complexes from (E)-3-(2-(5, 6- diphenyl-1,2,4-triazin-3- yl)hydrazono)butan-2-one oxime, Appl. Organometal. Chem., 34: e5502.

SCHOEPFF, L., MONNEREAU, L., DUROT, S., JENNI, S., GOURLAOUEN, C., and HEITZ, V., 2020. A flexible bis-Co(III) porphyrin cage as a bimetallic catalyst for the conversion of CO_2 and epoxides into cyclic carbonates. ChemCatChem, 12: 5826-5833.

SCOTT, R. S., VEINOT, A. J., STACK, D. L., GORMLEY, P. T., KHUONG, B. N., VOGELS, C. M., MASUDA, J. D., BAERLOCHER, F. J., MACCORMACK, T. J., and WESTCOTT, S. A., 2018. Synthesis, reactivity, and antimicrobial properties of boron-containing 4-ethyl-3-thiosemicarbazide derivatives. Can. J. Chem., 96: 906-911.

SHARMA, O. P. and BHAT, T. K., 2009. DPPH antioxidant assay revisited. Food Chem., 113: 1202-1205.

SHARMA, S., KUMAR, P., JAIN, A., and SAXENA, S., 2018. Synergy between DFT calculations and experimental studies on the optimized structures and the antibacterial potential of some novel tetra- and penta coordinated organic-ınorganic hybrid complexes of titanium(IV). Appl. Organometal. Chem., 32: e4321.

SIMSEK YILMAZ, G., 2007. Florlu rodoksim sentezleri ve yapılarının aydınlatılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 64s.

SOGUKOMEROGULLARI, H. G., AYTAR, E., ULUSOY, M., DEMIR, S., DEGE, N., RICHESON, D. S., and SONMEZ, M., 2018. Synthesis of complexes Fe, Co and Cu supported by "SNS" pincer ligands and their ability to catalytically form cyclic carbonates. Inorg. Chim. Acta., 471: 290-296

SOGUKOMEROGULLARI, H. G., DELIDOGAN, A., AYTAR, E., KOSE, A., and SONMEZ, M., 2022. Pd (II), Ni (II), Cu (II) and Co (II) complexes bearing "SNS" pincer type ligand: application as catalysts for chemical CO_2 conversion to obtain cyclic carbonates. Inorganica Chimica Acta, 539: 121040.

SOGUKOMEROGULLARI, H. G., YALCIN, S. P., CEYLAN, U., AYTAR, E., AYGUN, M., RICHESON, D. S., and SONMEZ, M., 2019. Synthesis of Fe and Cu metal complexes derived from 'SNS'Pincer type ligands and their efficient catalyst precursors for the chemical fixation of CO_2. Journal of Chemical Sciences, 131(4): 1-13.

SOGUKOMEROGULLARI, H. G., ZIREK, A. G., AYTAR, E., KOSE, M., and SONMEZ, M., 2022. Pd, Ni, Fe and Cu complexes containing a novel SNS-pincer ligand bearing pyridine: Synthesis and catalytic application to form cyclic carbonates. Journal of Molecular Structure, 1263: 133074.

SPRITZLER, F., Carbonated (sparkling) water: good or bad. healthline.com. Archived from the original on 10 May 2020.

SULEMAN, S., YOUNUS, H. A., KHATTAK, Z. A. K., ULLAH, H., ELKADI, M., and VERPOORT, F., 2020. Co-catalyst and solvent free nitrogen rich triazole based organocatalysts for cycloaddition of CO_2 into epoxide. Molecular Catalysis, 493: 111071.

TAS, E., KARA, H., DURGUN, M., KILIC, A., and YILMAZ, I., 2009. Synthesis, spectral characterization and electrochemical ınvestigations of mononuclear Cu (II), Ni (II) and Co (II) metal complexes containing different new vic-dioxime groups. J. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 39: 379-387.

TIWARI, G., 2021. Inorganic Chemistry II. Uttarakhand Open University, Haldwani, Nainital, ISBN No 978-93-90845-04-0, 223 pages.

TOPAL, T., and KARAPINAR, E., 2018. Synthesis and characterization of new homo and heteronuclear schift base copper (II) complexes. JOTCSA, 5(2): 785-802.

TYE, K.-Y., GAN, S.-Y., LIM, S.-H. E., TAN, S.-E., CHEN, C.-A., and PHANG, S.-M., 2016. Comparison of visual observation and emission intensity of resazurin for antimicrobial properties of hexane, dichloromethane, methanol and water extracts from a brown alga, Turbinaria ornata. Cogent Biology, 2(1): 1225877.

UCAR, A., 2009. Yeni vic-dioksim ligandı ile bazı metal komplekslerinin elde edilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 51s.

ULLAH, H., ALI, S., 2017 .Classification of AntiBacterial Agents and Their Functions. /intechopen.68695 Chapter 1.

ULLAH, H., MOUSAVI, B., YOUNUS, H. A., KHATTAK, Z. A. K., CHAEMCHUEN, S., SULEMAN. S., and VERPOORT, F., 2019. Chemical fixation of carbon dioxide catalyzed via cobalt (III) ONO pincer ligated complexes. Academic Bibliography, 2: 42-51.

ULUSAL, F. and GUZE, B., 2018. Green preparation of multiwalled carbon nanotubes-supported Pd and Cu nanoparticles with novel vic-dioxime metal complexes. J. Turkish Chemical Society, 5(3): 1249-1256.

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

VOIRY, D., SHIN, H. S., LOH, K. P., and CHHOWALLA, M., 2018. Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO_2 reduction. Nature Reviews Chemistry, 2: 0105.

WANG, J., and ZHANG, Y., 2016. Boronic acids as hydrogen bond donor catalysts for efficient conversion of CO_2 into organic carbonate in water. ACS Catalysis, 6(8): 4871-4876.

WANG, J., ZHANG, P. L., ANSARI, M. F., LI, S., and ZHOU, G. H., 2021. Molecular design and preparation of 2-aminothiazole sulfanilamide oximes as membrane active antibacterial agents for drug resistant Acinetobacter baumannii. J. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 3: 22-27.

WANG, J., ZHANG, P.L., ANSARI, M. F., LI, S., and ZHOU, C. H., 2021. Molecular design and preparation of 2-aminothiazole sulfanilamide oximes as membrane active antibacterial agents for drug resistant Acinetobacter baumannii. Journal of Bioorganic Chemistry, 113: 105039

WANG, Y., NIE, J., LU, C., WANG, F., MA, C., CHEN, Z., and YANG. G., 2020. Imidazolium-based polymeric ionic liquids for heterogeneous catalytic conversion of CO_2 into cyclic carbonates. Microporous and Mesoporous Materials, 292: 109751.

WANI, M. Y., KUMAR, S., ARRANJA, C. T., DIAS, C. M. F., and SOBRAL, A. J. F. N., 2016. Cycloaddition of CO_2 to epoxides using di-nuclear transition metal complexes as catalysts. New J. Chem., 40: 4974-4980.

WISNIAK, J., 2010. The history of catalysis. from the beginning to nobel prizes. J. Universidad Nacional Autónoma de México, 21(1): 60-69.

WU, F. and LIN, Y., 2020. Cobalt-based catalytic system for the chemical fixation of CO_2 under solvent-free conditions. Appl. Organometal. Chem., 34: e5427.

XIANG, W., SUN, Z., WU, Y., HE, L. N., and LIU, C. J., 2020. Enhanced cycloaddition of CO_2 to epichlorohydrin over zeolitic imidazolate frameworks with mixed linkers under solventless and co-catalyst-free condition. Catalysis Today, 339: 337-343.

XIAO, L., YUE, Q., XIA, C., and XU. L., 2008. Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1,2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate. J. Mol. Catal. A: Chem. 279: 230-234.

XIE, Y., ZHANG, Z., JIANG, T., HE, J., HAN, B., WU, T. and DING, K., 2007. CO_2 Cycloaddition reactions catalyzed by an ıonic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrixchemie. Int. Ed.Chem., 46(38): 7255-7258.

YUAN, G., QI, C., WU, W. and JIANG H., 2017. Recent advances in organic synthesis with CO_2 as C1 synthon. J. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 3: 22-27.

YUAN, H., WU, Y., PAN, X., GAO, L., and XIAO, G., 2020. Pyridyl Ionic Liquid Functionalized ZIF-90 for Catalytic Conversion of CO_2 into Cyclic Carbonates. Catalysis Letters, 150: 3561-3571.

ZHAO, L. Y., CHEN, J. Y., LI, W. C. and LU, A. H., 2019. B_2O_3: A heterogeneous metal-free Lewis acid catalyst for carbon dioxide fixation into cyclic carbonates. Journal of CO_2 Utilization, 29: 172-178.

ZHU, A., JIANG, T., HAN, B., ZHANG, J., XIE, Y. and MA. X., 2007. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. Green Chem. 9: 169-172.