TC

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ İKİDİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANTLAR İÇEREN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gizem SELVİ

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde "Turkuaz", doktora tezlerinde "Mavi" dir. (Tez basımı aşamasında bu sayfa basılmayacaktır. Tez dış kapak örneğidir)

TC
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ İKİDİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANTLAR İÇEREN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gizem SELVİ
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **29/01/2021**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Osman DAYAN

ÇANAKKALE

Gizem SELVİ tarafından Prof. Dr. Osman DAYAN yönetiminde hazırlanan ve **29/01/2021** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Yeni İkidişli Schiff Bazı Ligantlar İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	**İMZA**
Prof.Dr.Osman DAYAN	……
Doç. Dr. Süleyman GÜLCEMAL **Üye**	……
Doç. Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI **Üye**	…….

Prof. Dr. Pelin KANTEN
Müdür
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Sıra No: …… *(Enstitü tarafından doldurulacak)*

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2019-2883

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Gizem SELVİ

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Osman DAYAN'a, tüm öğrenim hayatım boyunca her türlü desteği esirgemeyen saygı değer hocam Arş. Gör. Dr. Melek TERCAN'a, tek kristal yapı çözümleri için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim görevlisi Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR'e, biyokimyasal ölçümler için Doç.Dr. Zafer Şerbetçi'ye, Doç.Dr. Fethi Ahmet ÖZDEMİR'e tez çalışmamda maddi olarak destek veren Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi ve maddi, manevi olarak çalışmam süresince bütün zorlukları benimle birlikte göğüsleyen ve bana destek olan annem Necmiye SELVİ ve babam Tahsin SELVİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gizem SELVİ

Çanakkale, Ocak 2021

SİMGELER VE KISALTMALAR

^{1}H-NMR.	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
^{13}C-NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
UV-Vis	Ultaviyole Görünür Bölge
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
g	Gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmol	Milimol
M	Molar
nm	Nanometre
E.N	Erime Noktası
^{o}C	Santigrat Derece
dak.	Dakika
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
$NaBH_4$	Sodyum borhidrür
$Pd(OAc)_2$	Palladyum(II) asetat
EtOH	Etanol
DCM	Diklorometan
NEt_3	Trietilamin

ÖZET

YENİ İKİDİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANTLAR İÇEREN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gizem SELVİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman DAYAN

29/01/2021, 25

Bu tez kapsamında aren-sülfonat grubu içeren 3 tane aldehit ve bunların 2-hidroksianilin ile tepkimesinden 3 tane yeni Schiff bazı sentezlendi. Bu Schiff bazlarından da 3 tane Pd(II) ve 3 tane Ru(II) kompleksleri sentezlendi. Pd(II) kompleklerinden emdirme yöntemi kullanılarak Al_2O_3 destekli malzemeler hazırlandı. Elde edilen bütün bileşik ve malzemelerin yapıları uygun yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Hazırlanan Pd kompleksleri 2-nitroanilin, 4-nitroanilin, 4-nitrofenol ve eosin sarısı'nın sulu ortamda $NaBH_4$ varlığında hidrojenasyon/bozunması tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.

Anahtar sözcükler: Schiff Bazı, Pd(II) kompleksleri, Ru(II) kompleksleri, Hidrojenasyon, Al_2O_3 destekli malzeme.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TRANSITION METAL COMPLEXES BEARING BIDENTATE SCHIFF BASE LIGANDS

Gizem SELVİ

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Animal Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Osman DAYAN

29/01/2021, 25

In this study, arene-sulphonate group containing 3 aldehydes were synthesized and 3 new Schiff bases of aldehydes were prepared as ligands. Then the Pd(II) and Ru(II) complexes of the these Schiff bases were synthesized, characterized and Al_2O_3 supported catalyst materials were prepared for the synthesized Pd(II) complexes. The structures of the Schiff bases, complexes and Al_2O_3 supported materials were illumşnated by appropriate spectroscopic methods. The prepared Pd(II) complexes and Al_2O_3 supported-Pd materials were used as catalysts in the hydrogenation/decomposition reactions of 2-nitroaniline, 4-nitroaniline, 4-nitrophenol and eosin yellow in the presence of $NaBH_4$ in aqueous media.

Keywords: Schiff Base, Pd(II) complexes, Ru(II) complexes, Hydrogenation, Al_2O_3 supported material.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM 5
3.1. Materyaller 5
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 5
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 5
3.2. Yöntem 5
3.2.1.2-4'ün Genel Sentez Yöntemi 5
3.2.2.S_{1-4}'ün Genel Sentez Yöntemi 7
3.2.3. P_{1-4}'ün Genel Sentez Yöntemi 8
3.2.4. R_{2-3}'ün Genel Sentez Yöntemi 10
3.2.5. Al_2O_3 Destekli M_{1-3} malzemelerinin Hazırlanması 11
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 12
4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu 12
4.1.1. NMR Spektroskopisi 12
4.1.2. FT-IR Spektroskopisi 12
4.1.3. UV-Vis Spektroskopisi 14
4.1.4. Kristal Yapılar 14
4.1.5. SEM-EDX Spektrumları. 16

4.1.6. Termal Gravimetri(TG) 17
4.2. Katalitik Çalışmalar 18
4.2.1.P_{1-3} ve M_{1-3} katalizörlerinin 2NA,4NA,4NF ve ES'nin hidrojenasyon/bozunma tepkimesindeki etkinlikleri 18
4.2.2.P_4 ve R_4 katalizörlerinin ES'nin bozunma tepkimesindeki etkinlikleri 21

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 22
KAYNAKLAR 24
EKLERİ I
EK 1. 2-4 Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları I
EK 2. 2-4 Bileşiklerinin NMR Spektrumları II
EK 3. Shiff Bazlarının FT-IR Spektrumları V
EK 4. Shiff Bazlarının NMR Spektrumları VII
EK 5. P_{2-4} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları X
EK 6. P_{2-4} Komplekslerinin NMR Spektrumları XII
EK 7. P_{2-4} Komplekslerinin ESI-MS Spektrumları XIII
EK 8. R_{2-4} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları XV
EK 9. R_{2-4} Komplekslerinin NMR Spektrumları XVI
EK 10. R_{2-4} Komplekslerinin ESI-MS Spektrumları XVIII
EK 11. Katalitik Denemeler XIX

ÖZGEÇMİŞ XL

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.Tez kapsamında hazırlanan bileşik ve malzemeler 2
Şekil 2. $[M(L)_2]$ tetrahedral komplekslerinin önerilen yapısı 4
Şekil 3. 2-4'ün genel sentez şeması 5
Şekil 4. S_{1-4}'ün genel sentez şeması 7
Şekil 5. P_{1-4}'ün genel sentez şeması 8
Şekil 6. R_{1-4}'ün genele sentez şeması 10
Şekil 7. Al_2O_3, P_{1-4} ve M_{1-3}'ün FT-IR spektrumları 14
Şekil 8. S_2'nin ORTEP diyagramı 15
Şekil 9. S_4'ün ORTEP diyagramı 15
Şekil 10. P_2'nin ORTEP diyagramı 16
Şekil 11. R_2'nin ORTEP diyagramı 16
Şekil 12. M_{1-3}'ün taramalı elektron mikroskobu(SEM) görüntüleri ve enerji dağılımı, X-ışını analizi(EDX) spektrumları 17
Şekil 13. P_{1-3} ve M_{1-3}'ün TG eğrileri 17
Şekil 14. Organik boyar maddelerin indirgenmesi/bozunması tepkimesinde M_2'nin tekrar kullanılabilirliği 20
Şekil 15. M_2 ile katalizlenmiş 2NA,4NA,4NF,ES,MM'den oluşan beşli boya karışımının hidrojenasyon/bozunma tepkimesi için UV-GB absorbsiyon spektrumundaki değişim 21
Şekil 16. R_4 (a) ve P_4 (b) katalizörleri tarafından katalize bozunma tepkimesine ait zamana bağlı UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 21
Şekil 17. Bazı hazırlanan bileşiklerin sitotoksisite sonuçları(24 saat boyunca SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri üzerindeki kimyasalların WST-1 sonuçları) 22

Ek Şekil 1. 2'nin FT-IR spektrumu I
Ek Şekil 2. 3'ün FT-IR spektrumu I
Ek Şekil 3. 4'ün FT-IR spektrumu II
Ek Şekil 4. 2'nin ^{1}H-NMR spektrumu II
Ek Şekil 5. 2'nin ^{13}C-NMR spektrumu III
Ek Şekil 6. 3'ün ^{1}H-NMR spektrumu III
Ek Şekil 7. 3'ün ^{13}C-NMR spektrumu IV
Ek Şekil 8. 4'ün ^{1}H-NMR spektrumu IV
Ek Şekil 9. 4'ün ^{13}C-NMR spektrumu V
Ek Şekil 10. S_2 schiff bazının FT-IR spektrumu V
Ek Şekil 11. S_3 schiff bazının FT-IR spektrumu VI
Ek Şekil 12. S_4 schiff bazının FT-IR spektrumu VI
Ek Şekil 13. S_2 schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu VII
Ek Şekil 14. S_2 schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu VII
Ek Şekil 15. S_3 schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu VIII
Ek Şekil 16. S_3 schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu VIII
Ek Şekil 17. S_4 schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu IX
Ek Şekil 18. S_4 schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu IX
Ek Şekil 19. P_2 kompleksinin FT-IR spektrumu X
Ek Şekil 20. P_3 kompleksinin FT-IR spektrumu X
Ek Şekil 21. P_4 kompleksinin FT-IR spektrumu XI
Ek Şekil 22. P_2 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu XII
Ek Şekil 23. P_3 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu XII

Ek Şekil 24. P_4 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu XIII
Ek Şekil 25. P_2 kompleksinin ESI-MS spektrumu XIII
Ek Şekil 26. P_3 kompleksinin ESI-MS spektrumu XIV
Ek Şekil 27. P_4 kompleksinin ESI-MS spektrumu XIV
Ek Şekil 28. R_2 kompleksinin FT-IR spektrumu XV
Ek Şekil 29. R_3 kompleksinin FT-IR spektrumu XV
Ek Şekil 30. R_4 kompleksinin FT-IR spektrumu XVI
Ek Şekil 31. R_2 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu XVI
Ek Şekil 32. R_3 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu XVII
Ek Şekil 33. R_4 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu XVII
Ek Şekil 34. R_2 kompleksinin ESI-MS spektrumu XVIII
Ek Şekil 35. R_3 kompleksinin ESI-MS spektrumu XVIII
Ek Şekil 36. R_4 kompleksinin ESI-MS spektrumu XIX
Ek Şekil 37. P_2(2mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XIX
Ek Şekil 38. P_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XX
Ek Şekil 39. P_2(1mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XX
Ek Şekil 40. P_2(2mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXI
Ek Şekil 41. P_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXI
Ek Şekil 42. P_2(5mg) ve $NaBH_4$(10mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXII
Ek Şekil 43. M_2(2mg) ve $NaBH_4$(10mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXII
Ek Şekil 44. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(10mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXIII
Ek Şekil 45. M_2(2mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXIII
Ek Şekil 46. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXIV
Ek Şekil 47. M_2(2mg) ve $NaBH_4$(40mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXIV
Ek Şekil 48. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(40mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXV
Ek Şekil 49. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(10mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXV
Ek Şekil 50. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(10mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXVI
Ek Şekil 51. M_2(2mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXVI
Ek Şekil 52. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXVII
Ek Şekil 53. M_2(2mg) ve $NaBH_4$(40mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXVII
Ek Şekil 54. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(40mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXVIII

Ek Şekil 55. P_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXVIII
Ek Şekil 56. P_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXIX
Ek Şekil 57. M_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXIX
Ek Şekil 58. M_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXX
Ek Şekil 59. P_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXX
Ek Şekil 60. P_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXI
Ek Şekil 61. P_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXI
Ek Şekil 62. M_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXII
Ek Şekil 63. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXII
Ek Şekil 64. M_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXIII
Ek Şekil 65. P_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXIII
Ek Şekil 66. P_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXIV
Ek Şekil 67. P_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXIV
Ek Şekil 68. M_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXV
Ek Şekil 69. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXV
Ek Şekil 70. M_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXVI
Ek Şekil 71. P_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen ES'nin(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXVI
Ek Şekil 72. P_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen ES'nin(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXVII
Ek Şekil 73. P_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen ES'nin(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXVII
Ek Şekil 74. M_1(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen ES'nin(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXVIII
Ek Şekil 75. M_2(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen ES'nin(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXVIII
Ek Şekil 76. M_3(5mg) ve $NaBH_4$(20mM) kullanılarak katalizlenen ES'nin(0.5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu XXXIX

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. P_2 kompleksi ve M_2 malzemesi için optimizasyon tablosu 18
Tablo 2. Hazırlanan katalizörler ile substratların optimize edilmiş koşullar altında katalitik hidrojenasyon/bozunması 19

Tablo 3. Disk difüzyon yöntemi kullanılarak 2, 4, $S_{2\text{-}4}$, $P_{2\text{-}4}$ ve R_4'ün antimikrobiyal aktivitesi 23

BÖLÜM 1
GİRİŞ

1864 yılında ilk defa Alman kimyacı H.J.Schiff tarafından primer bir amin ve aktif bir karbonil grubu kondenzasyonu sonucu elde edilen bileşikler *Schiff Bazı* olarak adlandırılır (Tüzün, 1996). Bu tür bileşiklerin kompleks oluşturabilme özellikleri ve mekanizmaları geniş çaplı bir şekilde incelenmiştir.

Alifatik aldehitler primer aminler ile tepkimeye girdiklerinde oluşan *N*-sübstitüe iminler genellikle kararsızdır. Fakat aromatik aldehitlerden oluşan Schiff bazları ikili bağ içeren *N*-sübstitüe iminlerin karbon atomu üzerinde bir ya da iki aril grubu bulunmasından dolayı rezonans oluşturabilmektedirler. Bu rezonans nedeniyle kararlıdırlar (Oskay, 1990).

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile kompleksleri homojen ve heterojen reaksiyonlarda oldukça etkili katalizörlerdir. Bu tür sentezlenen komplekslerin aktivitelerini etkileyen değişken bazı faktörler vardır. Örneğin; ligand türü, koordinasyon bölgesi ve geçiş metal türü gibi parametreler vardır (Gupta ve Sutar, 2008).

Schiff bazları ve metal komplekslerinin kullanım alanları oldukça geniştir. İlaç hazırlanması, boyar madde üretimi, plastik sanayi, polimer üretilmesi, kozmetik, analitik kimya gibi çok çeşitli alanlarda kullanımı açısından giderek artan bir öneme sahiptir (Fındık, 2014).

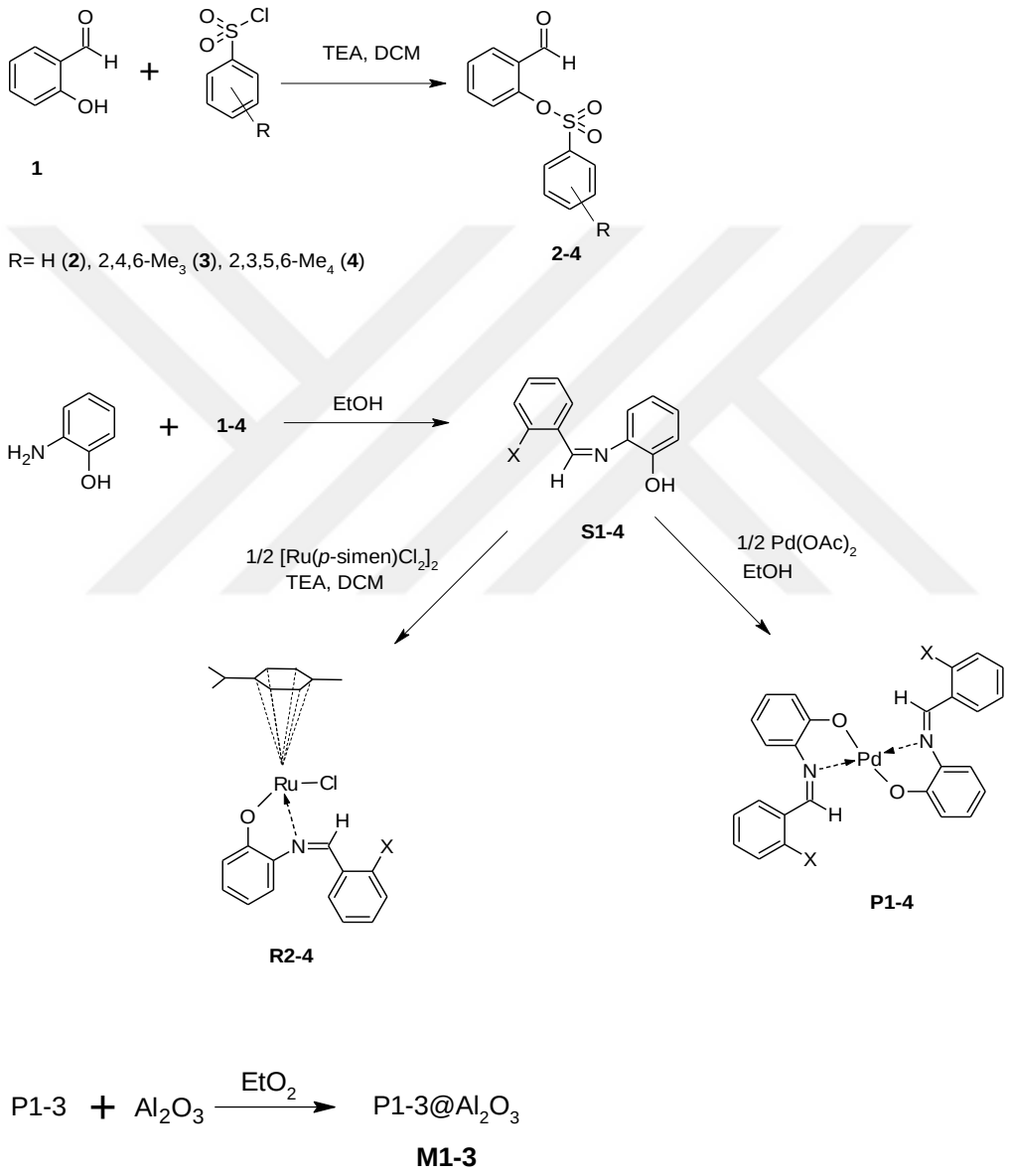
Ayrıca geçiş metallerinden elde edilen Schiff bazı kompleksleri; halka açılma polimerizasyonu, oksidasyon, hidrojenasyon, Diels-Alder reaksiyonları, izomerizasyon, enol-ester sentezi gibi kimyasal tepkimelerde katalizör olarak kullanım alanlarına sahip bileşiklerdir (Drozdzak, 2005).

Son dönemlerde ise sülfoamit ligandı taşıyan Pd(II) kompleksleri kataliz kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Dayan, 2015). Paladyum katalizli reaksiyonlar Suzuki eşleşme, Heck reaksiyonu vb. gibi birçok reaksiyonda kullanılmaktadır (Yılmaz ve ark., 2018).

Nitroaromatik bileşiklerin ve kararlı organik boyaların indirgenmesinde Pd bazlı homojen kataliz sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Şahiner., 2015). Ancak homojen katalizin ayırma ve saflaştırmadaki zorlukların üstesinden gelmek için Pd kompleksinin katı bir desteğe tutturulması ile hazırlanan malzemeler yeni sistemlerin eldesinde oldukça önemlidir (Ayala, 2004).

Bu tezde sülfanamit türevi içeren yeni Schiff bazı ligantları ve bunların Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri sentezlenerek kimyasal yapıları karakterize edildi. Pd(II)

komplekslerinden emdirme yöntemi ile Al_2O_3 destekli malzemeler hazırlanıp karakterize edildi. Hazırlanan kompleksler ve malzemeler sübstitüe nitroaren gruplarının (2-nitroanilin (2NA), 4-nitroanilin (4NA) ve 4-nitrofenol (4NF)) ve organik boyar maddelerin (eosin sarısı (ES), metilen mavisi (MM)) katalitik indirgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Ayrıca hazırlanan bazı malzemelerin sitotoksik ve antimikrobiyel özellikleri araştırıldı.



Şekil 1. Tez kapsamında hazırlanan bileşik ve malzemeler

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Martell ve Calvin (1958), o-aminofenol ve salisilaldehitten elde edilen Schiff bazları ve bunların geçiş metalleri ile tepkimesinden elde edilen komplekslerini sentezlemiş, bu komplekslerin manyetik özellikleri ve yapılarını incelemişlerdir.

Thaker (1986), yaptığı çalışmada template etkisinden faydalanarak Schiff bazı komplekslerinin sentezini gerçekleştirmiş, sentezlemiş olduğu bileşiklerin yapısını X-Ray, UV-Vis, FT-IR spektroskopik yöntemlerini kullanarak aydınlatmıştır.

Serin ve Gök (1988), yaptıkları çalışmada salisilaldehitin o-aminofenol ile reaksiyonu sonucunda bis-salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzunu sentezlemiş ve bu tuzun Fe^{+3}, Ni^{+2} ve Cu^{+2} ile komplekslerini elde etmiştir. Komplekslerin tekstilde boyama amacıyla kullanılabilirliğini incelemiştir.

Serin ve Peker (2004), yeni bazı Schiff bazı komplekslerin sentezini gerçekleştirmiş ve spektroskopik yöntemler kullanarak yapılarını aydınlatmıştır.

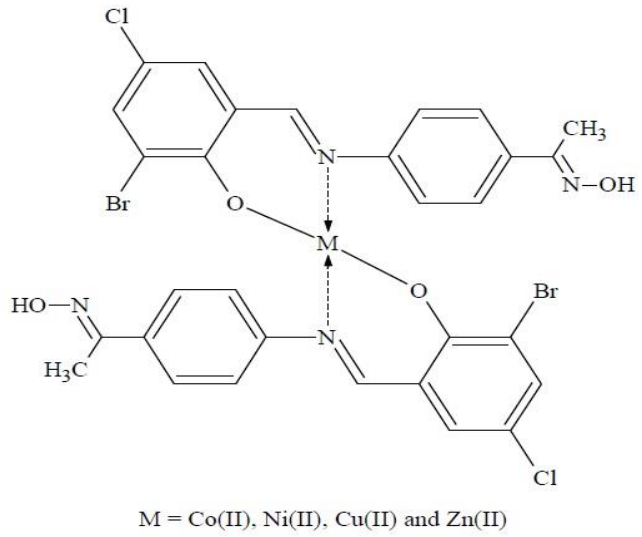
Demetgül ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada salisilaldehit ve 4-aminobenzilamin türevlerinden üç farklı Schiff bazı ligandı ve bu ligandlardan Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlemişlerdir. Bileşiklerin AAS, FT-IR, UV-Vis, molar iletkenlik yöntemleri ile yapılarını tayin etmiştir. Ayrıca bakteri ve mantarlara karşı biyolojik aktivitelerini incelemiştir.

Dayan ve Kalaycıoğlu (2012) tarafından yapılan çalışmada, benzensülfonil klorür ve *o*-fenilendiamin reaksiyonundan N-(2-aminofenil)arilsülfoamitler sentezlenmiştir. Farklı aldehitler kullanılarak sentezlenen bileşiklerin Schiff bazı türevleri elde edilmiştir. Daha sonra $Pd(OAc)_2$ ve N-(2-aminofenil)sülfoamitlerden dört koordinasyonlu Pd(II) kompleksleri elde edilmiştir. Bileşikler spektroskopik yöntemlerle karakterize edilip, H_5IO_6 varlığında benzil alkolün benzaldehite oksidasyonu tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin hepsinin iyi katalitik aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir.

Reyhan ve ark. (2016) yapılan bu çalışmada bir dizi 4-aminofenil arilsülfonat ve bunlardan Schiff bazları sentezlemiştir. Elde edilen schiff bazlarından Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri elde edilmiştir. Bileşikler C, H, N analizi, NMR, IR ve UV-Vis teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bir tane Ru(II) ve bir tane Pd(II) kompleksinin katı hal yapısı tek kristalli X-ışınımı tekniği ile belirlenmiştir. Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri periyodik asit (H_5IO_6) varlığında benzil alkolün benzaldehite katalitik oksidasyonu için

katalizörler olarak kullanılmıştır. Sonuçlar Ru(II) komplekslerinin Pd(II) komplekslerinden daha aktif katalizör olduğunu göstermiştir.

Burak ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, yeni bir Schiff bazı ve geçiş metal kompleksini sentezlenmiştir. Ni(II), Zn(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri kullanılarak elde edilmiş olan kompleksler tetrahedral yapıya sahiptir. Sentezlenen kompleksler $[M(L)_2]$ formülündedir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis spektroskopisi ve manyetik duyarlılık ölçümleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Tüm yapılan karakterizasyon çalışmalarına ek olarak TGA tekniği ile termal karakterizasyon da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. $[M(L)_2]$ tetrahedral komplekslerinin önerilen yapısı.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

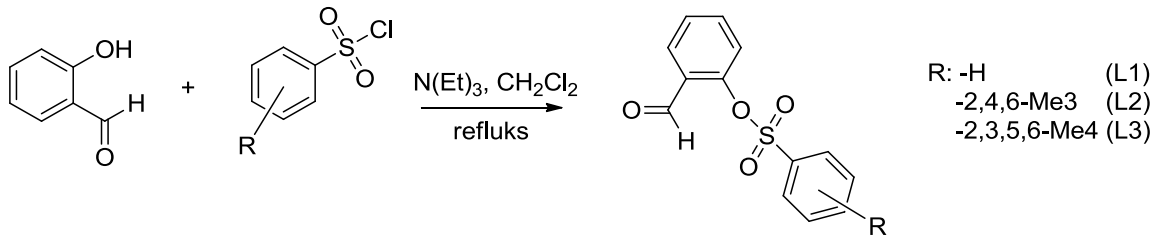
Trietilamin (%99, Merck), $Pd(OAc)_2$ (%47 Pd, Merck), EtOH (%99,9, Merck), dietileter (%99,5, IsoLab), diklorometan (%99,8, LabScan), 2-hidroksianilin (%99, Aldrich), salisilaldehit (Riedel-de Haen), benzensülfonil klorür (%99, Acros Organics), 2,3,5,6-tetrametil benzensülfonil klorür(%99, Alfa), 2,4,6-trimetil benzensülfonil klorür ve $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Bileşik ve malzemelerin sentezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarında gerçekleştirildi. Dijital erime noktası cihazı (Stuart), UV-Vis spektofotometre (Thermo Scientific Evolotion 201 Uv-Visible Spectrophotometer), döngüsel voltametre cihazı (MTI), FT-IR (Perkin Elmer FT-IR Spectrum), NMR (JEOL), SEM (JEOL SEM-7100-EDX) cihazları karakterizasyonda kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 2-4'ün genel sentez yöntemi



Şekil 3. 2-4'ün genel sentez şeması

Salisilaldehit (1mmol) ve TEA (2 mmol) DCM ile 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Uygun aril sülfonil klorür (1 mmol) DCM içerisinde çözüldü ve üstteki çözelti içerisine damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında karışım gece boyunca karıştırıldı. Çözücü damıtma ile uzaklaştırıldı. Ürün saf su ile yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

2 için veriler;

Renk: Beyaz, Erime noktası: 60-62°C, Verim: 77

FT-IR (ATR/cm^{-1}): 3074, 2896, 1694, 1601, 1578, 1477, 1449, 1401, 1374, 1357, 1339, 1312, 1271, 1203, 1161, 1086, 1032, 997, 966, 934, 887, 868, 811, 785, 729, 699, 686

^{1}H–NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 7.20 (d, *J*=8.29 Hz, 1 H) 7.41 (t, *J*=7.72 Hz, 1 H) 7.50 - 7.64 (m, 3 H) 7.72 (t, *J*=7.54 Hz, 1 H) 7.86 (t, *J*=8.29 Hz, 2 H) 10.02 (s, 1 H)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 123.6; 127.6; 128.4; 128.7; 129.2; 129.5; 134.3; 134.9; 135.3; 151.0; 187.1

3 için veriler;

Renk: Açık kahve, Erime noktası: 114-116°C, Verim: 77

FT-IR (ATR/cm^{-1}): 3078, 2978, 2941, 2912, 2876, 1695, 1603, 1567, 1476, 1453, 1401, 1359, 1270, 1201, 1181, 1165, 1146, 1089, 1056, 1032, 967, 859, 809, 787, 737, 721, 708, 660

^{1}H–NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 2.35 (s, 3 H) 2.54 (s, 6 H) 6.93 (dd, *J*=8.24, 0.92 Hz, 1 H) 7.01 (s, 2 H) 7.39 (t, *J*=7.56 Hz, 1 H) 7.51 (td, *J*=7.79, 1.83 Hz, 1 H) 7.93 (dd, *J*=7.79, 1.83 Hz, 1 H) 10.19 (s, 1 H)

^{13}C-NMR: (100 MHz, DMSO-d_6) δ ppm 20.6; 22.2; 123.3; 128.1; 128.6; 128.9; 129.5; 132.1; 135.8; 140.0; 144.9; 150.0; 187.6

4 için veriler;

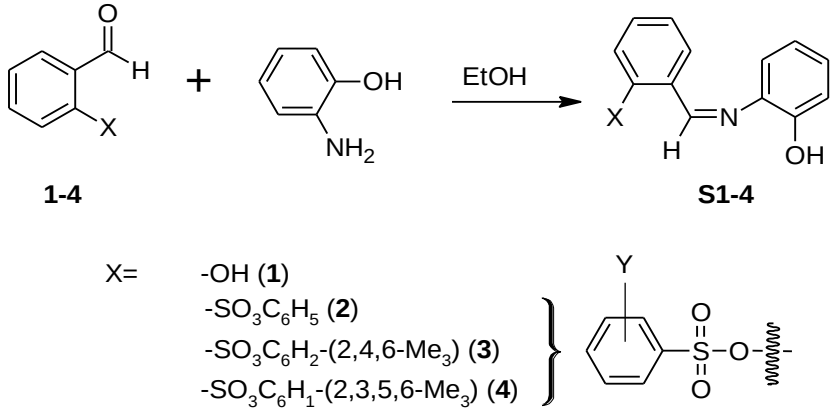
Renk: Beyaz, Erime noktası: 128-130°C, Verim: 99

FT-IR (ATR/cm^{-1}): 3080, 3012, 2960, 2918, 2880, 1695, 1602, 1578, 1460, 1447, 1395, 1340, 1272, 1213, 1200, 1177, 1162, 1150, 1086, 1021, 968, 892, 858, 838, 807, 785, 717, 700, 677

^{1}H–NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 2.32 (s, 6 H) 2.51 (s, 6 H) 6.97 (dd, *J*=8.10, 0.94 Hz, 1 H) 7.28 (s, 1 H) 7.40 (t, *J*=7.54 Hz, 1 H) 7.53 (td, *J*=7.72, 1.88 Hz, 1 H) 7.96 (dd, *J*=7.54, 1.88 Hz, 1 H) 10.28 (s, 1 H)

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 18.0; 21.0; 123.0; 127.3; 128.7; 129.8; 134.5; 135.2; 136.4; 136.5; 137.5; 151.4; 188.1

3.2.2 $S_{1\text{-}4}$'ün genel sentez yöntemi



Şekil 4. $S_{1\text{-}4}$'ün genel sentez şeması

S_1 literatür yöntemine göre sentezlendi. (Steffensmeier, Eric, Matthew T. Swann, and Kenneth M. Nicholas. "Mechanistic Features of the Oxidation–Reductive Coupling of Alcohols Catalyzed by Oxo-Vanadium Complexes." Inorganic chemistry 58.1 (2018): 844-854) 2-4 (1mmol) ve 2-hidroksianilin (1mmol) EtOH (50 ml) içerisinde 50°C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Ürünler kristal halinde reaksiyon karışımının yavaş buharlaştırılması ile elde edildi, süzüldü, oda şartlarında kurumaya bırakıldı.

S_2 için veriler;

Renk: Sarı, Erime noktası: 92-94°C, Verim: 88

FT-IR (ATR/cm^{-1}): 3410, 3106, 3074, 3058, 3020, 2927, 1620, 1606, 1597, 1583, 1571, 1488, 1448, 1373, 1338, 1280, 1256, 1212, 1195, 1175, 1149, 1081, 1033, 963, 929, 869, 835, 776, 734, 695, 684

^{1}H–NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 6.88 (td, *J*=7.72, 1.51 Hz, 1 H) 6.95 - 7.01 (m, 1 H) 7.02 - 7.09 (m, 2 H) 7.16 - 7.24 (m, 2 H) 7.34 - 7.43 (m, 3 H) 7.43 - 7.50 (m, 1 H) 7.50 - 7.58 (m, 1 H) 7.73 - 7.82 (m, 2 H) 8.08 (dd, *J*=7.91, 1.88 Hz, 1 H) 8.53 (s, 1 H)

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 115.1; 116.0; 120.1; 123.8; 127.7; 128.1; 128.4; 129.3; 129.4; 129.6; 132.5; 134.7; 134.8; 135.2; 149.5; 150.7; 152.4

S_3 için veriler;

Renk: Kahve, Erime noktası: 124-126°C, Verim 98

FT-IR (ATR/cm^{-1}): 3396, 3075, 3045, 3024, 2976, 2939, 1621, 1600, 1586, 157, 1489, 1467, 1452, 1403, 1366, 1293, 1293, 1279, 1255, 1230, 1221, 1193, 1165, 1152, 1088, 1052, 1031, 965, 960, 935, 872, 865, 858, 844, 839, 782, 766, 752, 745, 720, 699

^{1}H–NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 2.21 (s, 3 H) 2.47 (s, 6 H) 6.83 (s, 1 H) 6.86 - 6.93 (m, 1 H) 6.97 - 7.01 (m, 1 H) 7.04 (d, *J*=7.03 Hz, 1 H) 7.09 (s, 1 H) 7.13 (d, *J*=7.03 Hz, 1

H) 7.18 - 7.25 (m, 1 H) 7.37 (t, *J*=7.03 Hz, 1 H) 7.40 - 7.46 (m, 1 H) 8.12 (d, *J*=9.13 Hz, 1 H) 8.67 (s, 1 H)

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ ppm 20.6; 22.3; 116.2; 119.3; 119.4; 123.1; 127.6; 128.0; 128.2; 129.5; 129.7; 132.1; 132.5; 137.4; 139.6; 144.7; 148.7; 151.3; 152.5

S_4 için veriler;

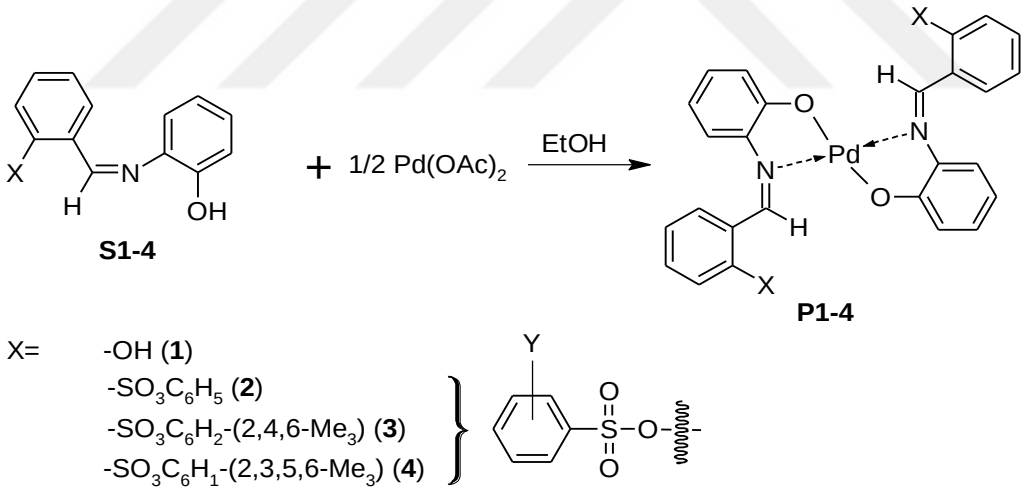
Renk: Sarı, Erime noktası:85-88°C, Verim: 42

FT-IR (ATR/cm^{-1}): 3412, 3064, 3011, 2968, 2932, 1620, 1599, 1586, 1572, 1488, 1467, 1448, 1366, 1280, 1252, 1234, 1210, 1163, 1151, 1087, 1032, 1018, 973, 928, 875, 848, 834, 780, 771, 747, 717, 701

^{1}H–NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 2.18 (s, 6 H) 2.43 (s, 6 H) 6.87 (td, *J*=7.73, 1.40 Hz, 1 H) 6.99 (dd, *J*=8.43, 1.40 Hz, 1 H) 7.02 - 7.08 (m, 2 H) 7.15 (s, 1 H) 7.17 - 7.24 (m, 1 H) 7.38 (t, *J*=7.03 Hz, 1 H) 7.41 - 7.46 (m, 1 H) 8.14 (dd, *J*=7.73, 1.40 Hz, 1 H) 8.72 (s, 1 H)

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ ppm 17.7; 20.3; 116.2; 119.2; 119.4; 123.1; 127.6; 127.9; 128.3; 129.6; 132.6; 134.0; 135.5; 136.5; 137.2; 137.6; 148.8; 151.2; 152.8

3.2.3 $P_{1\text{-}4}$'ün genel sentez yöntemi



Şekil 5. $P_{1\text{-}4}$'ün genel sentez şeması

$S_{1\text{-}4}$ (1 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.5 mmol) EtOH (10 ml) içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından 20 mL Et_2O ilave edildi ve çökelek süzüldü. Ürünler DCM/Et_2O karışımında (5/15 v/v) tekrar kristallendirildi.

P_1 için veriler:

Renk: Sarı Erime noktası: 189-190 °C Verim: %78

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3219, 3054, 3027, 3001, 1597, 1580, 1493, 1469, 1451, 1395, 1385, 1294, 1282, 1260, 1230, 1183, 1168, 1147, 1141, 1110, 1077, 1049, 1030, 1001, 952, 933, 909, 862, 802, 745, 736, 684.

^{1}H–NMR (400 MHz, CDCl3) δ ppm 6.50 (t, J=8.24 Hz, 1 H) 6.97 (t, J=9.77 Hz, 2 H) 7.12 (t, 1 H) 7.33 (t, J=7.93 Hz, 2 H) 7.52 (t, J=7.63 Hz, 1 H) 7.54 (s, 1 H) 7.83 (d, J=7.32 Hz, 2 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 499.1 $[M+H]^+$.

P_2 için veriler;

Renk: Kırmızı, Erime noktası: 174ºC, Verim: %42

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3062, 3031, 3007, 1602, 1580, 1481, 1466, 1448, 1377, 1312, 1278, 1260, 1232, 1195, 1160, 1142, 1115, 1084, 1028, 999, 951, 923, 875, 848, 795, 767, 734, 694, 683, 654

^{1}H–NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 6.16 (t, J=7.56 Hz, 1 H) 6.28 (d, J=6.87 Hz, 1 H) 6.41 - 6.51 (m, 3 H) 6.85 (t, J=7.56 Hz, 1 H) 7.28 (m, 2 H) 7.62 (t, J=7.56 Hz, 1 H) 7.65 (s, 1 H) 7.66 - 7.74 (m, 1 H) 8.05 (d, J=7.33 Hz, 1 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 811.2 $[M+H]^+$

P_3 için veriler;

Renk: Kırmızı, Erime noktası: 193-195ºC, Verim: %39

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3062, 3029, 2980, 2940, 1604, 1582, 1575, 1564, 1464, 1439, 1403, 1361, 1310, 1277, 1262, 1197, 1158, 1140, 1107, 1091, 1055, 1035, 956, 925, 874, 843, 793, 774, 736, 704, 659

^{1}H–NMR (400 MHz, CDCl3) δ ppm 2.24 (s, 3 H) 2.43 (s, 6 H) 5.87 (d, J=8.54 Hz, 1 H) 6.37 (t, J=7.02 Hz, 1 H) 6.81 (s, 2 H) 6.86 (t, J=8.24 Hz, 1 H) 7.08 (d, J=7.32 Hz, 1 H) 7.12 (d, J=7.32 Hz, 1 H) 7.27 (d, J=7.93 Hz, 1 H) 7.47 (td, J=7.78, 1.53 Hz, 1 H) 8.19 (d, J=7.93 Hz, 1 H) 8.45 (s, 1 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 895.1 $[M+H]^+$

P_4 için veriler;

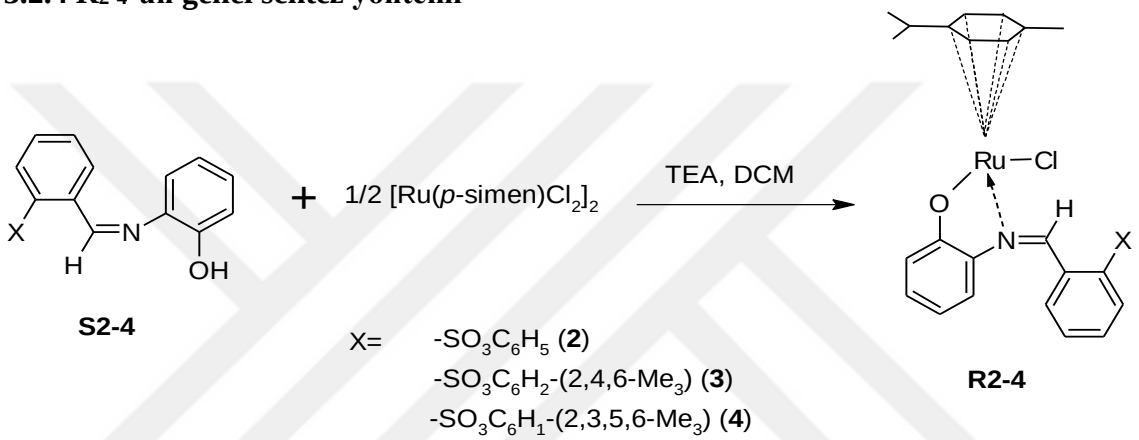
Renk: Kırmızı, Erime noktası:195-198^oC, Verim: %64

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3061, 3031, 3016, 2962, 2946, 2918, 1607, 1581, 1484, 1470, 1450, 1435, 1362, 1326, 1290, 1281, 1213, 1184, 1160, 1143, 1116, 1090, 1030, 1016, 950, 931, 876, 859, 850, 834, 767, 739, 698, 674

^{1}H–NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 1.93 (s, 6 H) 2.31 (s, 6 H) 5.83 (d, J=7.93 Hz, 1 H) 6.37 (t, J=7.32 Hz, 1 H) 6.86 (t, J=7.63 Hz, 1 H) 7.06 (d, J=7.93 Hz, 1 H) 7.26 - 7.31 (m, 2 H) 7.33 (d, J=8.54 Hz, 1 H) 7.54 (t, J=7.02 Hz, 1 H) 8.05 (d, J=6.10 Hz, 1 H) 8.55 (s, 1 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 923.3 $[M+H]^+$

3.2.4 $R_{2\text{-}4}$'ün genel sentez yöntemi



Şekil 6. R2-4'ün genel sentez şeması

$S_{1\text{-}3}$ (1 mmol) ve NEt_3 (1 mmol) DCM (10 ml) içerisinde 1 saat karıştırıldı. Ardından $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ (0,5 mmol) karışıma eklenerek 24 saat reflüks edildi. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Saf su ile yıkandı, kurutuldu. DCM/hekzan (1/3 v/v) karışımında kristallendirildi.

R_2 için veriler;

Renk: Kırmızı, Erime noktası: 224-226^oC, Verim:39

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3061, 3034, 2966, 2924, 2869, 1594, 1579, 1557, 1472, 1448, 1374, 1325, 1289, 1262, 1230, 1198, 1166, 1140, 1085, 1029, 998, 951, 921, 881, 852, 792, 776, 743, 690

^{1}H–NMR (400 MHz Kloroform-*d*) δ ppm 1.22-1.27 (m, 6 H) 1.60 (s, 3 H) 2.94 (ddd, *J*=13.52, 7.03, 6.85 Hz, 1 H) 5.24 (d, *J*=5.62 Hz, 1 H) 5.46 (d, *J*=5.62 Hz, 1 H) 5.55 (d, *J*=6.32 Hz, 1 H) 5.58 (d, *J*=6.32 Hz, 1 H) 6.02 - 6.12 (m, 1 H) 6.65 (d, *J*=8.43 Hz, 1 H) 6.75 (d, *J*=8.43 Hz, 1 H) 6.91 (d, *J*=4.22 Hz, 1 H) 7.14 (t, *J*=7.03 Hz, 1 H) 7.18 - 7.26 (m, 1 H) 7.48 (dd, *J*=7.73, 2.11 Hz, 1 H) 7.49 - 7.56 (m, 1 H) 7.62 - 7.71 (m, 2 H) 7.79 (t, *J*=7.38 Hz,

1 H) 8.00 (dd, *J*=8.43, 1.40 Hz, 2 H) 8.92 (s, 1 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 588.1 $[M–Cl]^+$

R_3 için veriler;

Renk: Siyah-kırmızı, Erime noktası: 130-132ºC, Verim:100

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3060, 3031, 2961, 2922, 2852, 1600, 1581, 1469, 1455, 1403, 1365, 1326, 1288, 1259, 1226, 1194, 1161, 1140, 1089, 1056, 1033, 964, 922, 873, 851, 779, 742, 722, 698, 657

^{1}H–NMR (400 MHz, CDCl3) δ ppm 1.21 -1.27 (m, 6 H) 1.59 (s, 3 H) 2.40 (s, 3 H) 2.61 - 2.70 (m, 6 H) 2.89 - 3.02 (m, 1 H) 5.25 (d, *J*=6.41 Hz, 1 H) 5.46 (d, *J*=5.95 Hz, 1 H) 5.56 (dd, *J*=12.37, 5.95 Hz, 2 H) 6.02 - 6.09 (m, 1 H) 6.50 (d, *J*=7.79 Hz, 1 H) 6.79 (d, *J*=8.24 Hz, 1 H) 6.86 - 7.05 (m, 2 H) 7.05 - 7.21 (m, 3 H) 7.40 - 7.52 (m, 2 H) 9.00 (s, 1 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 630.3 $[M–Cl]^+$

R_4 için veriler;

Renk: Siyah, Erime noktası: 180-182ºC, Verim:88

FT-IR(ATR/cm^{-1}): 3055, 2965, 2925, 2869, 1595, 1579, 1557, 1529, 1464, 1451, 1389, 1355, 1325, 1290, 1275, 1257, 1216, 1178, 1149, 1137, 1105, 1089, 1058, 1027, 1015, 956, 936, 913, 866, 833, 804, 776, 744, 721, 697, 675, 667

^{1}H–NMR (400 MHz, CDCl3) δ ppm 1.03 (d, *J*=6.87 Hz, 3 H) 1.09 (d, *J*=6.87 Hz, 3 H) 2.19 (s, 3 H) 2.33 (s, 6 H) 2.57 (s, 6 H) 2.66 - 2.74 (m, 1 H) 4.23 (d, *J*=5.95 Hz, 1 H) 5.18 (d, *J*=5.95 Hz, 1 H) 5.22 (d, *J*=6.41 Hz, 1 H) 5.42 (d, *J*=5.95 Hz, 1 H) 6.36 (t, *J*=8.24 Hz, 1 H) 6.90 - 6.95 (m, 1 H) 6.99 (t, *J*=7.56 Hz, 1 H) 7.03 - 7.08 (m, 1 H) 7.13 (d, *J*=8.24 Hz, 1 H) 7.32 (s, 1 H) 7.44 - 7.50 (m, 2 H) 8.94 (s, 1 H)

ESI–MS (*m*/*z*): 644.2 $[M–Cl]^+$

3.2.5 Al_2O_3 destekli M_{1-3} malzemelerinin hazırlanması

P_{1-3} kompleksi (15 mg) ve Al_2O_3 (85 mg) 5 ml dietileter içerisinde oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 60 dakika karıştırıldı. Katı madde aktarılarak dietileter ile yıkandı ve oda şartlarında kurumaya bırakıldı.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.1.1. NMR spektroskopisi

2-4'ün ^{1}H-NMR spektrumları arasındaki temel fark, sırasıyla 10.02 ppm, 10.19 ppm ve 10.28 ppm'de izlenen -CHO protonlarının kimyasal kayma değerleridir. Literatürde, salisilaldehit (1) için bu değer 10.14 ppm'de gözlenmiştir. ^{1}H-NMR spektroskopisinde sülfonat ester (2) grubunun dönüşümü –CHO protonlarının yüksek alana kaymasına, sülfonat ester gruplarının (3-4) metilasyonu ise düşük alana kaymaya neden olur.

Diğer aromatik protonlar, 2 için 7.20 ppm - 7.86 ppm bölgesi arasında, 3 için 6.93 ppm - 7.93 ppm bölgesi arasında ve 4 için 6.97 ppm - 7.96 ppm bölgesi arasındadır. 3-4 için -CH_3 protonları 2.32 ppm - 2.54 ppm bölgesi arasında gözlendi.

$S_{2\text{-}4}$ için –C*H*=N- protonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8.53 ppm, 8.67 ppm ve 8.72 ppm'de gözlendi. Yani sülfonat ester grubu ($S_{3\text{-}4}$) üzerindeki metilasyon, düşük alana kaymasına neden olduğu gözlenmektedir. Diğer aromatik protonlar, S_2 için 6.88 ppm - 8.08 ppm bölgesi aralığında, S_3 için yaklaşık 6.83 ppm - 8.2 ppm bölgesi aralığında ve S_4 için yaklaşık 6.87 ppm - 8.14 ppm bölgesi aralığında gözlendi. -OH protonları, $S_{2\text{-}4}$ için ^{1}H-NMR spektrumlarında gözlenmedi.

$Pd(OAc)_2$ ile $S_{1\text{-}4}$'ün kompleksleşmesi sonucunda –CH=N- protonları yukarı alana doğru kaymıştır ve $P_{1\text{-}4}$ için sırasıyla 7.54, 7.65, 8.45 ve 8.55 ppm'de izlendi. Diğer aromatik ve alifatik protonlar sırasıyla 5.83 ppm – 8.19 ppm bölgesi aralığında ve 1.93 ppm – 2.52 ppm bölgesi aralığında izlendi. Düşük çözünürlükleri nedeni ile $P_{1\text{-}4}$ kompleksleri için ^{13}C-NMR spektrumları alınamadı.

$S_{2\text{-}4}$'ün $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$ bileşiği ile kompleksleşmesi sonucu, -C*H*=N- protonları aşağı alana kayarak R_3 kompleksi için 8.92 ppm'de, R_3 kompleksi için 9.00 ppm'de ve R_4 kompleksi için 8.94 ppm'de gözlenmiştir. Kompleks bileşiklerde $S_{2\text{-}4}$ kısmına ait aromatik protonlar 6.50 - 8.00 ppm bölgesinde gözlenmiştir. *p*-Simen grubuna ait –C*H* protonları 4.23 ppm - 5.58 ppm bölgelerinde gözlenirken, -CH(CH_3)$_2$ protonları 2.66 ppm-3.02 ppm bölgeleri civarında gözlenmiştir.

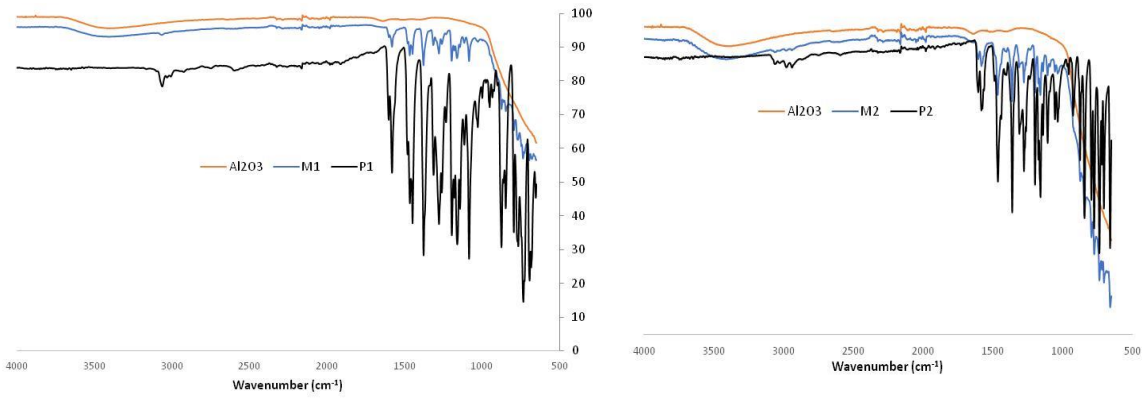
4.1.2 FT-IR spektroskopisi

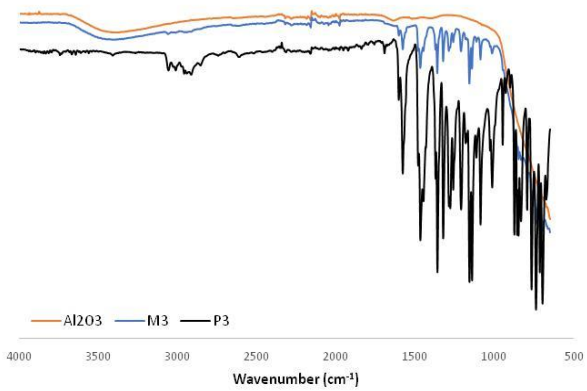
2-4'ün FT-IR spektrumlarında, C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1694 cm-^{1}, 1695 cm^{-1} ve 1695 cm^{-1}'de gözlendi. 2-4'ün aldehite ait C-H gerilme titreşimleri 2896-2876 cm^{-1} bölgesinde izlendi. 2-4 için simetrik O=S=O titreşimleri sırasıyla 1161 cm^{-1}, 1165 cm^{-1} ve 1162 cm^{-1} bölgelerinde gözlenirken, asimetrik O=S=O titreşimleri 1374 cm^{-1}, 1359 cm^{-1} ve 1340 cm^{-1} 'de gözlendi. Diğer yandan, S-O gerilme titreşimleri sırasıyla 868 cm^{-1}, 859 cm^{-1}

ve 856 cm^{-1}'de gözlendi. Aromatik ve alifatik C-H titreşimleri, sırasıyla 3080 - 3074 cm^{-1} bölgesi ve 2978 - 2918 cm^{-1} bölgesi etrafında gözlendi.

S_{2-4} için sırasıyla, O-H gerilme titreşimleri 3410 cm^{-1}, 3396 cm^{-1} ve 3412 cm^{-1}'de gözlendi. -C=N- gerilme titreşimleri sırasıyla 1620 cm^{-1}, 1621 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} olarak izlendi. S_{2-4} bileşiklerine kıyasla simetrik (sırasıyla 1175 cm^{-1}, 1165 cm^{-1} ve 1163 cm^{-1}) ve asimetrik (sırasıyla 869 cm^{-1} , 865 cm^{-1} ve 848 cm^{-1}) O=S=O titreşimler frekanslarında kısmi kayma gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik C-H bileşiklerinin gerilme titreşimleri sırasıyla 3106 cm^{-1} – 3020 cm^{-1} ve 2976 cm^{-1} – 2927 cm^{-1} bölgelerinde gözlenmiştir.

P_{1-4} kompleksleri için –C = N- gerilme titreşimleri sırasıyla 1597, 1594, 1600 ve 1607 cm^{-1} bölgelerine kaydığı gözlenmiştir. P_{2-4} için asimetrik (sırasıyla 1374, 1365 ve 1362 cm^{-1}) ve simetrik (sırasıyla 1166, 1161 ve 1160 cm^{-1}) O = S = O titreşimleri ile S-O gerilme (sırasıyla 852, 851 ve 850 cm-1) titreşimleri S_{1-4} ligantlarına kıyaslandığında kısmen kaydığı gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3061-3031 cm^{-1} ve 2966-2922 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkmıştır. P_{1-3} komplekslerinin Al_2O_3'e emdirilmesi ile hazırlanan M1-3 malzemelerinin FT-IR spektumlarında 3410 cm^{-1}'de gözlenen belirgin pik Al-O bağıyla ilişkilendirildi. Pd(II) kompleksleri ile Al_2O_3 arasında beklediğimiz gibi herhangi bir kimyasal bağlanma gözlenmediği, P_{1-3} komplekslerinin tüm titreşimlerinin aynı kaldığı gözlendi. (Şekil 12)





Şekil 7. Al_2O_3, P_{1-3} ve M_{1-3}' ün FT-IR spektrumları

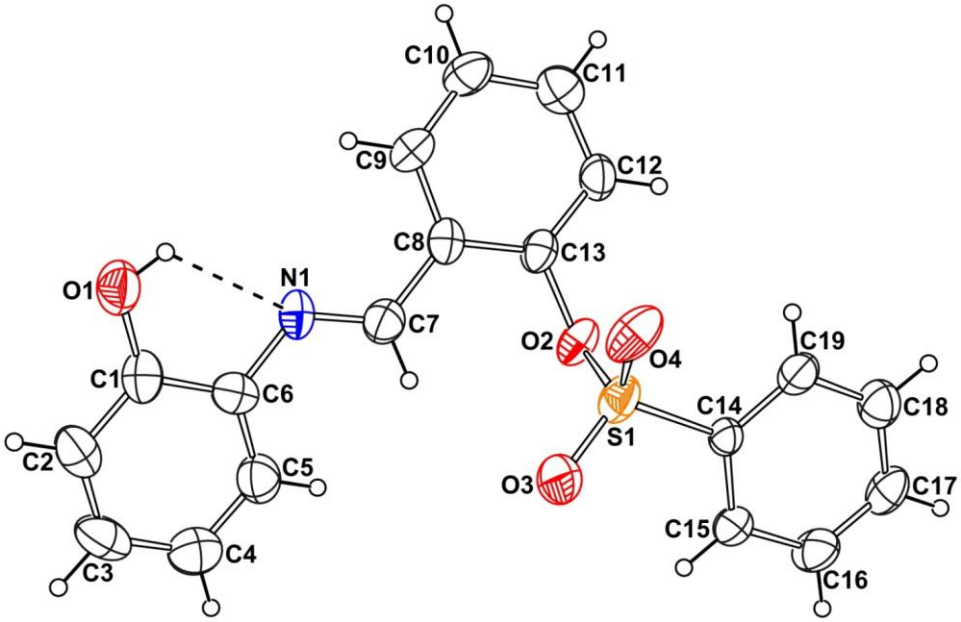
R_{2-4} kompleksleri için –C=N- gerilme titreşimleri sırasıyla 1594 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} bölgelerine kaydığı gözlenmiştir. R_{1-3} kompleksleri için simetrik (sırasıyla 1166 cm^{-1}, 1161 cm^{-1} ve 1178 cm^{-1}) ve asimetrik (sırasıyla 1374 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} ve 1355 cm^{-1}) O=S=O titreşimleri ile S-O gerilme (sırasıyla 852 cm^{-1} , 851 cm^{-1} ve 866 cm^{-1}) titreşimleri S_{1-3} ligantlarına kıyaslandığında kısmen kaydığı gözlenmiştir. R_{1-3} kompleksleri için aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3061 – 3031 cm^{-1} 2966 - 2922 cm^{-1} bölgelerinde gözlenmiştir.

4.1.3 UV-Vis spektroskopisi

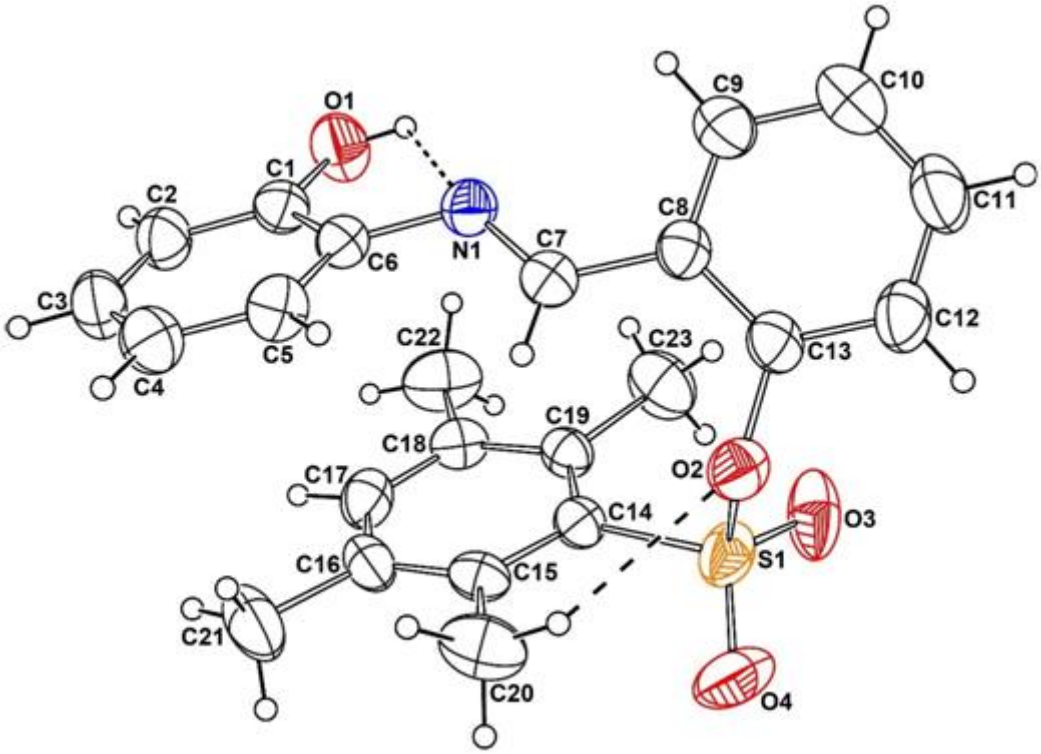
2-4 'ün UV-vis spektrumları incelendiğinde intra-ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen 300 nm'nin altında iki bant vardır. Schiff baz türevlerinde (S_{2-4}), 300 nm - 400 nm bölgesi çevresinde yeni bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmektedir. Ru (II) komplekslerde (R_{2-4}) metalden liganda yük transfer geçişine (MLCT ($4d \rightarrow \pi^*$) 480 nm – 580 nm bölgesinde gözlenmiştir.

4.1.4 Kristal Yapıları

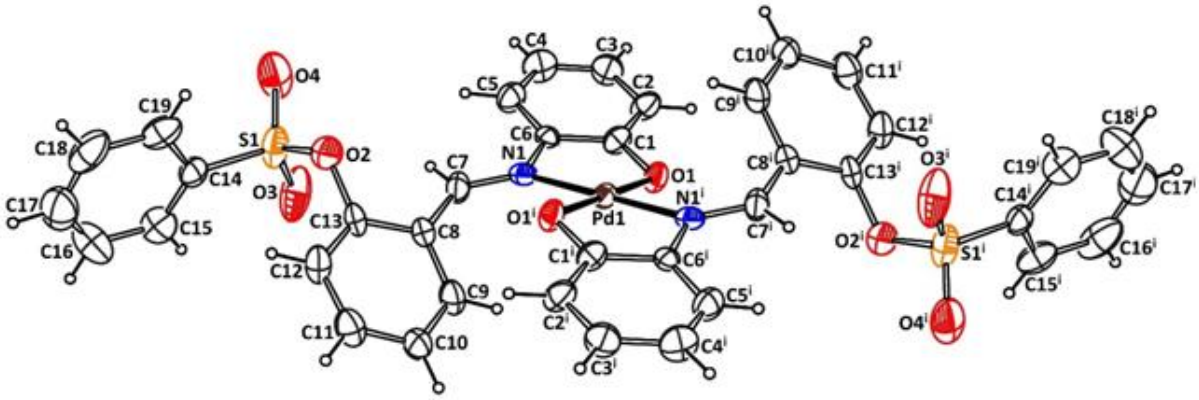
Sentezlenen bileşiklerden S_2, S_4, P_2 ve R_2'in katı hal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı metodu kullanılarak aydınlatıldı. Bileşiklerin ORTEP diyagramları aşağıdaki şekillerde gösterildi.



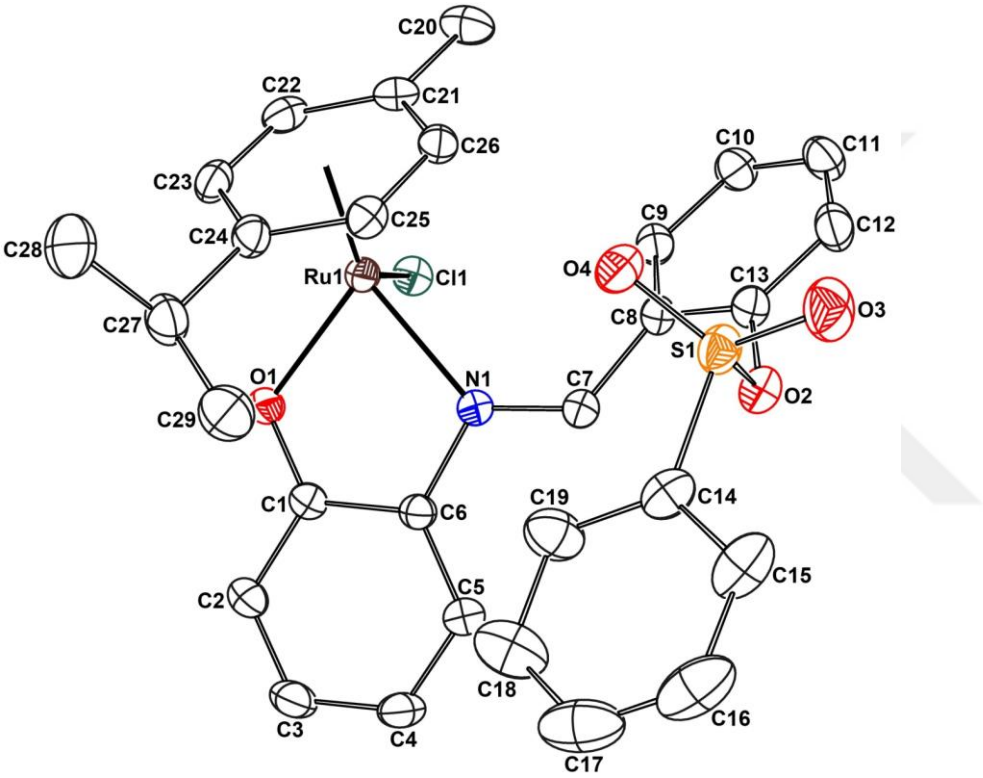
Şekil 8. S_2'nin ORTEP diyagramı



Şekil 9. S_4'ün ORTEP diyagramı



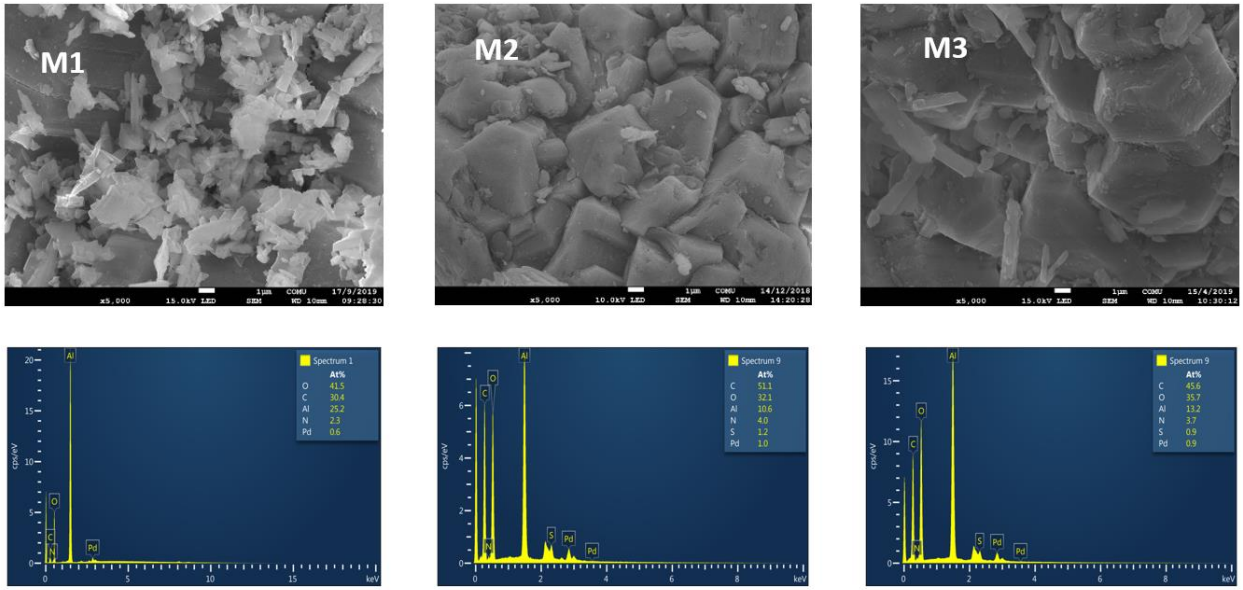
Şekil 10. P_2'nin ORTEP diyagramı



Şekil 11. R_2'in ORTEP diyagramı

4.1.5 SEM-EDX spektrumları

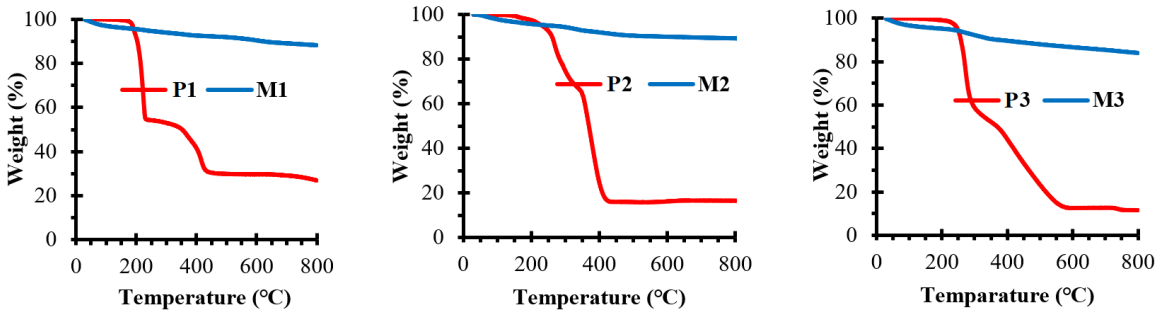
$M_{1\text{-}3}$'ün SEM görüntüleri ve EDX spektrumları Şekil 12'de verilmiştir. $M_{1\text{-}3}$ için aynı büyütme altında çok benzer görüntüler toplanmıştır. $M_{1\text{-}3}$ morfolojileri pürüzlü yüzeylere sahiptir. EDX spektrumları, emprenye yönteminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 12. $M_{1–3}$'ün taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) spektrumları

4.1.6 Termal Gravimetri (TG)

P_{1-3} komplekslerin ve bunlardan hazırlanan malzemelerin (M_{1-3}) termal özellikleri de incelenmiştir (Şekil 3). Genel olarak, P_{1-3} komplekslerinde ilk adım yaklaşık olarak 200 °Cda ve ikincisi 300 °Cda civarında iki aşamalı bir bozunma izlendi. P_{1-3}'ün kalan ağırlık yüzdesi 800 °Cda sırasıyla %27, 16 ve 12'dir. M_{1-3} için, düşük miktarda Pd (II) kompleksleri içermeleri nedeniyle bozunma aşamaları net değildir. M_{1-3}'ün kalan ağırlık yüzdesi 800 °Cda sırasıyla %88, 89 ve 85'tir. Bu sonuçlar, emprenye yönteminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 13. P_{1-3} ve M_{1-3}'ün TG eğrileri

4.2 Katalitik Çalışmalar

4.2.1 P_{1-3} ve M_{1-3} katalizörlerinin 2NA, 4NA, 4NF ve ES'nın hidrojenasyon/bozunma tepkimesindeki etkinlikleri

Bu tezde, sentezlenen Pd komplekslerden P_{1-3} ve bunların alümina destekli malzemelerinin (M_{1-3}) sulu ortamda 2NA, 4NA, 4NF ve ES substratlarının $NaBH_4$ varlığındaki hidrojenasyonu/bozunması tepkimesinde katalitik etkinliği incelendi. Optimizasyon çalışmaları için 2NA ve katalizör olarak P_2 seçildi. Çeşitli koşullar altında elde edilen sonuçlar Tablo 1 verildi. $NaBH_4$ konsantrasyonu 0,02 M ve 2-nitroanilin (2NA) konsantrasyonu da $5x10^{-4}$ M olarak belirlendi. Bu koşullarda katalizör miktarı 1-5 mg aralığında 5 dakika sonunda belirgin farklar oluşmaması ve Al_2O_3'ün bu tepkimeler de katalizör ile sinerjik bir şekilde iyi katalizör oluşturduğu bilindiğinden $P_2@Al_2O_3$ (M_2) malzemesi hazırlandı ve optimizasyon çalışmaları yapıldı. Çok sayıda deneme sonrası Tablo 1'deki 5 ve 17 nolu koşullarda 5 dakikalık sonuçların ileri çalışmalar için uygun olduğu kabul edildi.

Tablo 1. P_2 kompleksi ve M_2 malzemesi için optimizasyon tablosu

No	Katalizör	Kat. Miktarı (mg)	2NA (Molar)	$NaBH_4$ (Molar)	Dönüşüm, %			
					1 dk.	2 dk.	5 dk.	10 dk.
1	P_2	2	$5x10^{-3}$	0,02	1	3	10	38
2	P_2	5	$5x10^{-3}$	0,02	8	14	47	94
3	P_2	1	$5x10^{-4}$	0,02	29	66	96	
4	P_2	2	$5x10^{-4}$	0,02	16	35	98	-
5	P_2	5	$5x10^{-4}$	0,02	38	87	98	-
6	P_2	5	$5x10^{-4}$	0,01	19	56	99	-
7	M_2	2	$5x10^{-3}$	0,01	6	14	27	57
8	M_2	5	$5x10^{-3}$	0,01	15	26	70	96
9	M_2	2	$5x10^{-3}$	0,02	2	5	31	67
10	M_2	5	$5x10^{-3}$	0,02	20	36	77	96
11	M_2	2	$5x10^{-3}$	0,04	13	27	36	57
12	M_2	5	$5x10^{-3}$	0,04	11	31	71	
13	M_2	2	$5x10^{-4}$	0,01	15	26	43	75
14	M_2	5	$5x10^{-4}$	0,01	12	30	62	90
15	M_2	10	$5x10^{-4}$	0,01	41	76	94	
16	M_2	2	$5x10^{-4}$	0,02	4	14	23	35
17	M_2	5	$5x10^{-4}$	0,02	31	59	99	-
18	M_2	10	$5x10^{-4}$	0,02	40	71	93	-
19	M_2	2	$5x10^{-4}$	0,04	11	29	96	-
20	M_2	5	$5x10^{-4}$	0,04	13	26	94	-

Bu koşullar altında hazırlanan P_{1-3} katalizörlerinin 2NA, 4NA, 4NF ve ES substratlarının hidrojenasyon/bozunması tepkimesinde katalizör olarak test edildi (Tablo 2).

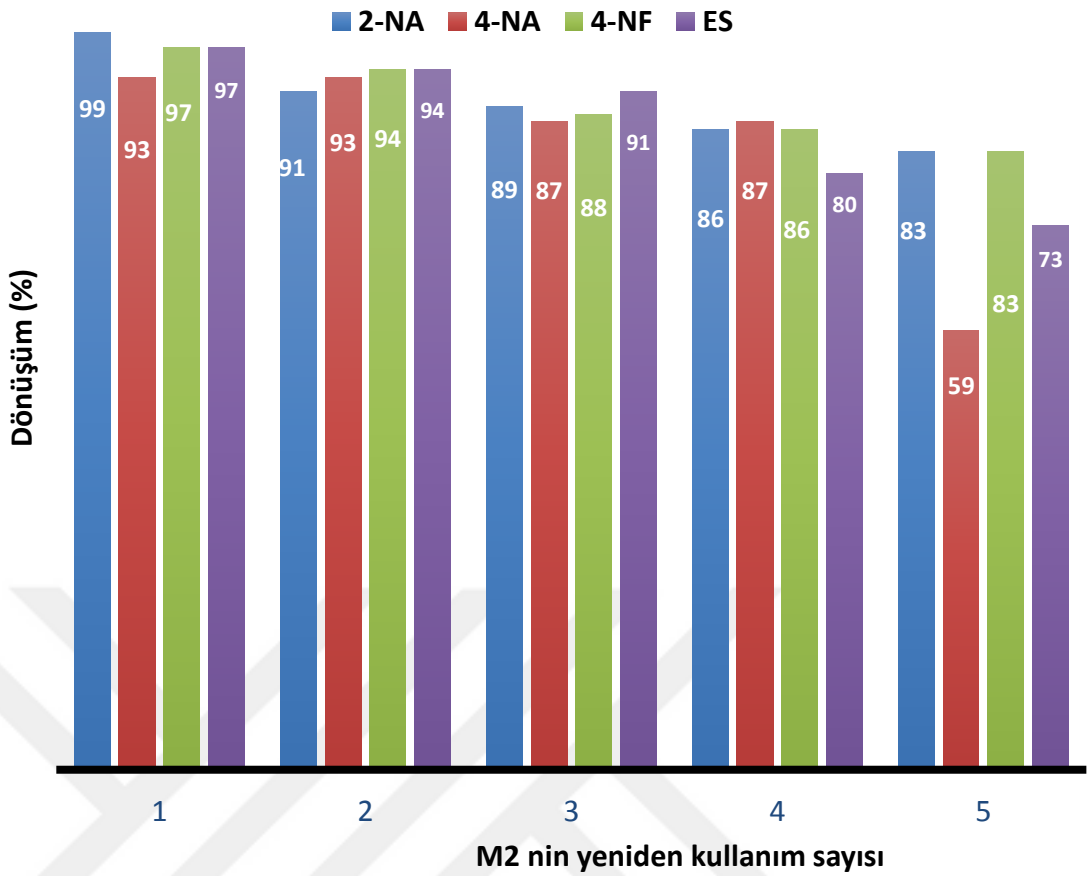
Tablo 2. Hazırlanan katalizörler ile substratların optimize edilmiş koşullar altında katalitik hidrojenasyonu/bozunması.

Katalizör	Dönüşüm, %			
	2NA	4NA	4NF	ES
P1	20	20	15	93
P2	98	93	97	97
P3	99	80	56	97
M1	98	99	99	99
M2	99	93	97	97
M3	67	86	71	98
Al_2O_3	5	3	4	6
$NaBH_4$	3	3	5	5

Tablo 2 de eldilen verilere göre;

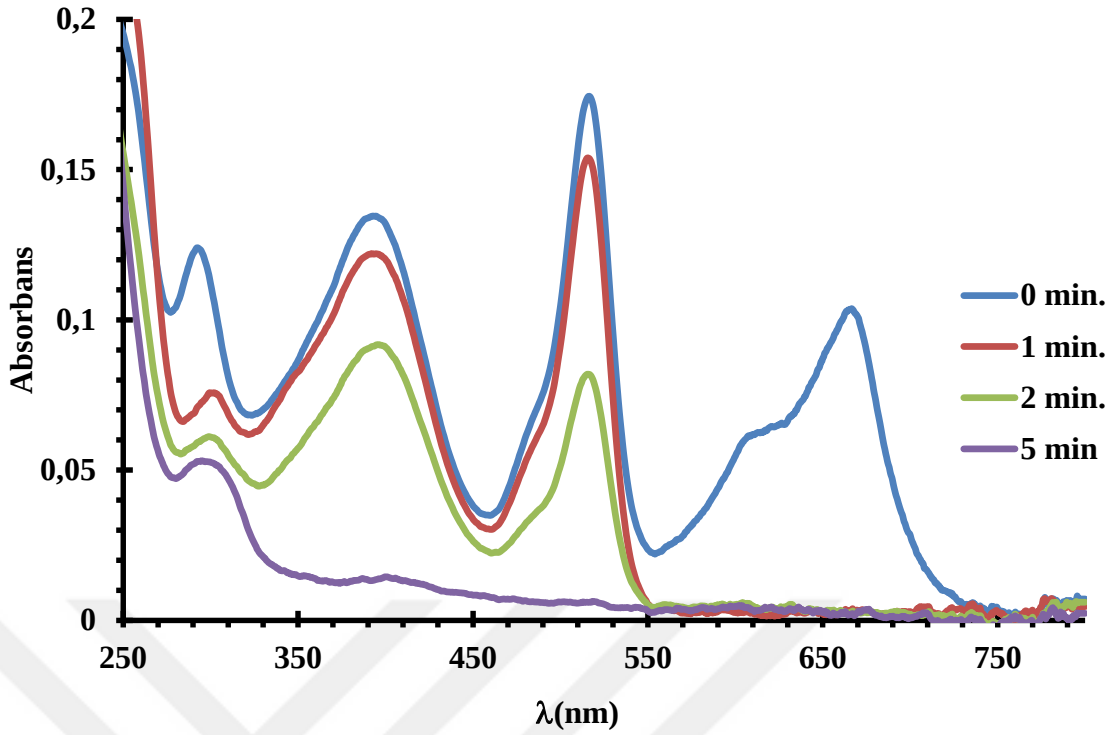
- Al_2O_3 ve $NaBH_4$ tek başına kullanıldığı katalitik denemelerde dönüşüm %6 dan azdır.
- P_1 kompleksi kullanılarak ES için nitro bileşiklerinden daha iyi katalitik dönüşüm elde edilmektedir.
- Ligantın sulfonat esteri ile substitusyonu katalizör etkinliğini tüm substratlar için artırmaktadır. Diğer taraftan, sulfonat esterinin metillenmesi nitro bileşiklerinin hidrojenasyonunda katalizör etkinliğini düşürmektedir.
- Al_2O_3'e emdirilmiş malzemeler (2NA'nın hidrojenasyonu için M_3 hariç) ilgili Pd(II) komplekslerinden daha iyi katalitik etkinliğe sahiptirler.

Katalizörlerin yeniden kullanılabilirlik çalışmaları M_2 kullanılarak yapılmıştır (Şekil 14). Bu amaçla, her katalitik döngünün sonunda, katalizör süzüldü, kurutuldu ve bir sonraki denemede katalizör olarak yeniden kullanıldı. Sonuçlar, M_2'nin tüm substratlar için 5 defaya kadar kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 14. Organik boyar maddelerin indirgenmesi/bozunması tepkimesinde M_2'nin tekrar kullanılabilirliği

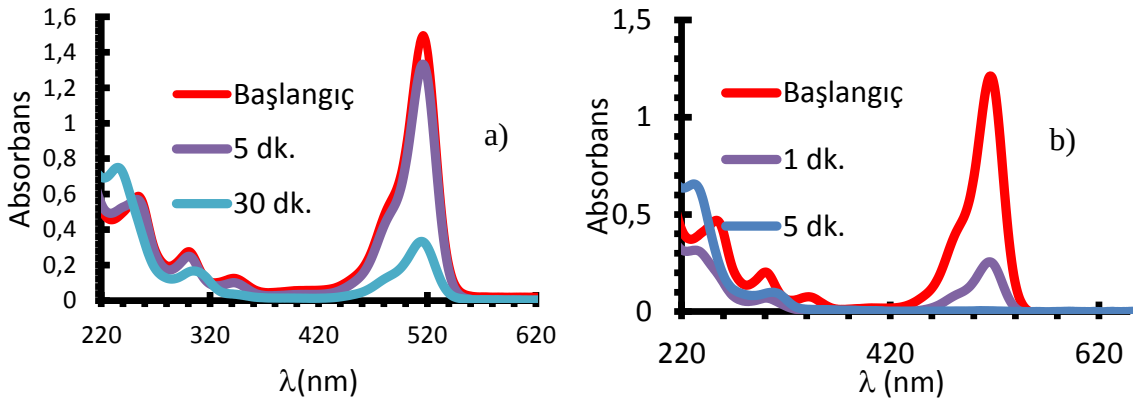
Gerçek benzeri numune deneyi için, 5 organik boya (2NA, 4NA, 4NF, ES ve metilen mavisi (MM) ($\lambda_{maks.}$ = 665 nm) karışımı, 0,5 mM toplam boya konsantrasyonu (her boya için eşit konsantrasyon) ile test edilmiştir. M_2 katalizörünün optimize koşullarda 5 dakikanın sonunda 5 organik boya karışımının katalitik bozunma/ hidrojenasyonu için mükemmel aktivite gösterdiği tespit edildi. (Şekil 15).



Şekil 15. M_2 ile katalizlenmiş 2NA, 4NA, 4NF, ES, MM'den oluşan beşli boya karışımının hidrojenasyon/bozunma tepkimesi için UV-GB absorbsiyon spektrumundaki değişim.

4.2.2 P_4 ve R_4 katalizörlerinin ES'nın bozunma tepkimesindeki etkinlikleri

ES'nin katalitik bozunması, $NaBH_4$ varlığında P_4 ve R_4 kompleksleri kullanılarak heterojen olarak araştırıldı. Katalitik reaksiyonlarda, ES ve NaBH4 konsantrasyonları sırasıyla 0,5 mM ve 2 mM alındı. Bu koşullarda katalizörler içermeyen $NaBH_4$ sadece %6'dan daha az ürün verimi sağladı. Zamana bağlı UV-Vis spektrumları Şekil 16'da verilmiştir. Spektrumlar ES'nın bozunması tepkimesinde P_4'ün R_4'den daha iyi katalizör olduğunu göstermiştir.

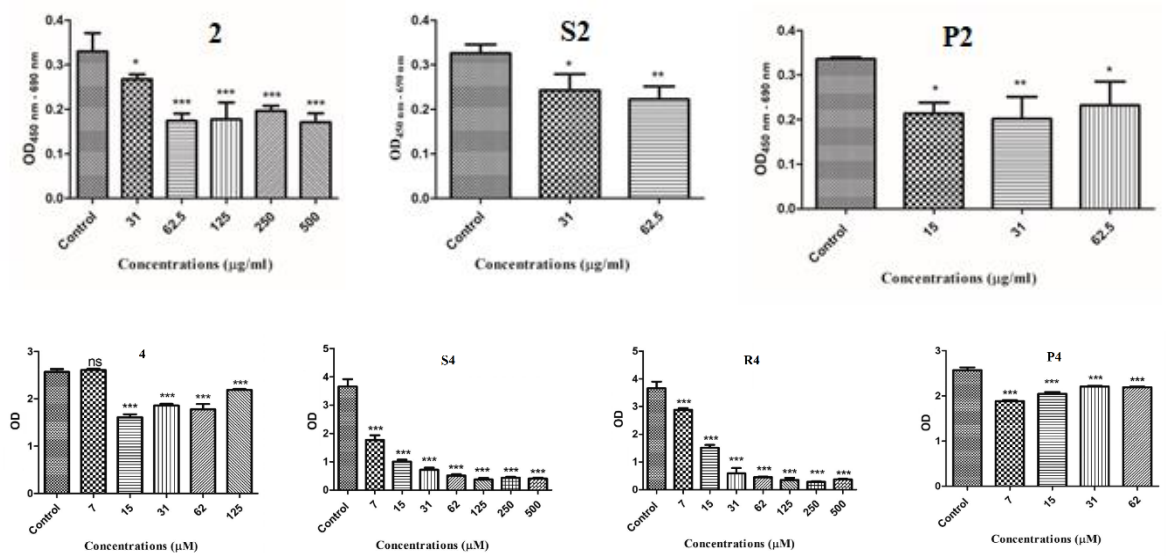


Şekil 16. R_4 (a) ve P_4 (b) katalizörleri tarafından katalize bozunma tepkimesine ait zamana bağlı UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada salisilaldehit (1) ve benzensülfonil klorür türevlerinden yola çıkarak 3 farklı ligand (2-4) ve bu ligandların Schiff bazları (S_{1-4}) sentezlenmiştir. Daha sonra $Pd(OAc)_2$ ile reaksiyonlarından üç farklı Pd(II) içerikli (P_{1-4}) kompleksler sentezlenmiştir. Elde edilen Pd(II) içerikli komplekslerden Al_2O_3 destekli malzemeler (%15 P1-3 içeren) hazırlandı. Ayrıca Schiff bazları (S_{2-4}) ile $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$'nin reaksiyon sonucu 3 farklı Ru(II) içerikli kompleks (R_{2-4}) sentezlendi. Tüm bileşikler FT-IR, NMR, UV-Vis, XRD, SEM-EDX, TG ve ESI-MS teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Elde edilen malzemeler çeşitli boyar maddelerin sulu ortamda bozunması/hidrojenasyonu tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Yapılan deneyler bu tepkime için Pd(II) komplekslerinin Ru(II) komplekslerinden daha iyi katalitik etkinliğe sahip olduğunu gösterdi. Pd(II) komplekslerinin yüksek etkinliği ve daha az kıymetli metal kullanımının gözetilmesi isteği nedeniyle hazırlanan alümina destekli M1-3 malzemeleri de oldukça yüksek katalitik etkinlik gösterdi.

Ayrıca hazırlanan bazı bileşiklerin biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Bu kapsanmada hücre sitotoksisite analizi ve antimikrobiyal aktivite analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşikler, insan nöroblastom kanseri hücrelerine (SH-SY5Y) karşı sitotoksik etkiye ve 16 bakteri türüne karşı antimikrobiyel etkiye sahip olduğu gösterildi (Şekil 52, Tablo 3).



Şekil 17. Bazı hazırlanan bileşiklerin sitotoksisite sonuçları (24 saat boyunca SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri üzerindeki kimyasalların WST-1 sonuçları)

Tablo.3. Disk difüzyon yöntemi kullanılarak 2, 4, S_{2-4}, P_{2-4} ve R_4'ün antimikrobiyal

aktivitesi.

Bakteri	**Gram**	**İnhibisyon bölge çapı (mm)**							
		2	**4**	**S2**	**S4**	**P2**	**R4**	**P4**	DMSO (Control)
Bacillus subtilis ATCC 6337	Pozitif	5	9	8	7	11	5	5	-
Brevibacillus brevis		7	7	10	6	13	7	7	
Bacillus megaterium DSM 32		6	6	9	4	10	4	8	
Bacillus subtilis IM 622		3	6	7	8	9	6	5	
Bacillus cereus EMC 19		6	8	6	5	12	8	6	
Staphylococcus aureus 6538 P		7	10	11	6	13	6	7	
Listeria monocytogenes NCTC 5348		5	8	8	5	11	9	9	
Salmonella typhimurium NRRLE 4413	Negatif	-	6	4	2	7	-	6	
Pseudomonas fluorescens		-	5	6	2	8	5	3	
Enterobacter aerogenes CCM 2531		-	5	3	1	5	2	2	
Klebsiella pneumoniae EMCS		-	2	5	3	8	6	5	
Escherichia coli ATCC 25922		-	3	7	1	9	3	4	
Proteus vulgaris FMC II		-	4	4	4	6	4	3	
Pseudomonas aeruginosa DSM 50070		-	3	3	3	7	3	5	
Proteus vulgaris		-	1	4	2	5	3	4	
Salmonella enterica ATCC 13311		-	2	5	2	8	4	3	

KAYNAKLAR

Ayala V., Corma A., Iglesias M., Rincon J.A., Sanchez F., 2004. Hybrid Organic-Inorganic Catalysts: A Cooperative Effect Between Support, and Palladium and Nickel Salen Complexes on Catalytic Hydrogenation of Imines, *Journal of Catalysis* 224, 170–177.

Dayan S., Çetin A., Arslan N.B., Kalaycıoglu N., Özdemir N., Dayan O., 2015. Palladium(II) Complexes Bearing Bidentate Pyridyl-sulfoamide Ligands; Sythesis and Catalytic Applications. *Polyhedron 85*, 748-753.

Dayan S., Kalaycioglu N.O., 2012. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Novel Palladium(II) Complexes Containing Aromatic Sulfoamides: Effective Catalysts for the Oxidation of Benzyl Alcohol. Appl. *Organomet. Chem.*, 27: 52-58.

Demetgül C., Karakaplan M., Serin S,. Diğrak M., 2009. Synthesis, Characterization and Biological Properties of Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes of Schiff Bases Derived from 4-aminobenzylamine. *Journal of Coord. Chem*., 62(21), 3544-3551.

Drozdzak R., Allaert B., Ledoux N., Drogutan I., Dragutan V., Verpoort F., 2005. Ruthenium Complexes Bearing Bidentate Schiff Base Ligands as Efficient Catalysts for Organic and Poymer Synyheses. *Coord.Chem.Rev*., 249; 3055-3074.

Fındık M., 2014. Organometalik Ferrosen Uçlu Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*. Selcuk Üniversitesi, Konya.

Gupta K.C., Sutar A.K., 2008. Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes. *Coord.Chem.Rev*., 252: 1420-1450.

Hou Y., Ji X., Liu G., Tang J., Zheng J., Liu Y., Zhang W., Jia M., 2009. Immobilization of Palladium in N-Heterocyclic Carbene Functionalized SBA-15 for the Catalytic Application in Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol, *Catalysis Communications* 10, 1459–1462.

Kağıt R., Dayan O., Özdemir N., 2016. Palladium(II) and Ruthenium(II) complexes bearing arylsulfonate based ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic properties.,*Polyhedron* 117, 504-512.

Martell A., Calvin M., 1958. Die Chemie Der Metallchelat-Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. *Translated By H.Specker*, 128–129.

Oğuzhan B., Canpolat E., Şahal H., Kaya M., 2017. The Synthesis, Characterization of a Novel Schiff Base Ligand and Investigation of Its Transition Metal Complexes, *Adıyaman University Journal of Science 7(1)*, 47-59.

Oskay E., 1990. Organik Kimya, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, A-42,243, Ankara.

Şahiner N., Sağbaş S., Aktaş N., 2015. Very Fast Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol,

Methylene Blue and Eosin Y. in Natural Waters Using Green Chemistry: p(Tannic acid)–Cu Ionic Liquid Composites, *RSC Adv*.,5, 18183–18195.

Şener K., 1999. Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Kompleksinin Sentezi,Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi.*Yüksek Lisans Tezi*. KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Karaman.

Serin S., Gök Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliği. *Temel Kimya D.C.* 12(3), 325-331.

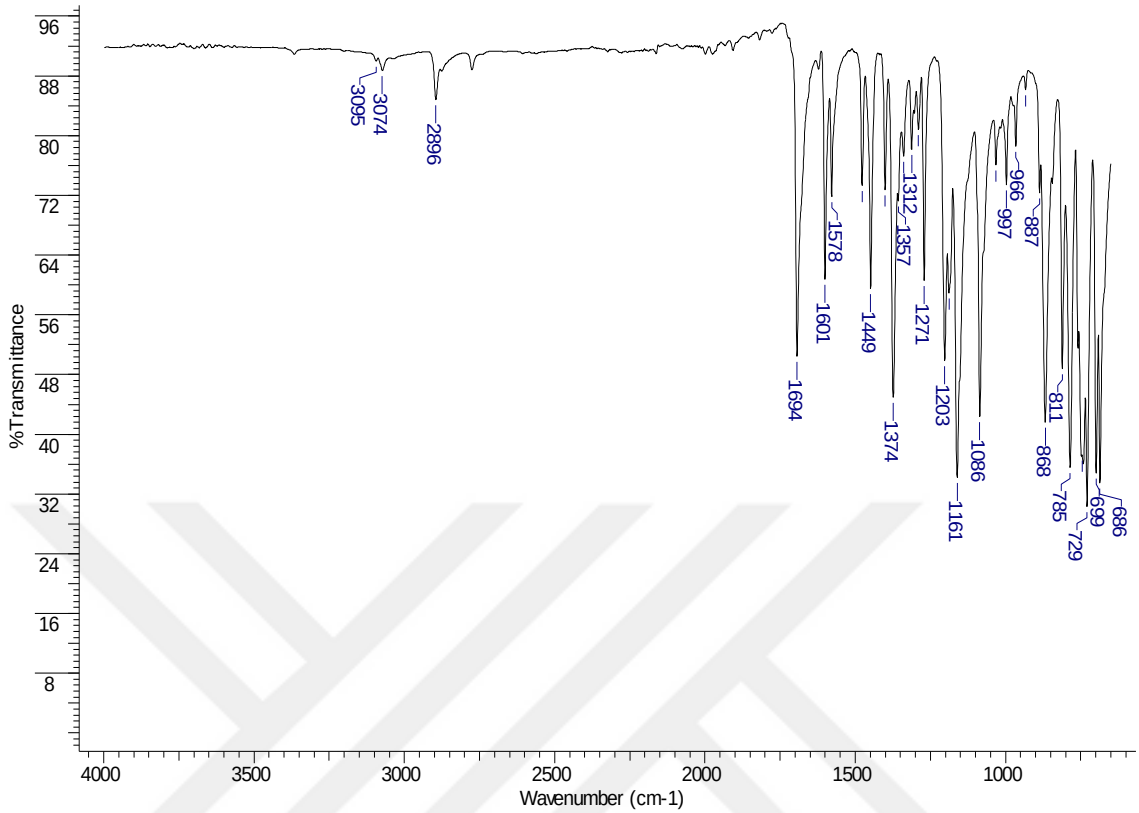
Serin S., Peker E., 2004. Synthesis and Characterization of Some Cobalt(II), Copper(II), and Nickel(II) Complexes with New Schiff Bases from the Reaction of *p*-Aminoazobenzene with Salicylaldehyde. *Synt. And React. İn İnorg. and Met.-Org. Chem.* 34 (5), 859-872.

Thaker B.T., Purnima B.T., 1986. Revue Roumanie De Chirnie 31,5; 529-532.

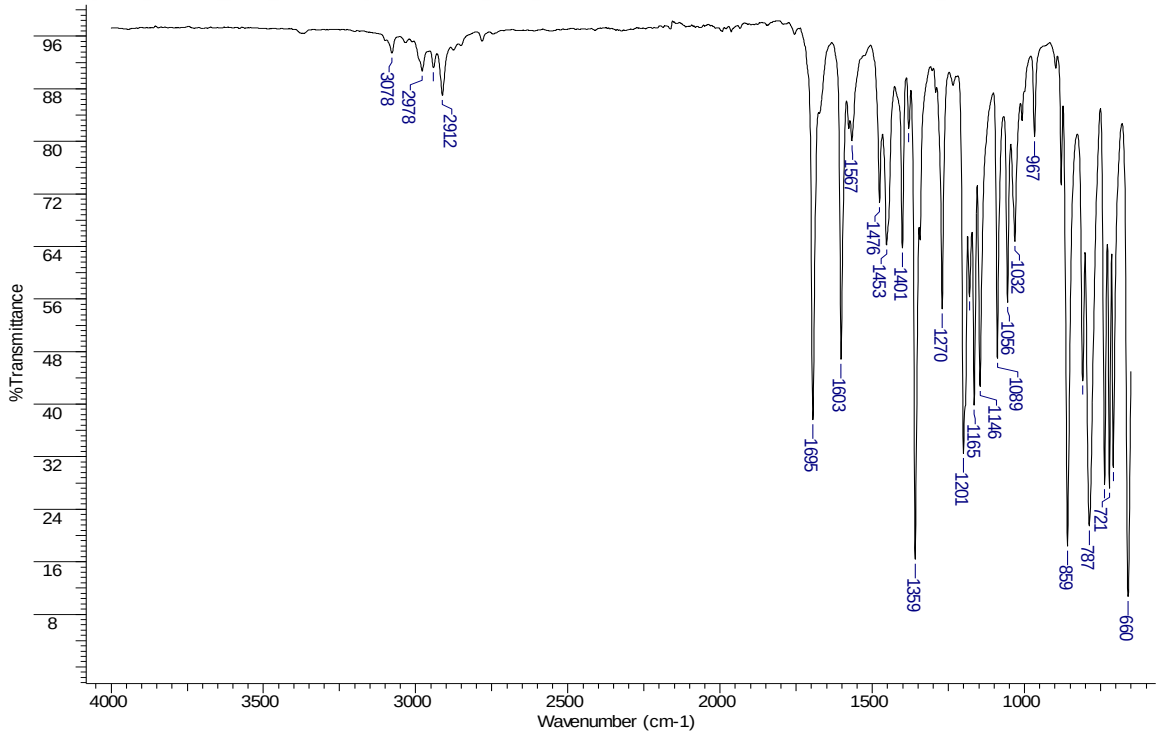
Tüzün C., 1996. *Organik Kimya*, 545-547, Ankara.

Yılmaz E., Tut Y., Turkoglu O., Soylak M., 2018. Synthesis and Characterization of Pd Nanoparticle-Modified Magnetic Sm_2O_3-ZrO_2 as Effective Multifunctional Catalyst for Reduction of 2-Nitrophenol and Degradation of Organic Dyes, *Journal of the Iranian Chemical Society* 15; 1721-1731.

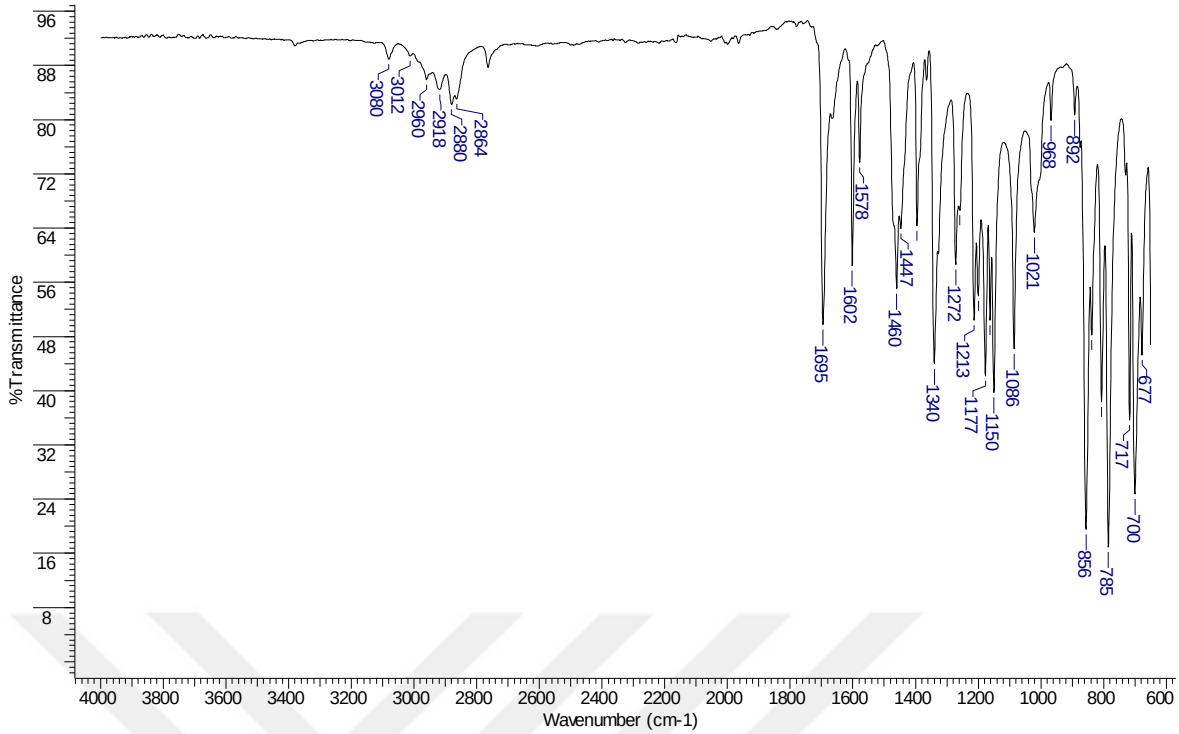
EK 1
2-4 bileşiklerinin FT-IR spektrumları



Ek Şekil 1. 2'nin FT-IR spektrumu

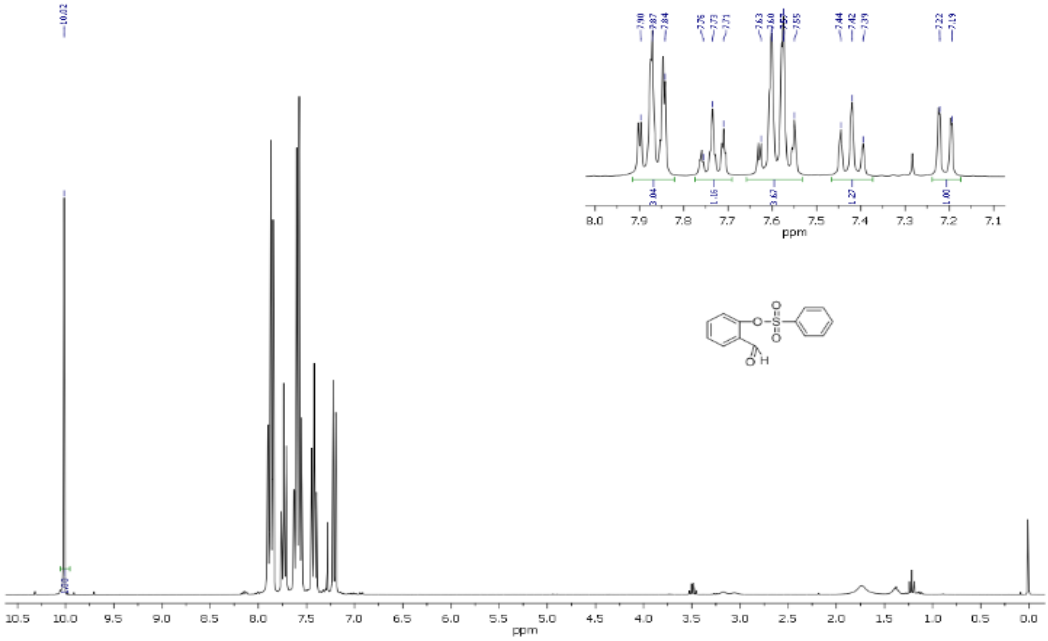


Ek Şekil 2. 3'ün FT-IR spektrumu

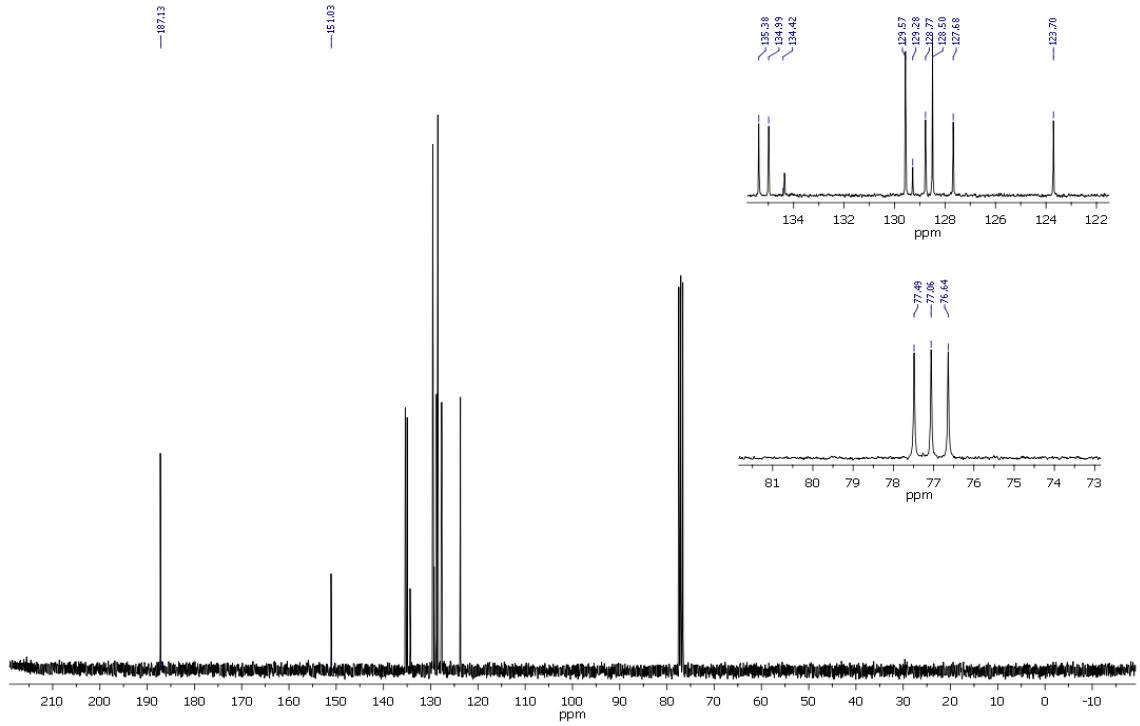


Ek Şekil 3. 4'ün FT-IR spektrumu

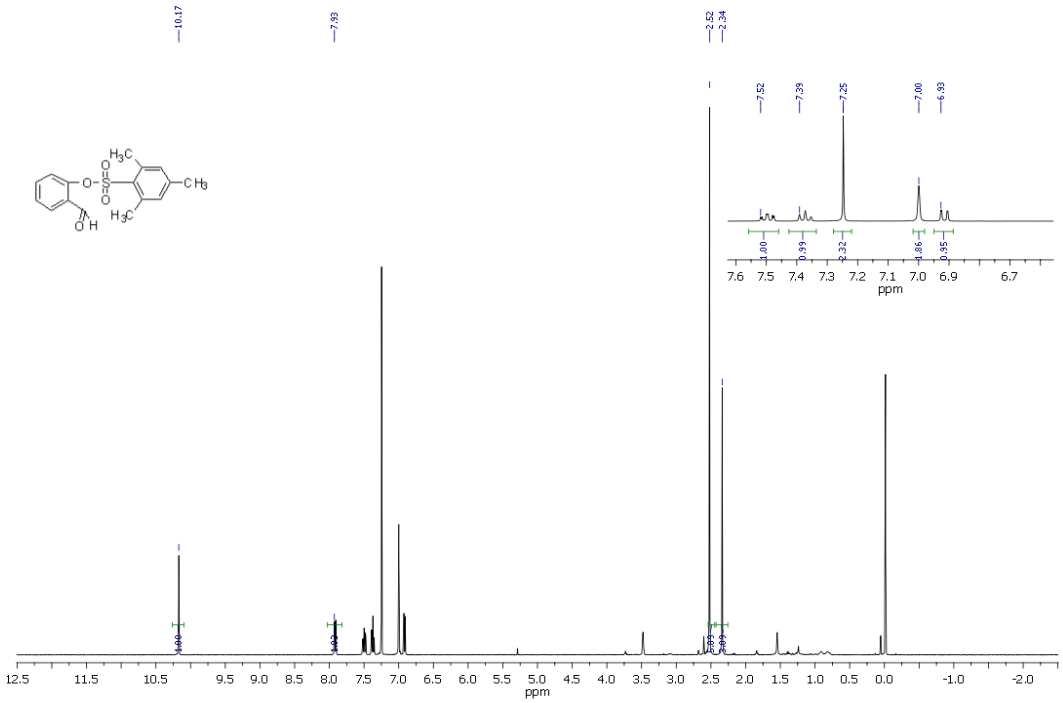
EK 2
2-4 bileşiklerinin NMR spektrumları



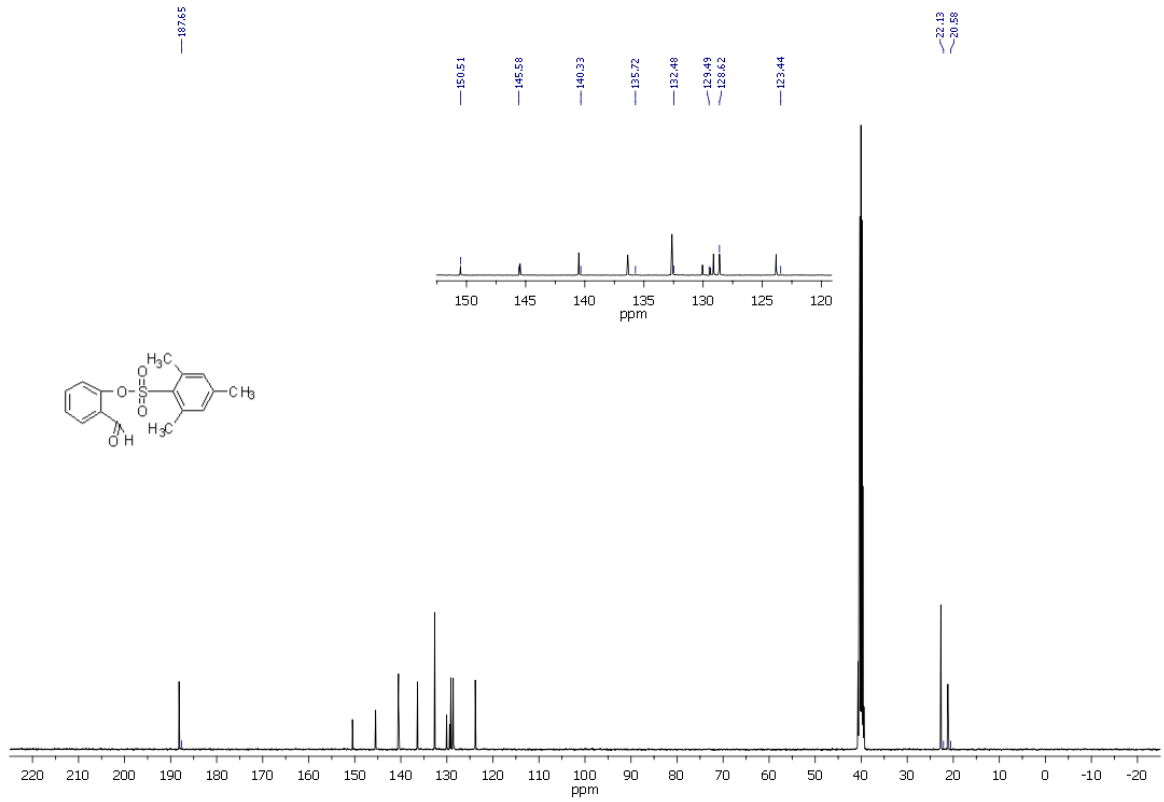
Ek Şekil 4. 2'nin ^{1}H-NMR spektrumu



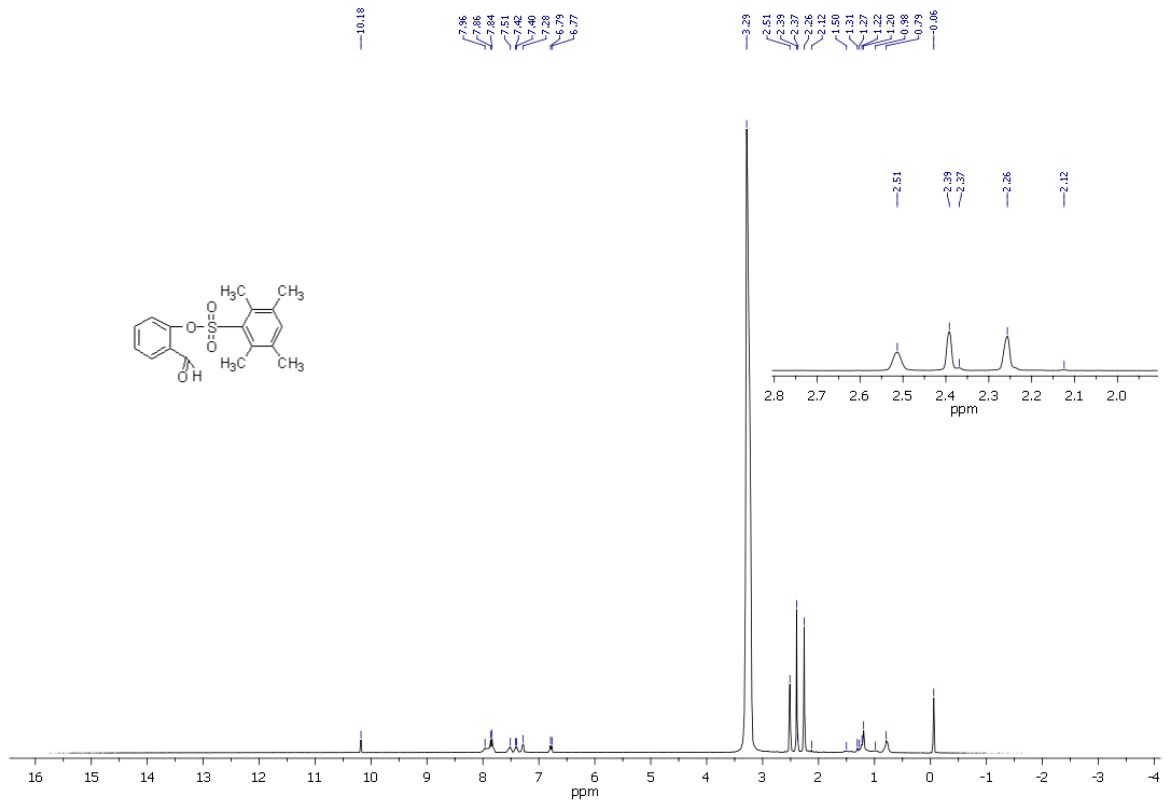
Ek Şekil 5. 2'nin ^{13}C-NMR spektrumu



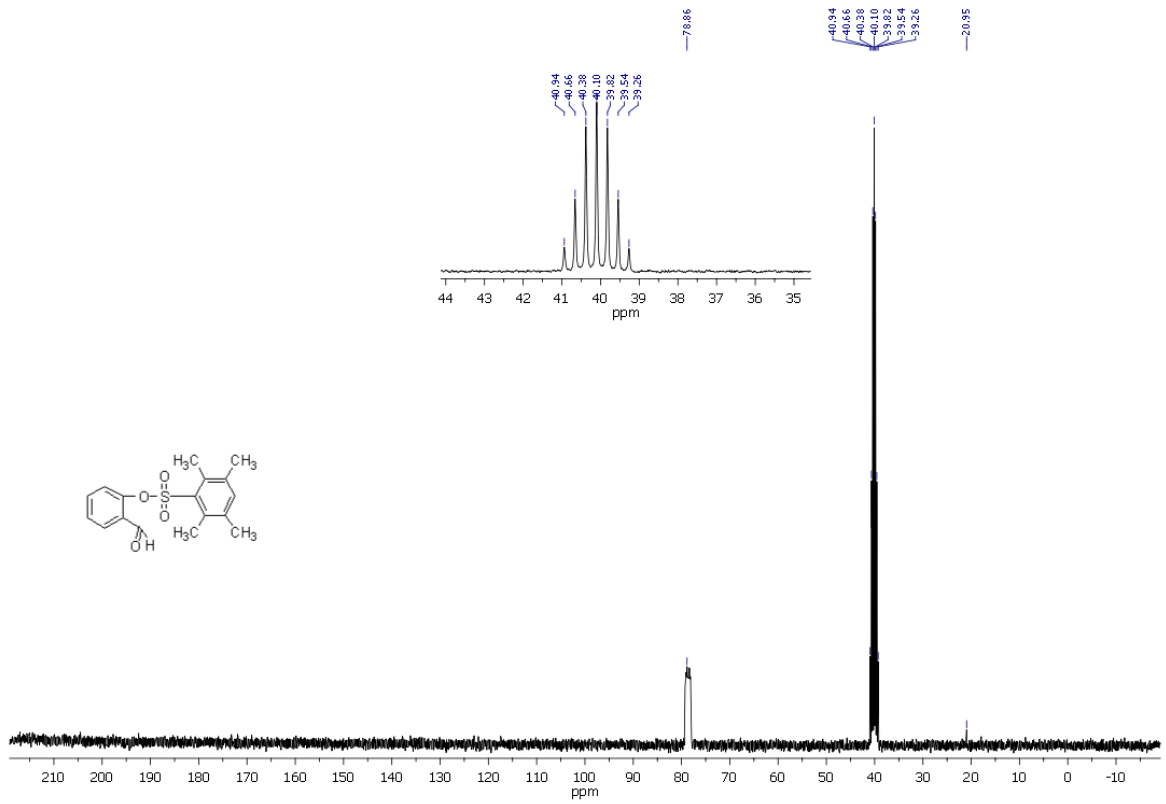
Ek Şekil 6. 3'ün ^{1}H-NMR spektrumu



Ek Şekil 7. 3'ün ^{13}C-NMR spektrumu

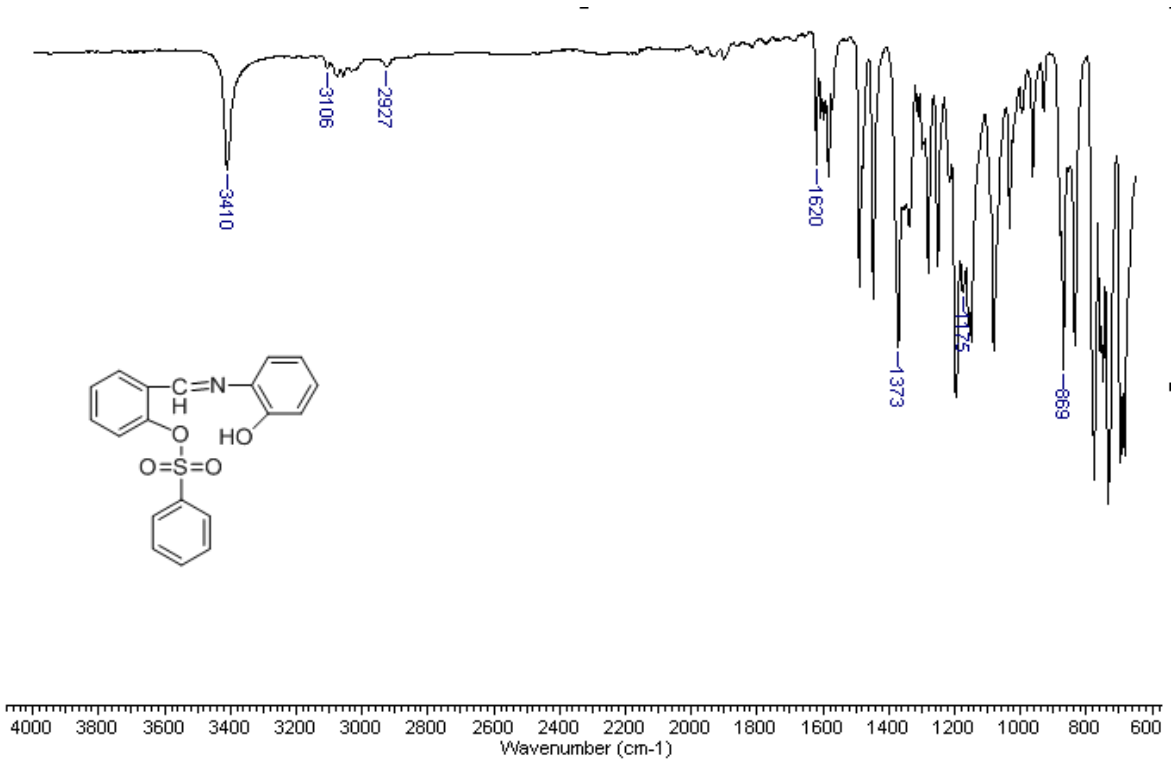


Ek Şekil 8. 4'ün ^{1}H-NMR spektrumu

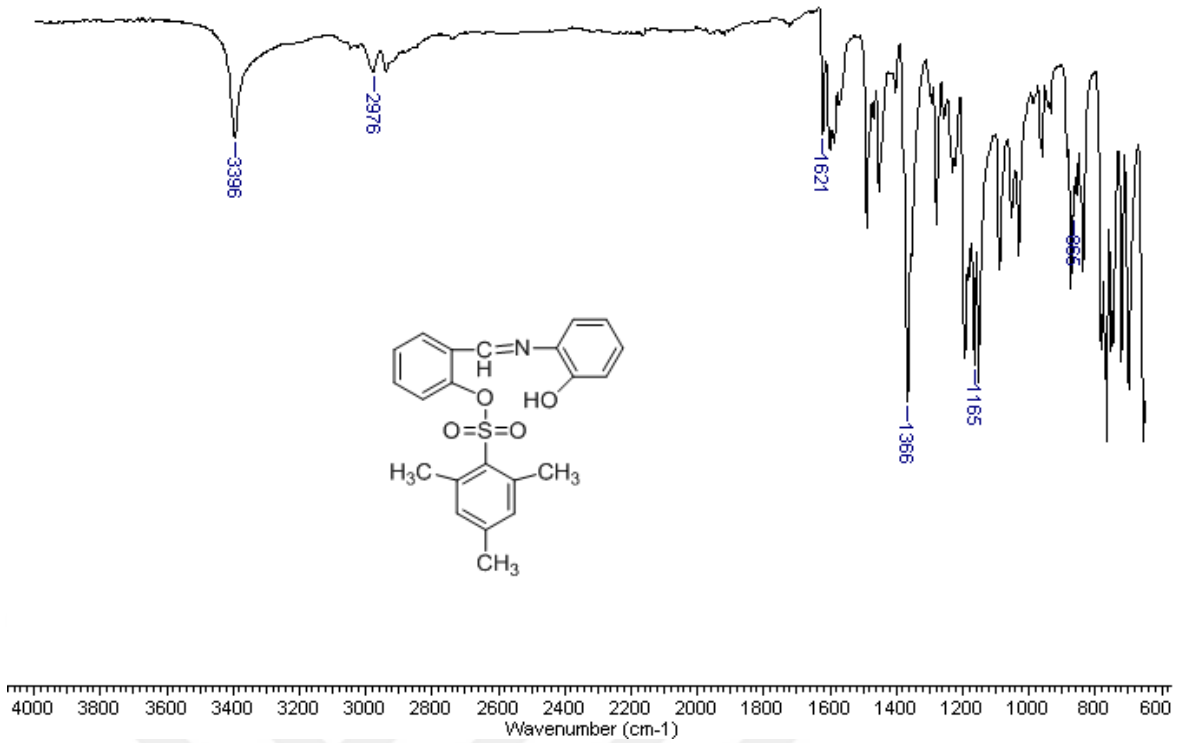


Ek Şekil 9. 4'ün ^{13}C-NMR spektrumu

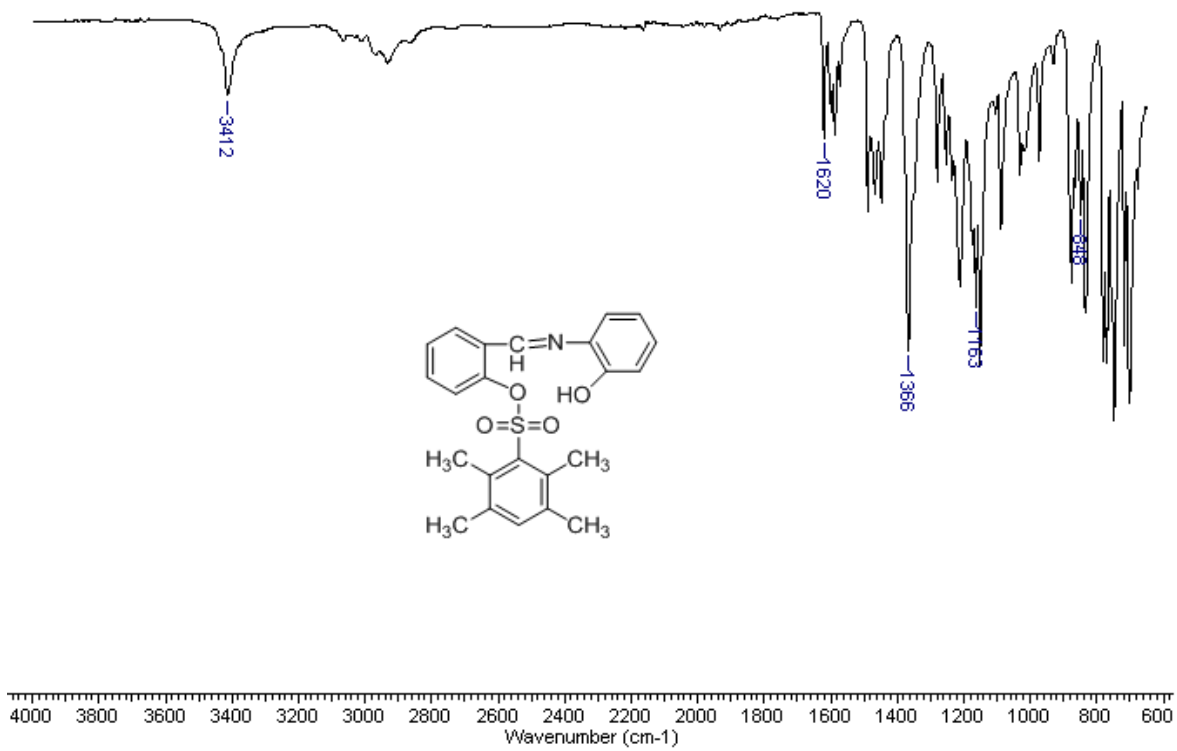
EK 3
Schiff Bazlarının FT-IR Spektrumları



Ek Şekil 10. S_2 Schiff bazının FT-IR spektrumu



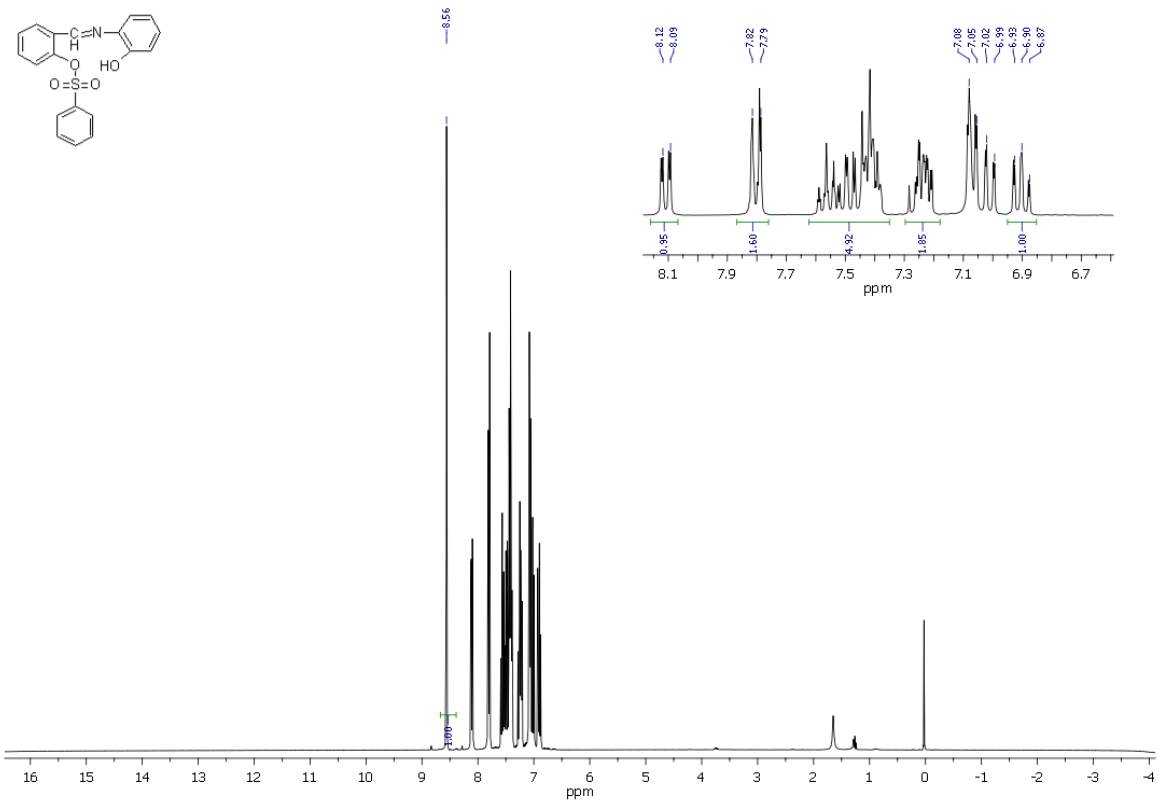
Ek Şekil 11. S_3 Schiff bazının FT-IR spektrumu



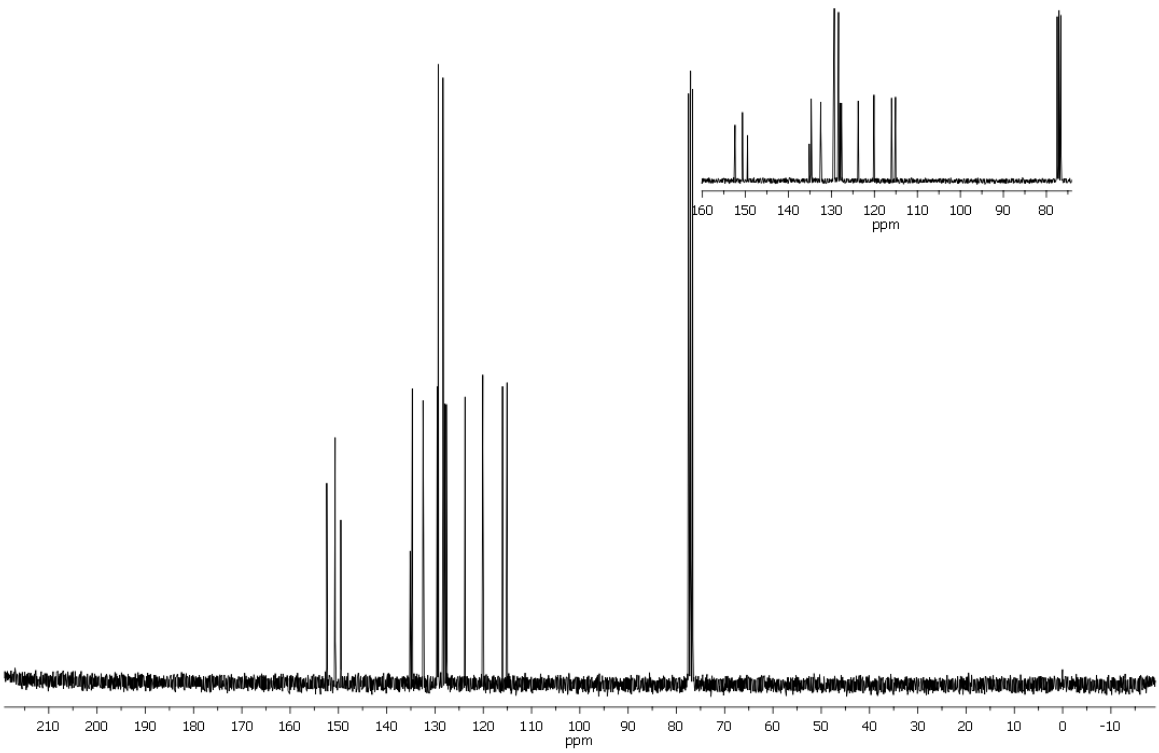
Ek Şekil 12. S_4 Schiff bazının FT-IR spektrumu

EK 4

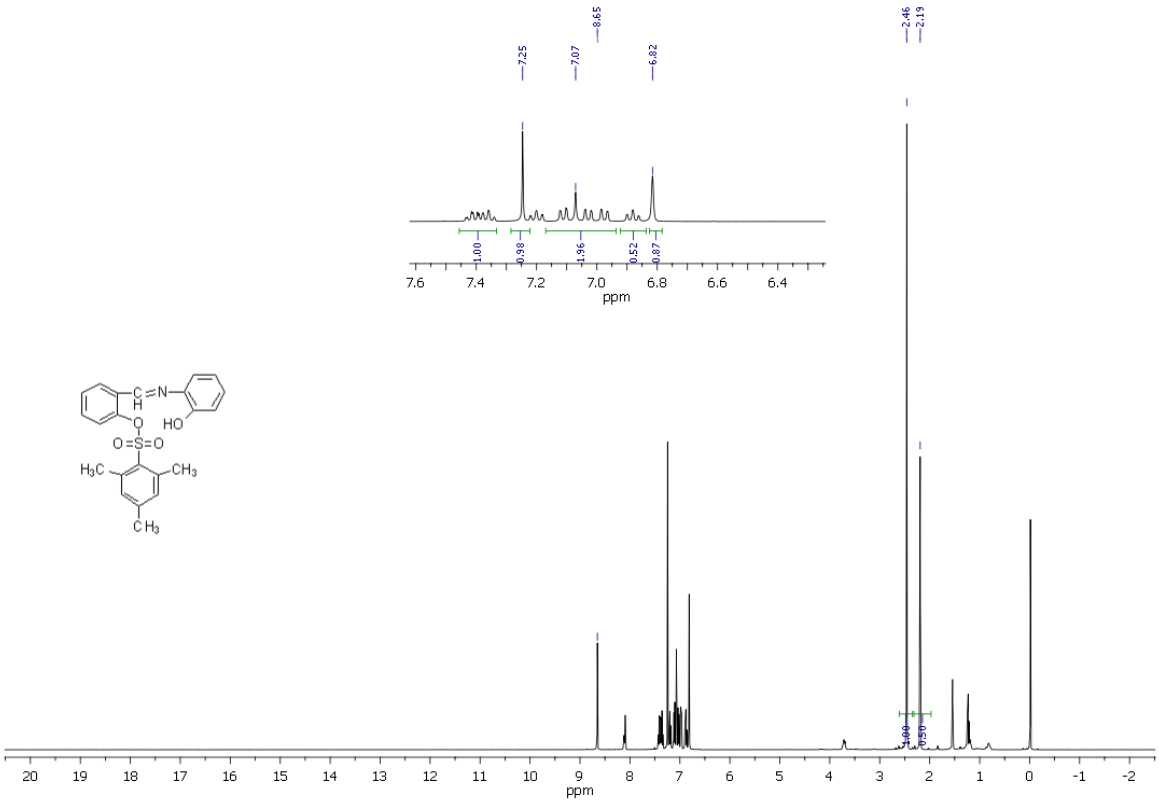
Schiff Bazlarının NMR Spektrumları



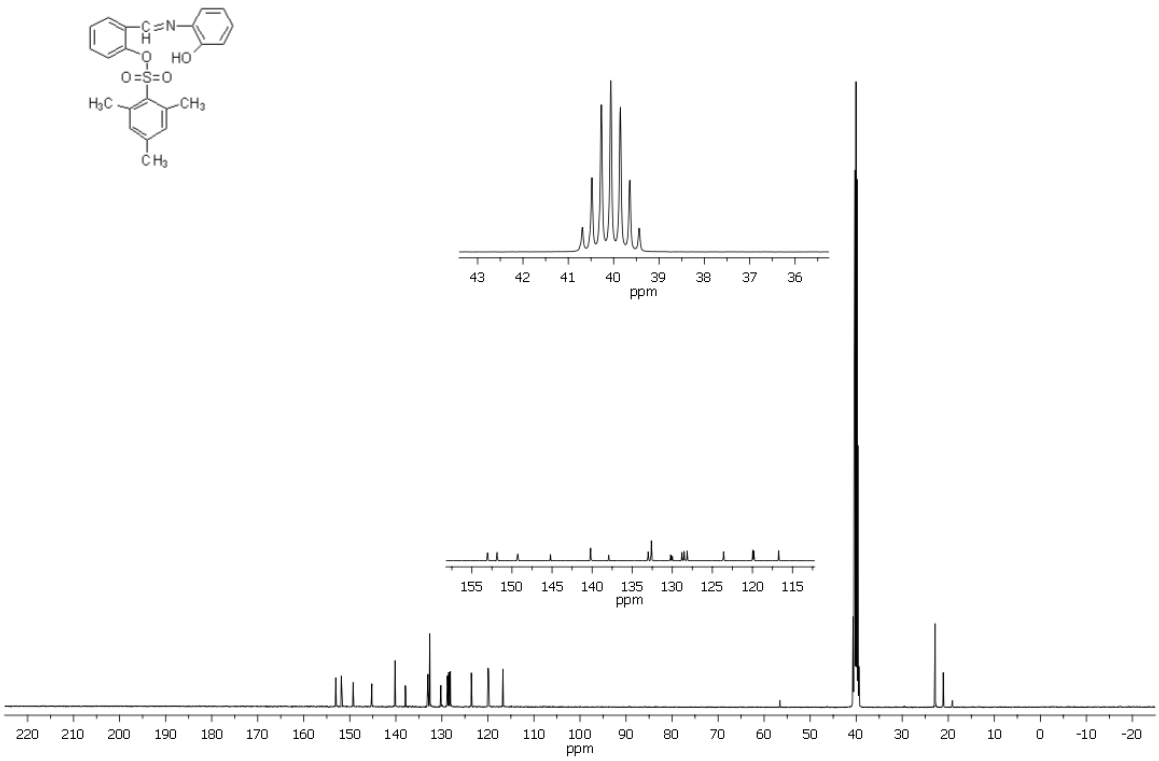
Ek Şekil 13. S_2 Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu



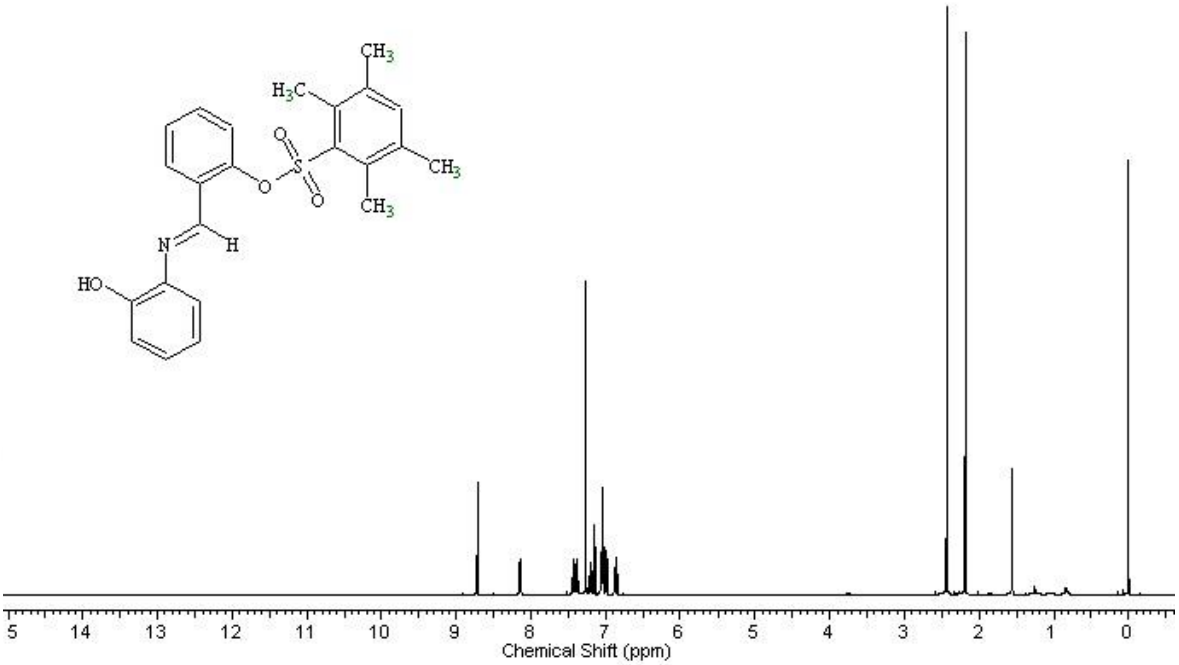
Ek Şekil 14. S_2 Schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu



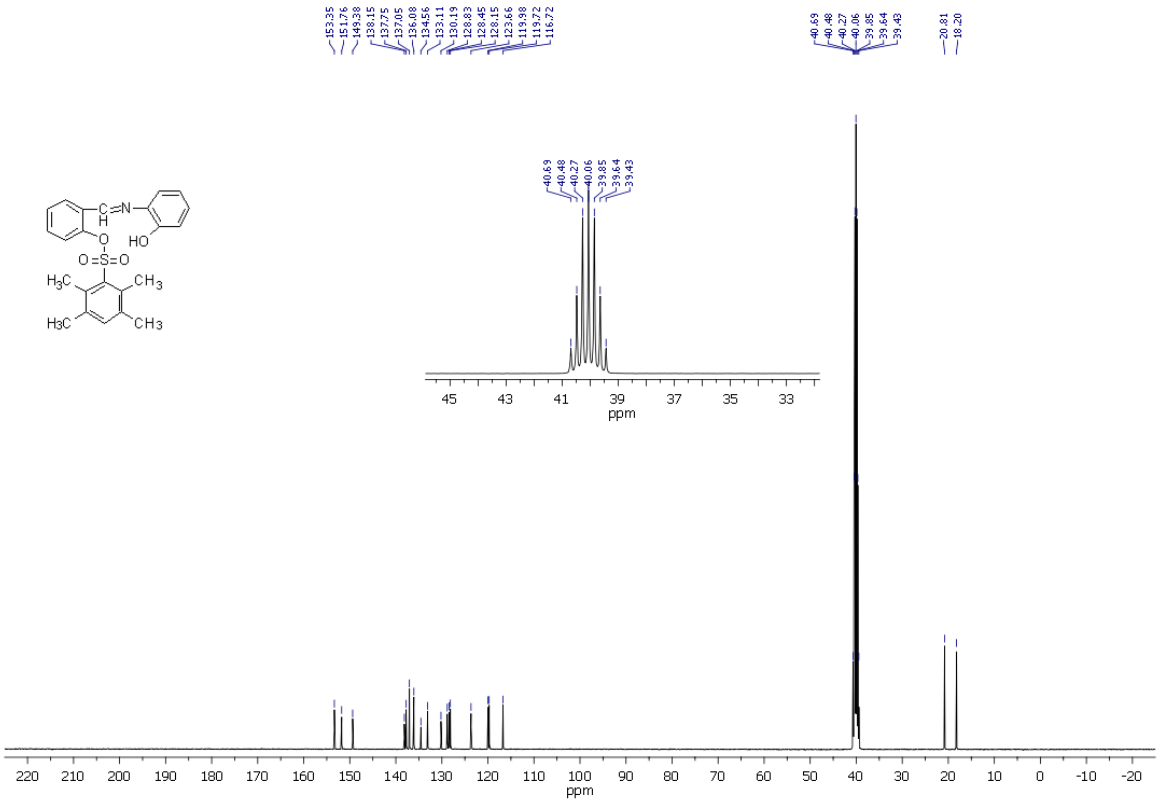
Ek Şekil 15. S_3 Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu



Ek Şekil 16. S_3 Schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu



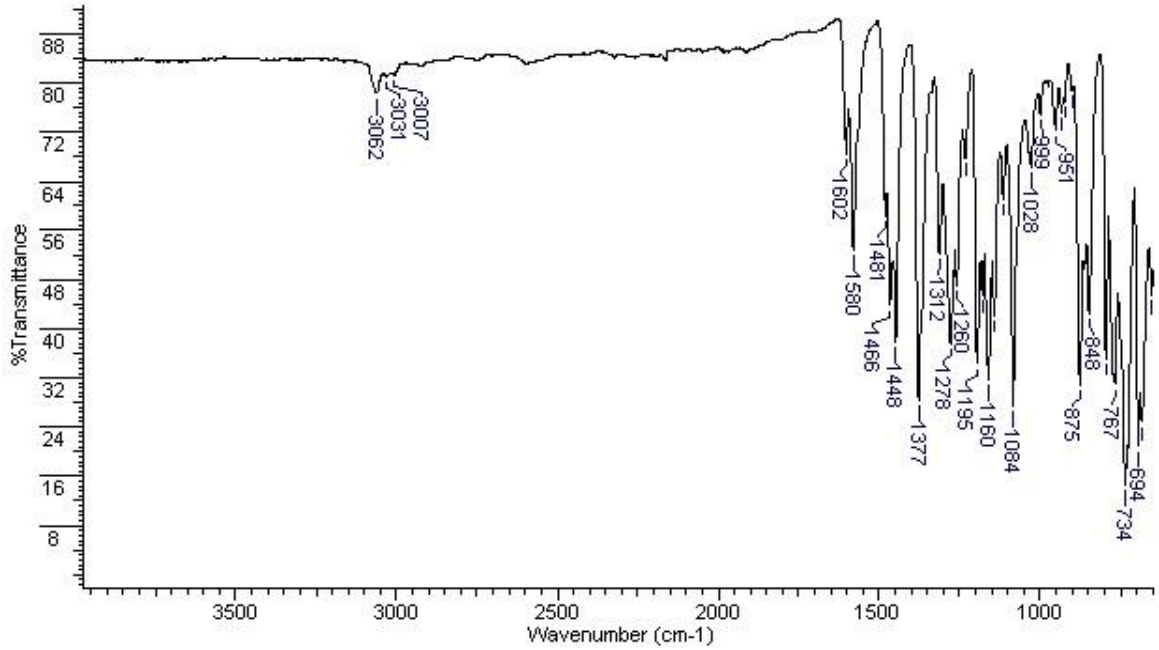
Ek Şekil 17. S_4 Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu



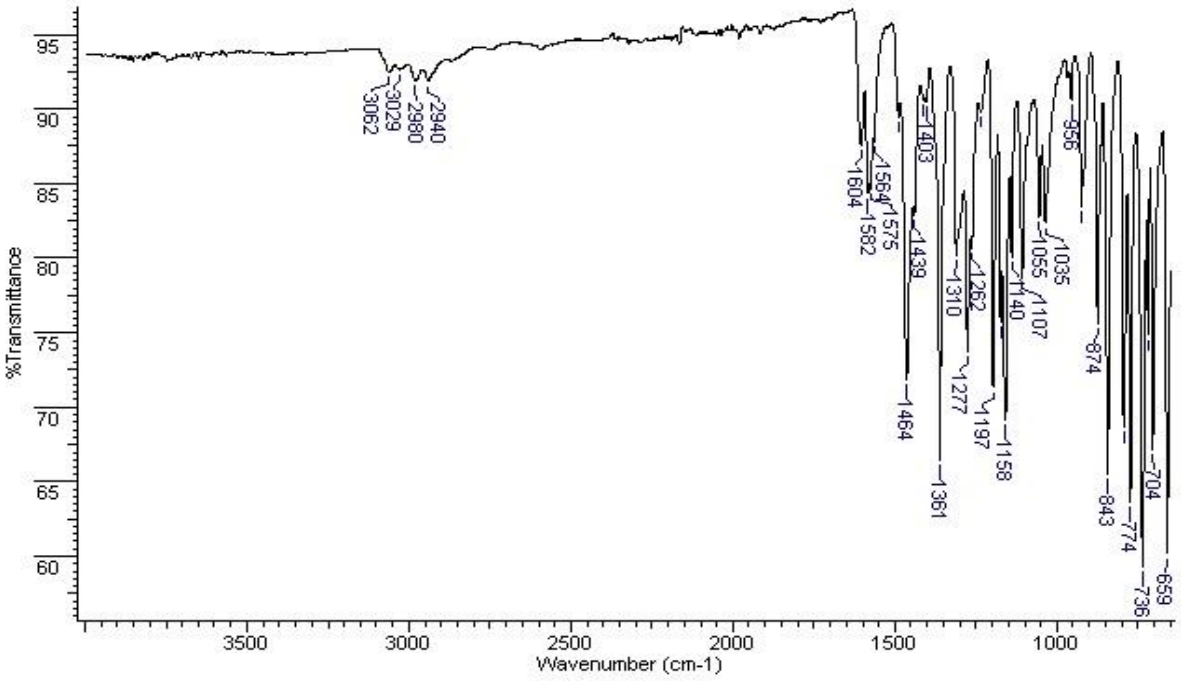
Ek Şekil 18. S_4 Schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu

EK 5

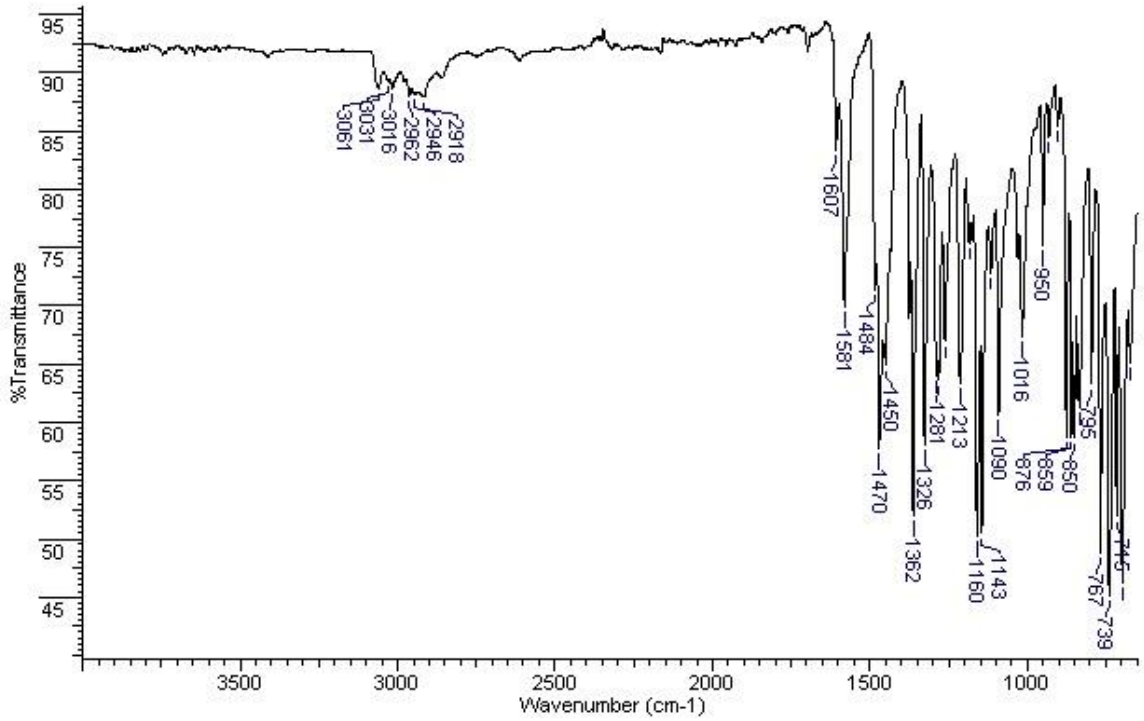
$P_{2\text{-}4}$ Komplekslerinin FT-IR Spektrumları



Ek Şekil 19. P_2 kompleksinin FT-IR spektrumu



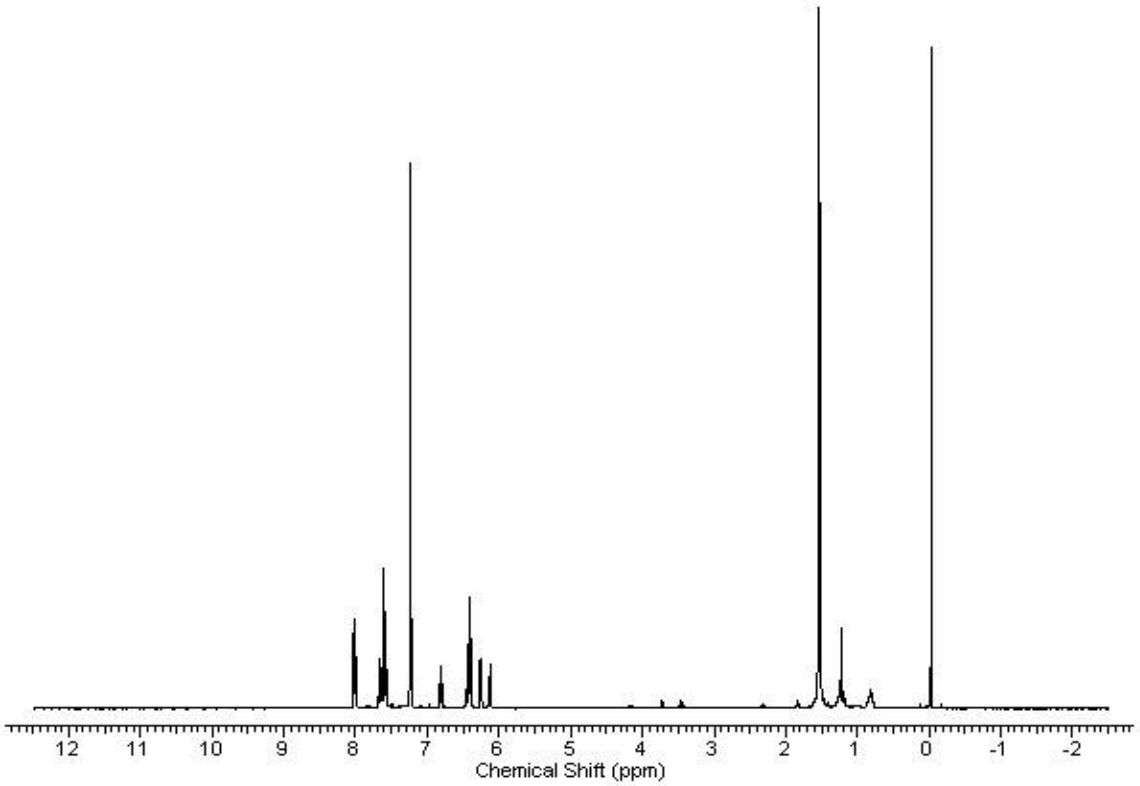
Ek Şekil 20. P_3 kompleksinin FT-IR spekturumu



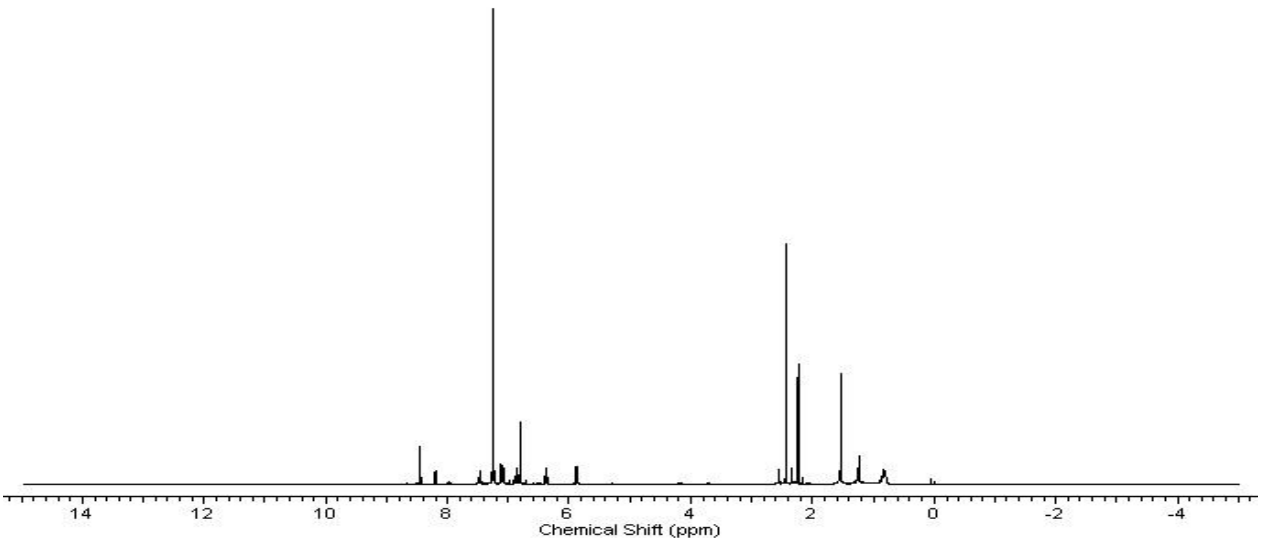
Ek Şekil 21. P_4 kompleksinin FT-IR spekturumu

EK 6

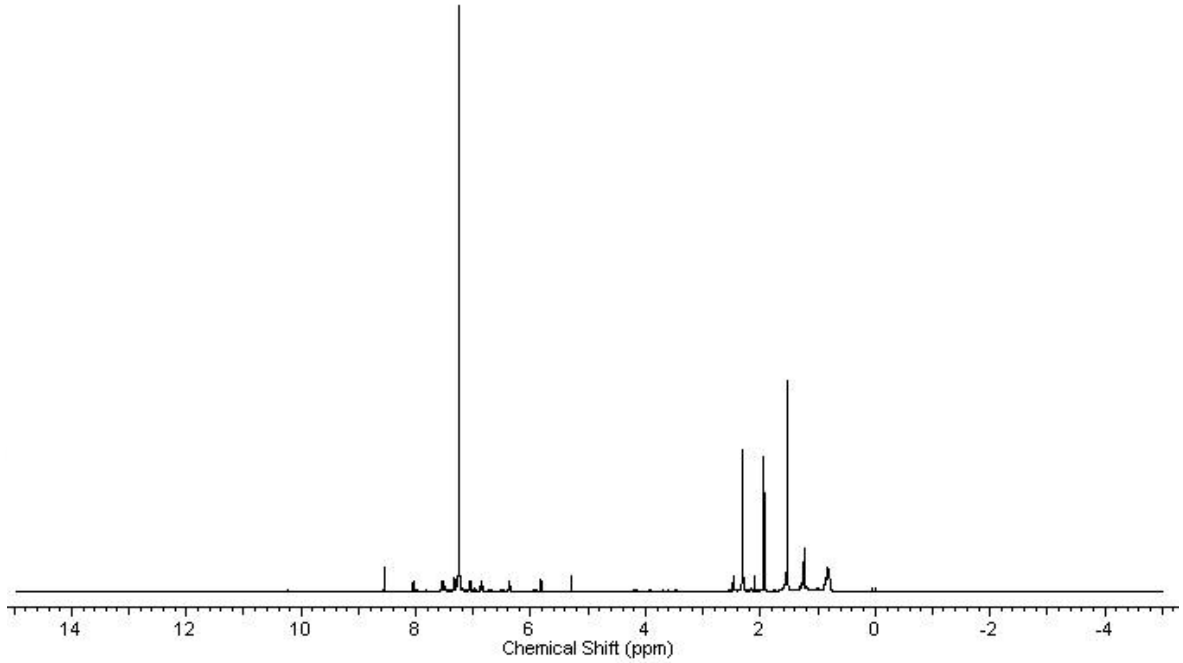
P_{2-4} Komplekslerinin NMR Spektrumları



Ek Şekil 22. P_2 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



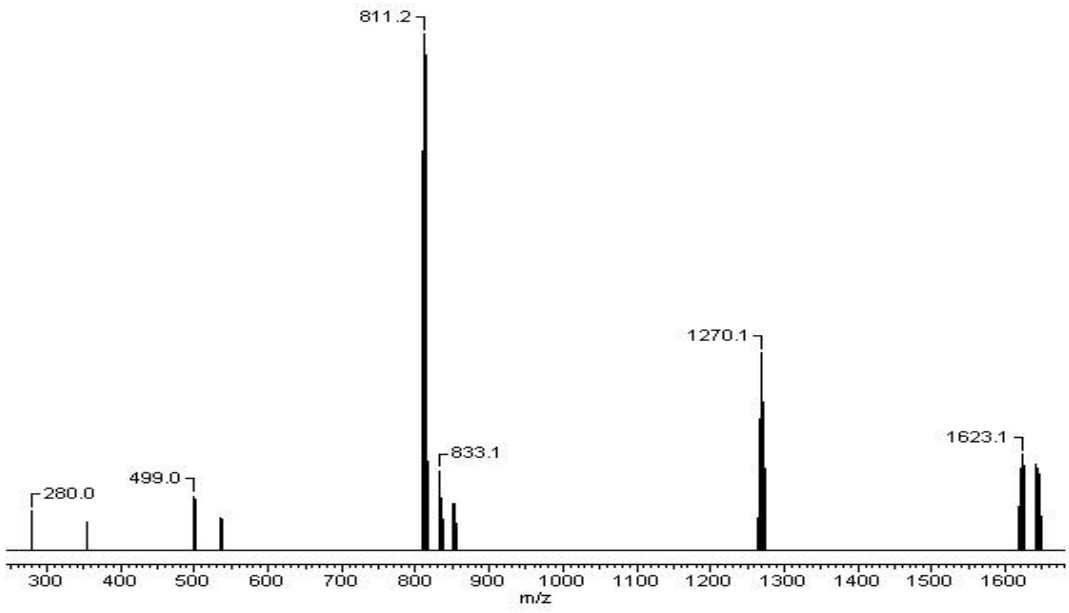
Ek Şekil 23. P_3 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



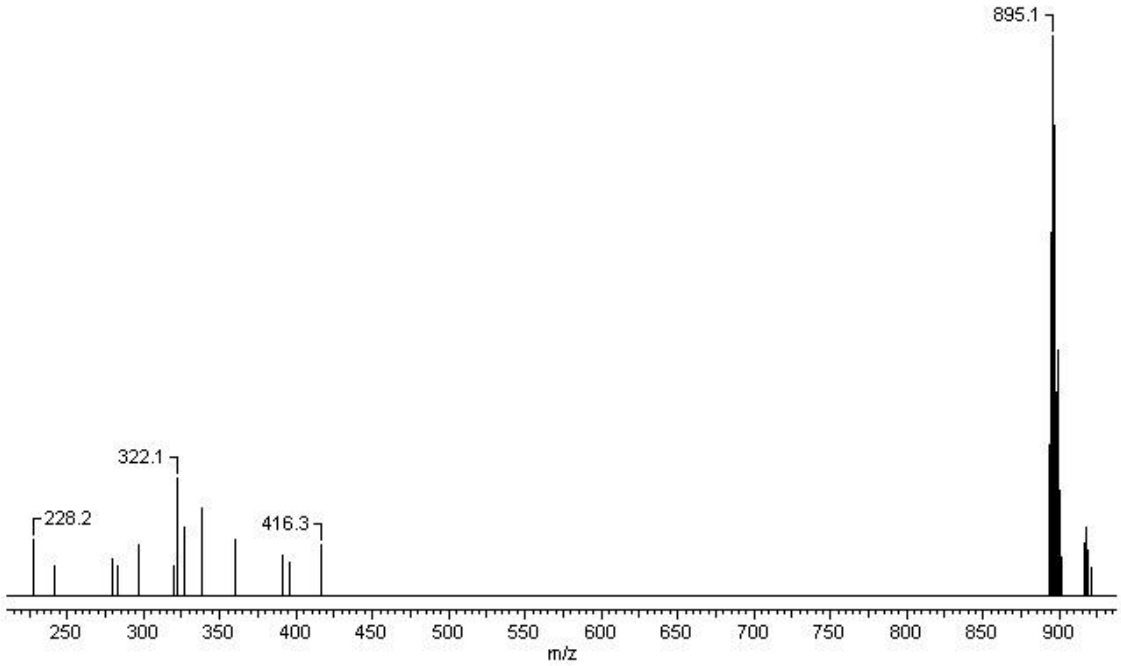
Ek Şekil 24. P_4 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

EK 7

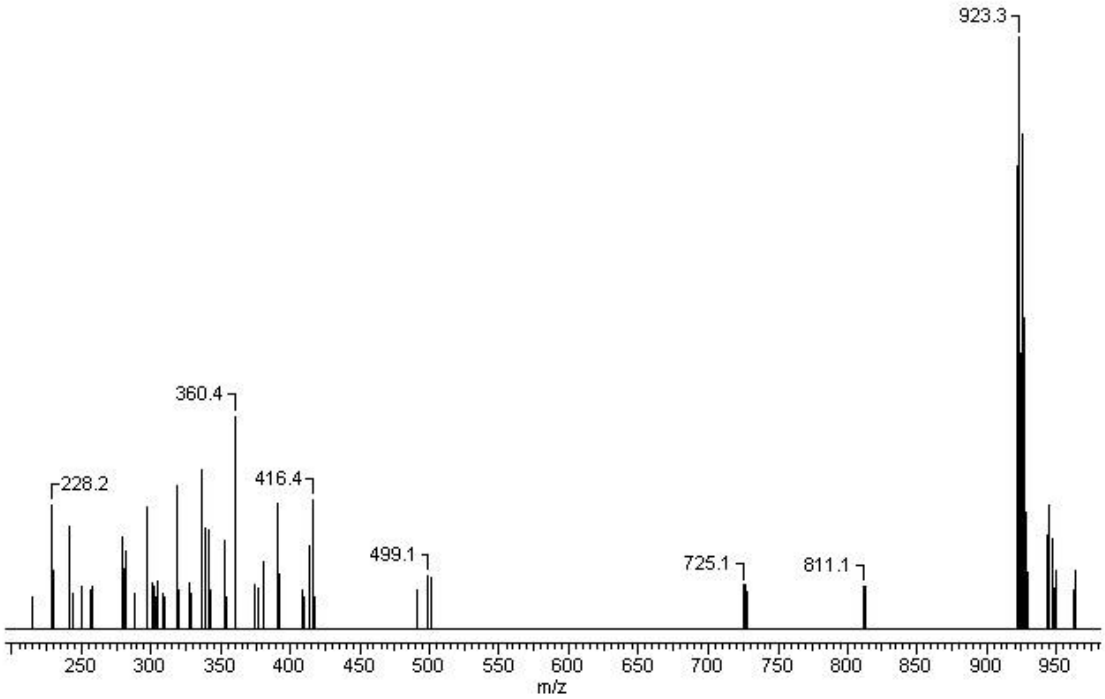
$P_{2\text{-}4}$ Komplekslerinin ESI-MS Spektrumları



Ek Şekil 25. P_2 kompleksinin ESI-MS spektrumu

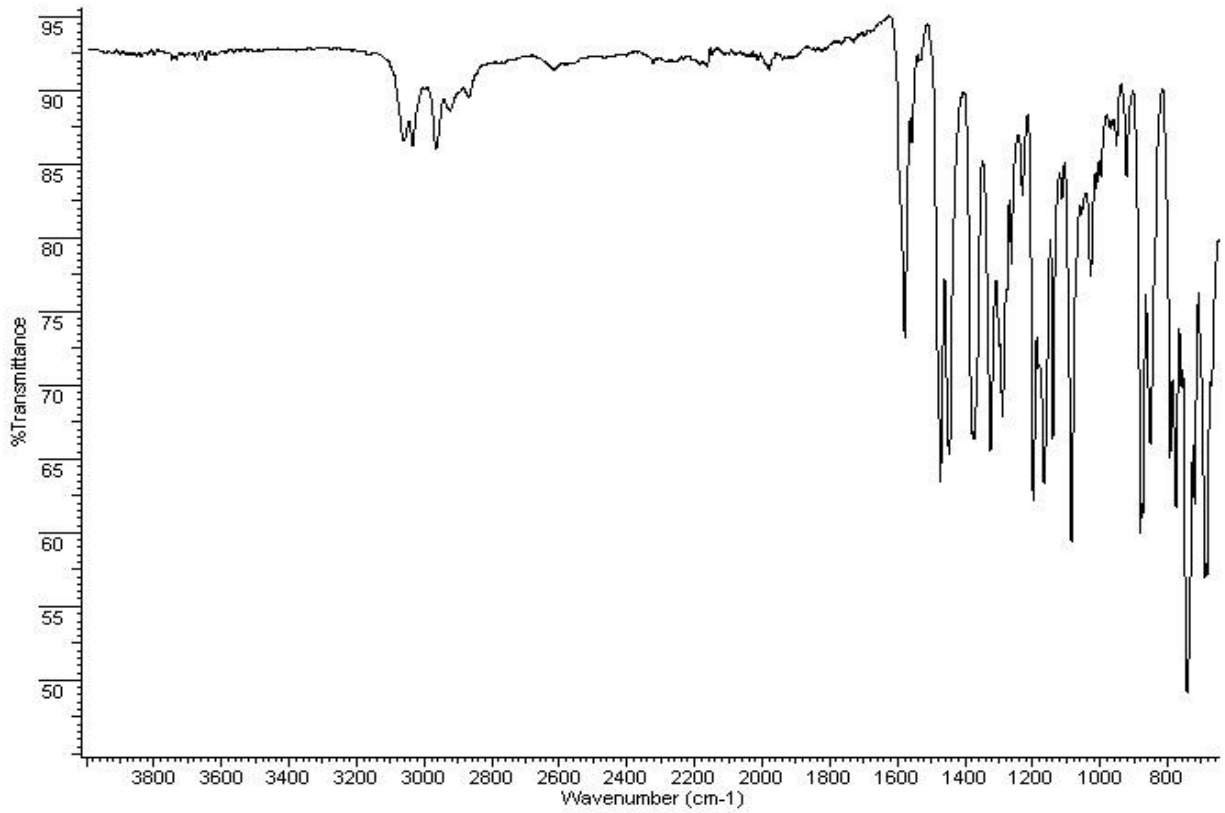


Ek Şekil 26. P_3 kompleksinin ESI-MS spektrumu

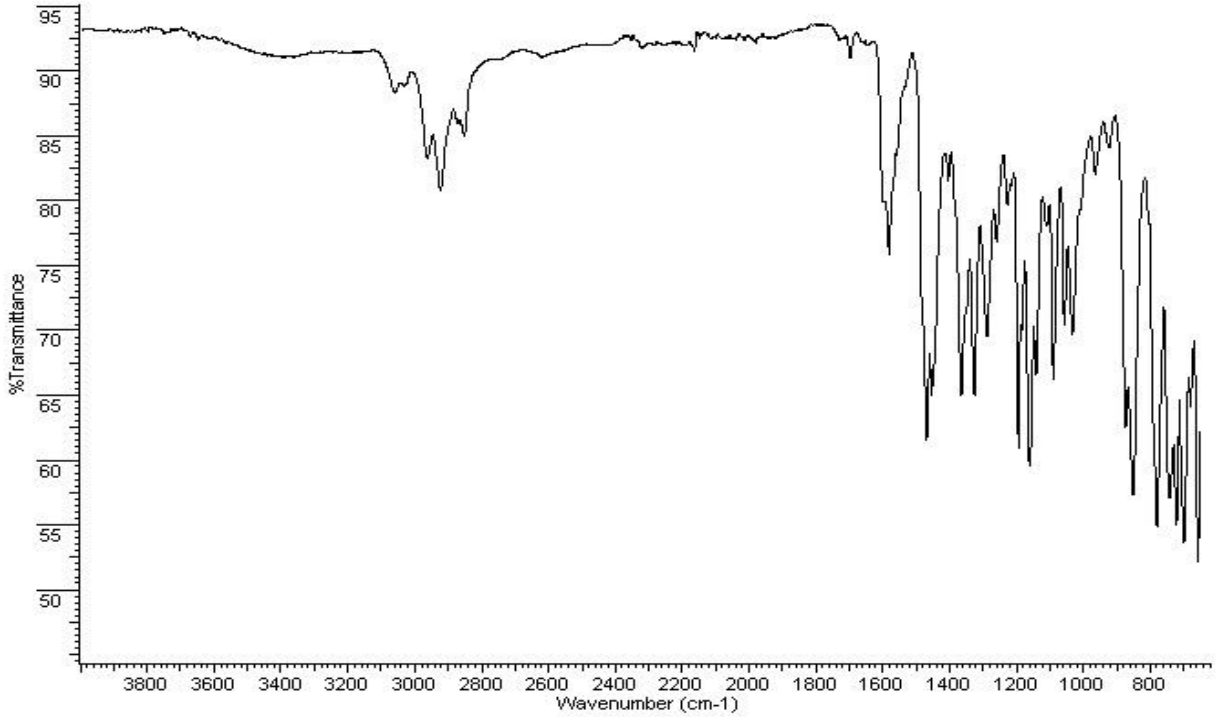


Ek Şekil 27. P_4 kompleksinin ESI-MS spektrumu

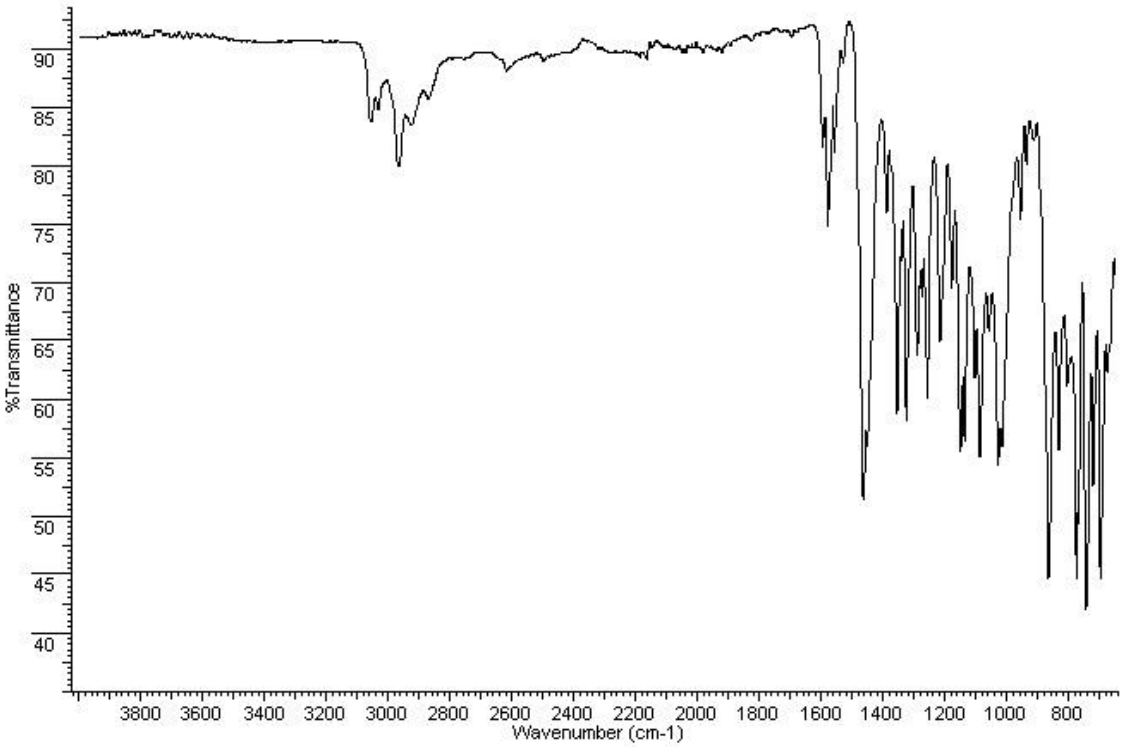
EK 8
R_{2-4} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları



Ek Şekil 28. R_2 kompleksinin FT-IR spektrumu



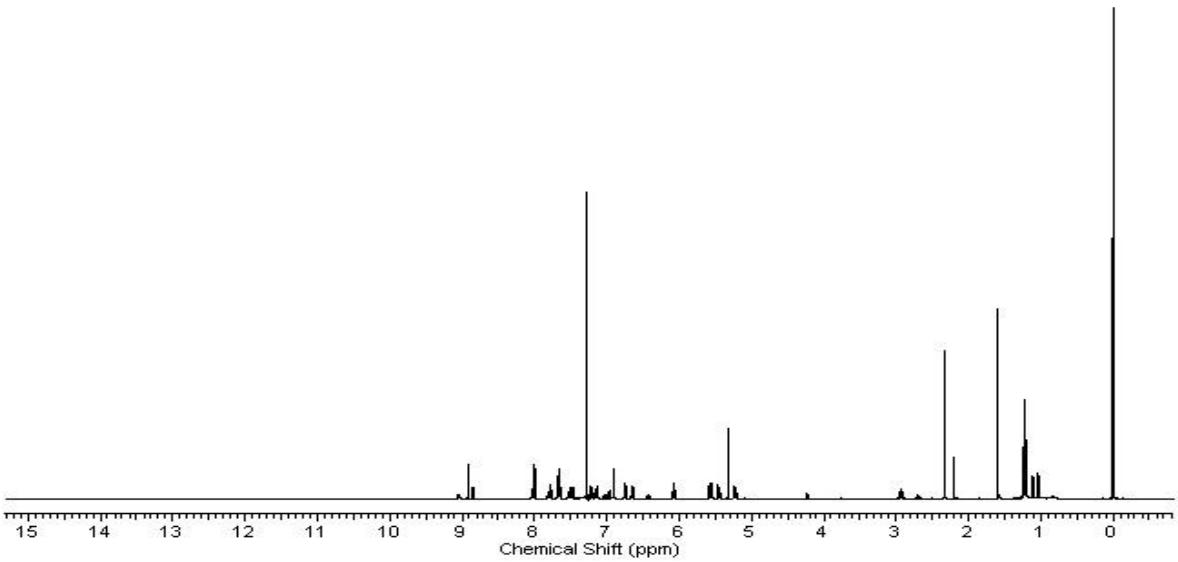
Ek Şekil 29. R_3 kompleksinin FT-IR spektrumu



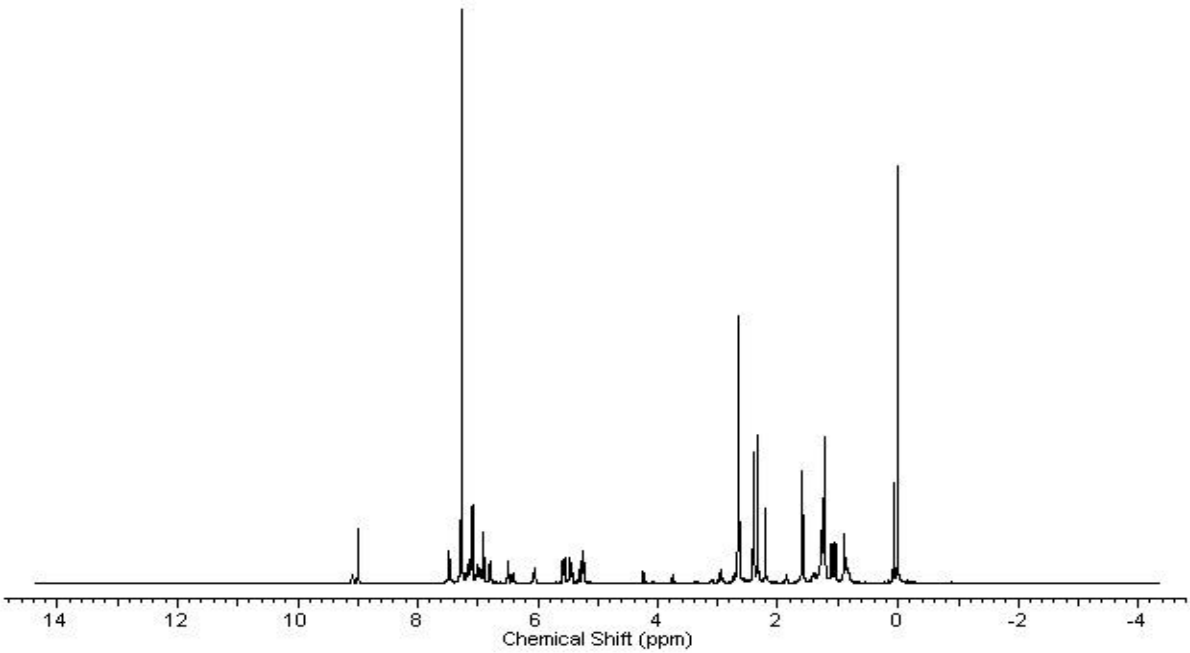
Ek Şekil 30. R_4 kompleksinin FT-IR spektrumu

EK 9

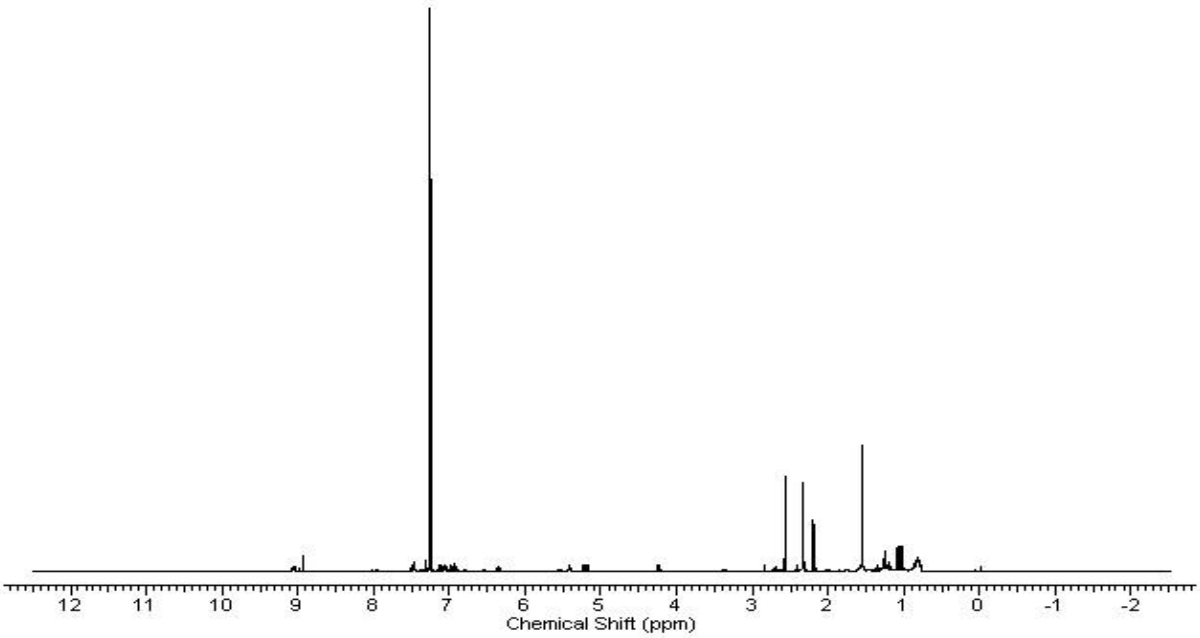
$R_{2\text{-}4}$ Komplekslerinin NMR Spektrumları



Ek Şekil 31. R_2 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



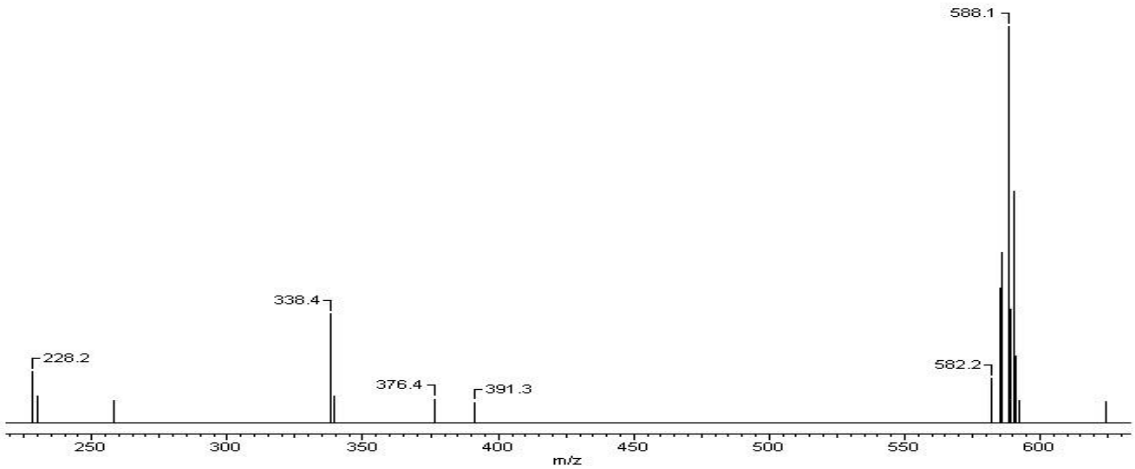
Ek Şekil 32. R_3 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



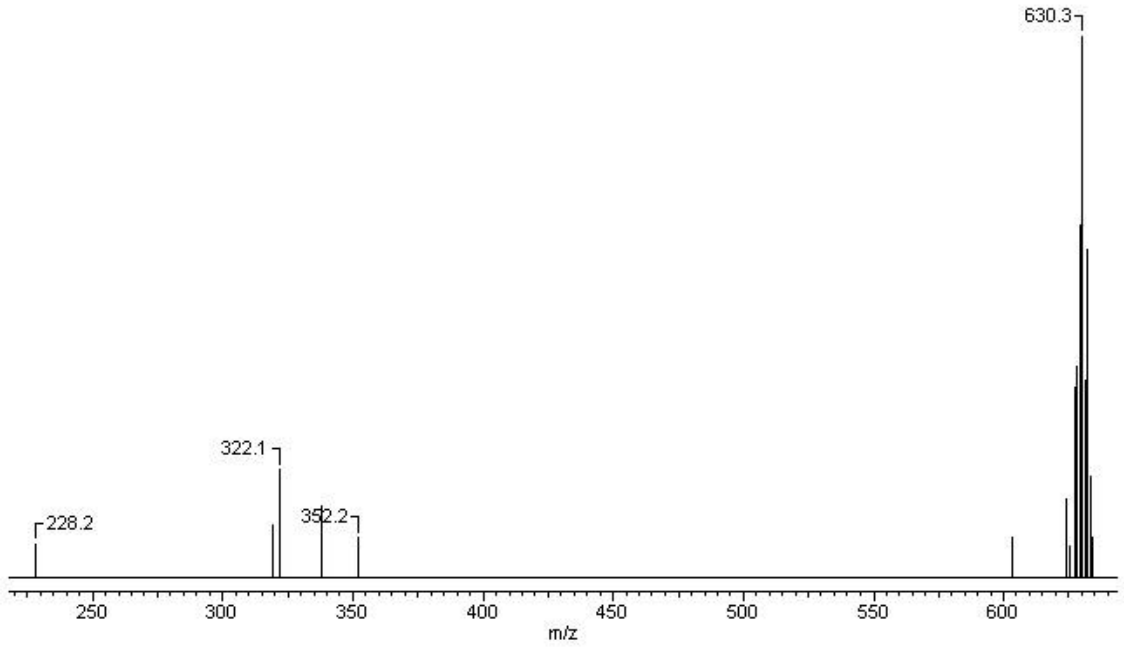
Ek Şekil 33. R_4 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

EK 10

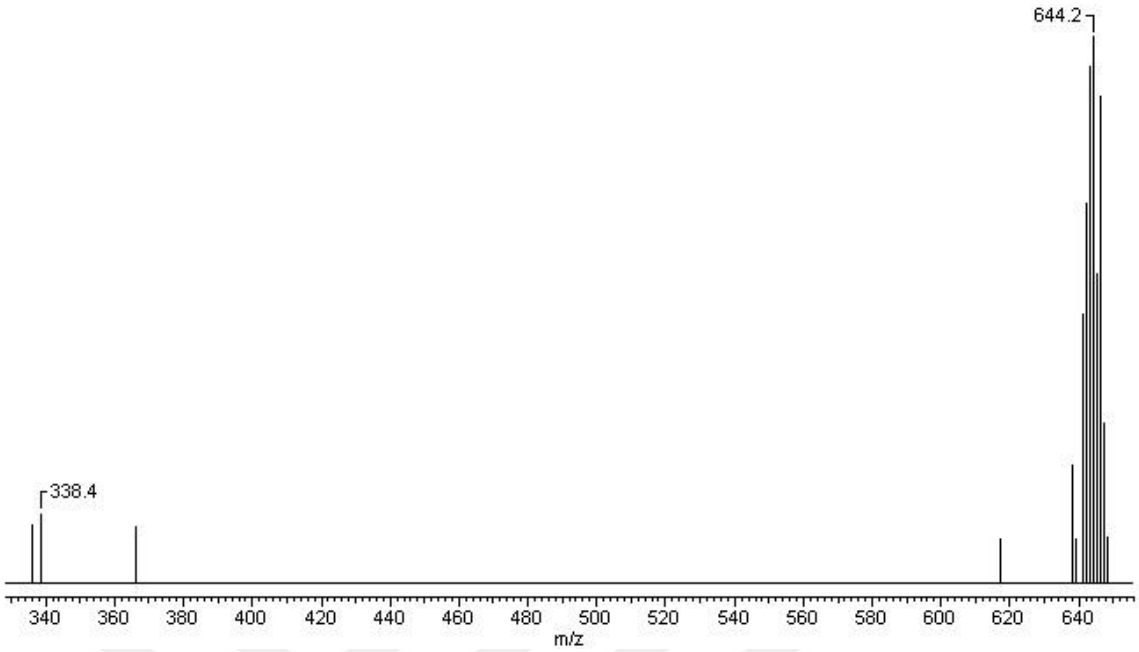
$R_{2\text{-}4}$ Komplekslerinin ESI-MS Spektrumları



Ek Şekil 34. R_2 kompleksinin ESI-MS spektrumu



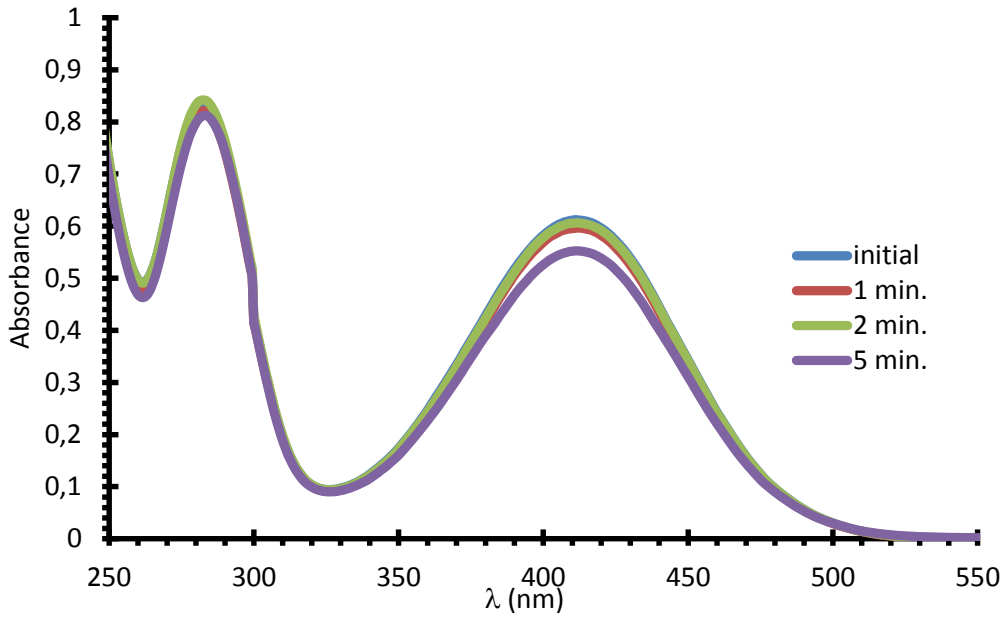
Ek Şekil 35. R_3 kompleksinin ESI-MS spektrumu



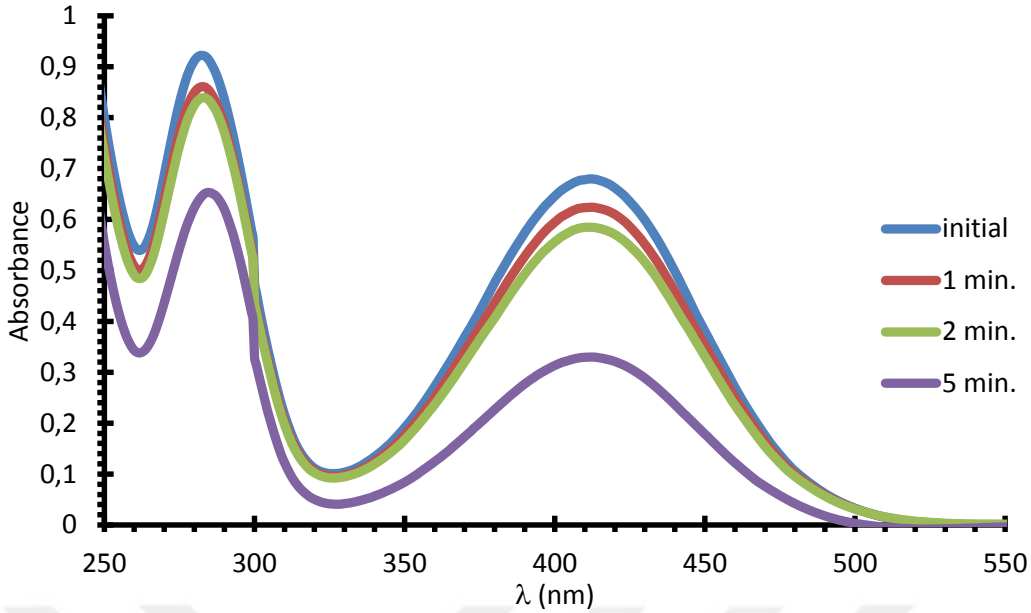
Ek Şekil 36. R_4 kompleksinin ESI-MS spektrumu

EK 11

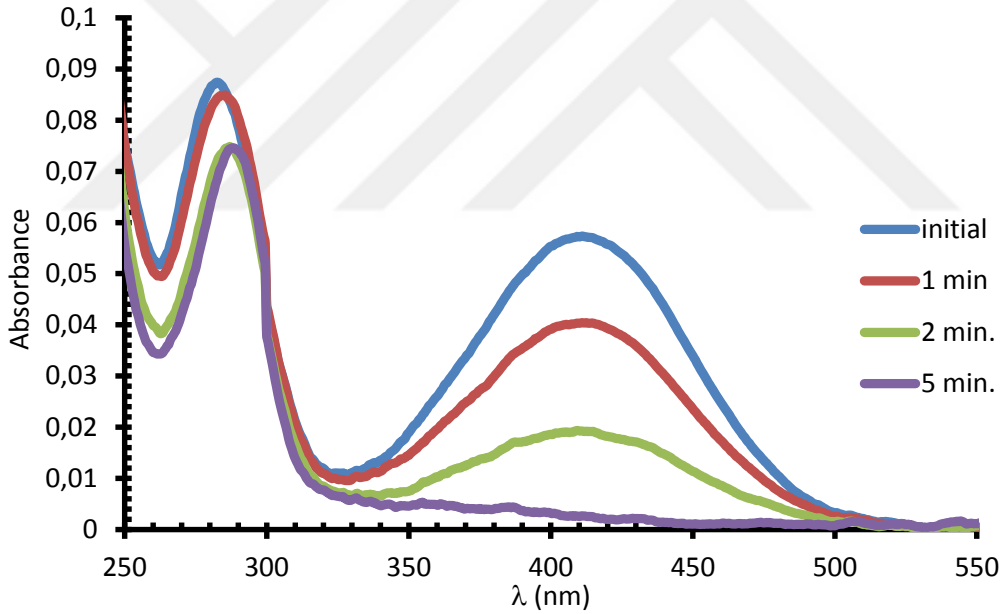
Katalitik denemeler



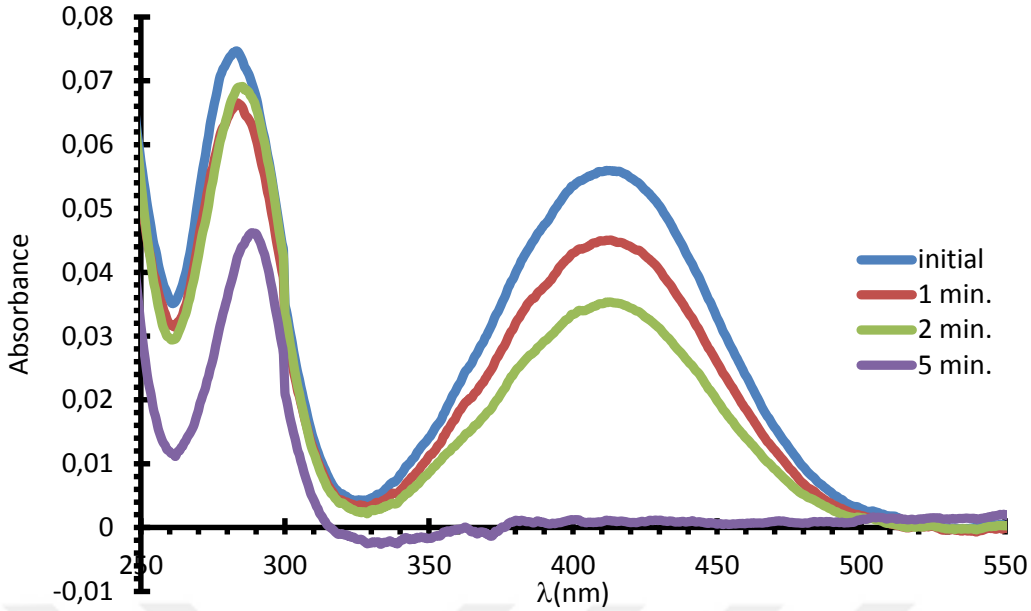
Ek Şekil 37. P_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



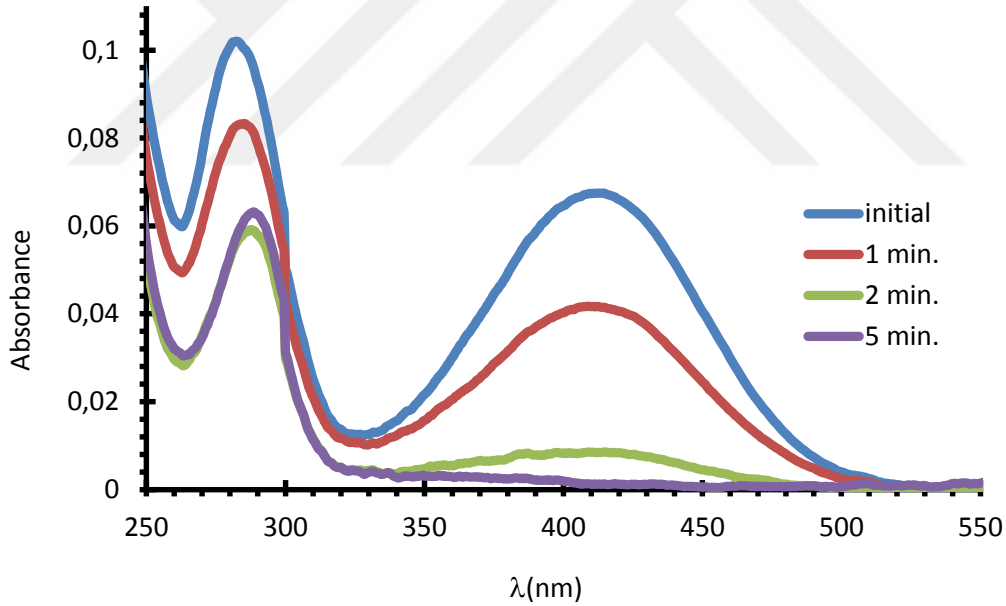
Ek Şekil 38. P_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



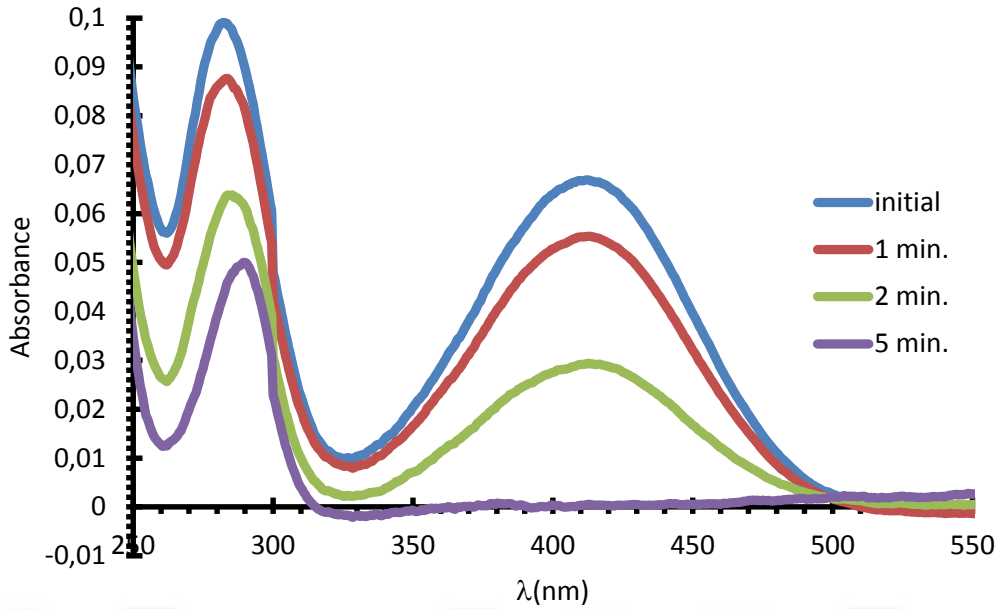
Ek Şekil 39. P_2 (1 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



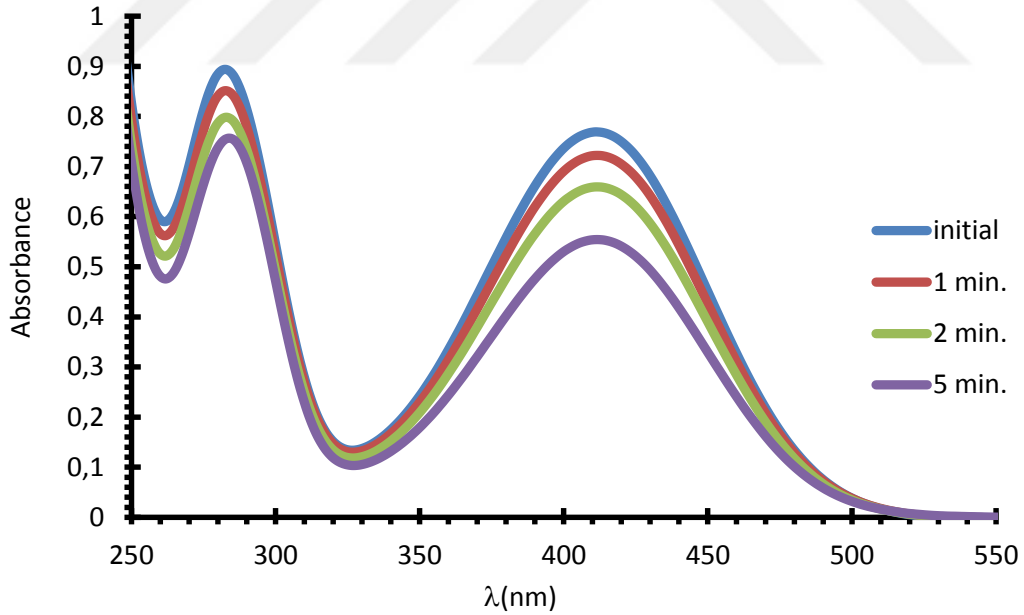
Ek Şekil 40. P_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



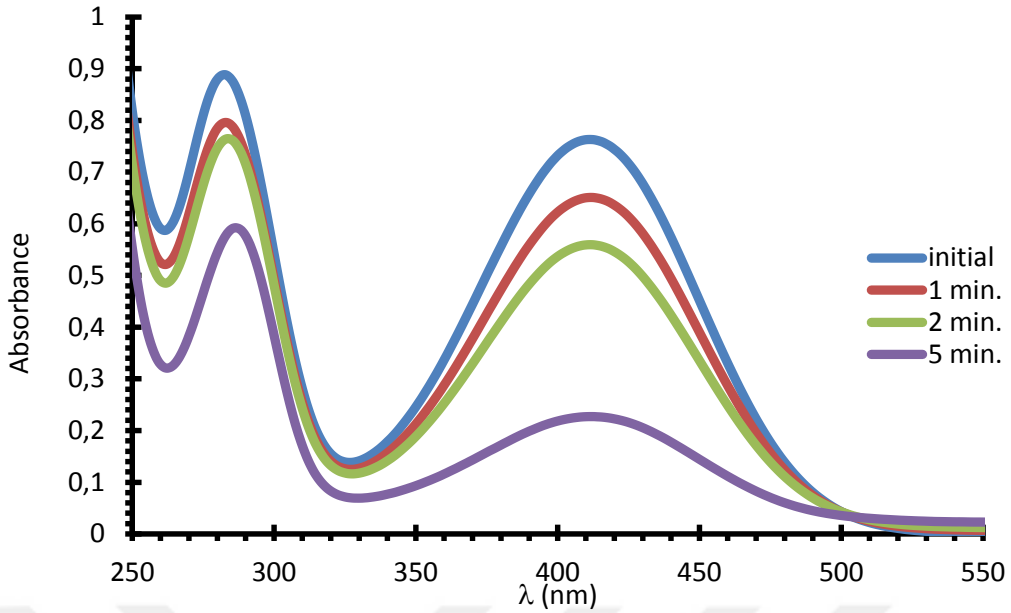
Ek Şekil 41. P_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



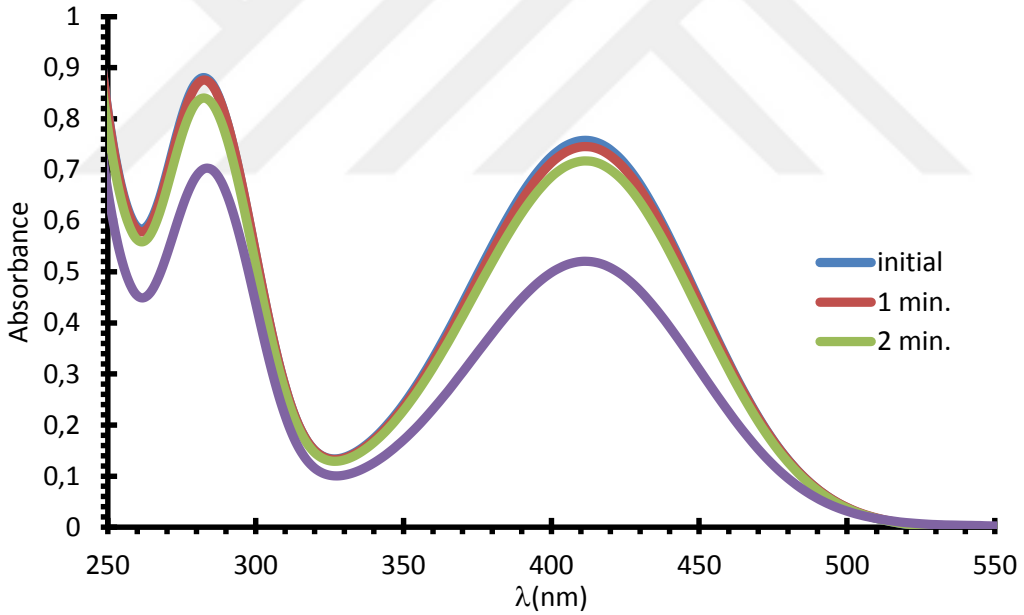
Ek Şekil 42. P_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (10 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



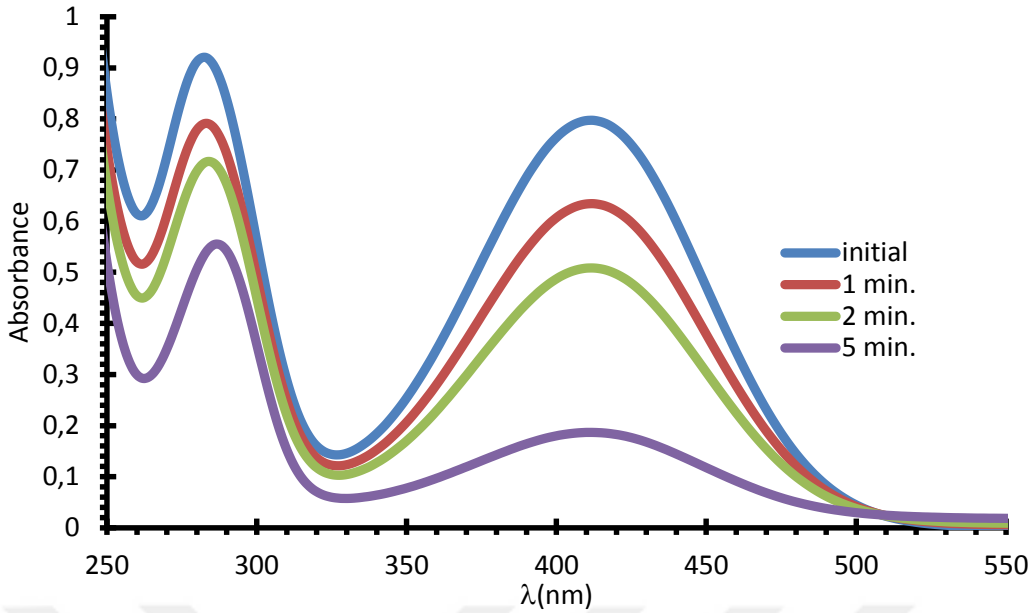
Ek Şekil 43. M_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (10 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



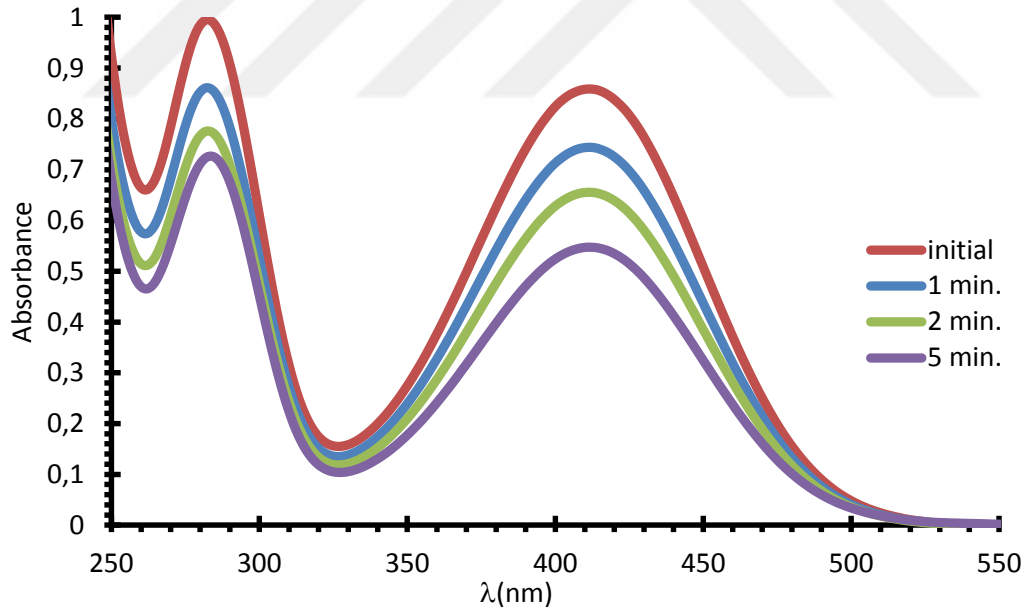
Ek Şekil 44. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (10 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



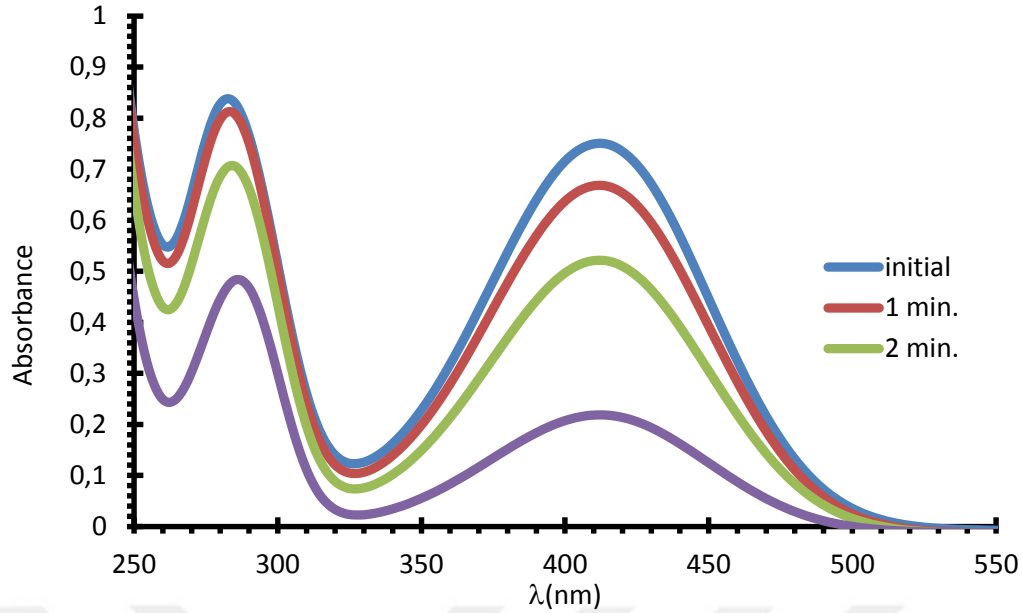
Ek Şekil 45. M_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



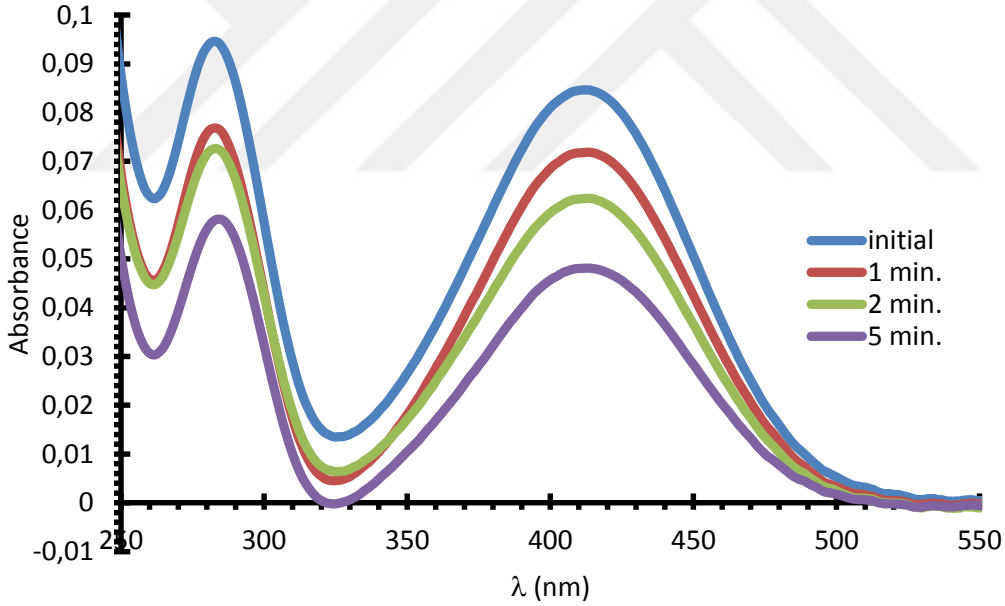
Ek Şekil 46. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



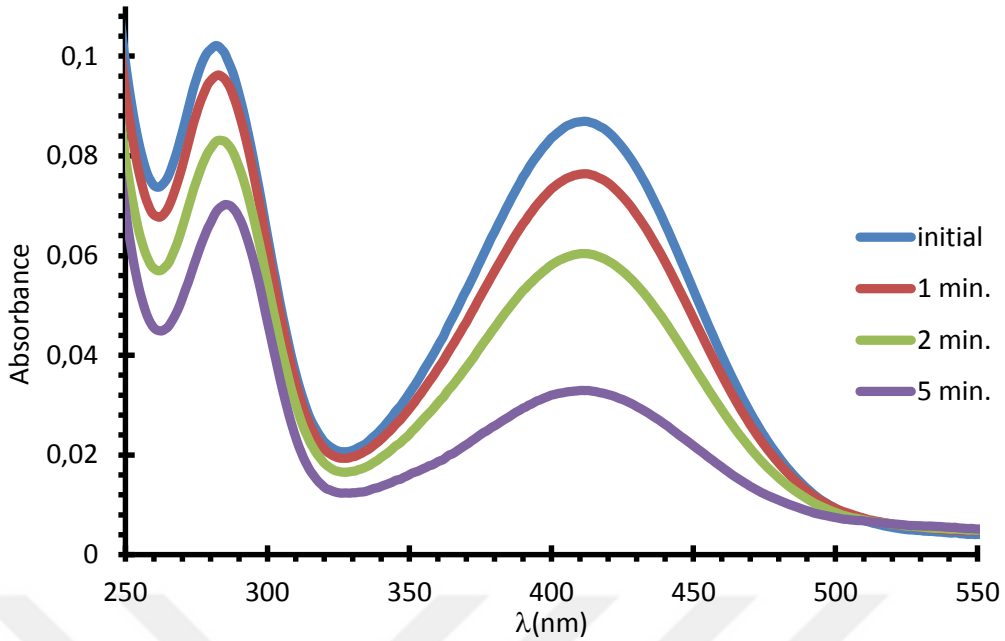
Ek Şekil 47. M_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (40 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



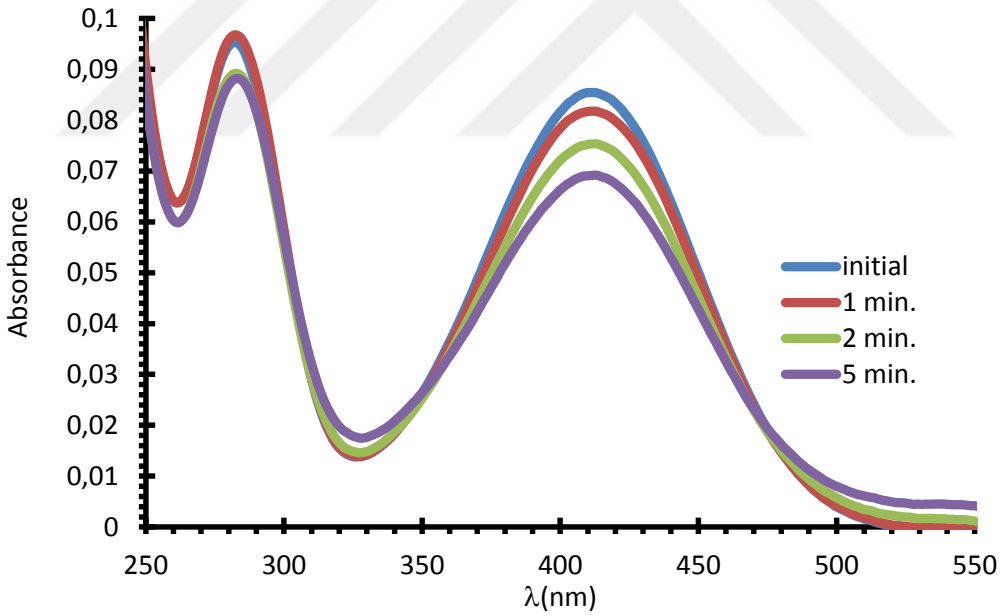
Ek Şekil 48. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (40 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



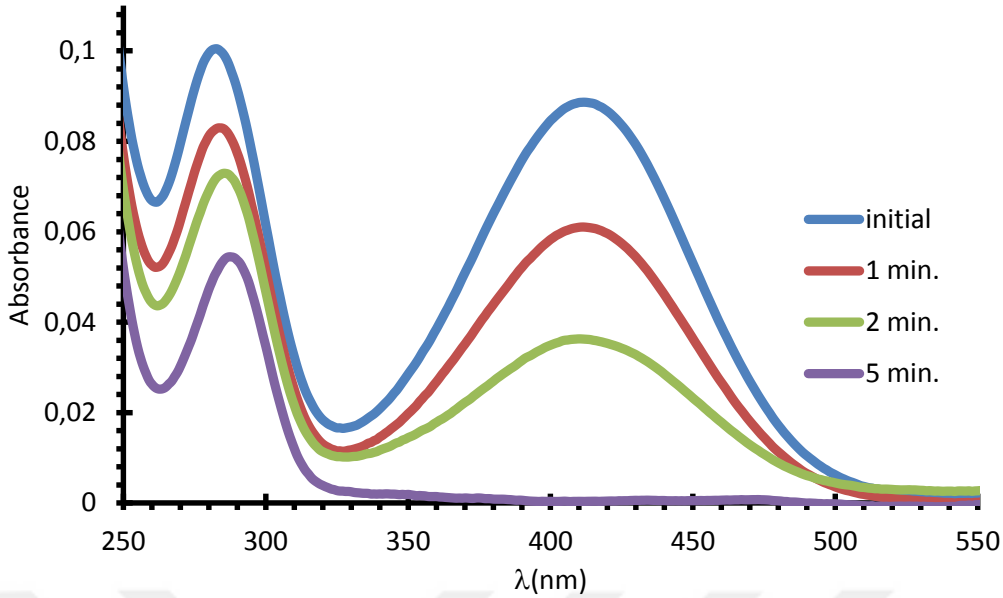
Ek Şekil 49. M_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (10 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



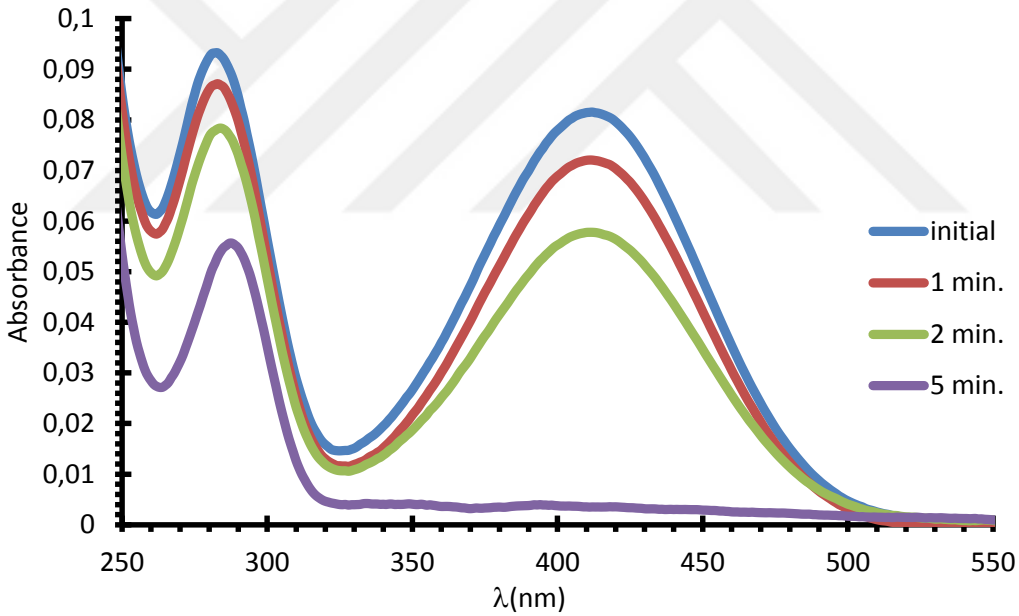
Ek Şekil 50. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (10 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



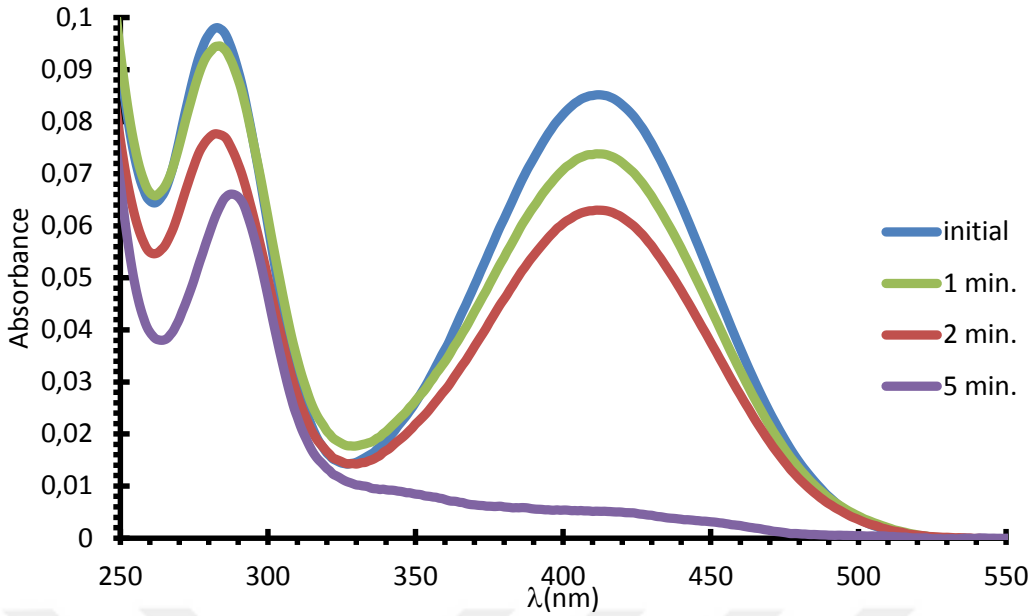
Ek Şekil 51. M_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



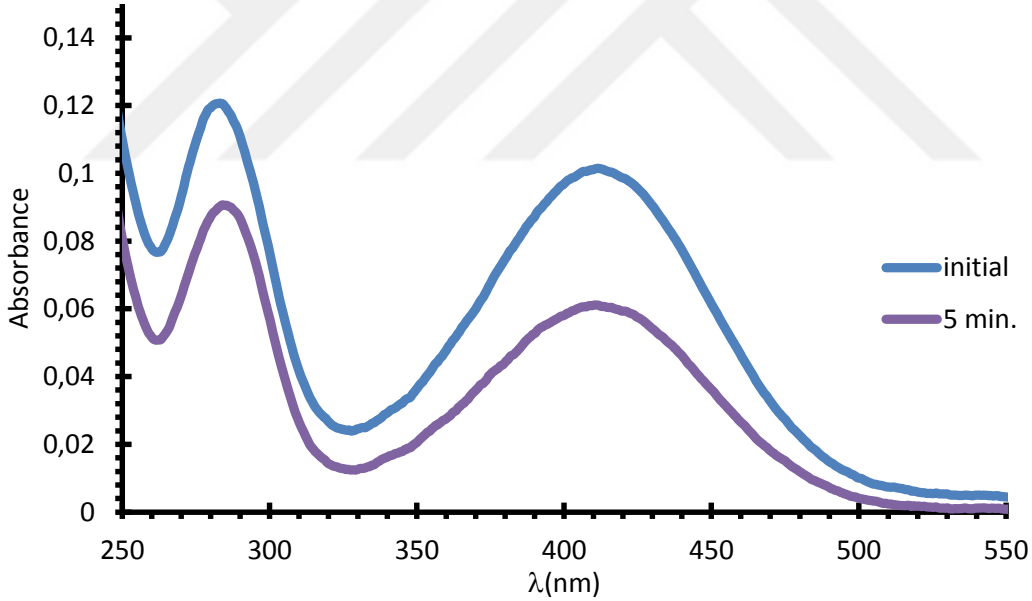
Ek Şekil 52. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



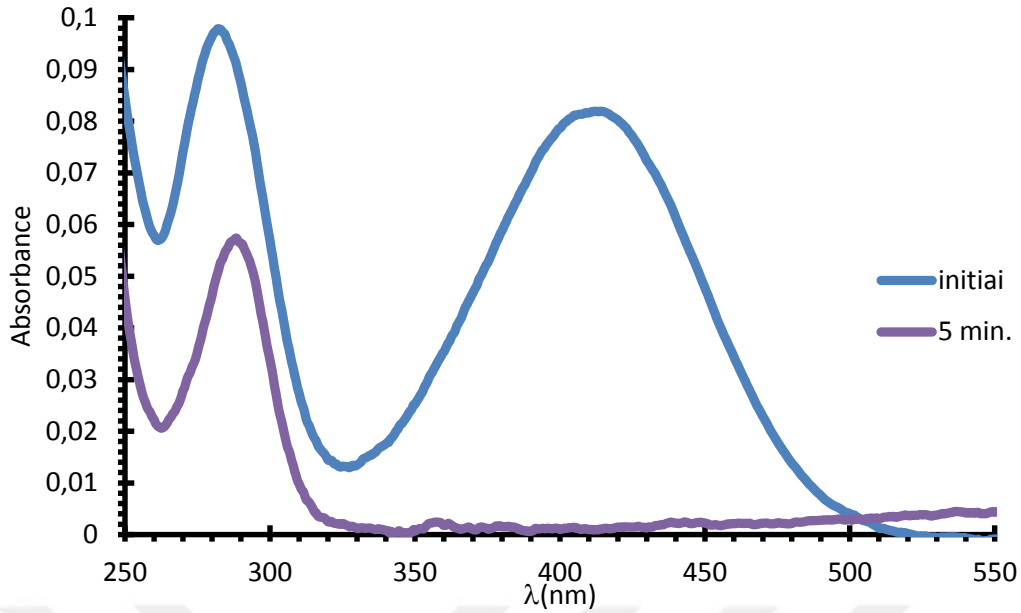
Ek Şekil 53. M_2 (2 mg) ve $NaBH_4$ (40 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



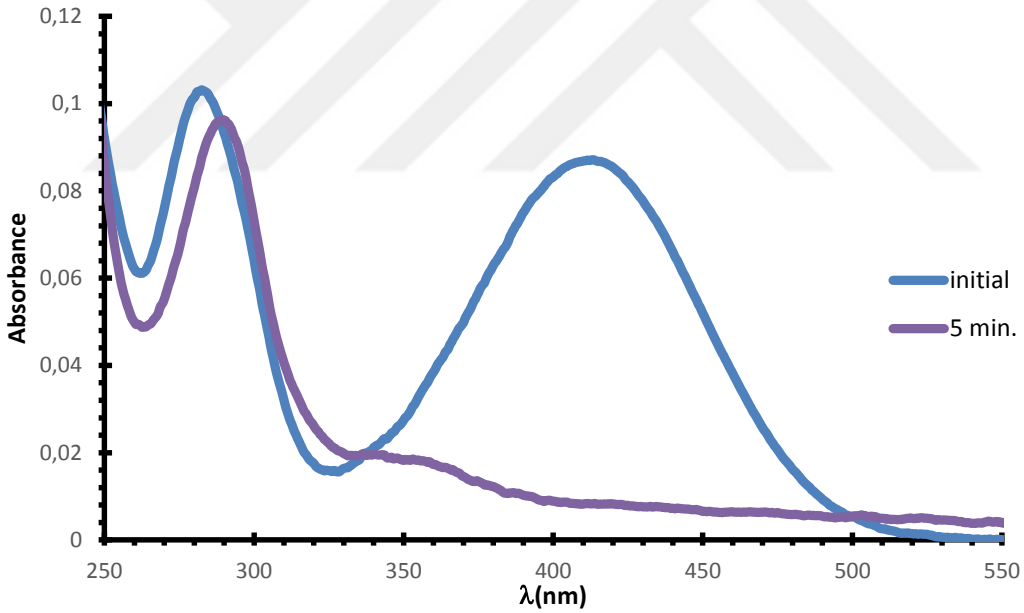
Ek Şekil 54. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (40 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



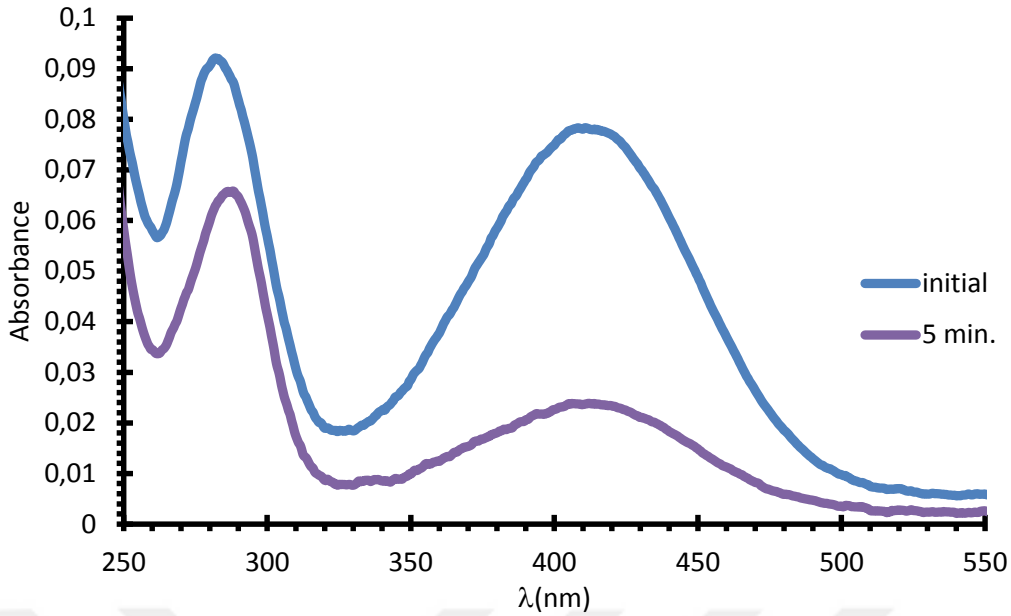
Ek Şekil 55. P_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



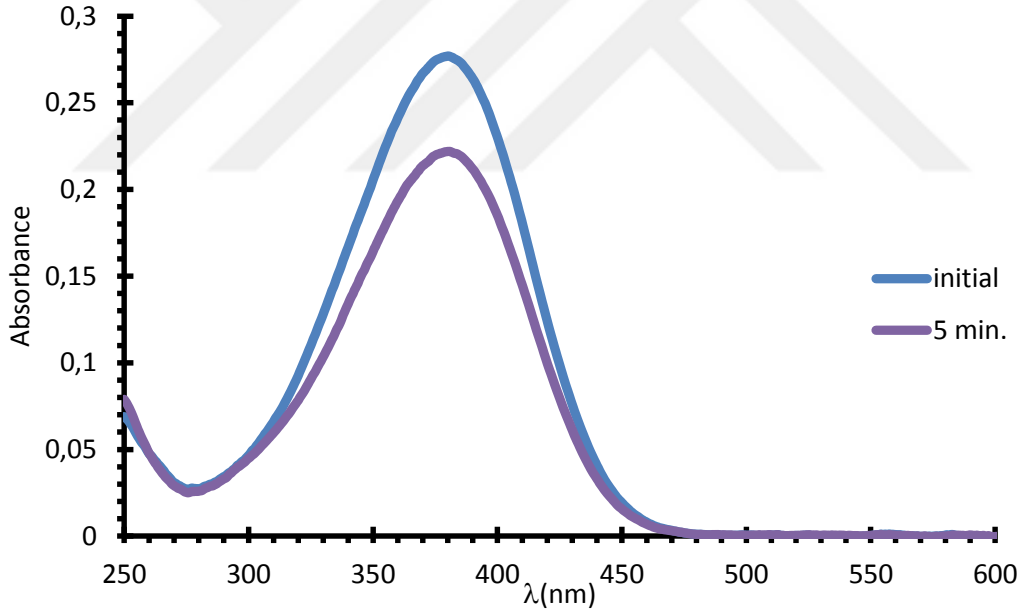
Ek Şekil 56. P_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



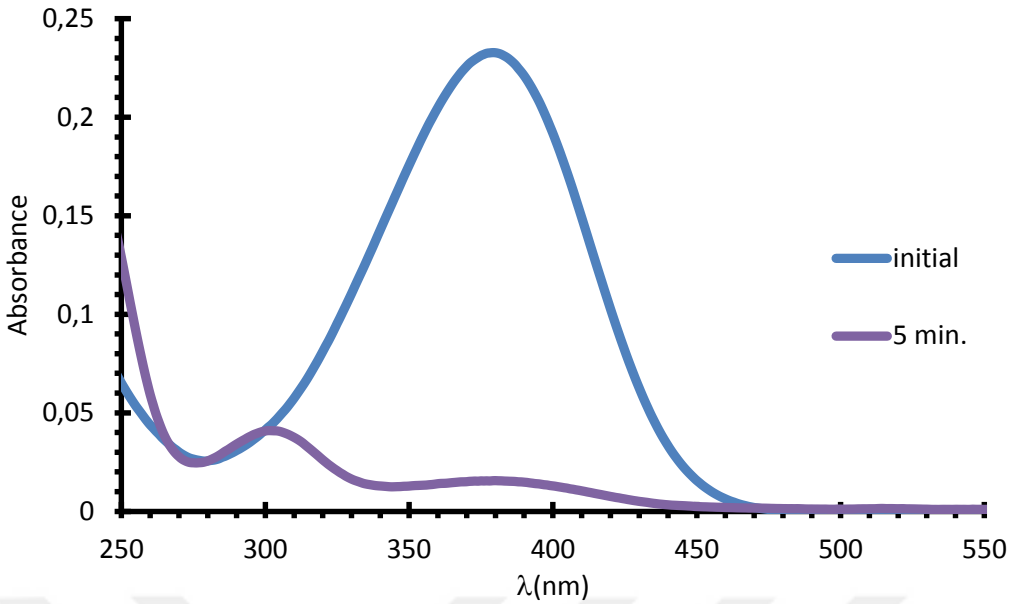
Ek Şekil 57. M_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



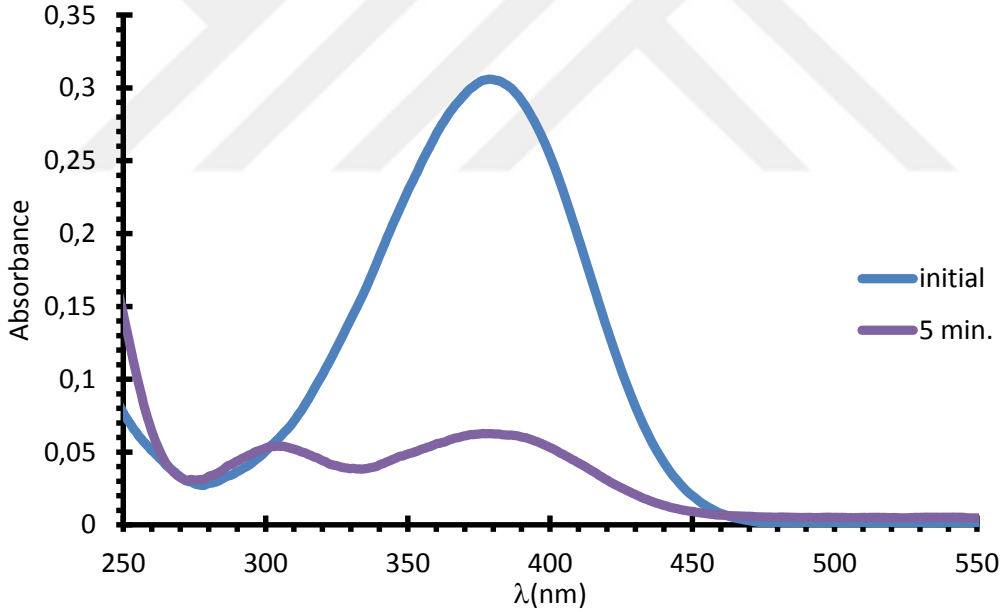
Ek Şekil 58. M_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 2NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



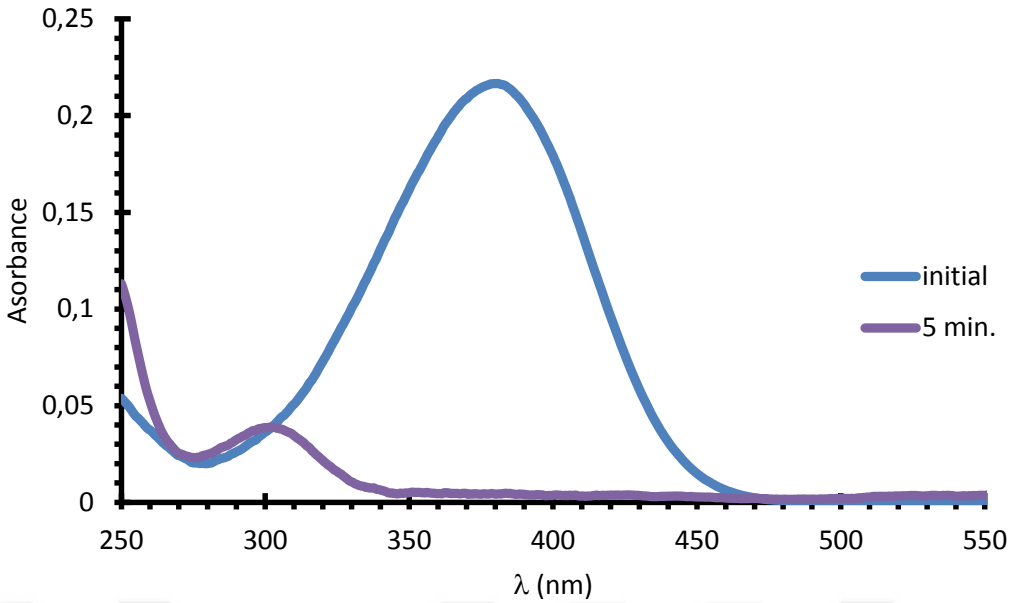
Ek Şekil 59. P_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



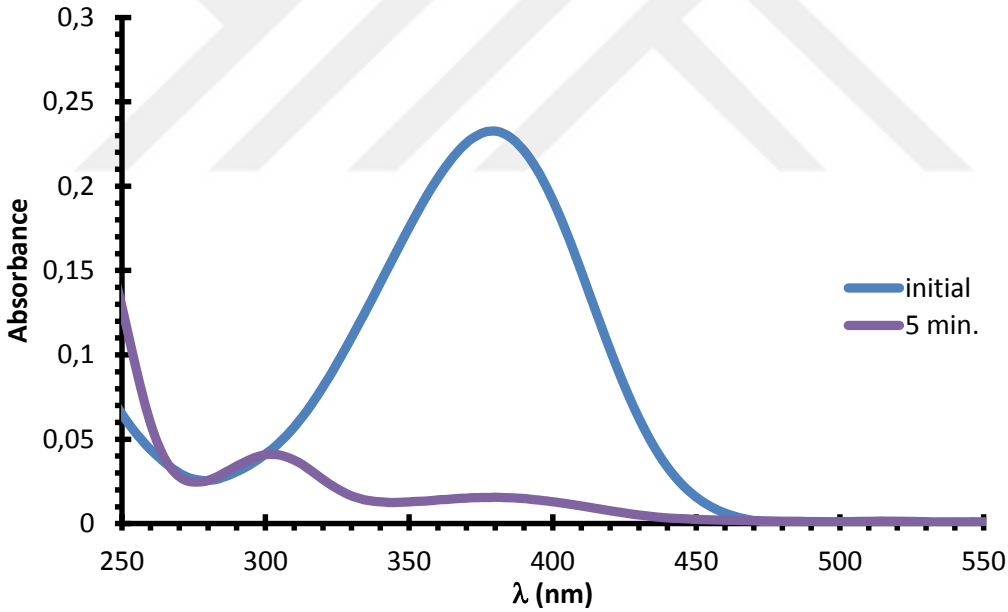
Ek Şekil 60. P_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



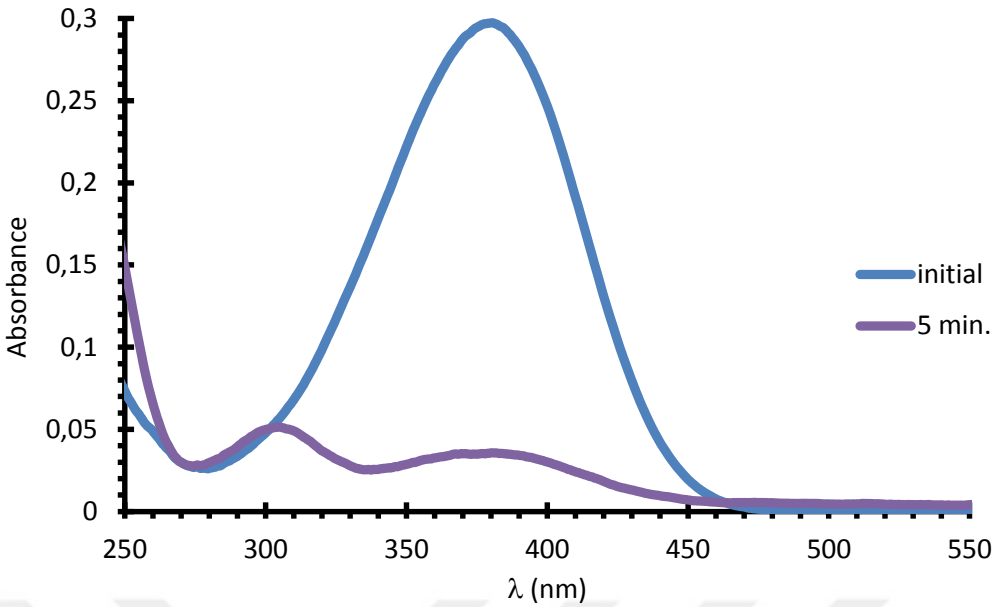
Ek Şekil 61. P_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



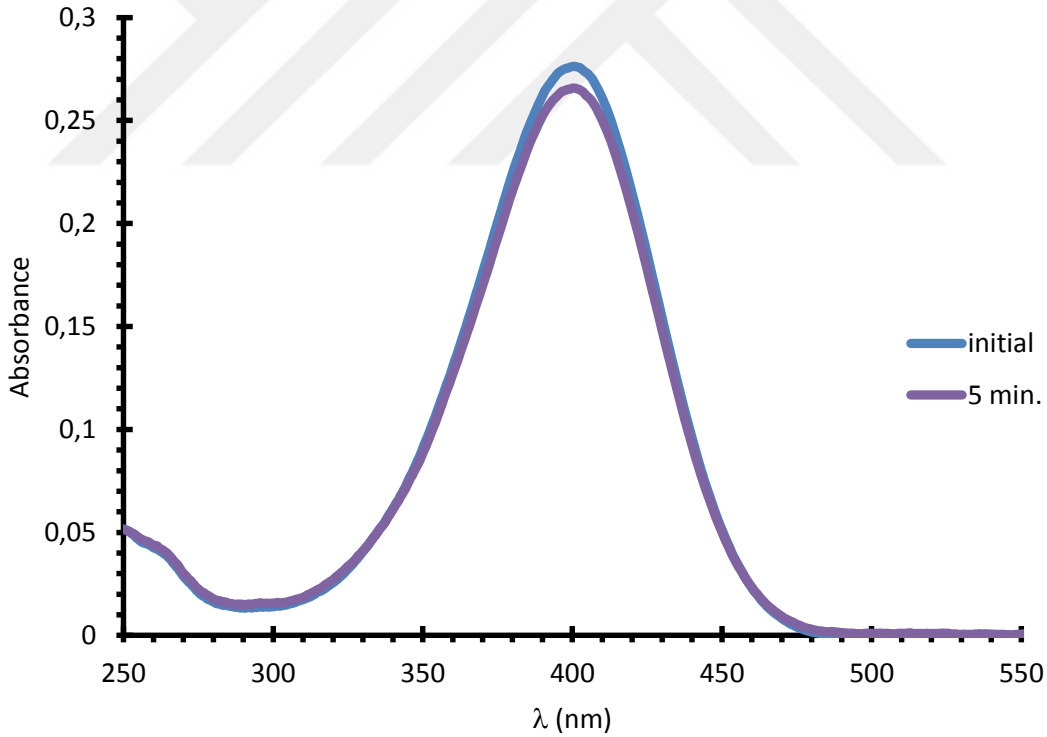
Ek Şekil 62. M_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



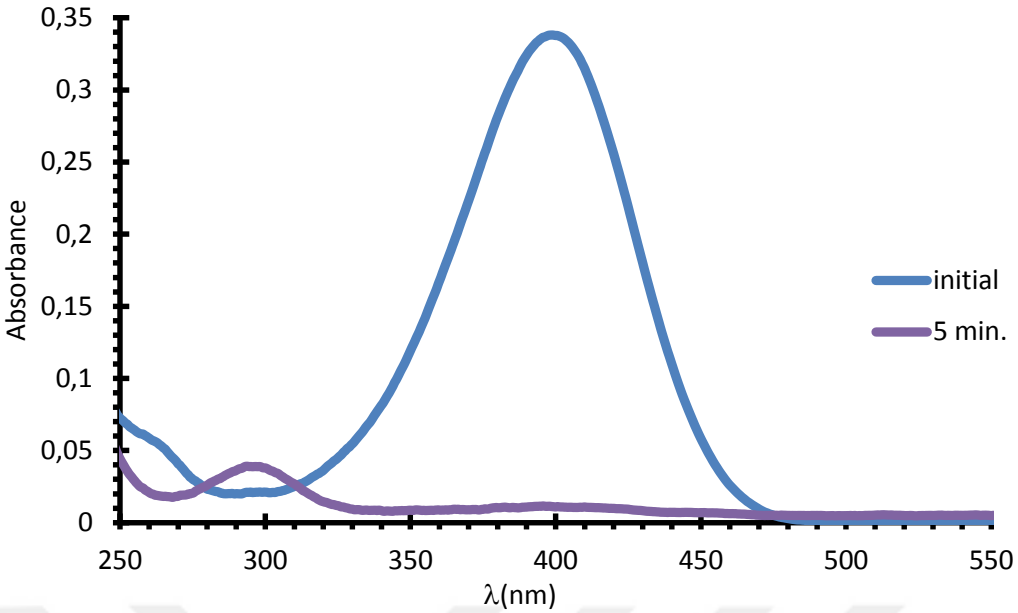
Ek Şekil 63. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



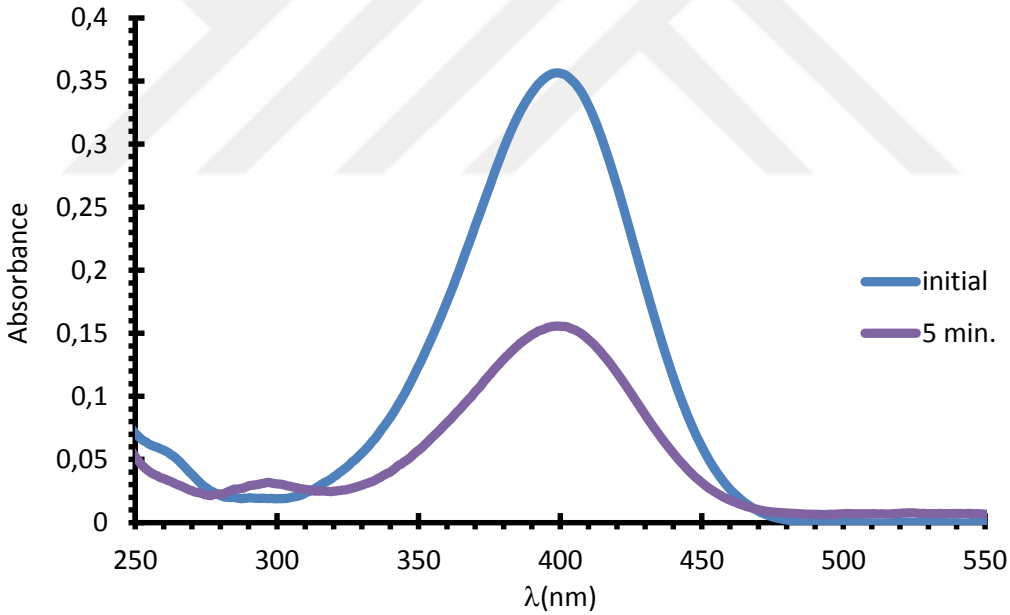
Ek Şekil 64. M_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NA'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



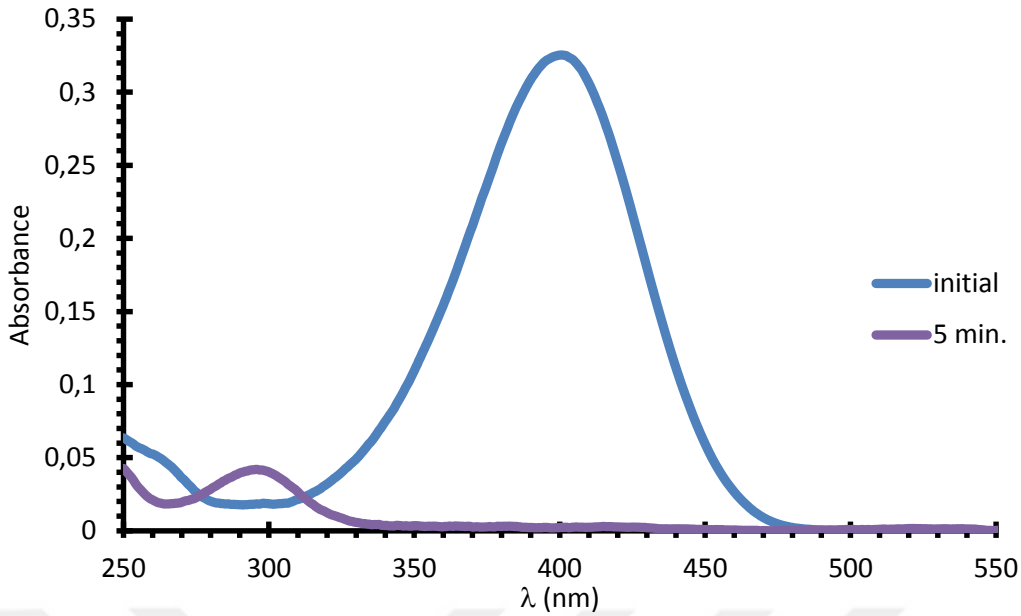
Ek Şekil 65. P_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



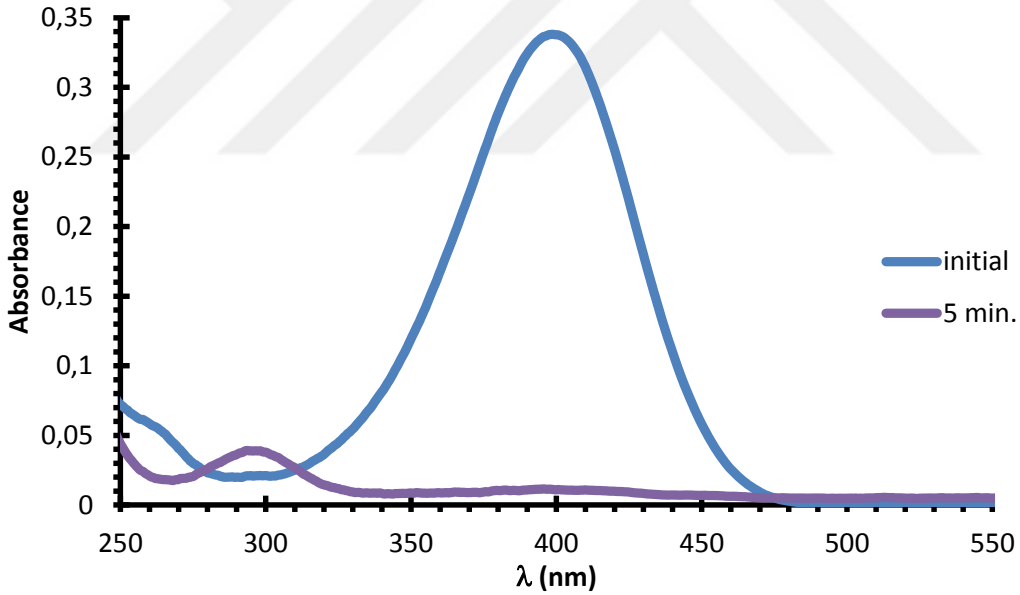
Ek Şekil 66. P_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



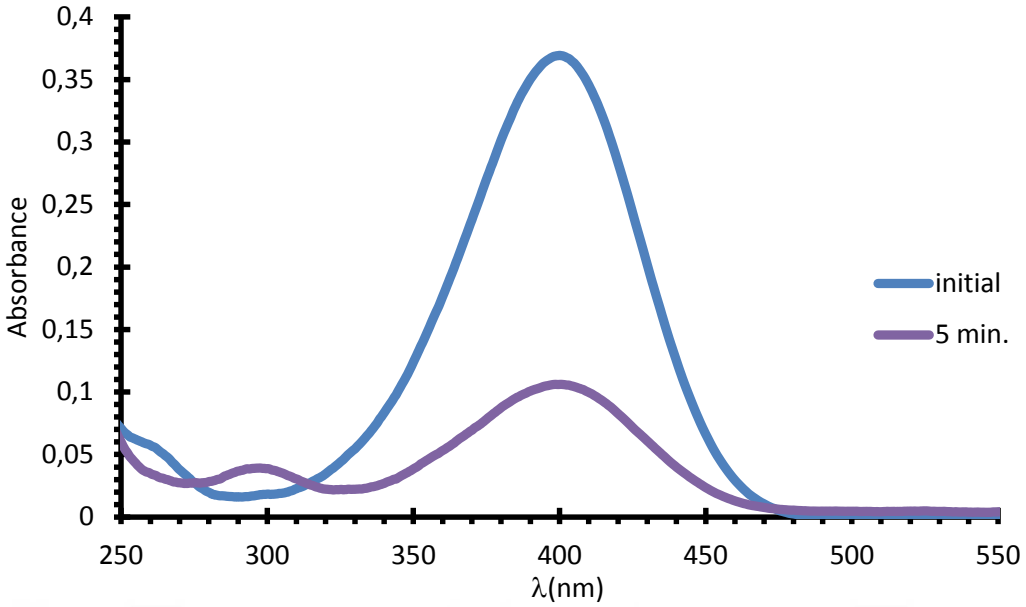
Ek Şekil 67. P_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



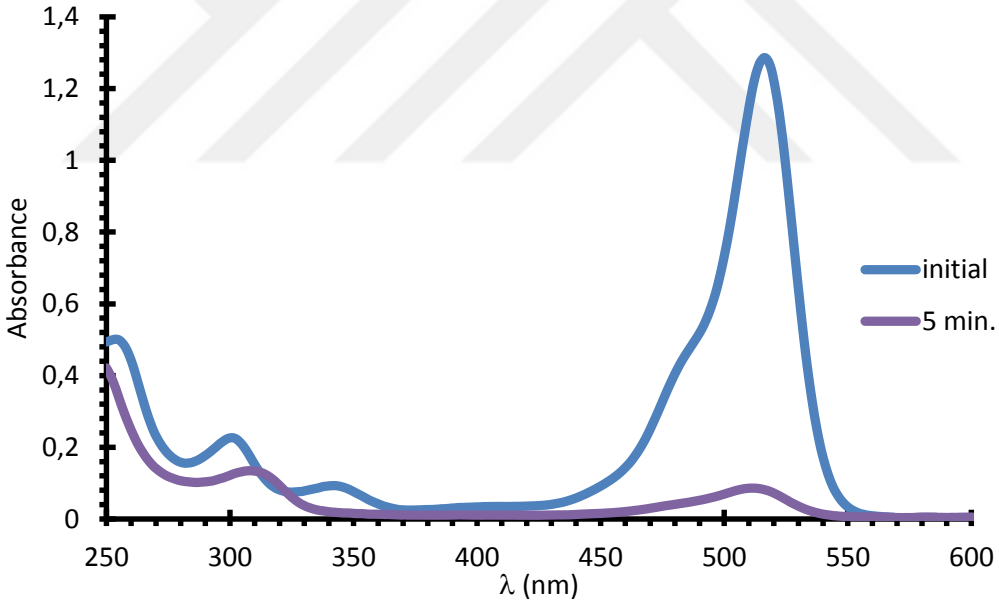
Ek Şekil 68. M_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



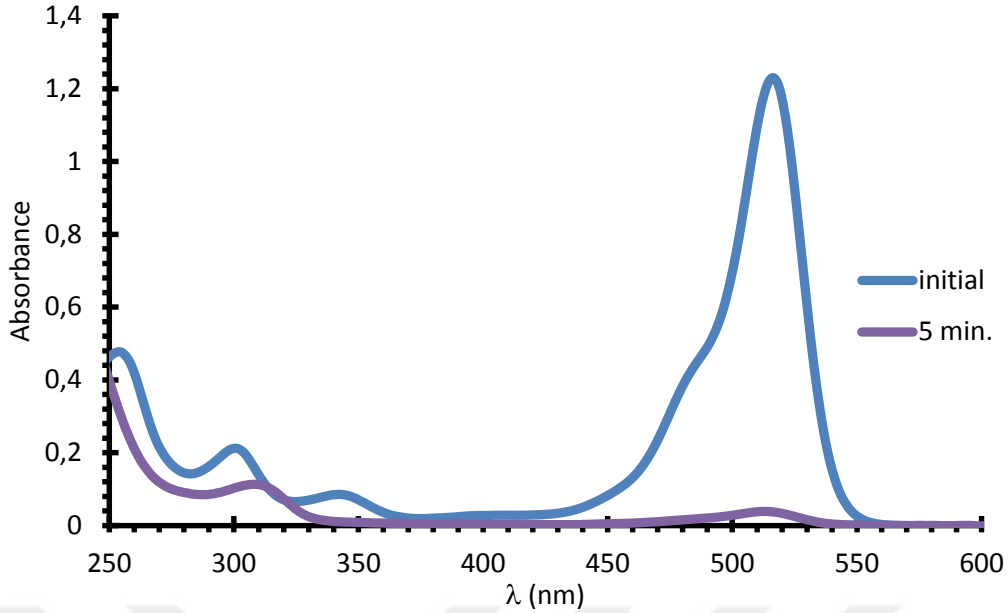
Ek Şekil 69. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nın (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



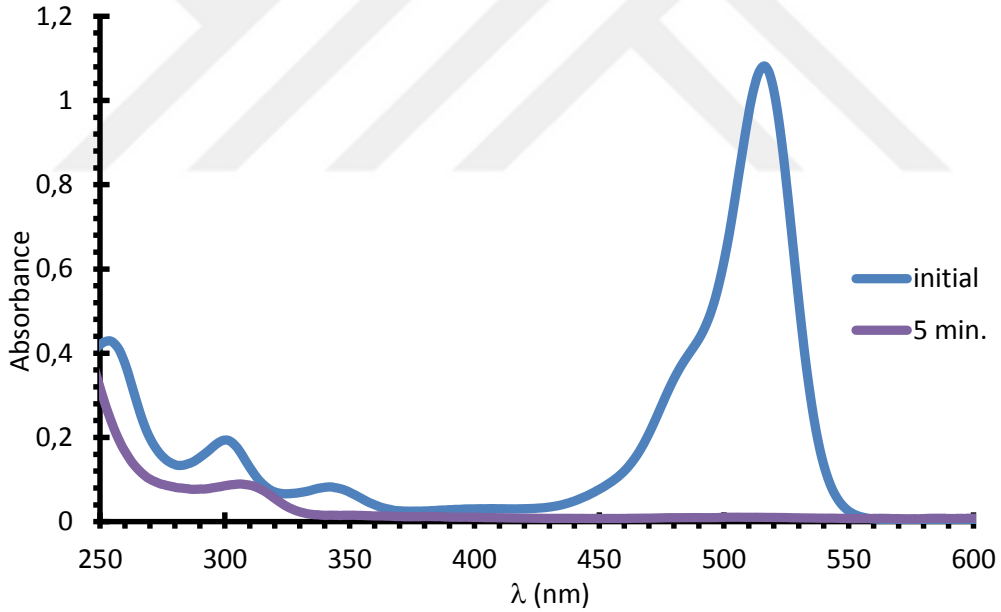
Ek Şekil 70. M_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen 4NF'nin (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



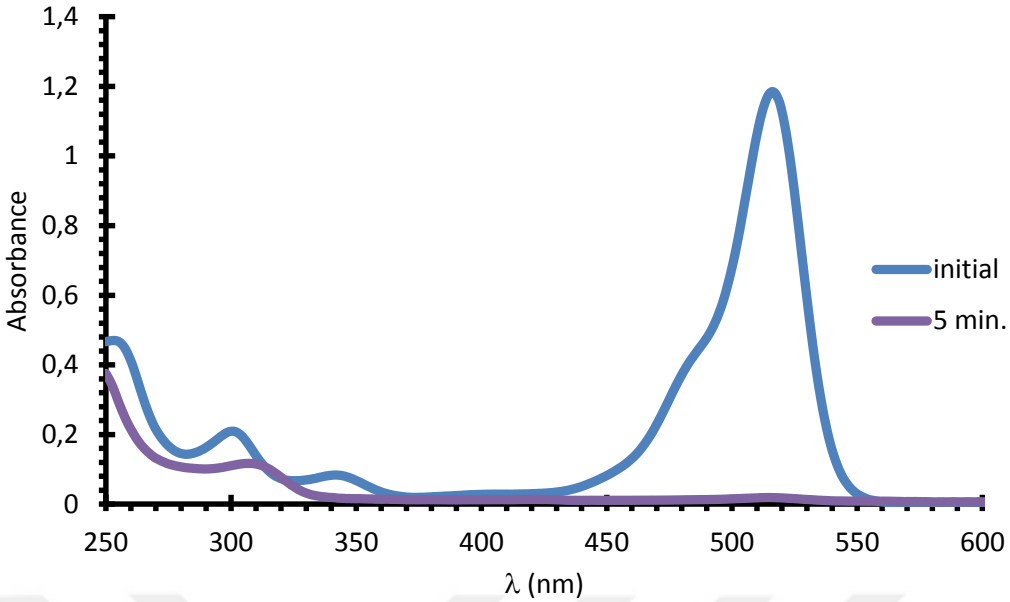
Ek Şekil 71. P_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen ES'in (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



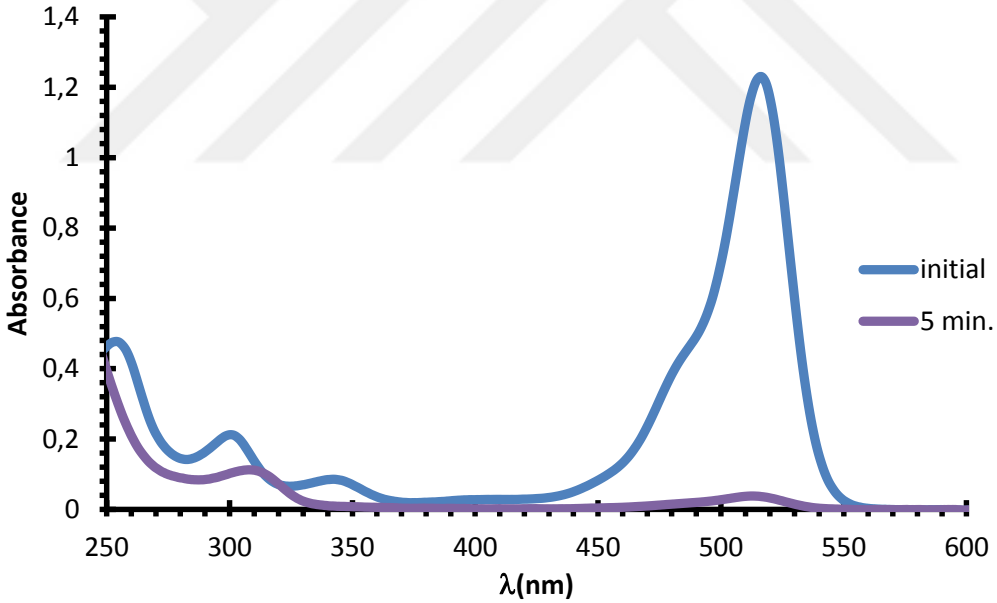
Ek Şekil 72. P_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen ES'in (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



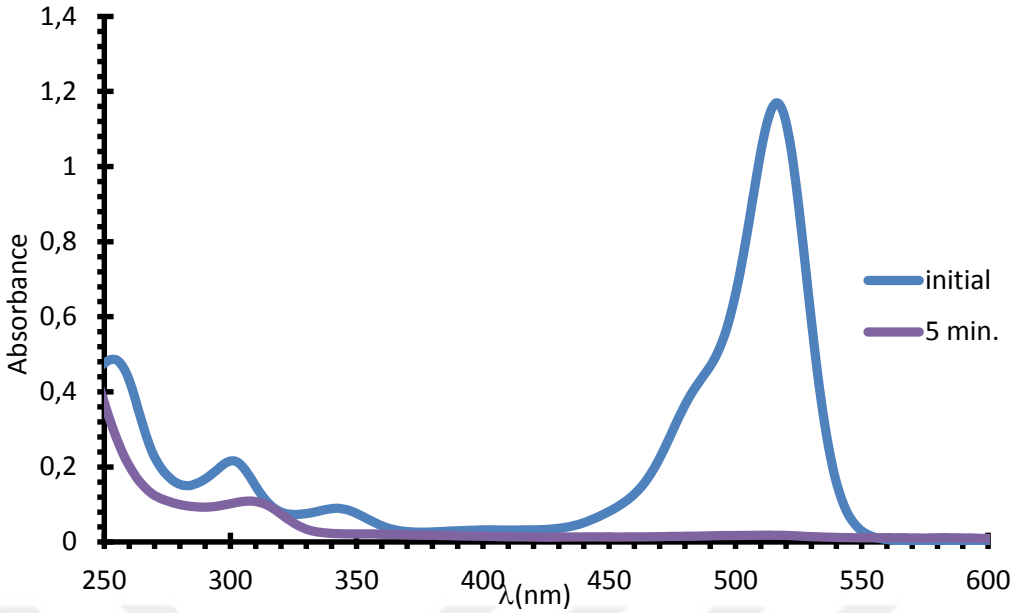
Ek Şekil 73. P_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen ES'in (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



Ek Şekil 74. M_1 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen ES'in (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



Ek Şekil 75. M_2 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen ES'in (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



Ek Şekil 76. M_3 (5 mg) ve $NaBH_4$ (20 mM) kullanılarak katalizlenen ES'in (0.5 mM) hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gizem SELVİ

Doğum Yeri :

Doğum Tarihi :

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2017

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı, 2018

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

[1] G. Selvi, F.A. Ozdemir, G. Aykutoglu, N. Ozdemir, Z. Serbetci, M. Dincer, O. Dayan, Synthesis, catalytic, cytotoxic, and antibacterial properties of new Ru(II) and Pd(II) complexes bearing bidentate Schiff base ligand, Inorg Nano-Met Chem, (2020), in pres.

[2] G. Selvi, M. Tercan, N. Ozdemir, O. Dayan, The preparation of new palladium (II) complexes with Schiff base type ligands and its impregnated Al(2)O(3)materials: As the catalysts for degradation/reduction of organic dyes, Appl Organomet Chem, (2020).

[3] G. Selvi, F.A. Ozdemir, G. Aykutoglu, N. Ozdemir, Z. Serbetci, B. Cetinkaya, O. Dayan, A neutral arene ruthenium(II) complex with a sulfonated N,O-chelating ligand: Synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and antibacterial activity, Polyhedron, 176 (2020).

b) Bildiriler

1) International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG 2019)

Ruthenium(II) complexes containing bidentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and antibacterial activity.

Pd(II) complexes containing bidentate Schiff base ligands for catalytic reduction/degradation of common water pollutants as catalysts.

c) Katıldığı Projeler

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi

Yeni ikidişli Schiff bazı ligantlar içeren geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Farma-Tek İlaç San. Tic. Ltd. Şti. 2020-

İLETİŞİM

E-posta Adresi :

ORCID : 0000-0003-2674-7375