

**ADİPİK ASİT VE BİPİRİDİN İLE Mn(II) VE Zn(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE C-(sp²)-H OKSİDASYONU
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mehtap BAL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KANİ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehtap BAL'ın ADİPİK ASİT VE BİPİRİDİN İLE Mn(II) VE Zn(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE C-(sp²)-H OKSİDASYONU TEPKİMELERİNDE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI başlıklı çalışması 25/08/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye	: Prof. Dr. İbrahim KANI
Üye	: Prof. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU
Üye	: Doç. Dr. Hakan ERER

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

25/08/2022

DANIŞMAN ONAYI

Danışmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans öğrencisi Mehtap BAL, ADİPİK ASİT VE BİPİRİDİN İLE $Mn(II)$ VE $Zn(II)$ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE C-(sp^2)-H OKSİDASYONU TEPKİMELERİNDE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımdan incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İbrahim KANİ

ÖZET

ADİPİK ASİT VE BİPİRİDİN İLE Mn(II) VE Zn(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE C-(sp²)-H OKSİDASYONU
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehtap BAL

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2022

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KANİ

Bu tez çalışmasında, Mn (II) ve Zn (II) metallerinin H₂adip (HOOCCH₂CH₂COOH) ve 2,2'-bipy (C₁₀H₈N₂) ligandları kullanılarak iki çekirdekli [Mn₂(μ-adip)(H₂O)₂(2,2'-bipy)₄](ClO₄)₂ ve [Zn₂(μ-adip)(2,2'-bipy)₄](ClO₄)₂·H₂O·CH₃OH kompleksleri sentezlenmiş, yapıları X-ışınları kırınımı, UV-görünür bölge ve FT-IR spektroskopi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen kompleksler C=C(sp²)-H yapıları içeren alkenler (cis-stilben, stiren, siklohekzen, etilbenzen ve 1-okten) üzerindeki katalitik aktiviteleri farklı çözücü, oksidant, sub./kat. oranları ve sıcaklıklarda araştırılmıştır. cis-stilben substratı ile yapılan oksidasyon çalışmasında 363 K ve saf suda en yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Deneysel veriler kıyaslandığında çalışılan substratlar için Mn (II) kompleksinin Zn (II) kompleksinden daha aktif ve her iki katalizöründe siklohekzen oksidasyonuna karşı 313 K'de yapılan katalitik oksidasyonlarda oldukça aktif olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Alken, Oksidasyon, Katalizör, Mn (II), Zn (II).

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF Mn(II) AND Zn(II) COMPLEXES WITH ADIPIC ACID AND BIPYRIDINE AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES IN C-(sp²)-H OXIDATION REACTIONS

Mehtap BAL

Department of Chemistry

Programme in Inorganic Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2022

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim KANİ

In this study, binuclear $[\text{Mn}_2(\mu\text{-adip})(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Zn}_2(\mu\text{-adip})(2,2'\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ complexes were synthesized by using H_2adip ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) and 2,2'-bipy ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) ligands with Mn (II) and Zn (II) metals. The structure of complexes were elucidated by X-ray diffraction, UV-vis and FT-IR spectroscopy. The catalytic oxidation activities of the synthesized complexes on alkenes (cis-stilbene, styrene, cyclohexene, ethylbenzene and 1-octene) containing $\text{C}=\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ group were investigated in different solvent, oxidant, sub./cat. and temperatures. In the oxidation study with cis-stilbene, the highest conversion was obtained in water at 363 K. Comparing the experimental data, it was found that the Mn (II) complex is more active than the Zn (II) complex for the studied substrates and is quite active from catalytic oxidants performed at 313 K against cyclohexene oxidation in both catalysts.

Keywords: Alkene, Oxidation, Catalyst, Mn (II), Zn (II).

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yapılması ve yürütülmesi esnasında bilgisi, tecrübesi ve yardımlarıyla çalışmalarında bana destek veren, yol gösteren danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim KANI'ye

Tez çalışmam esnasında laboratuvar ve cihaz olanaklarından faydalandığım, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme

Teşekkürlerimi sunarım.

Mehtap BAL



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mehtap BAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kataliz	2
1.1.1. Homojen ve heterojen katalizin karşılaştırılması.....	3
1.2. Azot Donör Atomlu ve Karboksilat Ligandı İçeren Mn(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Uygulamaları	5
1.3. Olefinlerin Katalitik Oksidasyonu.....	11
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	16
2.1. Materyal	16
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	16
2.1.2. Kullanılan cihazlar	16
2.2. Yöntem	16
2.2.1. [Mn ₂ (μ-adip)(H ₂ O) ₂ (2,2'-bipy) ₄](ClO ₄) ₂ kompleksinin sentezi	16
2.2.2. [Zn ₂ (μ-adip)(2,2'-bipy) ₄](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O·CH ₃ OH kompleksinin sentezi	16
2.2.3. Oksidasyon tepkimelerinin yapılışı.....	18

3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
3.1. Komplekslerin Karakterizasyonu.....	19
3.1.1. Kristalografik çalışmalar	19
3.1.2. Komplekslerin UV-görünür bölge ölçümleri	22
3.1.3. Komplekslerin FT-IR ölçümleri.....	23
3.2. Mn(II) Kompleksi ile Yapılan Oksidasyon Çalışmaları	24
3.2.1. Mn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonu	24
3.2.2. Mn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonu	28
3.2.2.1. Siklohekzen oksidasyonunun UV-görünür bölge ile takibi	32
3.2.3. Mn(II) kompleksi ile yapılan <i>cis</i> -stilben oksidasyonu	33
3.2.4. Mn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonu.....	35
3.2.5. Mn(II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonu	38
3.3. Zn(II) Kompleksi İle Yapılan Oksidasyon Çalışmaları.....	42
3.3.1. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonu	42
3.3.2. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonu	44
3.3.3. Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonu	46
3.3.4. Zn(II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonu	48
3.3.5. Zn(II) kompleksi ile yapılan <i>cis</i> -stilben oksidasyonu	48
4. SONUÇ.....	53
KAYNAKÇA.....	55
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen,2006).....	4
Tablo 3.1. Mn(II) ve Zn(II) komplekslerine ait kristal verileri.....	19
Tablo 3.2. Mn (II) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å).....	20
Tablo 3.3. Mn (II) kompleksine ait bağ açıları (°)	20
Tablo 3.4. Zn (II) kompleksine ait bağ açıları (°)	21
Tablo 3.5. Zn (II) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å).....	22
Tablo 3.6. Mn(II) katalizörü ile yapılan stiren oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0207 mol, sub./kat.=100)	26
Tablo 3.7. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarındaki değişime ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313K, TBHP:0,0207 mol, saf su:10 ml)	27
Tablo 3.8. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: asetonitril:2 ml, TBHP =0,0207 mol, kat:2,7 ml ($0,872 \times 10^{-5}$ mol), sub./kat.=100)	28
Tablo 3.9. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı çözümler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313K, oksidant:TBHP, sub./kat.=100, çözücü:2 ml, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))	29
Tablo 3.10. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarındaki değişime ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0103 mol, asetonitril:2 ml)	30
Tablo 3.11. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları:sub./kat.:100 TBHP:0,0103 mol, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol)).....	31
Tablo 3.12. Mn(II) katalizörü ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı oksidant türleri kullanıldığı duruma ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub/kat:100, asetonitril:2 ml)	32

Tablo 3.13. Mn (II) katalizörü kullanılarak yapılan cis-stilben oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:3 mg ($2,74 \times 10^{-6}$ mol)).....	34
Tablo 3.14. Farklı çözücüler içinde cis-stilben oksidasyonunun değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))	34
Tablo 3.15. Mn(II) katalizörü ile yapılan cis-stilben oksidasyonu ve beş döngüye ait veriler (Reaksiyon koşulları:363 K, TBHP:0,0103 mol, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), saf su:2 ml).....	35
Tablo 3.16. Mn(II) katalizörü ile yapılan etilbenzenin farklı çözücüler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları:313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, çözücü:2 ml, kat:2,6 ml ($8,16 \times 10^{-6}$ mol)).....	37
Tablo 3.17. Mn(II) katalizörü ile yapılan farklı sıcaklıklardaki etilbenzen oksidasyonuna ait veriler (Reaksiyon koşulları: TBHP:0,0207 mol, sub./kat.:100, asetonitril:2 ml)	37
Tablo 3.18. Mn(II) katalizörü ile yapılan 1-okten oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub/kat:100)	39
Tablo 3.19. 1-okten oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları:TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, asetonitril:2 ml)	40
Tablo 3.20. Zn(II) kompleksi ile yapılan Stiren oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları:313 K, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, kat:3-5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol), çözücü.2 ml).....	43
Tablo 3.21. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, çözücü:saf su, TBHP(0,0103 mol), kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))	44
Tablo 3.22. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol)).....	45
Tablo 3.23. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: çözücü:	

asetonitril, TBHP: 0,0207mol, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol)).....	45
Tablo 3.24. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun saf suda ve farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol)).....	46
Tablo 3.25. Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları:313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:3 mg ($2,68 \times 10^{-6}$ mol)).....	47
Tablo 3.26. Zn(II) kompleksi ile yapılan cis-stilben oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol), TBHP:0,0103 mol).....	48
Tablo 3.27. Zn(II) kompleksi ile yapılan cis-stilben oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji	2
Şekil 1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması (Hagen,2006).....	3
Şekil 1.3. Devereux ve arkadaşlarının sentezlediği kompleks 1-4	6
Şekil 1.4. Devereux ve arkadaşlarının ürettikleri (1) kompleksi	6
Şekil 1.5. Devereux ve arkadaşlarının ürettikleri mangan kompleksleri.....	7
Şekil 1.6. Modifiye bipiridin-Mn komplekslerinin kimyasal yapıları.....	7
Şekil 1.7. Mangan 1-6 komplekslerinin sentezi	8
Şekil 1.8. Kompleks 1'in moleküler yapısı	9
Şekil 1.9. Kompleks 2 'nin moleküler yapısı	9
Şekil 1.10. Kompleks 1-6'nın sentezi.....	10
Şekil 1.11. 2,2'-bipiridin ligandlarını içeren Zn(II) bileşiklerinin yapıları.....	11
Şekil 1.12. Stiren oksidasyonundan ürün oluşumu (Sharma ve ark., 2012).....	13
Şekil 1.13. Etilbenzen oksidasyonundan asetofenon eldesi (Ghiaci ve ark., 2010)	13
Şekil 2.1. Mn(II) kompleksinin sentez şekli.....	17
Şekil 2.2. Zn(II) kompleksinin sentez şekli	17
Şekil 3.1. Mn (II) kompleksinin yapısı.....	20
Şekil 3.2. Zn (II) kompleksinin yapısı	22
Şekil 3.3. Mn(II), Zn(II) kompleksleri ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve dalga	23
Şekil 3.4. Mn(II) kompleksinin IR spektrumu	24
Şekil 3.5. Zn(II) kompleksinin IR spektrumu.....	24
Şekil 3.6. Stiren oksidasyonu ile elde edilen ürünler	25
Şekil 3.7. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0207 mol, kat:2,7 ml (0,872x10 ⁻⁵ mol), sub./kat.=100).....	25
Şekil 3.8. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarına göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 313K, TBHP:0,0207 mol, saf su:10 ml)	26

Şekil 3.9. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları: asetonitril: 2 ml, TBHP:0,0207 mol, kat:2,7 ml ($0,872 \times 10^{-5}$ mol))	27
Şekil 3.10. Siklohekzen oksidasyonu ile elde edilen ürünler	28
Şekil 3.11. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, oksidant: TBHP, çözücü: 2 ml, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))	29
Şekil 3.12. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarına göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0103 mol, asetonitril:2 ml).	30
Şekil 3.13. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları:sub./kat.:100 TBHP:0,0103 mol, asetonitril:2 ml, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))	31
Şekil 3.14. Mn(II) katalizörü ile farklı oksidant türlerinin siklohekzen oksidasyonuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, asetonitril:2 ml, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))	32
Şekil 3.15. Siklohekzen oksidasyonunun UV-görünür bölge spektrumu.....	32
Şekil 3.16. cis-stilben oksidasyonu ile elde edilen ürünler.....	33
Şekil 3.17. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan cis-stilben oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:3 mg ($2,74 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)	33
Şekil 3.18. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan cis-stilben oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)	34
Şekil 3.19. Mn(II) katalizörü ile yapılan cis-stilben oksidasyonunun beş döngü ile değişimi (Reaksiyon koşulları:363 K, TBHP:0,0103 mol, sub/kat:100, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), saf su:2 ml)	35
Şekil 3.20. Etilbenzen oksidasyonu ile elde edilen ürünler	36
Şekil 3.21. Mn(II) katalizörü ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:2,6 ml ($8,16 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)	36

Şekil 3.22. Mn(II) katalizörü ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları: TBHP:0,0207 mol, sub./kat.:100, asetonitril: 2 ml)	37
Şekil 3.23. 1-okten oksidasyonu ile elde edilen ürünler	38
Şekil 3.24. Mn(II) katalizörü ile yapılan 1-okten oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:2 ml ($6,37 \times 10^{-6}$ mol))	38
Şekil 3.25. Mn(II) katalizörü ile yapılan 1-okten oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları:TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, asetonitril:2 ml, kat:2 ml ($6,37 \times 10^{-6}$ mol))	39
Şekil 3.26. Substratların metanol içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, metanol:2 ml)	40
Şekil 3.27. Substratların aseton içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, aseton:2 ml)	40
Şekil 3.28. Substratların saf su içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100)	41
Şekil 3.29. Substratların asetonitril içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, asetonitril:2 ml)	41
Şekil 3.30. Substratların kloroform içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, kloroform:2 ml)	42
Şekil 3.31. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, kat:3-5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)	42
Şekil 3.32. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunun sıcaklıkla değişimi (Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, çözücü:saf su, TBHP (0,0103 mol), kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))	43
Şekil 3.33. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))	44
Şekil 3.34. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklar içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: asetonitril:2 ml, TBHP: 0,0207mol, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))	45

Şekil 3.35. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun saf suda farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))	46
Şekil 3.36. Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:3 mg ($2,68 \times 10^{-6}$ mol))	47
Şekil 3.37. Zn(II) kompleksi kullanılarak yapılan cis-stilben oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))	49
Şekil 3.38. Substratların saf su içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), Zn(II): 5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml).....	50
Şekil 3.39. Substratların asetonitril içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, TBHP(0,0207 mol), Zn(II):3-5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml).....	50
Şekil 3.40. Substratların aseton içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), Zn(II):3-5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml).....	51
Şekil 3.41. Substratların kloroform içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, oksidant:TBHP (0,0103 mol), Zn(II):3-5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol)).....	51
Şekil 3.42. Siklohekzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	51
Şekil 3.43. Stiren oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	52
Şekil 3.44. Etilbenzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Sub./kat. : Substrat / katalizör

°C : Derece selsiyus

GC : Gaz kromatografisi

K : Kelvin

TON : Çevrim sayısı

TOF : Çevrim frekansı

bipy : Bipyridin

TBHP : T-bütıl hidroperoksit

nm : Nanometre

mg : Miligram

mL : Mililitre

dk. : Dakika

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, metal iyonları ile ligand adı verilen nötr veya negatif yüklü molekül arasında oluşan bileşiklerin bir çalışmasıdır ve ortaya çıkan bu bileşiğe metal kompleksi veya koordinasyon bileşiği adı verilir (Chen vd., 2014). Koordinasyon bileşiklerinde, merkez atom koordine kovalent bağları yoluyla ligand ile birleşir. Koordinasyon bağlarını açıklayan teoriler, değerlik bağ teorisi, kristal alan teorisi ve molekül orbital teorisidir (Zhang, 2017).

Geçiş metalleri, periyodik tablonun d-bloğunda yer alan metaller grubudur. Bu elementler yüksek erime ve kaynama noktasına ve çok sert bir yapıya sahiptir. Periyodik tabloda soldan sağa gidildikçe beş d orbitali daha dolu hale gelir. d elektronları gevşek bir şekilde bağlıdır, bu da geçiş elementlerinin yüksek elektriksel iletkenlik ve işlenebilirliğe sahip olmasını sağlar. Geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri düşüktür. Çok çeşitli oksidasyon durumları veya pozitif yüklü formlar sergilerler. Pozitif oksidasyon durumları, geçiş elementlerinin birçok farklı iyonik ve kısmen iyonik bileşik oluşturmaya izin verir. Komplekslerin oluşumu, d orbitallerinin iki enerji alt seviyesine bölünmesine neden olur, bu da kompleksin çoğunun belirli ışık frekanslarını absorbe etmesini sağlar. Böylece kompleksler, karakteristik renkli çözeltiler ve bileşikler oluşturur. Kompleksasyon reaksiyonları bazen bazı bileşiklerin nispeten düşük çözünürlüğünü artırır (Awasthi vd., 2019).

Terapötik kelime anlamı olarak tedavi edici anlamına gelir. Terapötik indeks ise tedavi edici bir ilaç maddesinin minimum etki gösteren doz konsantrasyonu ile minimum toksik etki gösteren doz konsantrasyonu arasındaki fark değeridir. İnorganik kimyadaki gelişmeler, metal komplekslerini terapötik ajanlar olarak kullanmak için daha iyi fırsatlar sağlar. Metal komplekslerinin canlı organizma üzerindeki etki şekli, metal olmayanlardan farklıdır. Bu kompleksler eylemde büyük bir çeşitlilik gösterir. Tıbbi inorganik kimya, yeni ilaçların tasarımı için metal iyonlarının benzersiz özelliklerinden yararlanabilir. Bu, örneğin, cisplatin gibi kanser tedavisi için kemoterapötik ajanların klinik uygulamasına yol açmıştır.

Terapötik bileşikler olarak geçiş metali komplekslerinin kullanımı giderek daha belirgin hale gelmiştir. Metal kompleksler, aynı zamanda anti-enflamatuar, anti-enfektif ve anti-diyabetik bileşikler olarak da kullanılmaktadırlar. İlaç olarak geçiş metali komplekslerinin geliştirilmesi kolay bir iş değildir; ilgi konusu bir bileşiği elde etmek için büyük bir çaba gerekir. Tüm bu sınırlamaların ve yan etkilerin yanı sıra, geçiş metali

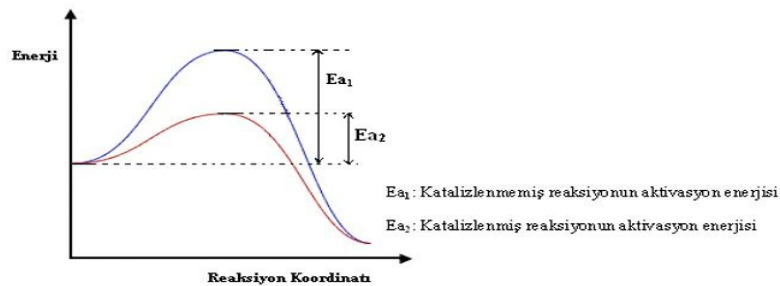
kompleksleri halen en yaygın kullanılan kemoterapötik ajanlardır ve birkaç yıl öncesine kadar hayal bile edilemeyecek şekilde tıbbi tedavilere büyük katkılar sağlamaktadır. Geçiş metali kompleksleri katalizde, malzeme sentezinde, fotokimyada ve biyolojik sistemlerde önemlidir. Çeşitli kimyasal, optik ve manyetik özellikler gösterirler (Warra, 2011).

Kataliz, kimyasal dönüşümlerde merkezi bir rol oynar ve laboratuvar düzeyindeki akademik araştırmalardan kimya endüstrisi düzeyine kadar sayısız kimyasal işlemde yerini alır. Kimyasal sanayi ürünlerinin yaklaşık %85-90'ı katalitik prosesler ile üretilmektedir. Katalitik reaktifler kullanılarak, bir dönüşümün sıcaklığı düşürülebilir, reaktif bazlı atıklar azaltılabilir ve yeşil bir teknolojiye yol açan istenmeyen yan reaksiyonları potansiyel olarak önleyen bir reaksiyonun seçiciliğini arttırabilir (Othman,2019).

Bu tez çalışmasında, 2,2'-bipy ve H₂adip içeren Zn(II) ve Mn(II) metal kompleksleri sentezlenip katalizör olarak kullanılmıştır. Yapılan katalitik çalışmalar ile hangi kompleksin aktivitesinin yüksek olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Katalitik alken oksidasyonunda *cis*-stilben, siklohekzen, 1-okten, stiren ve etilbenzen substrat olarak kullanılmıştır. Sıcaklık, çözücü ve sub./kat. oranı değiştirilerek hangi koşulların daha uygun olduğu araştırılmıştır.

1.1. Kataliz

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Kataliz işleminde kullanılan maddelere katalizör adı verilmektedir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır (şekil 1.1) (Yılmaz, 2007).



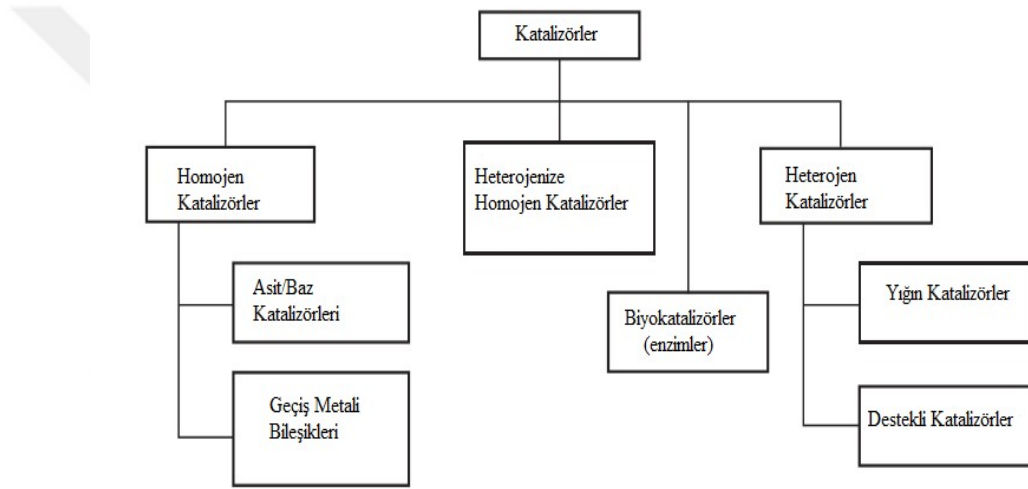
Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji

Bir katalizörün endüstriyel bir işlem için uygunluğu temel olarak aşağıdaki üç özelliğe bağlıdır:

- Aktivite
- Seçicilik
- Kararlılık (devre dışı bırakma davranışı)

Bugün bilinen çok sayıda katalizör, çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir: yapı, bileşim ve uygulama alanı.

Şekil 1.2’de katalizörlerin genel olarak sınıflandırılması gösterilmektedir. Şekil’de iki büyük grup vardır: heterojen katalizörler ve homojen katalizörler.



Şekil 1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması (Hagen,2006)

Tekdüze bir gaz veya sıvı fazda gerçekleşen katalitik işlemler, homojen kataliz olarak sınıflandırılır. Homojen katalizörler, genellikle iyi tanımlanmış kimyasal bileşikler veya koordinasyon kompleksleridir ve reaktiflerle birlikte, reaksiyon ortamında moleküler olarak dağılır. Homojen katalizörlerin örnekleri arasında mineral asitler ve geçiş metal bileşikleri yer alır.

Heterojen kataliz, birkaç faz arasında gerçekleşir. Genellikle katalizör bir katıdır ve tepkenler gazlar veya sıvılardır.

1.1.1. Homojen ve heterojen katalizin karşılaştırılması

Heterojen katalizörlerde, faz sınırları her zaman katalizör ve reaktanlar arasında mevcuttur, homojen katalizde ise katalizör, başlangıç malzemeleri ve katalizör aynı fazda

mevcuttur. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlerden daha yüksek bir dağılım oranına sahiptir, çünkü teoride her bir atom katalitik olarak aktif olabilir. Heterojen katalizörlerde dış yüzey veya gözenek yüzeylerinde yer alan atomlar aktif olabilir.

Homojen katalizörler, yüksek dağılıma derecelerinden ötürü, heterojen katalizörlere göre birim metal kütlesi başına daha yüksek bir aktivite sergilerler. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya neden olur. Reaktifler, katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif bir merkezdeki reaksiyon, komşu merkezleri bloke etmez. Bu, daha düşük katalizör konsantrasyonlarının ve daha ılımlı reaksiyon koşullarının kullanılmasına izin verir.

Tablo 1.1, iki katalizör sınıfının avantajlarını ve dezavantajlarını özetlemektedir.

Homojen geçiş metali katalizörlerinin en büyük dezavantajı, katalizörü üründen ayırmanın zorluğudur. Heterojen katalizörler ya işlem sırasında otomatik olarak ortamdan uzaklaştırılır (örneğin, sabit yataklı reaktörlerde gaz fazlı reaksiyonlar) ya da reaksiyon sonunda santrifüj gibi basit yöntemlerle ayrılabilirler. Homojen katalizörler söz konusu olduğunda, damıtma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi daha karmaşık işlemler sıklıkla kullanılmaktadır (Hagen, 2006).

Tablo 1.1. *Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen,2006)*

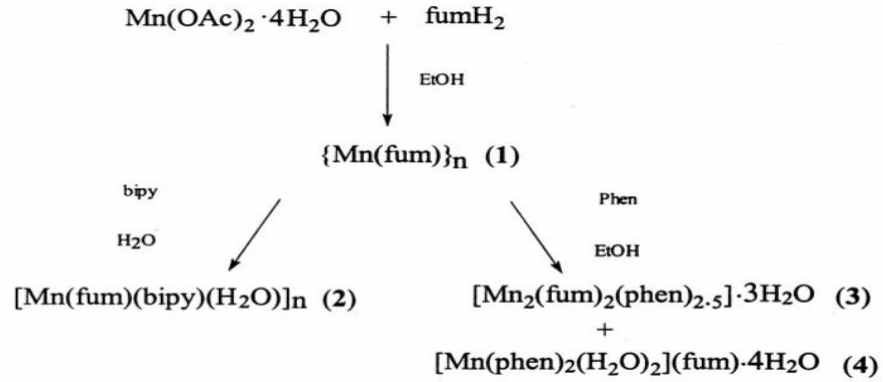
	Homojen	Heterojen
Etkililik		
Aktif merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Diffüzyon sorunları	Pratikte yok	Mevcut (kütle aktarımı kontrollü reaksiyon)
Reaksiyon koşulları	Hafif (50-200 °C)	Şiddetli (sıklıkla > 250 °C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Bol
Aktivite kaybı	Ürünlerle geri dönüşü olmayan reaksiyon (küme oluşumu); zehirlenme	Metal kristalitlerin sinterlenmesi; zehirlenme

Tablo 1.1.(Devam) Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen,2006)

<i>Katalizör özellikleri</i>		
Yapı/stokiometri	Tanımlı	Tanımsız
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
Isıl kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör Ayırma	Bazen zahmetli (kimyasal ayırma,damıtma, ekstraksiyon)	Sabit yatak: gereksiz süspansiyon: filtreleme
Katalizör geri dönüşümü	Mümkün	Gereksiz (sabit yataklı) veya kolay (süspansiyon)
Katalizör maliyet kaybı	Yüksek	Düşük

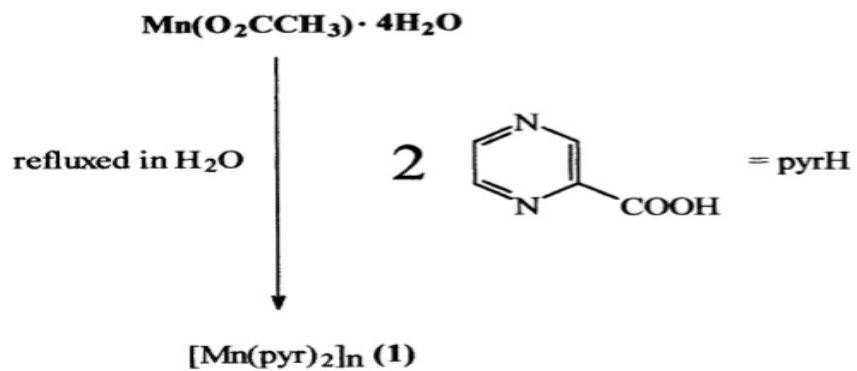
1.2. Azot Donör Atomlu ve Karboksilat Ligandı İçeren Mn(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Uygulamaları

Devereux ve ark. (2000), fumarik asidin iki yeni mangan(II) kompleksini sentezleyip bu bileşiklerin in vitro anti-candida aktivitelerini incelemişlerdir. 1,10-fenantrolin molekülü güçlü bir anti-candida ajanıdır ve mangan fumarat ile reaksiyona girdiğinde karşılaştırılabilir fungitoksik aktiviteye sahip kompleksler verir. $\{Mn(fum)\}_n$ - $[Mn(phen)_2(H_2O)_2](fum) \cdot 4H_2O$ komplekslerine giden sentetik yollar şekil 1.3’de gösterilmiştir. $\{Mn(fum)\}_n$, mangan(II) asetat tetrahidratın fumarik asit ile reaksiyona sokulmasıyla yüksek verimle hazırlanmıştır. $\{Mn(fum)\}_n$ ’in fazla 2,2’-bipiridin ile reaksiyonu $[Mn(fum)(bipy)(H_2O)]_n$ vermiştir. $\{Mn(fum)\}_n$ ’in etanolik bir süspansiyonu 1:2 molar oranında 1,10-fenantrolin ile reaksiyona sokulduğunda $[Mn_2(fum)_2(phen)_{2.5}] \cdot 3H_2O$ yüksek verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyondan elde edilen süzüntü, beklemeye bırakıldığında $[Mn(phen)_2(H_2O)_2](fum) \cdot 4H_2O$ ’ün sarı kristalleri elde edilmiştir. $[Mn(fum)(bipy)(H_2O)]_n$ ve $[Mn(phen)_2(H_2O)_2](fum) \cdot 4H_2O$ moleküler yapıları X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir.

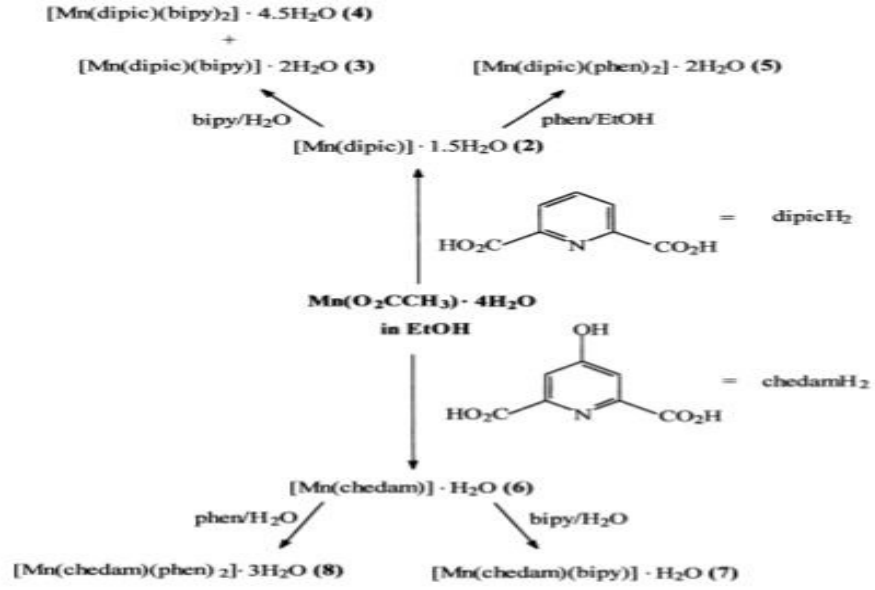


Şekil 1.3. Devereux ve arkadaşlarının sentezlediği kompleks 1-4

Devereux ve ark. (2002), polimerik mangan(II) komplekslerinin N,N donör ligandları 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridin ile reaksiyonunun, X-ışını yöntemleri ile yapısal olarak kolayca karakterize edilen kristal bileşiklerin sentezine yol açabileceğini göstermişlerdir. Ürettikleri çeşitli mangan(II) karboksilat kompleksleri, hidrojen peroksitin bozunmasına karşı mükemmel katalitik aktivite sergilediğini bildirmişlerdir. Mangan(II) asetatın 2-pirazinkarboksilik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit ve 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit ile reaksiyonları sırasıyla $[\text{Mn}(\text{pyr})_2]_n$, $[\text{Mn}(\text{dipic})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{chedam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ vermiştir. $[\text{Mn}(\text{dipic})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 'nin 2,2'-bipiridin ve 1,10-fenantrolin ile reaksiyonu $[\text{Mn}(\text{dipic})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{dipic})(\text{bipy})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{dipic})(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sentezi ile sonuçlanmıştır. Kompleks $[\text{Mn}(\text{chedam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2,2'-bipiridin ve 1,10-fenantrolin ile sırasıyla $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{phen})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vermek için reaksiyona girmiştir. $[\text{Mn}(\text{pyr})_2]_n$ - $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{phen})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ komplekslerine ait sentetik yollar şekil 1.4 ve 1.5'de gösterilmiştir.

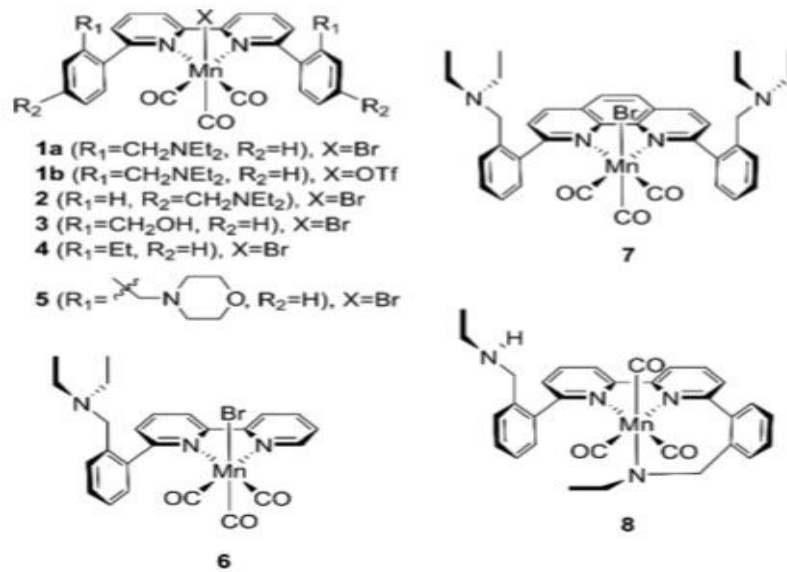


Şekil 1.4. Devereux ve arkadaşlarının ürettikleri (1) kompleksi



Şekil 1.5. Devereux ve arkadaşlarının ürettikleri mangan kompleksleri

Rønne ve ark. (2020), CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi için bpy ve fenantrolin ligandları (1-8) ile modifiye edilmiş bir dizi mangan karbonil kompleksini araştırmışlardır. fac-Mn^I(N[^]N)(CO)₃Br katalizörünün (şekil 1.6) ikincil koordinasyon alanına aminlerin yerleştirilmesinin CO₂ indirgemesinin seçiciliğini kontrol etmeye izin verip vermeyeceğini sorgulamışlardır. İlginç bir şekilde, orto konumlarında bpy ligandını benzilik dietilamin gruplarıyla donatmanın, ürün seçiciliğini CO'dan formik aside değiştirdiğini keşfetmişlerdir.

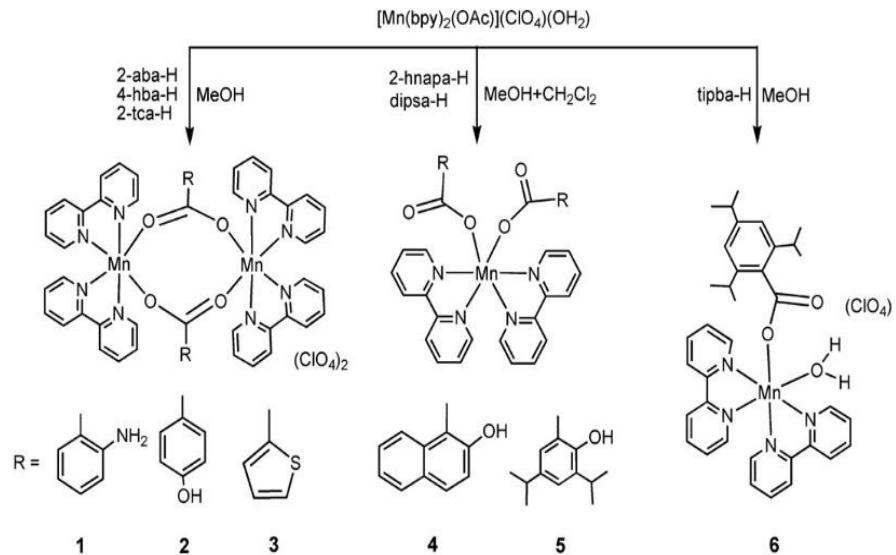


Şekil 1.6. Modifiye bipyridin-Mn komplekslerinin kimyasal yapıları

Xu ve ark. (2018), karışık ligandlı bir mangan kompleksleri $[Mn(2,2'-biim)_2(4,4'-bipy)]_n[Mn(2,2'-biim)_3]_{2n}6n(ClO_4).8nH_2O$ ($2,2'-biim=2,2'-biimidazol$; $4,4'-bipy=4,4'-bipiridin$) hidrotermal yöntemle elde edip, yapılarını tek kristalli X-ışını kristalografisi ile belirlemişlerdir. Hidrojen bağı etkileşimleriyle iki boyutlu (2-D) supramoleküler tabaka oluşturup katı hal fotoluminesans ölçümü ile bu kompleksin mavi ışık emisyonu gösterdiğini ortaya koymuştur.

Fei ve ark. (2015), mangan 2,5-tiyofendikarboksilat mikroküreleri hazırlamak için basit bir yol geliştirmişlerdir. Sentez, yüzey aktif madde heksadesil trimetil amonyum bromür yardımıyla dimetilformamid-su karışımı bir çözücü içinde gerçekleştirilmiştir. Lityum-iyon piller için bir anot malzemesi olarak kullanıldığında, mikroküre benzeri mangan 2,5-tiyofendikarboksilat, düzensiz şekillere sahip muadilinden daha yüksek boşaltma kapasitesi ve daha iyi döngü kararlılığı sergilemiştir.

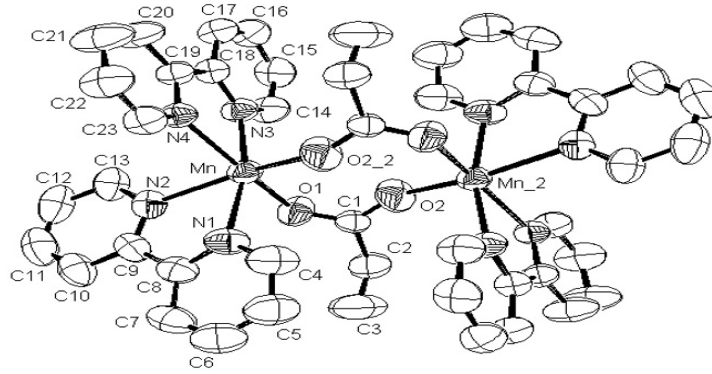
Palanisami ve Murugavel (2011), $[Mn(2,2'-bpy)_2(OAc)](ClO_4)(H_2O)$ 'nın bir dizi aromatik karboksilik asit ile reaksiyonu sonucunda yeni Mn(II) karboksilat kompleksleri; $[Mn(2,2'-bpy)_2(L)](ClO_4)_2$ (**1-3**), $[Mn(2,2'-bpy)_2(L)_2]$ (**4-5**) ve $[Mn(2,2'-bpy)_2(L)(H_2O)](ClO_4)$ (**6**) ($L=2$ -aminobenzoat (2-aba) (**1**), 4-hidroksibenzoat (4-hba) (**2**), tiyofen-2-karboksilat (2-tca) (**3**), 2-hidroksinaftoat (2-hnapa) (**4**), 3,5-diizopropilsalisilik asit (dipsa) (**5**) 2,4,6-triizopropilbenzoat (tipba) (**6**)) elde etmişlerdir (şekil 1.7).



Şekil 1.7. Mangan 1-6 komplekslerinin sentezi

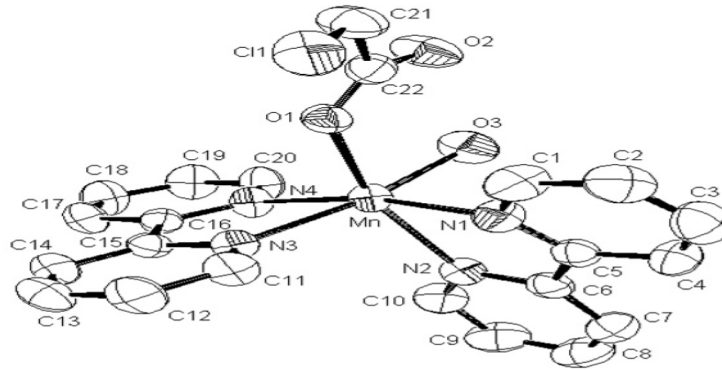
Zhang ve Janiak (2001), Propionato-köprülü iki çekirdekli mangan(II) kompleksi $[(bipy)_2Mn(\mu-C_2H_5CO_2)_2Mn(bipy)_2](ClO_4)_2$ **1** ve bir monomerik kompleks

$[\text{Mn}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2** hazırlayıp kristal yapılar elde etmişlerdir. $[(\text{bipy})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Mn}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ **1**'in kristal yapısı şekil 1.8'de verilmiştir.



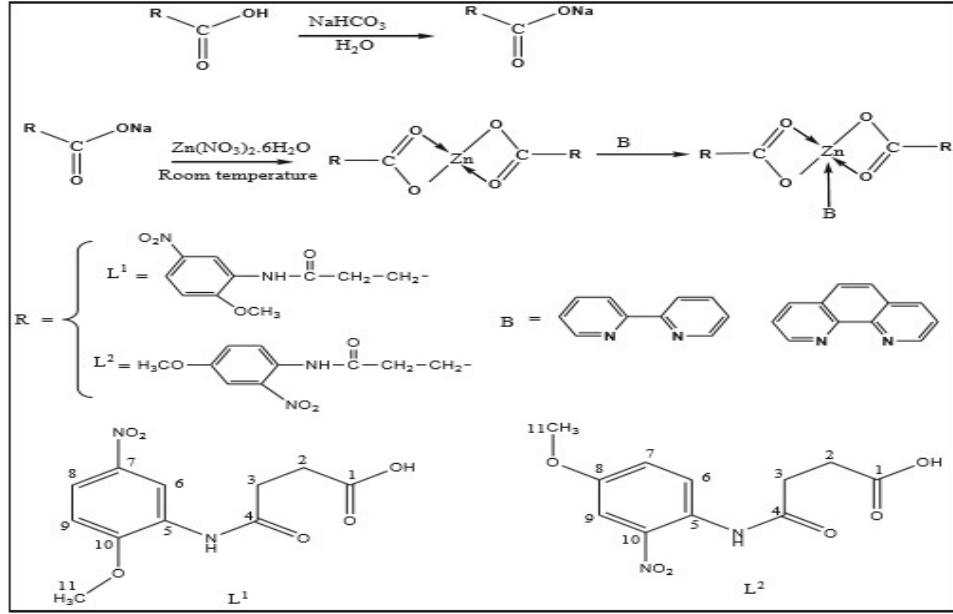
Şekil 1.8. Kompleks 1'in moleküler yapısı

$[\text{Mn}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2**'in kristal yapısı ise şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Kompleks 2'nin moleküler yapısı

Zubair ve ark. (2018), altı yeni Zn(II) karboksilat kompleksini $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2(\text{bipy})]$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2(\text{phen})]$ (**3**), $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ (**4**), $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{bipy})]$ (**5**) ve $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{phen})]$ (**6**) (burada $\text{L}^1=4\text{-(2-metoksi-5-nitrofenilamino)-4-okzobütanoik asit}$, $\text{L}^2=4\text{-(2-nitro-4-metoksifenilamino)-4-okzobütanoik asit}$, phen= 1,10-fenantrolin ve bipy=2,2'-bipiridin) sentezleyip ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve tek kristalli X-ışını kristalografisi ile karakterize etmişlerdir (şekil 1.10). Sentezlenen kompleksler ayrıca antibakteriyel ve antifungal aktiviteler için incelenmiş olup, sırasıyla standart ilaç sefiksime ve terbinafin ile önemli sonuçlar elde edilmiştir.

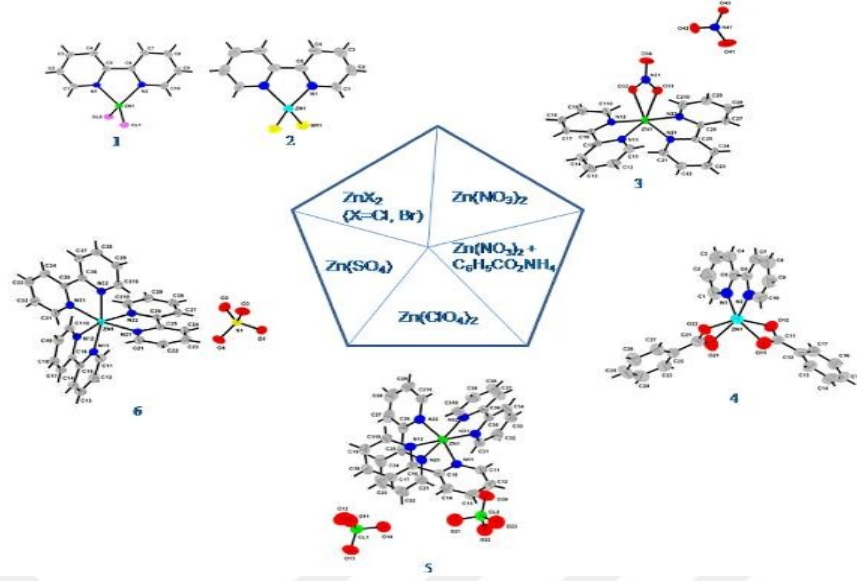


Şekil 1.10. Kompleks 1-6'nın sentezi

Guo ve ark. (2011), iki yeni çinko koordinasyon polimeri $[Zn_2(H_2O)L(MoO_4)]_n$ (**1**) ve $[Zn_4(PO_4)_2L'(H_2O)]_n$ (**2**) ($H_2L=2,2'$ -bipiridin-6·6'-dikarboksilik asit, $H_2L'=2,2'$ -bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit) hidrotermal olarak sentezlenmiş ve elementel analizler, IR spektrumları, UV spektrumları, tek kristalli X-ışını kırınımı ve termogravimetrik analizler ile karakterize edilmiştir. Yapısal analizler, $[Zn_2(H_2O)L(MoO_4)]_n$ **1**'in dimerik $[Zn_2L(H_2O)]^{2+}$ ve MoO_4^{2-} grupları tarafından oluşturulmuş 2 boyutlu bir tabaka yapısını temsil ettiğini, $[Zn_4(PO_4)_2L'(H_2O)]_n$ **2**'nin ise tetranükleer çinko kümeleri, L'^{2-} ligandları ve PO_4^{3-} grupları tarafından oluşturulmuş 3 boyutlu yapıyı belirttiğini göstermiştir.

Eom ve ark. (2011), 2,2'-bipiridin ligandlarını içeren Zn(II) komplekslerinin altı yeni yapısını sentezleyip, fotolüminesansını ve transesterifikasyon reaksiyonları için katalitik aktivitelerini araştırmışlardır (şekil 1.11). Halojen anyonları, Zn(II) iyonu çevresinde dört yüzlü bir ortam oluşturmak için basit koordine edici ligandlar olarak kullanılmıştır. Nitrat ve benzoat anyonları, oktahedral bir ortam oluşturmak için şelatlayıcı ligandlar olarak kullanılmıştır. Koordine olmayan perklorat ve sülfat anyonları için, üç adet 2,2'-bipiridin ligandı, Zn(II) ile şelat oluşturarak oktahedral bir yapı elde edilmiştir.

Yao ve ark. (2002), 1,2-benzendikarboksilat (1,2-BDC) ile $[Zn(2,2'-bpy)]^{+2}$ oluşan yeni bir tek boyutlu tek sarmal koordinasyon polimeri $[Zn(2,2'-bpy)(1,2-BDC)(H_2O)]_n$ 'ni elde edip, kristalografik olarak incelenmiş ve termal olarak analiz edilmiştir.



Şekil 1.11. 2,2'-bipiridin ligandlarını içeren Zn(II) bileşiklerinin yapıları

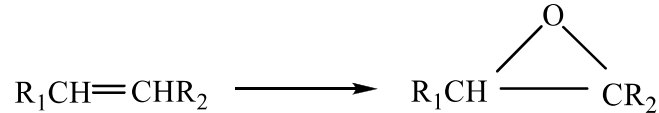
Li ve ark. (2003), yeni bir çinko kompleksini, $[Zn_2(H_2O)_3(2,2'-bipy)_2(btc)][Zn(H_2O)(2,2'-bipy)(btc)] \cdot 8H_2O$ (1), ($H_3btc=1,3,5$ -benzentrikarboksilik asit, $2,2'-bipy=2,2'$ -bipiridin) $180^\circ C$ 'de H_3btc , $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ve $2,2'$ -bipiridin'in hidrotermal reaksiyonu ile hazırlayarak, tek kristalli X-ışını ile analiz etmişlerdir. Kompleks $[Zn_2(H_2O)_3(2,2'-bipy)_2(btc)][Zn(H_2O)(2,2'-bipy)(btc)] \cdot 8H_2O$ (1), bağımsız olarak katyonik ve anyonik zincirlerden oluşmuştur. Zincirler arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri, $[Zn_2(H_2O)_3(2,2'-bipy)_2(btc)][Zn(H_2O)(2,2'-bipy)(btc)] \cdot 8H_2O$ (1) kompleksini iki boyutlu bir yapıya sahip olmasını sağlamıştır.

1.3. Olefinlerin Katalitik Oksidasyonu

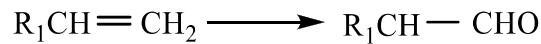
Oksidasyon, oksijen içeriğinin artması ya da organik bir moleküldeki hidrojen içeriğinin azalması olarak tanımlanır (Österlund, 2010).

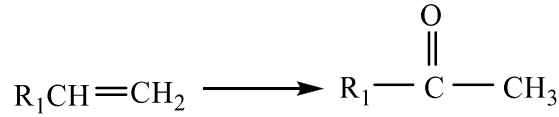
Alkenlerin oksidasyon tepkimeleri (Sımándı, 1992);

Epoksidasyon:

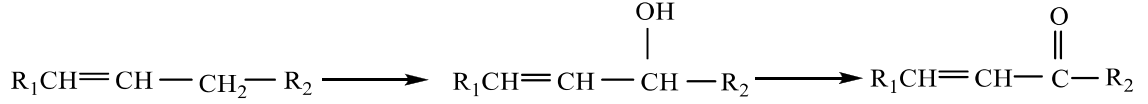


Terminal olefinlerin aldehitlere veya metil ketonlara oksidasyonu:

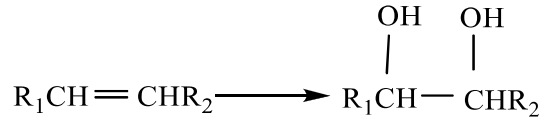




Alilik oksidasyon:



Glikollerin oluşumu:



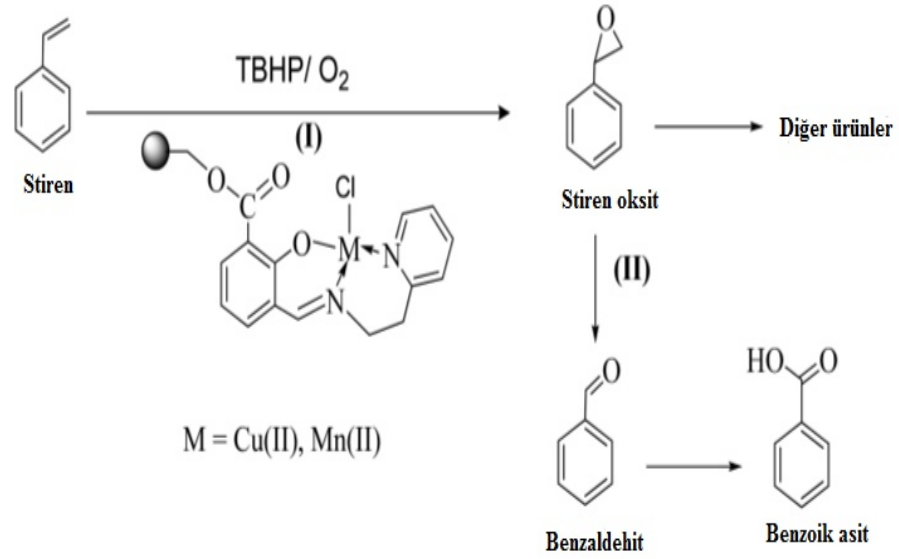
Oksidatif bölünme:



Sharma ve ark., Schiff bazı tridentat ligandı ile hazırlanan polimer bağlantılı Cu(II) ve Mn(II) kompleksleri için stirenin katalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Stirenin maksimum dönüşümü ve stiren oksit ürününün seçiciliği için farklı oksidantların, atmosfer basıncı altında TBHP ve yüksek basınçta moleküler oksijenin etkisini, bir kesikli reaktörde incelemişlerdir. Katalitik aktivite, O₂ oksidant olarak kullanımı sırasında başlatıcı olarak TBHP eklenmesiyle %70'e geliştirilmiştir. Cu(II) katalizörü, hem TBHP hem de O₂ oksidant kullanan Mn(II) katalizörüne kıyasla daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.

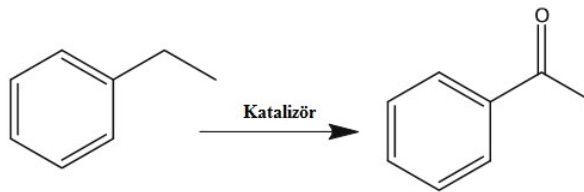
Hem TBHP hem de O₂ oksidantları için az miktarda fenil asetaldehit ve 1-feniletan-1,2-diol ile birlikte stiren oksit, benzaldehit ve benzoik asidin ana reaksiyon ürünleri olduğu şekil 1.12'de gösterilmiştir.

Li ve ark., ([ZnPc(OC₁₀H₁₄N)₄]-ATP) kompozitini stiren oksidasyon reaksiyonu için katalizör olarak kullanıp stiren oksit ve benzaldehit ürünlerini elde etmişlerdir. Çözücü olarak DMF ve oksidant olarak TBHP kullanıldığında yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. En yüksek stiren dönüşümü (%84,13) 6 saat, 100 °C ve 20 mg katalizörün optimum koşulları altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.12. Stiren oksidasyonundan ürün oluşumu (Sharma ve ark., 2012)

Ghiaci ve ark., mangan(III) porfirin kompleksinin [Mn(TMCPP)] [TMCPP:5,10,15,20-tetrakis (4-metoksi karbonil fenil) porfirin] mimetik-enzimatik aktivitesini incelemişlerdir. Veriler sonucunda tert-butil hidroperoksit %80 di-ter-butoksit (1:1) (TBHP) kullanılarak sıvı fazda etilbenzenin benzilik C-H bağının seçici oksidasyonunu göstermişlerdir. Mangan porfirin katalizörünün asetofenon sentezi için verimli ve seçici olduğunu kanıtlamışlardır. Bu katalizör, oksidant olarak organik çözücü içinde TBHP kullanıldığında makul bir dönüşüm (%48) ve mükemmel seçicilik (%96,6) göstermiştir (şekil 1.13).



Şekil 1.13. Etilbenzen oksidasyonundan asetofenon eldesi (Ghiaci ve ark., 2010)

Yang ve ark., çeşitli yakınlıklarla iyodobenzen parçası taşıyan dört dördüçlü ligandın sentezini ve karakterizasyonunu ve bunların Mn(II) ile komplekslerini incelemişlerdir. Okzonun oksidant olarak kullanılmasıyla, bu komplekslerin oda sıcaklığında asetonitril/su içinde etilbenzenin asetofenona oksidasyonu üzerindeki katalitik aktivitesini gözlemlemişlerdir. İyodobenzenin in-situ oksidasyonundan türetilen

hiperiyodin ve metal merkezin entegrasyonunun katalizi önemli ölçüde iyileştirdiği sonucuna varmışlardır.

Zhang ve ark., porfirin (5,10,15,20-tetra(4-(4-asetatetil)fenoksi)fenil porfirin ($H_2(Pp)$) ve buna karşılık gelen iki çinko(II), bakır(II) kompleksini sentezleyip karakterize etmişlerdir ($ZnPp$, $CuPp$). Etilbenzen oksidasyonuna karşı katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Oksidasyon $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ de asetonitril içinde oksidant olarak TBHP kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, Cu(II) kompleksi ile %76 verimle Zn(II) kompleksi ile %23 oranlarında etilbenzenin asetofenona dönüşümü tespit edilmiştir.

Niasari ve ark., Asetilasetonato (acac), N,N' -etilenbis(salisilideniminato) (salen), etilendiamin (en) ve 2,2-bipiridin (bpy) ligandlarına sahip alümina destekli Mn (II) komplekslerinin, siklohekzenin tert-bütildidroperoksit (TBHP) ve hidrojen peroksit ile oksidasyonu üzerine çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Siklohekzenin TBHP ile oksidasyonu, 2-siklohekzen-1-ol, 2-siklohekzen-1-on ve 1-(ter-bütildidroperoksi)-2-siklohekzen elde edilmiş olup, H_2O_2 ile oksidasyonunda, siklohekzenoksit ve siklohekzen 1,2-diol elde etmişlerdir. Azot verici ligandlara sahip Mn(II) katalizörleri, aynı yüzey kaplamasında oksijen verici ligandlardan önemli ölçüde daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Park ve ark., mangan(III) porfirin komplekslerinin karşı iyonları, *cis*-stilben epoksidasyonunda diastereoseçiciliği ve siklohekzen epoksidasyonunda ürün dağılımını belirgin şekilde etkilediğini yaptıkları çalışmalarda incelemişlerdir. CH_3CN ve CH_2Cl_2 'nin bir solvent karışımı içinde gerçekleştirilen iyodosilbenzen ile *cis*-stilben epoksidasyonunda *trans*-stilben oksit, bağlayıcı anyon taşıyan mangan komplekslerinin reaksiyonunda ana ürün iken, zayıf bağlı anyon taşıyan mangan komplekslerinin reaksiyonlarında *cis*-stilben oksit baskın ürün olarak bulunmuştur. Siklohekzen epoksidasyonunda, siklohekzenol ve siklohekzenon gibi alilik oksidasyon ürünlerinin verimleri, mangan katalizörlerinin karşı iyonu Cl^- olduğunda, karşı iyonun $CF_3SO_4^-$ olduğu duruma göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Nehru ve ark., uygun koşullar altında olefinlerin, alkollerin ve alkanların oksidasyonunda yüksek bir katalitik aktivite ve stereo ve bölgesel seçicilik gösteren mononükleer demir içermeyen bir mangan kompleksini $[Mn(BQEN)(CF_3SO_3)_2]$ (1)'i incelemişlerdir. $[Mn(BQEN)(CF_3SO_3)_2]$ (1)'in katalitik aktivitesi önce iyodosil benzen (PhIO) ile olefin epoksidasyonunda araştırılmış ve daha sonra aynı koşullar altında

[Mn(BPMEN)(CF₃SO₃)₂] (**2**) ve [Mn(BPMCEN)(CF₃SO₃)₂] (**3**) ile karşılaştırılmıştır. Kompleks [Mn(BQEN)(CF₃SO₃)₂] (**1**) ile yapılan cis-stilben oksidasyon çalışmasında % 33 cis-stilben oksit ve %23 benzaldehit, [Mn(BPMEN)(CF₃SO₃)₂] (**2**) ile %16 cis-stilben oksit ve %24 benzaldehit elde edilirken, [Mn(BPMCEN)(CF₃SO₃)₂] (**3**) ile %12 cis-stilben oksit ve %20 benzaldehit elde edilmiştir.

Wortmann ve ark., guanidin piridin hibrit ligandları içeren mangan komplekslerini sentezleyip, 1-oktenin perasetik asit ile epoksidasyonundaki katalitik aktiviteyi incelemişlerdir. Çalışmalar 0 °C’de ve oda koşullarında yapılmış olup, ürün olarak 1,2-epoksioktan elde edilmiştir. 0 °C’de 5 dakika sonra verim %40 iken oda sıcaklığında %52 verim elde edilmiştir.

Bikas ve ark., üç dişli NNO donör hidrazin ligandları, (*E*)-2-siyano-*N*’-(fenil(piridin-2-il)metilen)asetohidrazid (HL¹) ve (*E*)-2-siyano-*N*’-(1-(piridin-2-yl)etiliden)asetohidrazid (HL²), metanol içinde MnCl₂·4H₂O ile tepkimesi sonucu [Mn(HL¹)Cl₂(CH₃OH)](**1**) ve [Mn(HL²)Cl₂(CH₃OH)](**2**) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu kompleksleri, bir oksitleyici olarak TBHP varlığında olefin oksidasyonu için kullanmışlardır. [Mn(HL¹)Cl₂(CH₃OH)](**1**) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonunda %17 dönüşüm elde edilirken, [Mn(HL²)Cl₂(CH₃OH)](**2**) kompleksi ile yapılan çalışmada ise %25 dönüşüm elde etmişlerdir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Sentez ve katalitik çalışmada kullanılan reaktifler ve çözücüler analitik saflıkta olup hiçbir işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Komplekslerin sentezi ve oksidasyon çalışmalarında H₂adip, 2,2'-bipy, metanol, aseton, asetonitril, kloroform, hekzan, 1-okten, stiren, siklohekzen, etilbenzen, *cis*-stilben Sigma-Aldrich marka satın alınarak kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-3150 UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı ve FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı ile alınmıştır. Sentezlenen komplekslerin Stuart SMP30 marka cihazı ile erime noktaları ve elementel analizler ise 296 K'de $\lambda=0,71073 \text{ Å}$ dalga boyunda Bruker Smart Apex CCD marka X-ışınları cihazı ile SHELXS-97 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Oksidasyon ürünlerinin analizleri Thermo Finnigan Trace GC cihazı ile Permabond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32 mm i.d. kolon kullanılarak FID dedektörde yapılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. [Mn₂(μ-adip)(H₂O)₂(2,2'-bipy)₄](ClO₄)₂ kompleksinin sentezi

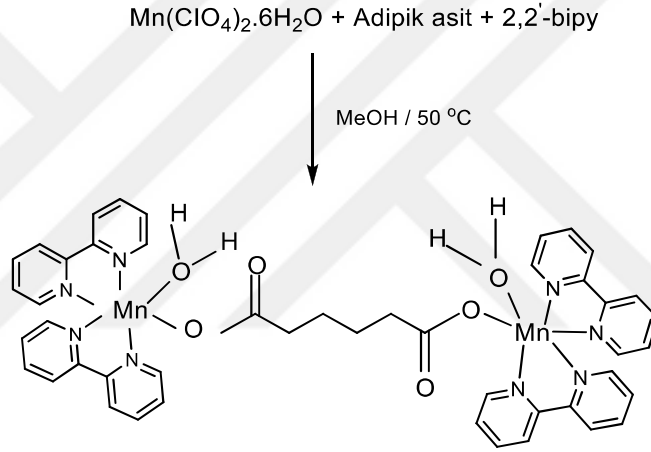
Mn(ClO₄)₂·6H₂O (694,7 mg; 2,73 mmol) 50 mL'lik balonda metanolde (10 mL) çözüldü. H₂adip (400,2 mg; 2,73 mmol) metanolde çözülerek, NaOH çözeltisi ile pH'ı 7'ye ayarlandı ve metal çözeltisine damla damla ilave edilerek 30 dakika boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Bu çözelti üzerine metanolde çözülmüş 2,2'-bipy çözeltisi (427,5 mg; 2,73 mmol) damla damla ilave edilerek 24 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti bir behere alınıp üzeri alüminyum folyo ile kaplanarak beklemeye alındı. Çözücünün buharlaşmasıyla sarı renkli kristaller elde edildi. (502,3 mg; Verim % 67,2 e.n.: 280 °C, max. Abs. λ = 285-238 nm)

2.2.2. [Zn₂(μ-adip)(2,2'-bipy)₄](ClO₄)₂·H₂O·CH₃OH kompleksinin sentezi

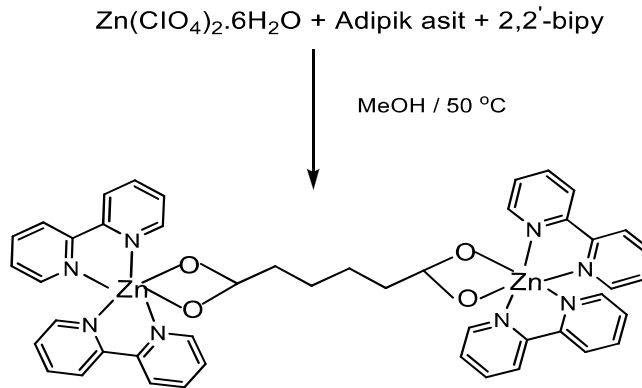
Zn(ClO₄)₂·6H₂O (405,9 mg; 1,09 mmol) 50 mL'lik balonda metanolde (10 mL) çözüldü. H₂adip (160,6 mg; 1,09 mmol) metanolde çözülerek, NaOH çözeltisi ile pH'ı

7'ye ayarlandı ve metal çözeltisine damla damla ilave edilerek 30 dakika boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Bu çözelti üzerine metanolde çözülmüş 2,2'-bipy çözeltisi (170,24 mg; 1,09 mmol) damla damla ilave edilerek 24 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti süzünü ve çökelti kısmı birbirinden ayrılarak süzünü kısmı bir behere alınıp beklemeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşmasıyla beyaz renkli kristaller elde edildi. (160,5 mg; Verim % 52,8 e.n.; 210 °C, max. Abs. λ =297-244 nm)

Mn(II) ve Zn(II) komplekslerine ait sentez yöntemleri şekil 2.1 ve şekil 2.2'de verilmiştir. Her iki kompleksin sentezinde H₂adip ve 2,2'-bipy ligandları kullanılmıştır. 50 °C sıcaklıkta ve metanol çözücüsünde tepkimeler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Mn(II) kompleksinin sentez şekli



Şekil 2.2. Zn(II) kompleksinin sentez şekli

2.2.3. Oksidasyon tepkimelerinin yapılışı

Katalitik tepkimeler 50 mL'lik balonda geri soğutucu altında, yağ banyosunda ve magnetik karıştırıcıda gerçekleştirildi. Reaksiyon balonunda 2-5 mL çözücü kullanılarak üzerine gerekli miktarda katalizör eklenip, istenilen sıcaklık sağlandıktan sonra substrat ve oksidant ilavesi yapılarak reaksiyon başlatıldı. Belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamından alınan örnekler aseton ile seyreltilerek GC'de analiz edildi. Ürün tanımlamaları standart numuneler çözücü ile seyreltilip GC'de analiz edilerek elde edilen sonuçlar kullanılarak gerçekleştirildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Komplekslerin Karakterizasyonu

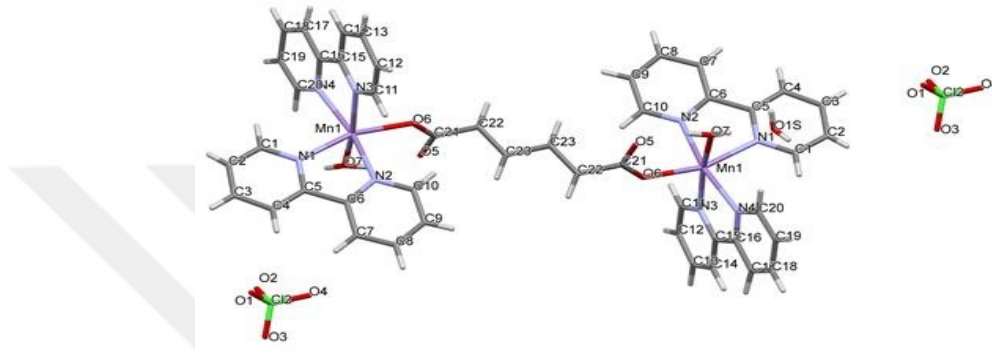
3.1.1. Kristalografik çalışmalar

Mn(II) ve Zn(II) komplekslerinin kristalografik verileri tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1. *Mn(II) ve Zn(II) komplekslerine ait kristal verileri*

Kompleks	Mn(II) Kompleksi	Zn(II) kompleksi
Chemical formula	C ₂₃ H ₂₂ ClMnN ₄ O ₈	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₄ Zn
Formula weight	572,83 g/mol	542,70 g/mol
Temperature	296(2) K	296(2) K
Wavelength	0,71073 Å	0,71073 Å
Crystal size	0,070 x 0,110 x 0,220 mm	
Crystal system	triklinik	monoklinik
Space group	P-1	C 1 c 1
Unit cell dimensions	a=8,845(4)Å α=66,266(18)° b=12,069(5) Å β=76,82(2)° c=13,651(6) Å γ=79,66(2)°	a=13,8087(16) Å α=90° b=26,478(3)Å β=107,629(7)° c=14,4483(18) Å γ=90°
Volume	1292,6(10) Å ³	5034,6(11) Å ³
Z	2	8
Density (calculated)	1,472 g/cm ³	1,432 g/cm ³
Absorption coefficient	0,668 mm ⁻¹	1,222 mm ⁻¹
F(000)	588	2224
Theta range for data collection	1,66 to 28,62°	1,54 to 28,48°
Index ranges	-7<=h<=7, -16<=k<=16, 18<=l<=18	-18<=h<=17, -35<=k<=32, -19<=l<=19
Reflections collected	7455	39262
Indepented reflections	3912[R(int)=0,0281]	11621[R(int)=0,0323]
Maks. and min. transmission	0,9550 and 0,8670	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	SHELXL-2018/3(Sheldrick, 2018)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data/restraints/parameters	3912 / 0 / 355	11621 / 2 / 663
Goodness-of-fit on F ²	1,025	1,079
Final R indices	data; R1=0,0580, wR2=0,1720 I > 2σ(I) all data R1=0,0838, wR2=0,1975	data; R1=0,0444, wR2=0,1084 I > 2σ(I) all data R1=0,0669, wR2=0,1182
Weighting scheme	w=1/[σ ² (F _o ² +(0,01252P) ² +0,3853P] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ² +(0,0613P) ² +0,8776P] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Largest diff. peak and hole	0,697 and -0,385 eÅ ⁻³	0,671 and -0,223 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0,065 eÅ ⁻³	0,056 eÅ ⁻³

Mn(II) kompleksinin molekül yapısı incelendiğinde iki tane Mn(II) iyonunun adipat ligandı köprüsüyle iki çekirdekli yapı oluşturduğu gözlemlendi. Her bir metal merkez iki tane 2,2'-bipy, bir tane akua ligandı ve adipat ligandının karboksilat grubu ile bağlanarak oktahedral geometride koordine olmuştur. Koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı karşı iyon olan perklorat iyonu yer almaktadır (şekil 3.1). Tablo 3.2 ve 3.3'te Mn metali içeren Mn(II) kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir.



Şekil 3.1. Mn (II) kompleksinin yapısı

Tablo 3.2. Mn (II) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å)

Mn1-O6	2,115(3)	Mn1-O7	2,163(3)
Mn1-N3	2,234(3)	Mn1-N4	2,244(4)
Mn1-N2	2,248(4)	Mn1-N1	2,250(4)

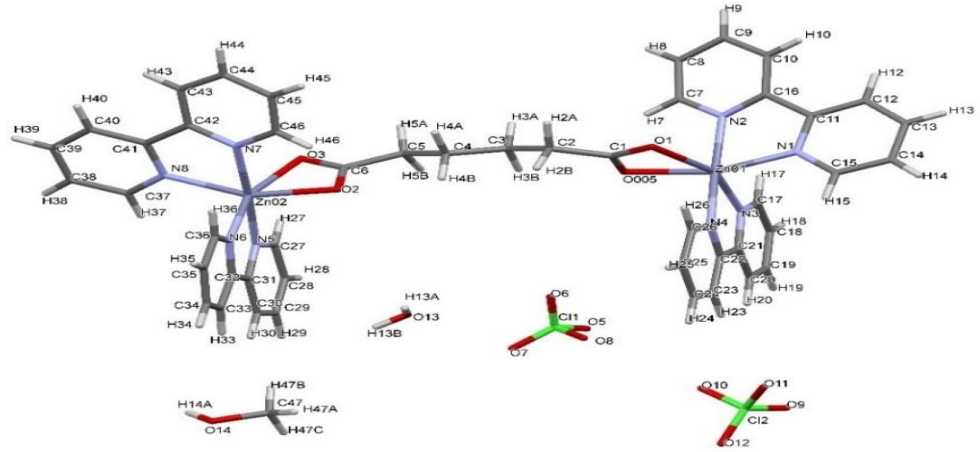
Tablo 3.3. Mn (II) kompleksine ait bağ açıları (°)

O6-Mn1-O7	89,92(13)	O6-Mn1-N3	90,06(13)
O7-Mn1-N3	167,25(16)	O6-Mn1-N4	103,27(15)
O7-Mn1-N4	94,85(15)	N3-Mn1-N4	72,76(14)
O6-Mn1-N2	89,06(16)	O7-Mn1-N2	88,77(16)
N3-Mn1-N2	103,98(15)	N4-Mn1-N2	167,12(16)
O6-Mn1-N1	161,22(15)	O7-Mn1-N1	87,76(14)
N3-Mn1-N1	96,26(14)	N4-Mn1-N1	95,49(15)
N2-Mn1-N1	72,27(16)	Mn1-O7-H7B	109,5
Mn1-O7-H7A	136(3)	C16-N4-Mn1	116,6(3)
C20-N4-Mn1	125,7(3)	C5-N1-Mn1	117,2(3)
C1-N1-Mn1	124,7(4)	C15-N3-C11	118,3(4)
C21-O6-Mn1	131,1(3)	C11-N3-Mn1	124,0(3)
C15-N3-Mn1	117,6(3)	C6-N2-Mn1	116,1(3)

Zn (II) kompleksinin katı hal molekül yapısı şekil 3.2’de verilmiştir. Kompleks iki tane Zn (II), dört tane 2,2’-bipy ve bir tane adipat ligandından oluşmaktadır. Koordinasyon küresinin dışında ise bir tane metanol, bir tane akua ligandı ve yük dengesini tamamlayıcı iyon olarak iki tane perklorat iyonu bulunmaktadır. İki dişli ligand olan 2,2’-bipy azot atomlarından metale bağlanırken, adipat ligandı ise oksijen atomlarından metale bağlanarak iki Zn metali arasında köprü görevi sağlayarak iki çekirdekli kompleksin oluşumunu sağlamaktadır. Tablo 3.4 ve tablo 3.5’te sırasıyla Zn(II) kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir.

Tablo 3.4. Zn (II) kompleksine ait bağ açıları (°)

N3-Zn01-N1	100,21(17)	N3-Zn01-O4	98,41(16)
N1-Zn01-O4	159,35(15)	N3-Zn01-N4	77,31(18)
N1-Zn01-N4	100,00(17)	O4-Zn01-N4	92,70(17)
N3-Zn01-N2	104,66(18)	N1-Zn01-N2	77,14(18)
O4-Zn01-N2	89,61(17)	N4-Zn01-N2	176,7(2)
N3-Zn01-O1	154,44(15)	N1-Zn01-O1	103,49(15)
O4-Zn01-O1	60,17(14)	N4-Zn01-O1	89,21(17)
N2-Zn01-O1	89,92(17)	O2-Zn02-N8	153,62(16)
O2-Zn02-N6	102,54(17)	N8-Zn02-N6	101,91(17)
O2-Zn02-N5	93,16(18)	N8-Zn02-N5	101,63(17)
N6-Zn02-N5	77,6(2)	O2-Zn02-N7	89,53(18)
N8-Zn02-N7	76,25(18)	N6-Zn02-N7	100,86(18)
N5-Zn02-N7	177,1(2)	O2-Zn02-O3	59,78(16)
N8-Zn02-O3	97,88(16)	N6-Zn02-O3	158,74(15)
N5-Zn02-O3	90,92(18)	N7-Zn02-O3	91,28(17)
C1-O4-Zn01	92,7(4)	C1-O1-Zn01	87,0(3)
C32-N6-Zn02	114,9(4)	C36-N6-Zn02	126,1(4)
C15-N1-Zn01	125,4(3)	C11-N1-Zn01	115,9(3)
C6-O3-Zn02	83,6(4)	C7-N2-Zn01	124,4(4)
C16-N2-Zn01	113,7(4)	C27-N5-Zn02	125,7(4)
C31-N5-Zn02	114,2(4)	C41-N8-Zn02	116,4(4)
C37-N8-Zn02	124,0(4)	C42-N7-Zn02	114,7(4)
C46-N7-Zn02	125,7(4)	C22-N4-Zn01	114,5(4)
C26-N4-Zn01	125,4(4)		
C21-N3-Zn01	115,7(4)		



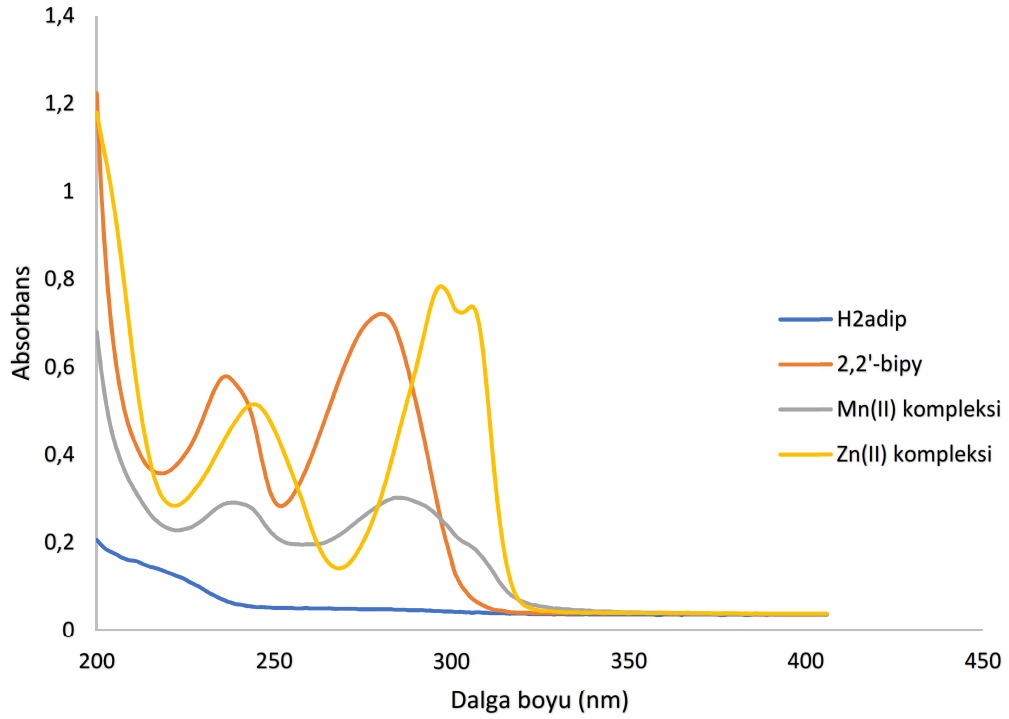
Şekil 3.2. Zn (II) kompleksinin yapısı

Tablo 3.5. Zn (II) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å)

Zn01-N3	2,096(5)	Zn01-N1	2,099(4)
Zn01-O4	2,112(4)	Zn01-N4	2,138(5)
Zn01-N2	2,164(5)	Zn01-O1	2,236(4)
Zn02-O2	2,060(4)	Zn02-N8	2,104(4)
Zn02-N6	2,104(5)	Zn02-N5	2,132(5)
Zn02-N7	2,158(5)	Zn02-O3	2,315(4)

3.1.2. Komplekslerin UV-görünür bölge ölçümleri

Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumları, asetonitril ile hazırlanan çözeltiler ile ölçümleri alınmıştır. Kompleks Mn(II), Zn(II) ve ligantlar için absorbands ve dalga boyları şekil 3.3'te verilmiştir. Zn^{+2} 'nin ortaklanmamış elektronu bulunmadığından dolayı metalden liganta yada liganddan metale yük aktarımı yoktur. Mn^{+2} 'de ise ortaklanmamış elektron çiftleri ve metalden bir elektron alabilecek boş ve düşük enerjili π^* molekül orbitaline sahip 2,2'-bipy ligandından dolayı metalden liganta yük aktarımı gerçekleşir. Mn(II) kompleksi için maksimum absorbands değerleri 285 ve 238 nm iken 2,2'-bipy ligandında görülen 280 nm ve 236 nm'de görülen absorbands değerleri kompleks oluşumundan sonra yüksek dalga boyuna kayarak 285 ve 238 nm'de gözlenmiştir. Zn(II) kompleksi için maksimum absorbands değerleri 297 nm ve 244 nm'de tespit edilmiştir. H_2adip için maksimum absorbands değeri ise 268 nm olarak ölçülmüştür.

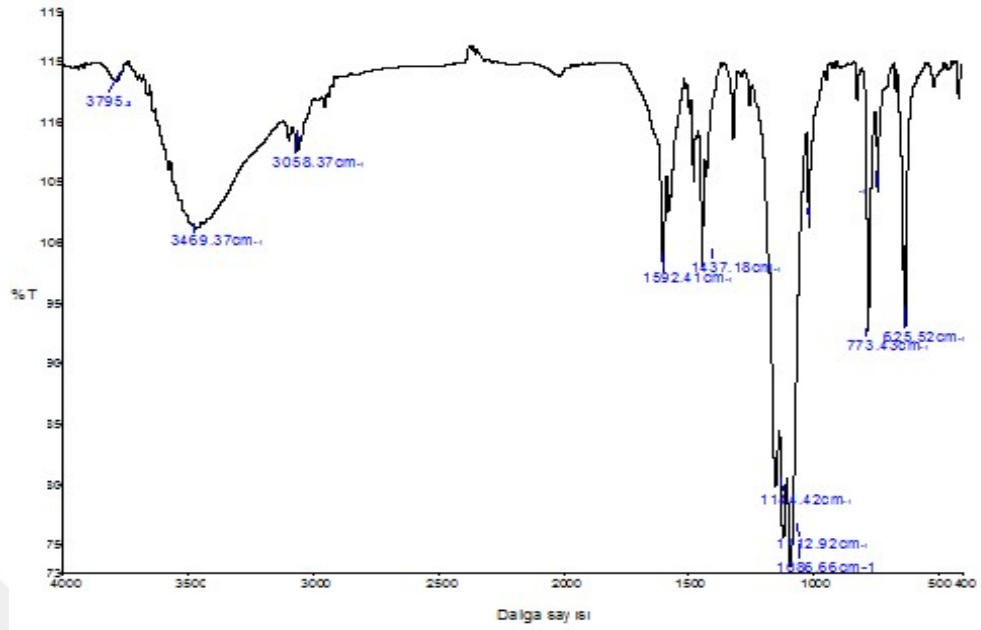


Şekil 3.3. *Mn(II), Zn(II) kompleksleri ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve dalga boyları*

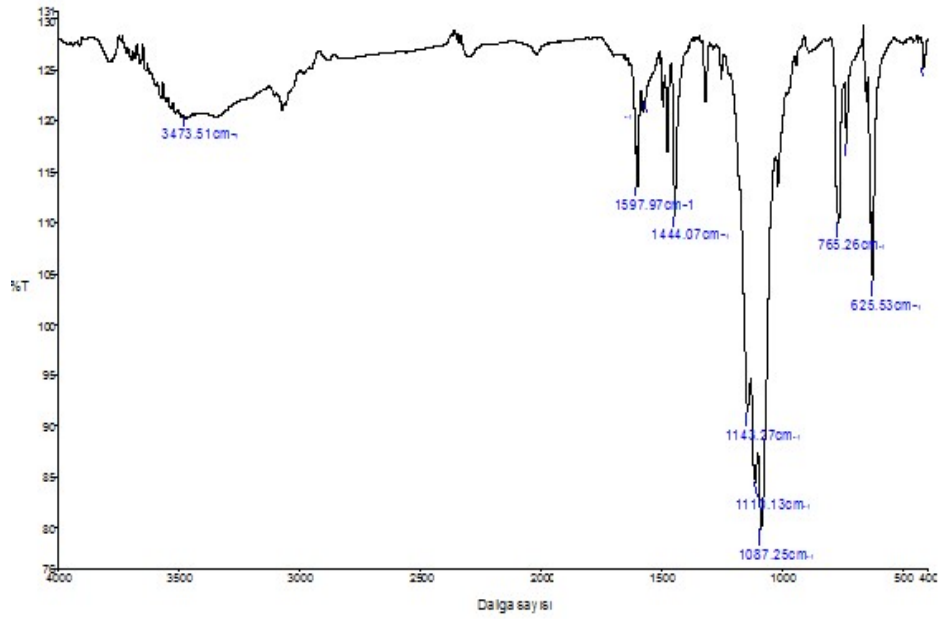
3.1.3. Komplekslerin FT-IR ölçümleri

KBr ile kompleksler hazırlanıp tablet haline getirildikten sonra FT-IR analizi için kullanıldı. Mn(II) katalizörü için 3795 cm^{-1} de görülen pik su ligandından gelen O-H gerilme titreşimidir. 3058 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimidir ve 2,2'-bipy ligandına aittir. COO^- grubuna ait asimetrik ve simetrik pik aralığı, sırasıyla $1650\text{-}1540$ ve $1450\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ de olduğu bilinmektedir. Şekil 3.4'te 1592 cm^{-1} de görülen pik asimetrik, 1437 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetli pik ise simetrik karboksil piki olup adipat ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1086 , 1112 ve 1144 cm^{-1} 'de görülen pikler ise C-O eğilme titreşimleridir.

Zn(II) katalizörü için şekil 3.5'de görülen 3473 cm^{-1} 'deki pik O-H gerilme titreşimidir. 1597 cm^{-1} de görülen orta şiddetli keskin pik asimetrik, 1444 cm^{-1} 'de görülen pik ise simetrik karboksil piki olup adipat ligandına ait olduğu düşünülmektedir. 1143 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1} 'de görülen şiddetli keskin pikler C-O eğilme titreşimidir.



Şekil 3.4. *Mn(II)* kompleksinin IR spektrumu

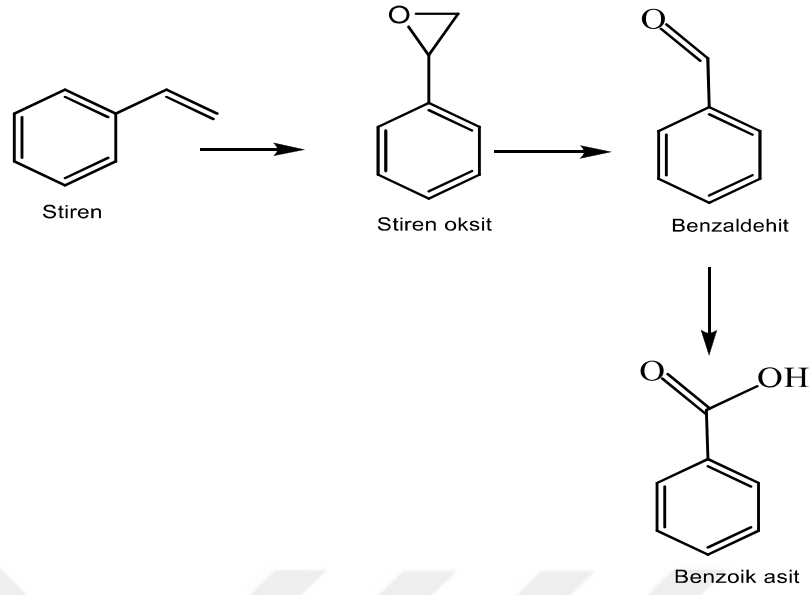


Şekil 3.5. *Zn(II)* kompleksinin IR spektrumu

3.2. *Mn(II)* Kompleksi ile Yapılan Oksidasyon Çalışmaları

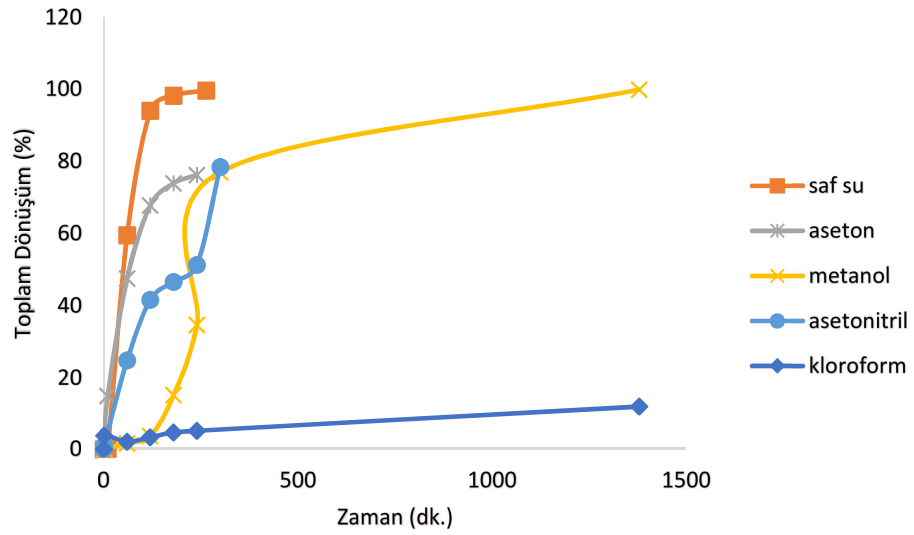
3.2.1. *Mn(II)* kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonu

Mn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunda benzaldehit, stiren oksit ve benzoik asit ürünleri elde edilmiştir (şekil 3.6). Stiren oksidasyonunda çözücü, sub./kat. oranı ve sıcaklık değiştirilerek katalitik aktivitesi incelenmiştir.



Şekil 3.6. Stiren oksidasyonu ile elde edilen ürünler

Çözücü etkisini araştırmak için saf su, aseton, metanol, kloroform ve asetonitril kullanılmış olup, sıcaklık 313 K'e ayarlanıp oksidant olarak TBHP kullanılmıştır. Stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. $Mn(II)$ katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0207 mol, kat:2,7 ml ($0,872 \times 10^{-5}$ mol), sub./kat.=100)

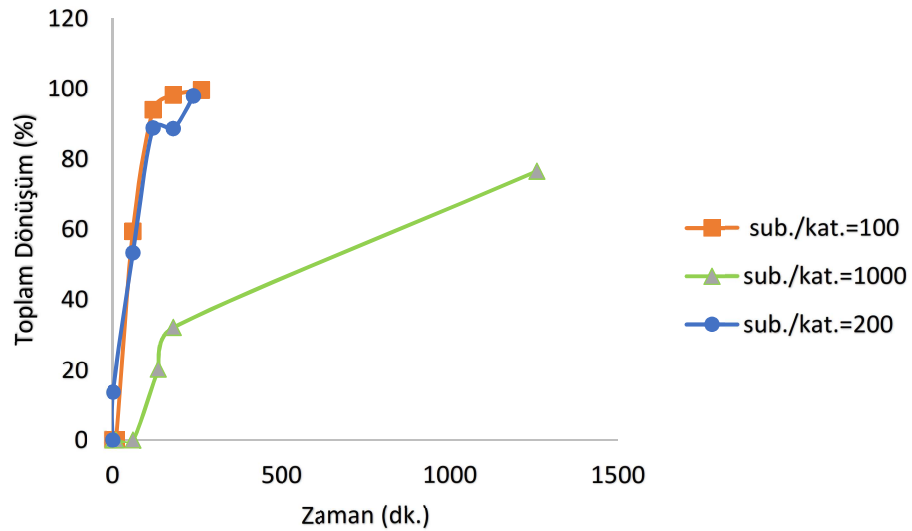
Tablo 3.6.'da stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait verilere göre saf suda gerçekleştirilen reaksiyonda %99,6 oranında dönüşüm elde edilmiş

olup, kloroformda ise reaksiyon daha yavaş ilerleyerek %11,8 oranında bir dönüşüm elde edilmiştir. En yüksek TON (99) ve TOF (23 sa^{-1}) değerleri saf suda kaydedilmiştir.

Tablo 3.6. *Mn(II) katalizörü ile yapılan stiren oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0207 mol, sub./kat.=100)*

Çözücü	% Ürün dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa^{-1})
Saf su	99,6 benaldehit	99,6 (264 dk.)	99	23
Aseton	56,4 benaldehit 19,7 bilinmeyen	76,1 (240 dk.)	76	19
Metanol	17,06 benaldehit 11,05 stiren oksit 22,4 bilinmeyen 49,4 bilinmeyen	99,9 (1380 dk.)	100	4
Asetonitril	56,9 benaldehit 18,8 stiren oksit	75,7 (300 dk.)	76	15
Kloroform	11,75 benaldehit	11,8 (1380 dk.)	12	0,5

Stiren oksidasyonuna sub./kat. oranı etkisini araştırmak için üç farklı (sub./kat.=100, 200 ve 1000) oran kullanılmıştır. Çözücü olarak saf su ve TBHP oksidant olarak ilave edilmiştir. Şekil 3.8’de stiren oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarına göre değişimi verilmiştir.



Şekil 3.8. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı oranlarına göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 313K, TBHP:0,0207 mol, saf su:10 ml)*

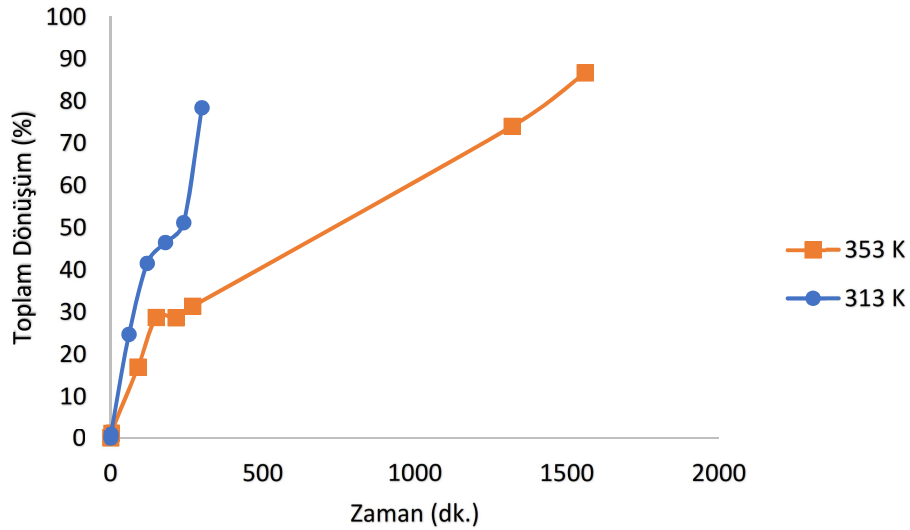
Stiren oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarındaki değişimlerine bakıldığında sub./kat. oranı azaldıkça tepkime hızının arttığı görülmüştür (tablo 3.7). Sub./kat.=100

iken toplam dönüşüm %99,6'a ulaşmıştır. Sub./kat. oranı arttığında TON değerinde artış olup, en yüksek TON (766) değeri sub./kat.=1000 oranında elde edilmiştir.

Tablo 3.7. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarındaki değişime ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313K, TBHP:0,0207 mol, saf su:10 ml)*

Sub./kat.	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
100	99,6 (264 dk.)	99	23
200	97,9 (240 dk.)	196	49
1000	76,6 (1260 dk.)	766	36

Stiren oksidasyonuna sıcaklık etkisi için iki farklı sıcaklıkta 313 K ve 353 K'de katalitik tepkimeler gerçekleştirildi (şekil 3.9). Çözücü olarak asetonitril ve oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.



Şekil 3.9. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları: asetonitril: 2 ml, TBHP:0,0207 mol, kat:2,7 ml (0,872x10⁻⁵ mol))*

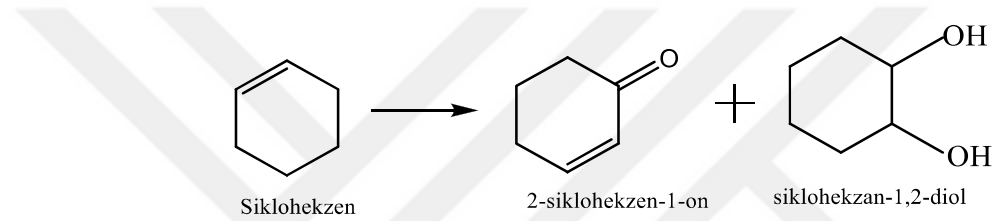
Stiren oksidasyonunun 313 K ve 353 K'deki değişimine ait veriler tablo 3.8'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre 313 K'de TON (78), TOF (16 sa.⁻¹) iken 353 K'de TON (87) ve TOF (3 sa.⁻¹) değerlerine ulaşılmıştır. 240 dk.'da iki sıcaklık kıyaslandığında 313 K'de reaksiyonun katalitik aktivitesi yüksek olup %50'lik dönüşüm elde edilirken, 353 K'de %30'a yakın dönüşüm elde edilmiştir.

Tablo 3.8. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan stiren oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: asetonitril:2 ml, TBHP =0,0207 mol, kat:2,7 ml ($0,872 \times 10^{-5}$ mol), sub./kat.=100)*

Sıcaklık (K)	%Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
313	78,4 (300 dk.)	78	16
353	86,6 (1560 dk.)	87	3

3.2.2. Mn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonu

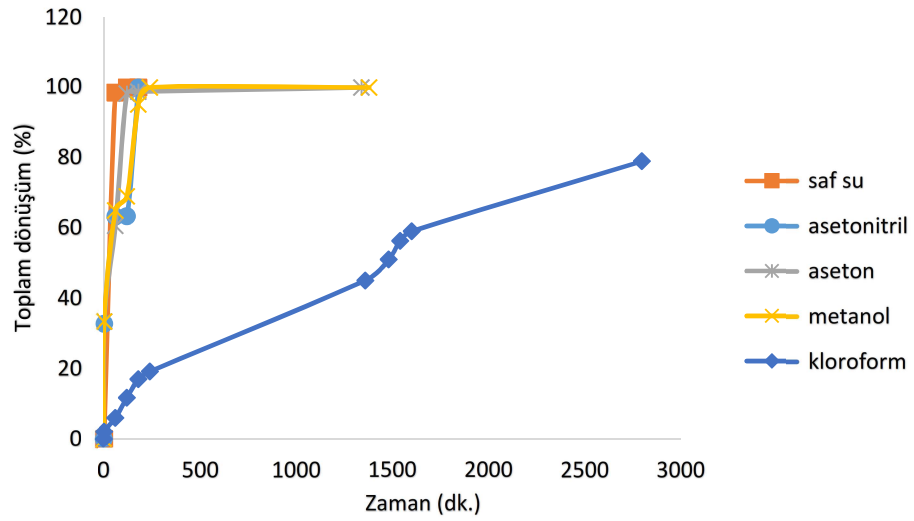
Siklohekzen oksidasyonu farklı çözücü, sub./kat. oranı, oksidant ve sıcaklık değiştirilerek reaksiyonun katalitik aktivitesi araştırıldı. Siklohekzen oksidasyonu sonunda 2-siklohekzen-1-on, siklohekzan-1,2-diol ürünleri elde edilmiştir (şekil 3.10).



Şekil 3.10. *Siklohekzen oksidasyonu ile elde edilen ürünler*

Çözücü aktivitesini incelemek için metanol, aseton, asetonitril, saf su ve kloroform kullanılıp oksidasyon yapılarak sonuçlar şekil 3.11 ve tablo 3.9’da verilmiştir. Sıcaklık 313 K’e ayarlanıp oksidant olarak TBHP kullanıldı.

Saf su ile yapılan oksidasyon çalışmasında oksidant (TBHP:0,0207 mol) doğrudan ilave edilmiş olup 120 dakikada %100 dönüşüm gerçekleşmiştir. Aseton, metanol, asetonitril ve kloroform ile yapılan çalışmada oksidant kademeli olarak asetonda 60’ıncı dakikada, metanol ve asetonitrilde 120’inci dakikada toplam oksidant TBHP:0,0103 mol, kloroformda ise 120, 240 1360, 1542 ve 1602’inci dakikalarda olmak üzere toplam 0,0311 mol oksidant ilave edilmiştir. Aseton ve asetonitrilde 180 dakikada metanolde ise 240 dakikada iken %100 dönüşüm sağlanmıştır. Polaritesi düşük olan kloroform çözücüsü ile yapılan katalitik çalışmada TON (79) ve TOF (2 sa.⁻¹) değerleri polaritesi yüksek diğer çözücülere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.11. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, oksidant: TBHP, çözücü: 2 ml, kat: 5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))*

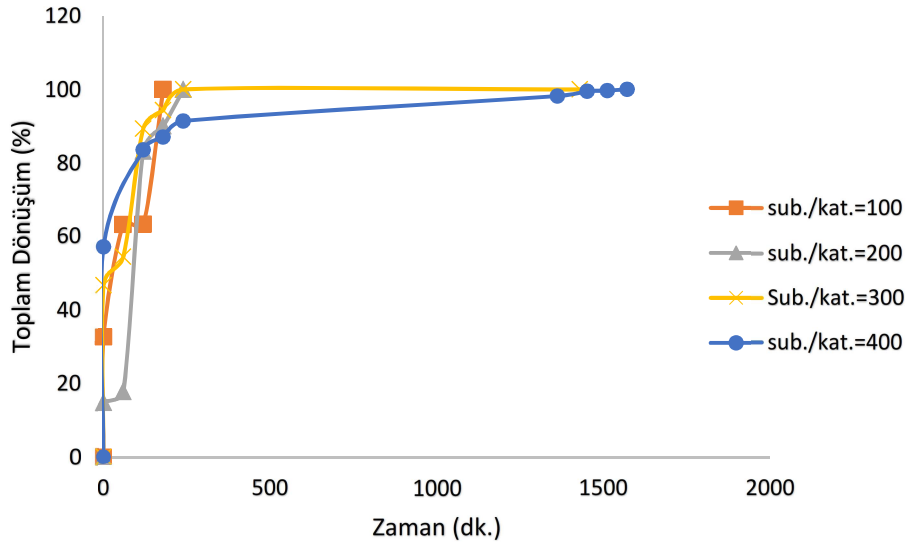
Tablo 3.9. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı çözümler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, oksidant: TBHP, sub./kat.=100, çözücü: 2 ml, kat: 5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))*

Çözücü	% Ürün dağılımı	%Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	94,8 2-siklohekzen-1-on 5,2 Siklohekzan-1,2-diol	100 (120 dk.)	100	50
Aseton	87,8 2-siklohekzen-1-on 5,9 siklohekzan-1,2-diol 5,1 bilinmeyen	99 (180 dk.)	99	33
Metanol	49,2 2-siklohekzen-1-on 50,8 siklohekzan-1,2-diol	100 (240 dk.)	100	25
Asetonitril	91,1 2-siklohekzen-1-on 8,9 siklohekzan-1,2-diol	100 (180 dk.)	100	33
Kloroform	38,1 2-siklohekzen-1-on 40,9 siklohekzan-1,2-diol	79 (2800 dk.)	79	2

Farklı sub./kat. oranının siklohekzen oksidasyonu üzerindeki etkisini incelemek için dört farklı oran kullanılmış ve zamana bağlı toplam dönüşüm oranları şekil 3.12’de verilmiştir. Reaksiyon 313 K’de, çözücü olarak asetonitril ve oksidant olarak TBHP ilave edilerek yapılmıştır.

Siklohekzen oksidasyonu sub./kat. oranı değiştirilerek yapılan çalışmaya göre oksidant kademeli olarak sub./kat.:100 de (120’nci dakikada), sub./kat.:200’de (60 ve 120’nci dakikalarda) sub./kat.:300’de (60 ve 180’inci dakikalarda), sub./kat.:400’de (60, 180, 1362 ve 1512’nci dakikalarda) TBHP:0,0103 mol ilave edilmiştir. Maksimum TON

(400) sub./kat.:400 de TOF (75 sa.⁻¹) değerine ise sub./kat.:300 de ulaşılmıştır (tablo 3.10).

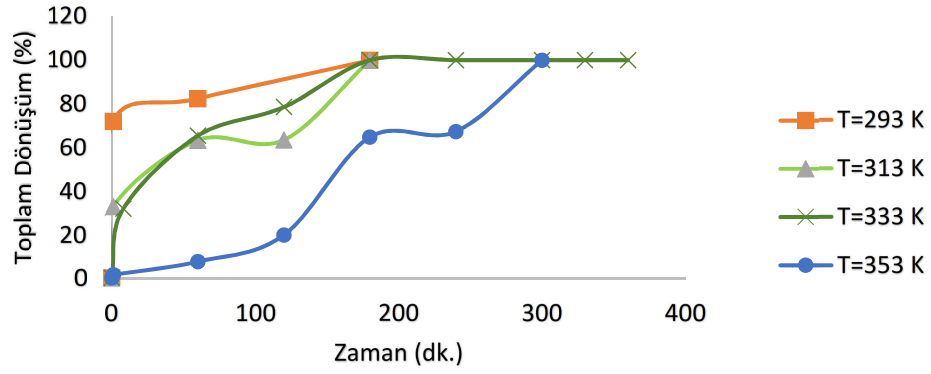


Şekil 3.12. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarına göre değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0103 mol, asetonitril:2 ml)*

Tablo 3.10. *Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sub./kat. oranlarındaki değişime ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP:0,0103 mol, asetonitril:2 ml)*

Sub./kat.	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
100	100 (180 dk.)	100	33
200	100 (240 dk.)	200	50
300	100 (240 dk.)	300	75
400	100 (1572 dk.)	400	15

Siklohekzen oksidasyonuna sıcaklık etkisini incelemek için dört farklı sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiştir (şekil 3.13). Oksidant olarak TBHP ve çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır.



Şekil 3.13. *Mn(II)* katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları:sub./kat.:100 TBHP:0,0103 mol, asetonitril:2 ml, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))

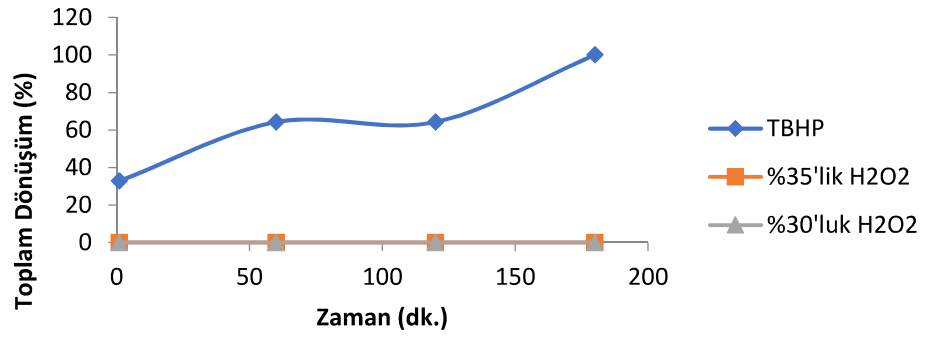
Siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki verilerine göre 293, 313 ve 333 K’de 180’inci dakika içerisinde, 353 K’de 300’üncü dakikada %100 dönüşüm elde edilmiştir. 353 K’de reaksiyon hızı yavaşlamış ve en düşük TOF (20 sa^{-1}) değeri 353 K’de tespit edilmiştir (tablo 3.11).

Tablo 3.11. *Mn(II)* katalizörü kullanılarak yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları:sub./kat.:100 TBHP:0,0103 mol, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))

Sıcaklık (K)	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa^{-1})
293	100 (180 dk.)	100	33
313	100 (180 dk.)	100	33
333	100 (180 dk.)	100	33
353	100 (300 dk.)	100	20

Siklohekzen oksidasyonuna farklı oksidant türlerinin etkisini incelemek için TBHP, %35’lik H_2O_2 ve %30’luk H_2O_2 kullanılmıştır (şekil 3.14). Çözücü olarak asetonitril ve sıcaklık 313 K’e ayarlanarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Siklohekzen oksidasyonunda oksidant etkisi incelendiğinde TBHP ile yapılan çalışmada 180 dakika içerisinde %100 dönüşüm sağlanırken, %35 ve %30’luk H_2O_2 ile dönüşüm gerçekleşmemiştir (tablo 3.12.).



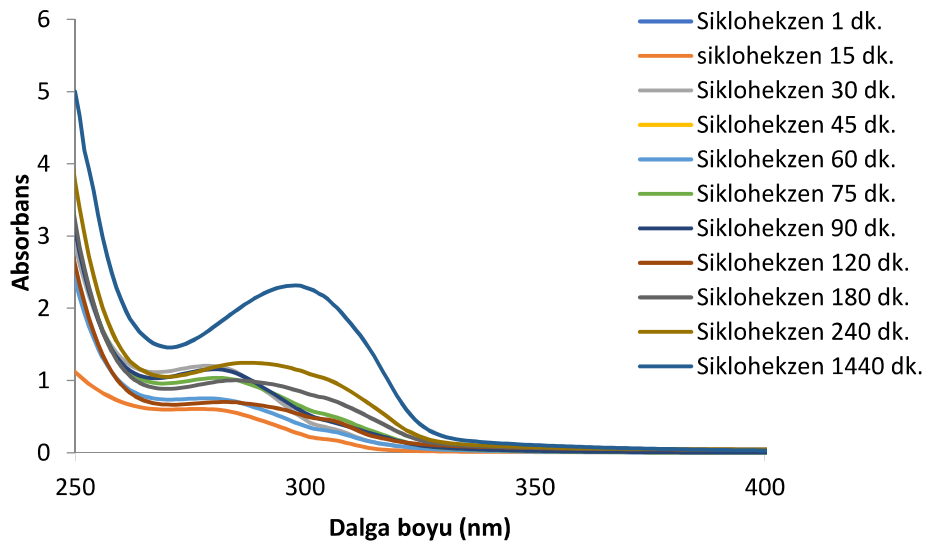
Şekil 3.14. *Mn(II) katalizörü ile farklı oksidant türlerinin siklohekzen oksidasyonuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, asetonitril:2 ml, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))*

Tablo 3.12. *Mn(II) katalizörü ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı oksidant türleri kullanıldığı duruma ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub/kat:100, asetonitril:2 ml)*

Oksidant Türleri	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
TBHP	100	100	33
%35 H ₂ O ₂	0	0	0
%30 H ₂ O ₂	0	0	0

3.2.2.1. Siklohekzen oksidasyonunun UV-görünür bölge ile takibi

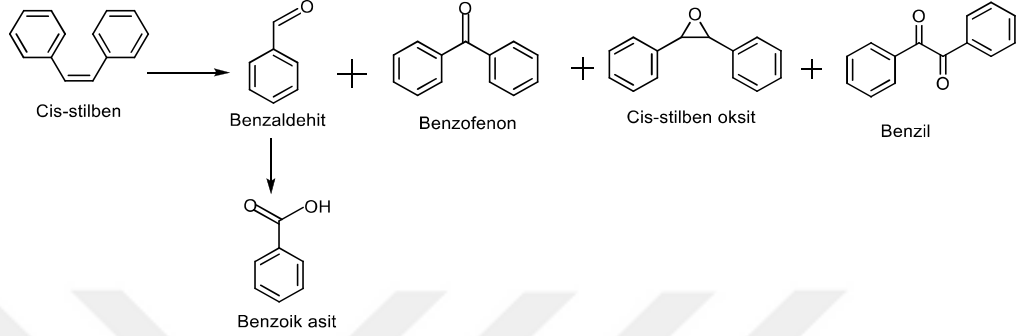
Mn(II) kompleksinin siklohekzen oksidasyon tepkimesi su ortamında TBHP oksidantı ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen katalitik tepkime UV cihazı ile zamana bağlı takibi yapılmış ve spektum şekil 3.15'te verilmiştir. UV' deki ölçüm sonucuna göre 1 dakikada maksimum absorbans 277 nm dalga boyunda iken, 1440 dakika sonra maksimum absorbans 298 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.15. *Siklohekzen oksidasyonunun UV-görünür bölge spektumu*

3.2.3. Mn(II) kompleksi ile yapılan *cis*-stilben oksidasyonu

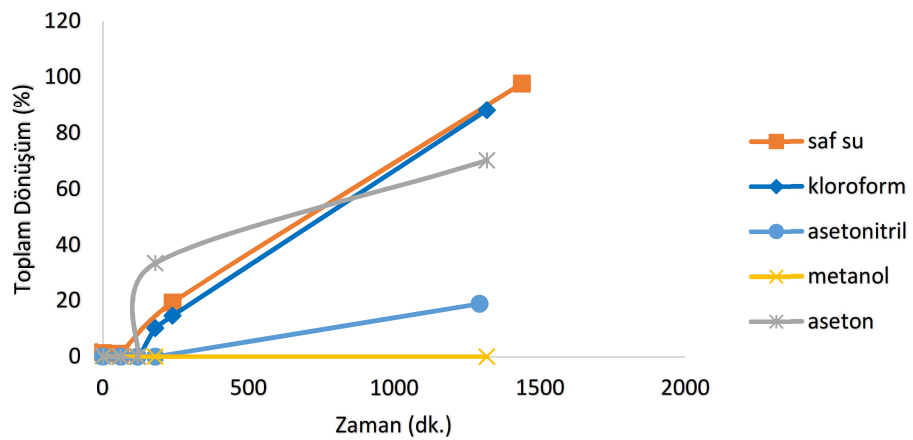
Mn(II) kompleksi ile yapılan *cis*-stilben oksidasyonunda farklı sıcaklık ve çözücülerdeki katalitik aktivitesi ölçülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda benzaldehit, benzofenon, *cis*-stilben oksit, benzoik asit ve benzil ürünleri elde edilmiştir (şekil 3.16).



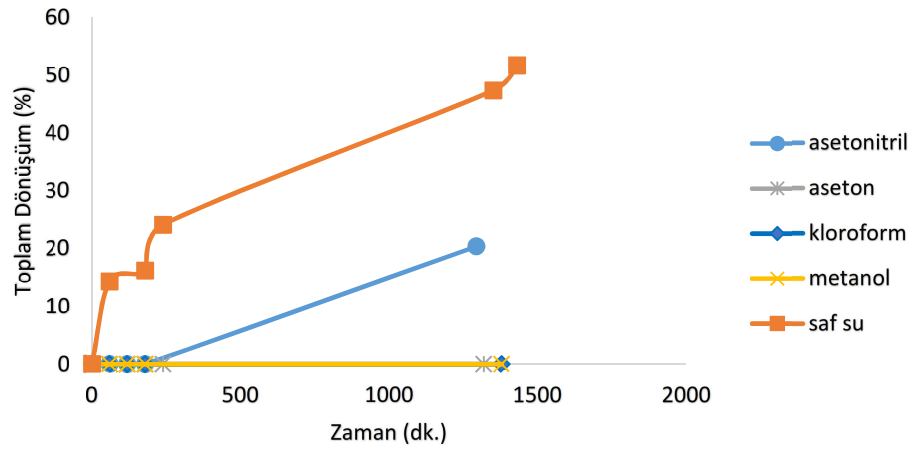
Şekil 3.16. *cis*-stilben oksidasyonu ile elde edilen ürünler

Çözücü etkisini araştırmak için beş farklı çözücü kullanılıp iki ayrı sıcaklıkta (313 K ve 353 K) çalışma yapılmıştır (şekil 3.17 ve şekil 3.18). Oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.

Tablo 3.13’de 353 K’de ve tablo 3.14’te 313 K’de *cis*-stilben oksidasyonuna ait değerler verilmiştir. Her iki sıcaklıktada saf su çözücüsü ile yapılan reaksiyon daha hızlı ilerleyerek daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Sıcaklık etkisi *cis*-stilben oksidasyonunu önemli derecede etkilemekte ve 24 saat sonra 313 K’de saf sudaki dönüşüm %52 iken, 353 K’de %97,6 oranında dönüşüm gerçekleşmiştir.



Şekil 3.17. Mn(II) katalizörü kullanılarak yapılan *cis*-stilben oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:3 mg ($2,74 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)



Şekil 3.18. *Mn(II)* katalizörü kullanılarak yapılan *cis*-stilben oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)

Tablo 3.13. *Mn (II)* katalizörü kullanılarak yapılan *cis*-stilben oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:3 mg ($2,74 \times 10^{-6}$ mol))

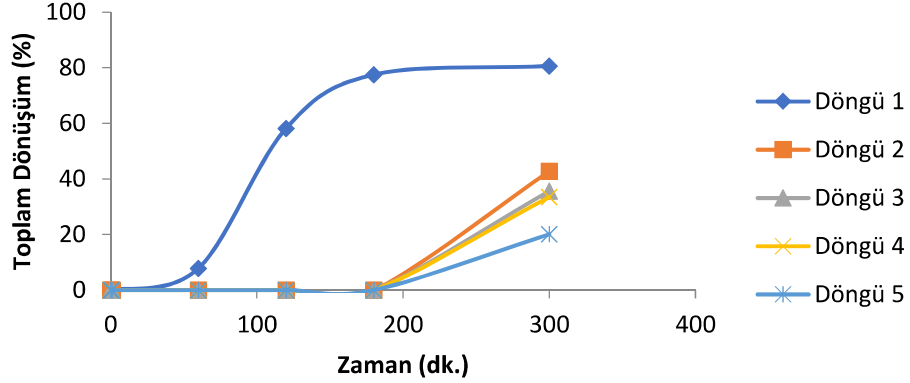
Çözücü	%Ürün Dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	10,8 benzaldehit 6,9 benzoik asit 14 bilinmeyen 54,7 benzofenon 11,2 benzil	97,6 (1440 dk.)	98	4
Aseton	67,6 <i>cis</i> -stilben oksit 2,5 benzofenon	70,1 (1320 dk.)	70	3
Metanol	Ürün yok	0	0	0
Asetonitril	15,9 <i>cis</i> -stilben oksit 2,9 benzofenon	18,8 (1295 dk.)	19	1
Kloroform	70,2 benzofenon 11,5 benzoik asit 6,5 benzaldehit	88,2 (1320 dk.)	88	4

Tablo 3.14. Farklı çözücüler içinde *cis*-stilben oksidasyonunun değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP:0,0103 mol, kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))

Çözücü	%Ürün Dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	51,6 <i>cis</i> -stilben oksit	52 (1432 dk.)	52	2
Aseton	Ürün yok	0	0	0
Asetonitril	20,4 <i>cis</i> -stilben oksit	20 (1295 dk.)	20	1
Metanol	Ürün yok	0	0	0
Kloroform	Ürün yok	0	0	0

cis-stilben oksidasyonunun çözücü olarak saf su kullanılıp 363 K’de beş döngü ile yapılan katalitik çalışmada reaksiyonun aktivitesi incelenmiştir (şekil 3.19). Reaksiyon

sulu faz ve organik faz olmak üzere iki fazdan oluşup, her döngüde sulu faz hekzan ile ekstraksiyon yapıp bir sonraki döngüye geçilmiştir.



Şekil 3.19. *Mn(II) katalizörü ile yapılan cis-stilben oksidasyonunun beş döngü ile değişimi (Reaksiyon koşulları: 363 K, TBHP: 0,0103 mol, sub/kat: 100, kat: 5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), saf su: 2 ml)*

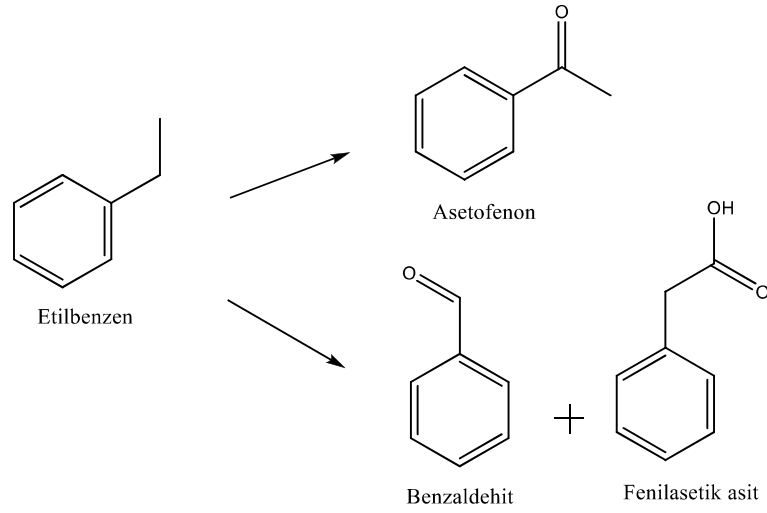
cis-stilben oksidasyonu ile yapılan döngü çalışmalarında her bir reaksiyonun 300'üncü dakikada toplam dönüşüm miktarları incelenip tablo 3.15'e göre döngü sayısı arttıkça reaksiyonun hızıda buna bağlı olarak yavaşlayıp, toplam dönüşüm miktarları ve TON, TOF değerinde azalma gözlenmiştir. 1'inci döngüde 300 dakikada toplam dönüşüm % 80,6 iken 5'inci döngüde % 20,1 olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.15. *Mn(II) katalizörü ile yapılan cis-stilben oksidasyonu ve beş döngüye ait veriler (Reaksiyon koşulları: 363 K, TBHP: 0,0103 mol, sub./kat.: 100, kat: 5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), saf su: 2 ml)*

Döngü	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Döngü 1	80,6	81	16
Döngü 2	42,7	43	9
Döngü 3	35,6	36	7
Döngü 4	33,5	34	7
Döngü 5	20,1	20	4

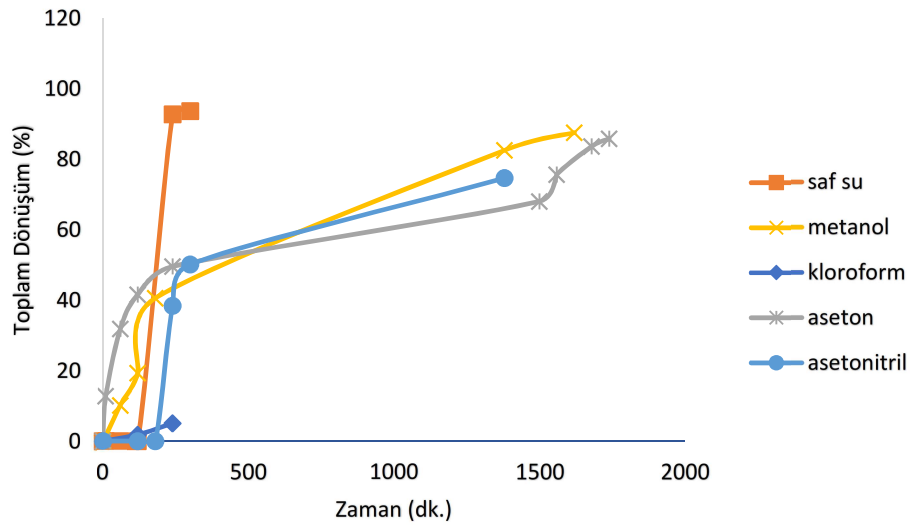
3.2.4. Mn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonu

Mn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonu ile çözücü ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda ürün olarak yüksek oranda asetofenon, yan ürün olarak fenilasetik asit ve benzaldehit elde edilmiştir (şekil 3.20).



Şekil 3.20. Etilbenzen oksidasyonu ile elde edilen ürünler

Çözücü etkisini incelemek için saf su, aseton, asetonitril, metanol ve kloroform kullanılmıştır (şekil 3.21). Reaksiyon 313 K’de ve oksidant olarak TBHP ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.21. Mn(II) katalizörü ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.: 100, kat: 2,6 ml ($8,16 \times 10^{-6}$ mol), çözücü: 2 ml)

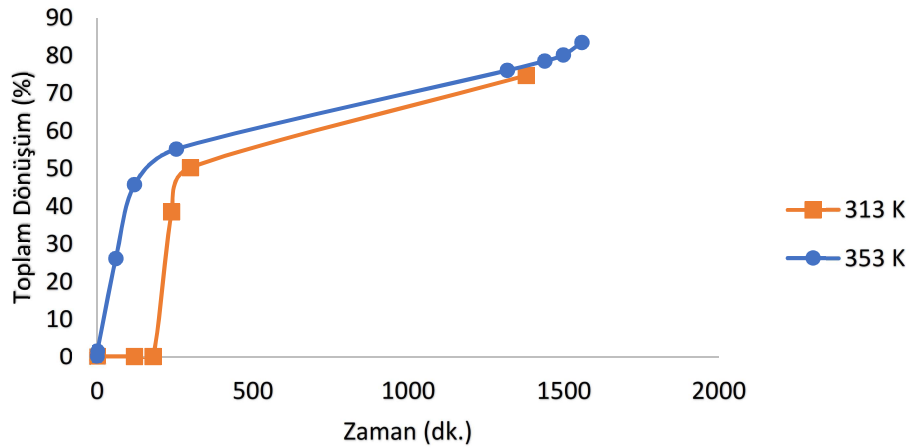
Etilbenzen ile yapılan oksidasyon çalışmasında çözücü etkisi incelendiğinde, en fazla dönüşüm %93,7 ile saf su, en düşük verim ise %5,05 kloroform ile elde edilmiştir. Maksimum TON (94), TOF (19 sa.^{-1}) değerlerine saf su ile ulaşılmıştır. (tablo 3.16.)

Tablo 3.16. *Mn(II)* katalizörü ile yapılan etilbenzenin farklı çözücüler içindeki değişimine ait veriler
(Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, çözücü:2 ml, kat:2,6 ml
($8,16 \times 10^{-6}$ mol))

Çözücü	% Ürün Dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	93,7 asetofenon	93,7 (300 dk.)	94	19
Aseton	81,2 asetofenon 4,7 fenilasetik asit	85,9 (1740 dk.)	86	3
Asetonitril	69,4 asetofenon 5,3 fenilasetik asit	74,7 (1380 dk.)	75	3
Metanol	84 asetofenon 3,6 fenilasetik asit	87,6 (1620 dk.)	88	3
Kloroform	3,62 benzaldehit 1,43 asetofenon	5,05 (240 dk.)	5	1

Etilbenzen ile sıcaklık etkisini incelemek için iki farklı sıcaklıkta 313 K ve 353 K’de reaksiyon gerçekleştirilmiştir (şekil 3.22). Oksidant olarak TBHP ve çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır.

Sıcaklık etkisi kıyaslandığında, reaksiyon sıcaklığı 313 K’de toplam dönüşüm %74,7 iken 353 K’de %83,4 olarak tespit edilmiştir. Yapılan deney sonucuna göre reaksiyon sıcaklığı 353 K’de maksimum TON (83) değeri kaydedilmiştir (tablo 3.17).



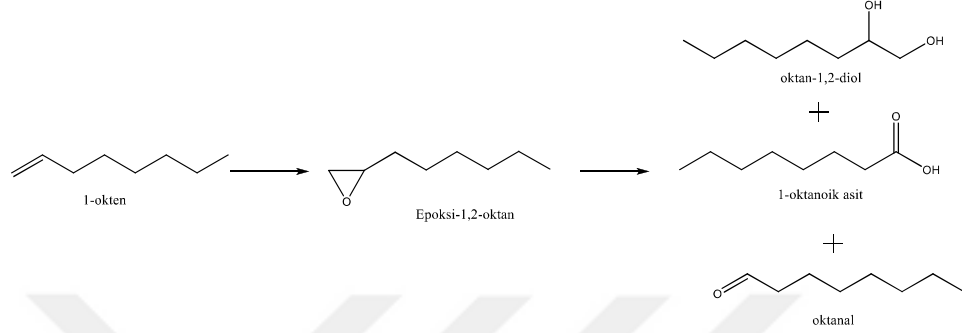
Şekil 3.22. *Mn(II)* katalizörü ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi
(Reaksiyon koşulları: TBHP:0,0207 mol, sub./kat.:100, asetonitril: 2 ml)

Tablo 3.17. *Mn(II)* katalizörü ile yapılan farklı sıcaklıklardaki etilbenzen oksidasyonuna ait veriler
(Reaksiyon koşulları: TBHP:0,0207 mol, sub./kat.:100, asetonitril:2 ml)

Sıcaklık (K)	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
313	74,7 (1380 dk.)	75	3
353	83,4 (1560 dk.)	83	3

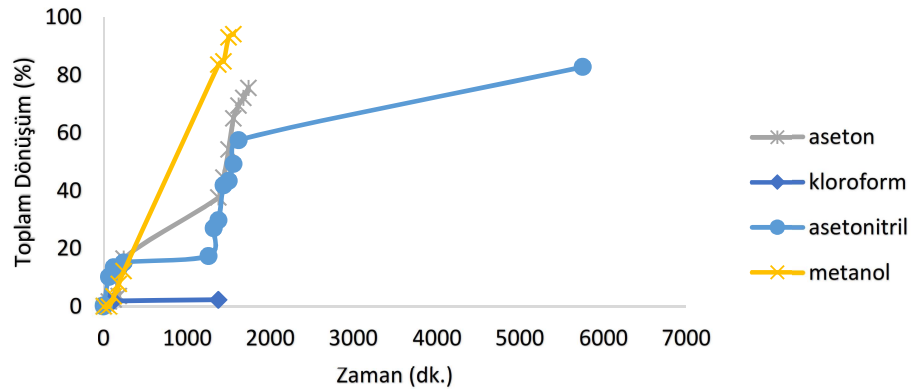
3.2.5. Mn(II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonu

Mn(II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonu ile sıcaklık ve çözücü etkisi incelenmiştir. Yapılan oksidasyon reaksiyonları sonucunda epoksi-1,2-oktan, 1-oktanoik asit, oktan-1,2-diol ve oktanal ürünleri elde edilmiştir (şekil 3.23).



Şekil 3.23. 1-okten oksidasyonu ile elde edilen ürünler

Çözücü etkisini incelemek için dört farklı çözücünde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (şekil 3.24). Sıcaklık 313 K'e ayarlanıp oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.



Şekil 3.24. Mn(II) katalizörü ile yapılan 1-okten oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:2 ml ($6,37 \times 10^{-6}$ mol))

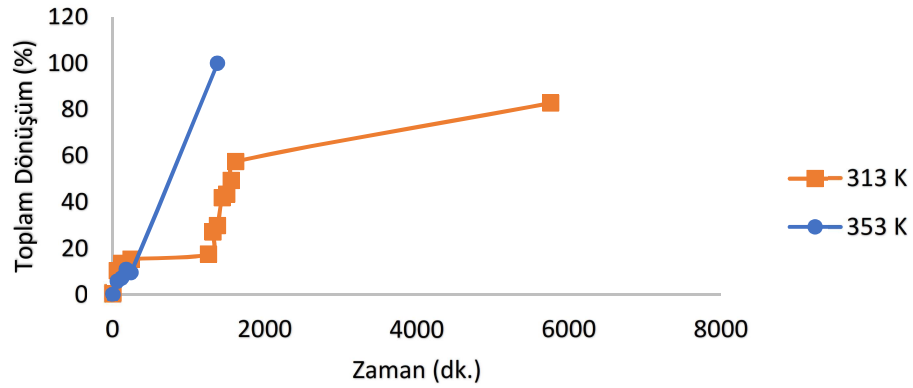
Tablo 3.18'de 1-okten oksidasyonuna ait veriler incelendiğinde çözücüler içerisinde metanol ile %94 dönüşüm elde edilirken kloroform ile %2 oranında dönüşüm gerçekleşmiştir. Maksimum TON (94), TOF ($3,6 \text{ sa}^{-1}$) ise metanol çözücüsünde tespit edilmiştir.

Tablo 3.18. *Mn(II)* katalizörü ile yapılan 1-okten oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub/kat:100)

Çözücü	% Ürün Dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Aseton	34,3 oktanal 33,5 1-oktanoik asit 7,8 oktan-1,2-diol	75,6 (1740 dk.)	76	2,6
Metanol	23,3 oktanal 45,7 1-oktanoik asit 25,07 oktan-1,2-diol	94,07 (1560 dk.)	94	3,6
Asetonitril	68,2 1-oktanoik asit 14,6 oktan-1,2-diol	82,8 (5760 dk.)	83	0,8
Kloroform	2,43 1-oktanoik asit	2,43 (1380 dk.)	2	0,1

Oksidant etkisini incelemek için iki tür oksidant, TBHP ve H₂O₂ kullanılmıştır. Reaksiyonlar saf suda ve sıcaklık 313 K'e ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre 1-okten TBHP oksidantı ile %100 dönüşüm elde edilirken, H₂O₂ ile reaksiyondan herhangi bir ürün elde edilememiştir.

1-okten ile yapılan oksidasyonda sıcaklık etkisini incelemek için iki farklı sıcaklıkta 313 K ve 353 K'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir (şekil 3.25). Reaksiyonda çözücü olarak asetonitril ve oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.



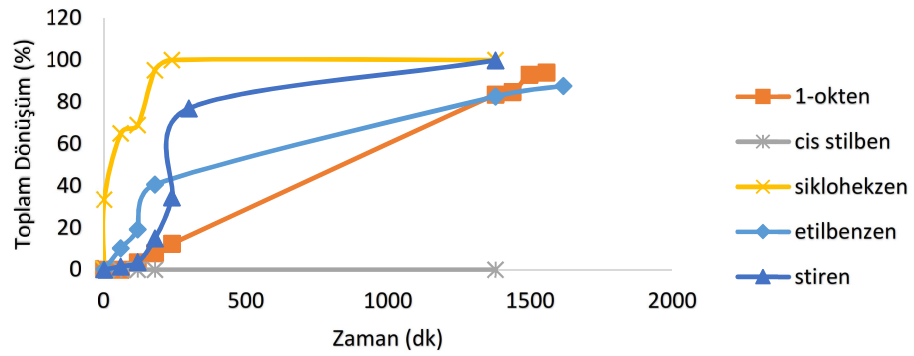
Şekil 3.25. *Mn(II)* katalizörü ile yapılan 1-okten oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları: TBHP (0,0207 mol), sub./kat.: 100, asetonitril: 2 ml, kat: 2 ml (6,37x10⁻⁶ mol))

1-okten oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimi incelendiğinde sıcaklık reaksiyon hızını olumlu yönde etkileyerek sıcaklık arttıkça toplam dönüşüm miktarında buna bağlı olarak artış göstermiştir. En yüksek dönüşüm %100 ve maksimum TON (100), TOF (4 sa.⁻¹) değerleri 353 K'de tespit edilmiştir (tablo 3.19).

Substratların metanol içindeki değişimi şekil 3.26’da verilmiştir. Metanol içinde en yüksek dönüşüm sikloheksen ile gerçekleşirken *cis*-stilben ile dönüşüm gerçekleşmemiştir.

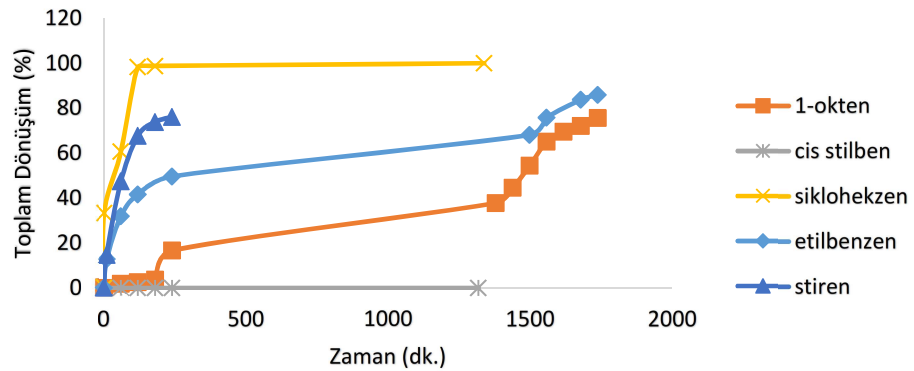
Tablo 3.19. 1-okten oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler
(Reaksiyon koşulları: TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, asetonitril:2 ml)

Sıcaklık (K)	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
313	82,8 (5760 dk.)	83	1
353	100 (1380 dk.)	100	4

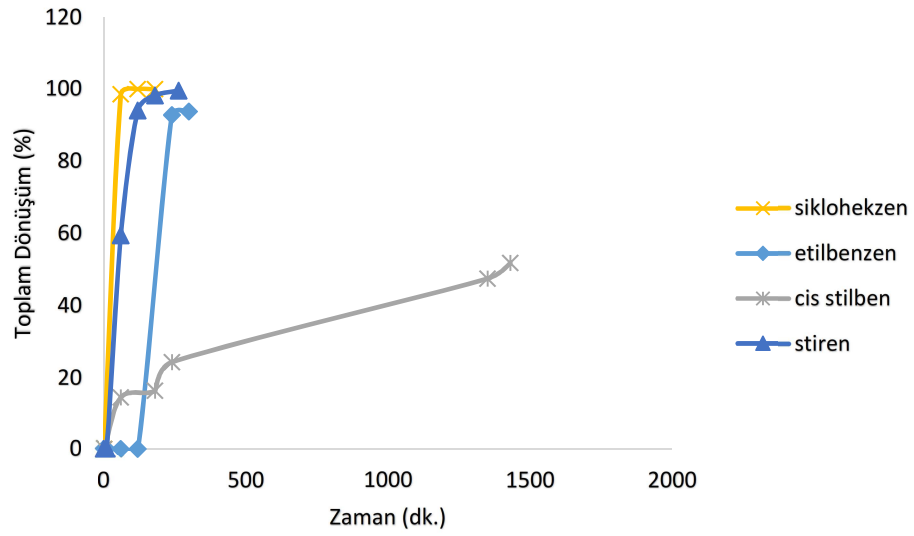


Şekil 3.26. Substratların metanol içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, metanol:2 ml)

Substratların aseton ile değişimi şekil 3.27’de saf sudaki değişimi ise şekil 3.28’de verilmiştir. Her iki çözücüde reaksiyonun sikloheksen substratı ile katalitik olarak daha aktif olduğu grafiklerde görülmektedir. *cis*-stilben aseton ile dönüşüm vermezken, saf suda %50 oranında dönüşüm gerçekleşmiştir.

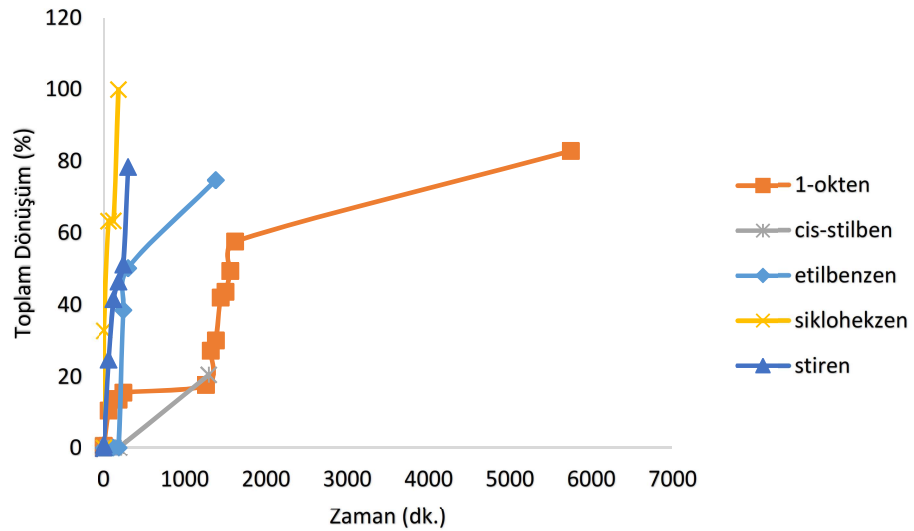


Şekil 3.27. Substratların aseton içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, aseton:2 ml)

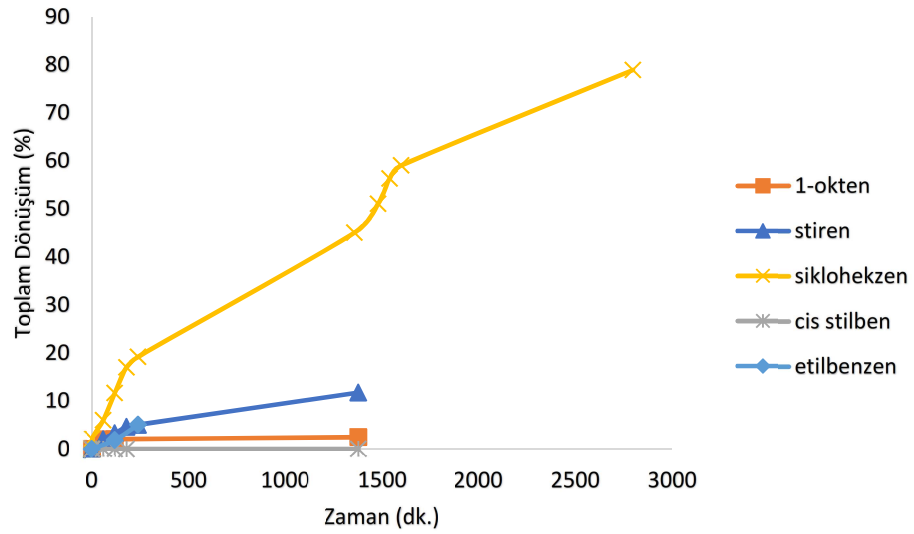


Şekil 3.28. Substratların saf su içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100)

Substratların şekil 3.29’da asetonitril ve şekil 3.30’da kloroformdaki grafikleri verilmiştir. Her iki grafikte de en fazla dönüşüm sikloheksen ile gerçekleşmiş olup sikloheksenden sonraki en yüksek dönüşüme ise stirende ulaşılmıştır. *cis*-stilben asetonitrilde %20 oranında dönüşüm verirken kloroform ile reaksiyonda dönüşüm gerçekleşmemiştir.



Şekil 3.29. Substratların asetonitril içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.:100, asetonitril:2 ml)



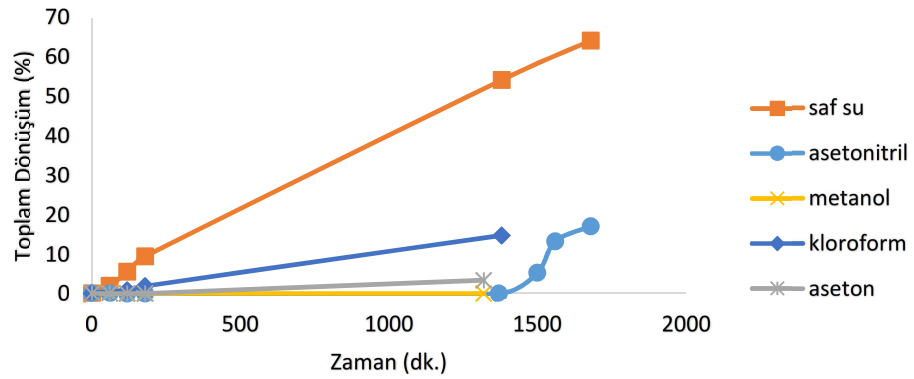
Şekil 3.30. Substratların kloroform içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, Mn(II) katalizörü, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.: 100, kloroform: 2 ml)

3.3. Zn(II) Kompleksi İle Yapılan Oksidasyon Çalışmaları

3.3.1. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonu

Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunda benzaldehit ürün olarak elde edilmiştir. Stiren oksidasyonunun farklı çözücü ve sıcaklıktaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Stiren oksidasyonunda çözücü aktivitesini incelemek amacıyla beş farklı çözücü (aseton, asetonitril, saf su, kloroform ve metanol) kullanılmıştır. Sıcaklık 313 K'e ayarlanıp, oksidant olarak TBHP kullanılmıştır. Şekil 3.31'de stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait grafik verilmiştir.



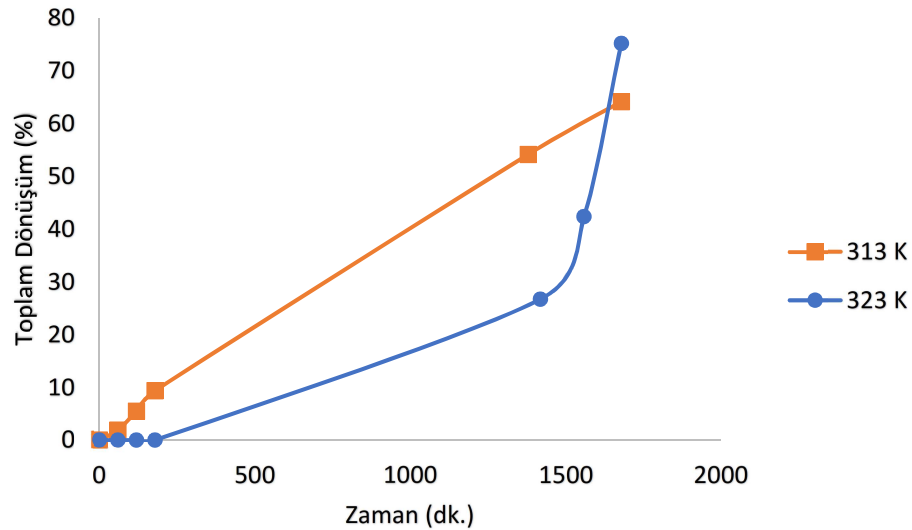
Şekil 3.31. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.: 100, kat: 3-5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol), çözücü: 2 ml)

Tablo 3.20’de stiren oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait değerler verilmiştir. Elde edilen verilere göre maksimum TON (64) ve TOF (2,3 sa.⁻¹) değerlerine saf su ile ulaşılmıştır. Metanol ile yapılan reaksiyonda ürün elde edilememiştir.

Tablo 3.20. *Zn(II) kompleksi ile yapılan Stiren oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP (0,0207 mol), sub./kat.: 100, kat: 3-5 mg (4,48x10⁻⁶ mol), çözücü. 2 ml)*

Çözücü	% Ürün Dağılımı	%Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	64,2 benzaldehit	64 (1680 dk.)	64	2,3
Aseton	3,3 benzaldehit	3 (1320 dk.)	3	0,1
Asetonitril	17,09	17 (1680 dk.)	17	0,6
Metanol	0	0	0	0
Kloroform	14,7 benzaldehit	15 (1380 dk.)	15	0,6

Stirende sıcaklık etkisini incelemek amacıyla 313 K ve 323 K’de reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (şekil 3.32). Reaksiyonda çözücü olarak saf su ve oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.



Şekil 3.32. *Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunun sıcaklıkla değişimi (Reaksiyon koşulları: sub./kat.: 100, çözücü: saf su, TBHP (0,0103 mol), kat: 5 mg (4,48x10⁻⁶ mol))*

Stiren oksidasyonunda tablo 3.21’deki verilere göre 323 K’de reaksiyonda %75 dönüşüm elde edilmiş olup maksimum TON (75) ve TOF (2,7 sa.⁻¹) değerlerine 323 K’de ulaşılmıştır.

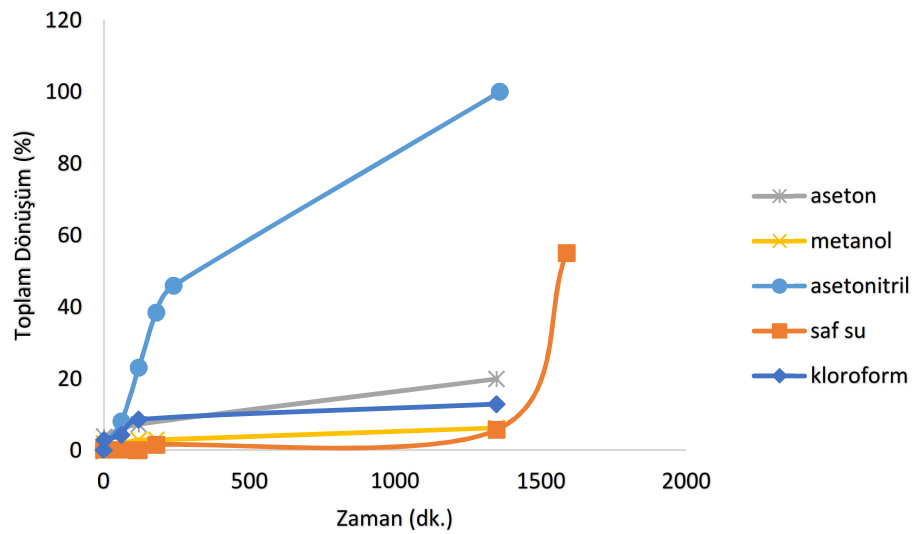
Tablo 3.21. Zn(II) kompleksi ile yapılan stiren oksidasyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler
(Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, çözücü:saf su, TBHP(0,0103 mol), kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Sıcaklık (K)	% Ürün Dağılımı	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
313	64,2 benzaldehit	64 (1680 dk.)	64	2,3
323	75,3 benzaldehit	75 (1680 dk.)	75	2,7

3.3.2. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonu

Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonu ile 2-siklohekzen-1-on, siklohekzen-1,2-diol ürünleri elde edilmiştir. Siklohekzen ile yapılan oksidasyon çalışmasında farklı sıcaklık ve çözücüdeki katalitik aktivitesi incelenmiştir.

Siklohekzen oksidasyonunda saf su, asetonitril, aseton, kloroform ve metanol kullanılarak reaksiyon aktivitesi araştırılmıştır (şekil 3.33). Sıcaklık 313 K'e ayarlanıp, oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.



Şekil 3.33. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

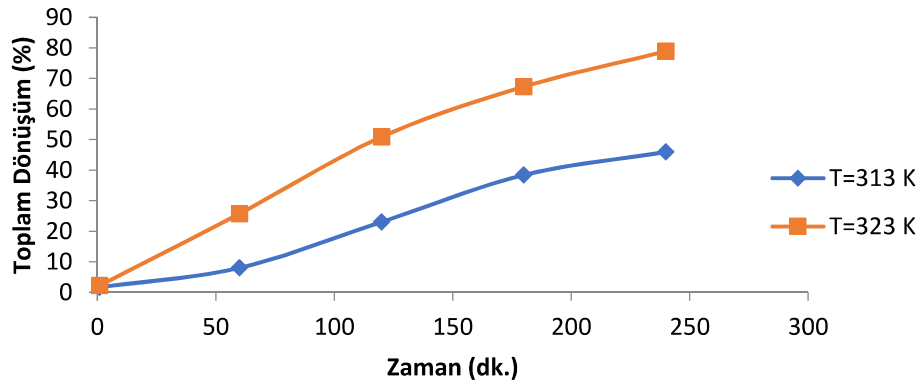
Siklohekzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait değerler tablo 3.22'de verilmiştir. Yapılan çalışmada asetonitril ile reaksiyon daha hızlı ilerleyip maksimum TON (100) ve TOF ($4,4 \text{ sa.}^{-1}$) değerlerine asetonitril ile ulaşılmıştır. En düşük TON ve TOF değerleri ise metanol ile tespit edilmiş ve %6 oranında dönüşüm elde edilmiştir.

Tablo 3.22. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Çözücü	% Ürün Dağılımı	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	55,02 2-siklohekzen-1-on	55 (1590 dk.)	55	2,1
Aseton	10,4 2-siklohekzen-1-on 9,5 siklohekzen-1,2-diol	20 (1350 dk.)	20	0,9
Asetonitril	74,05 2-siklohekzen-1-on 25,95 siklohekzen-1,2-diol	100 (1360 dk.)	100	4,4
Metanol	6,3 siklohekzen-1,2-diol	6 (1350 dk.)	6	0,3
Kloroform	6,27 2-siklohekzen-1-on 6,61 siklohekzen-1,2-diol	13 (1350 dk.)	13	0,6

Siklohekzenin farklı sıcaklıklardaki değişimini incelemek için 313 K ve 323 K’de asetonitril çözücüsünde ve oksidant olarak TBHP kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir (şekil 3.34).

Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun 240’ıncı dakikadaki 313 ve 323 K’de değişimine ait veriler tablo 3.23’de görülmektedir. Elde edilen verilere göre sıcaklık arttırıldığında reaksiyon hızında artış gerçekleşmiş, en yüksek TON (79) ve TOF (20 sa.⁻¹) değerlerine 323 K’de ulaşılmıştır.

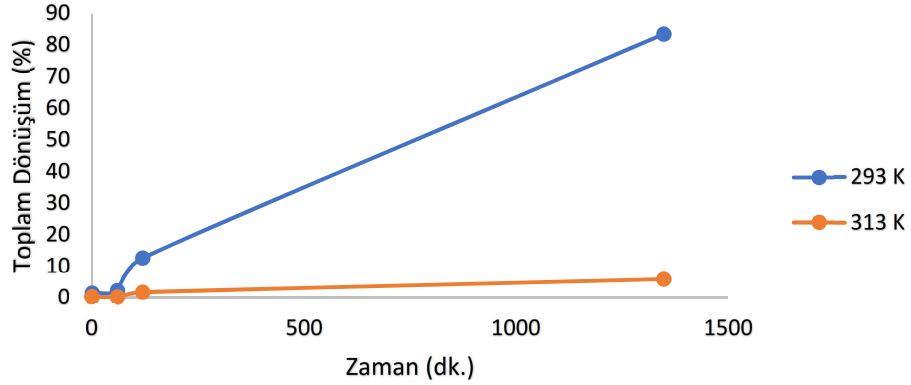


Şekil 3.34. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklar içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: asetonitril:2 ml, TBHP: 0,0207mol, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Tablo 3.23. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: çözücü: asetonitril, TBHP: 0,0207mol, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Sıcaklık (K)	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
313	45,9	46	12
323	78,9	79	20

Siklohekzenin saf sudaki sıcaklık aktivitesini incelemek için 293 K ve 313 K’de iki ayrı reaksiyon gerçekleştirilmiştir (şekil 3.35).



Şekil 3.35. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun saf suda farklı sıcaklıklardaki değişimi (Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun 1350’inci dakikada 293 K ve 313 K’de değişimine ait değerler tablo 3.24’te verilmiştir. Verilere göre sıcaklığın artırılması reaksiyon aktivitesini yavaşlatarak 293 K’de TON (84), TOF (4 sa.^{-1}) değerlerine sahip iken, 313 K’de TON (6) ve TOF ($0,3 \text{ sa.}^{-1}$) değeri elde edilmiş olup toplam dönüşüm miktarındada azalma kaydedilmiştir.

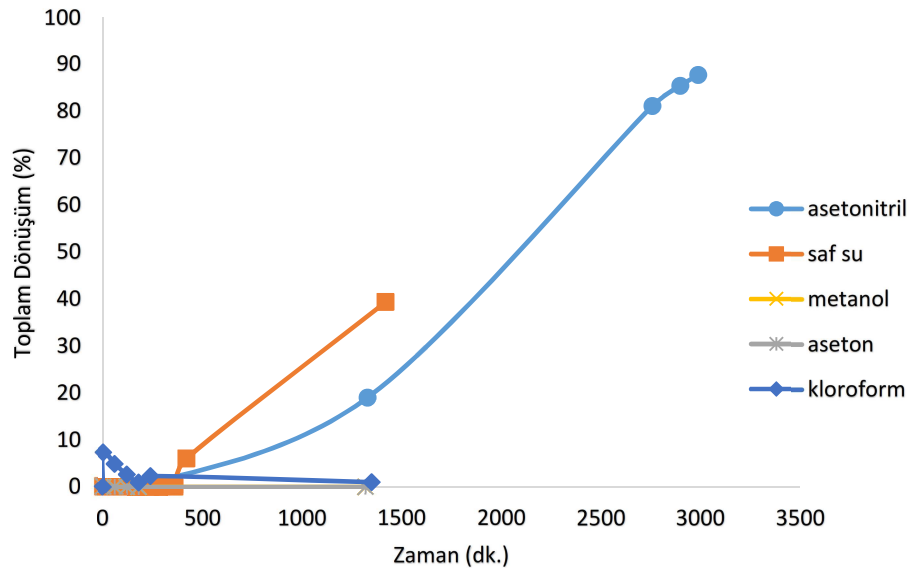
Tablo 3.24. Zn(II) kompleksi ile yapılan siklohekzen oksidasyonunun saf suda ve farklı sıcaklıklardaki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: sub./kat.:100, TBHP: 0,0103 mol, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Sıcaklık (K)	% Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
293	83,6	84	4
313	5,7	6	0,3

3.3.3. Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonu

Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonunda asetofenon, fenilasetik asit ve benzaldehit ürünleri elde edilmiştir. Etilbenzenin katalitik aktivitesini incelemek için farklı çözücü ve sıcaklıkta reaksiyonlar kurulup değişimleri incelenmiştir.

Çözücü etkisini incelemek için saf su, kloroform, aseton, asetonitril ve metanol ile 313 K’de reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (şekil 3.36).



Şekil 3.36. Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:3 mg ($2,68 \times 10^{-6}$ mol))

Tablo 3.25'te etilbenzen oksidasyonuna ait çalışmalar sonucunda çözücüler içerisinde en yüksek dönüşüm asetonitril ile gerçekleşmiştir. Maksimum TON (88) ve TOF ($1,8 \text{ sa}^{-1}$) değerlerine asetonitril çözücüsü ile ulaşılmıştır. Aseton ve metanol çözücülerini ile reaksiyonda herhangi bir ürün tespit edilememiştir.

Tablo 3.25. Zn(II) kompleksi ile yapılan etilbenzen oksidasyonunun farklı çözücüler içindeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, TBHP: 0,0207 mol, sub./kat.:100, kat:3 mg ($2,68 \times 10^{-6}$ mol))

Çözücü	% Ürün Dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	39,4 Asetofenon	39 (1420 dk.)	39	1,6
Aseton	0	0	0	0
Asetonitril	83,6 Asetofenon 4,2 fenilasetik asit	88 (2990 dk.)	88	1,8
Metanol	0	0	0	0
Kloroform	1,0 Benzaldehit	1 (1350 dk.)	1	0,04

Sıcaklık etkisini incelemek için kloroform çözücüsü kullanılarak 313 ve 353 K'de metanol çözücüsünde ise 313 ve 323 K olmak üzere çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen verilere göre çözücünün değiştirilmesi ve sıcaklığın artırılması reaksiyonu aktif hale getirmemiş ve dönüşüm gerçekleşmemiştir.

3.3.4. Zn(II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonu

Zn(II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyonunda çözücü ve sıcaklık değiştirilerek reaksiyonun katalitik aktivitesi incelenmiştir.

Çözücü etkisini incelemek için aseton, metanol, asetonitril, kloroform ve saf su kullanılmıştır. Reaksiyon 313 K’de ve oksidant olarak TBHP kullanılarak yapılmıştır. Zn (II) kompleksi ile yapılan 1-okten oksidasyon çalışmasına göre saf su, aseton, metanol, kloroform ve asetonitril çözücüleri ile reaksiyonda ürün elde edilememiştir.

Kloroform çözücüsünde 313 ve 353 K’de iki reaksiyon kurularak sıcaklık etkisi araştırıldı. Her iki sıcaklıkta da reaksiyon aktivite göstermemiş ve dönüşüm gerçekleşmemiştir.

3.3.5. Zn(II) kompleksi ile yapılan *cis*-stilben oksidasyonu

Zn(II) kompleksi ile yapılan *cis*-stilben oksidasyonunda benzofenon, benzaldehit, *cis*-stilben oksit ürünleri elde edilmiştir. *cis*-stilben oksidasyonu farklı sıcaklık ve çözücü kullanılarak katalitik aktivitesi incelenmiştir.

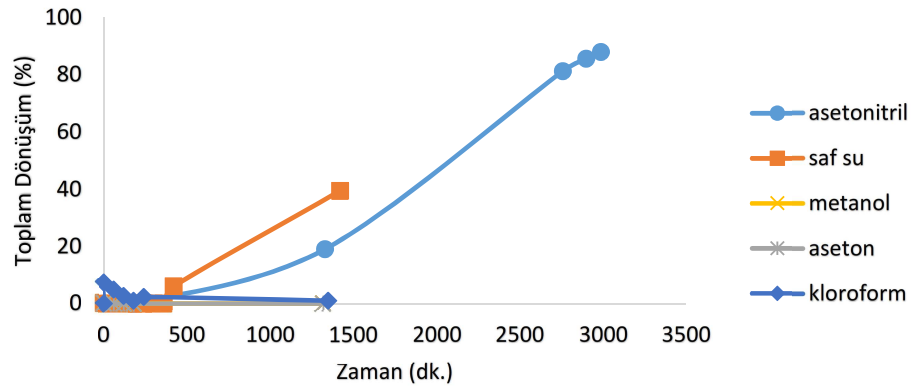
Çözücü etkisini incelemek için, beş ayrı çözücü kullanılmıştır. Reaksiyon 313 K’de ve oksidant olarak TBHP kullanılmıştır.

Tablo 3.26’daki verilere göre *cis*-stilben oksidasyonu 1320 dakikada saf su dışındaki diğer çözücüler içerisinde reaksiyon vermeyip, dönüşüm gerçekleşmemiştir.

Tablo 3.26. Zn(II) kompleksi ile yapılan *cis*-stilben oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.:100, kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol), TBHP:0,0103 mol)

Çözücü	% Ürün Dağılımı	%Toplam Dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	3,7 benzaldehit 1,9 <i>cis</i> -stilben oksit	5,6	6	0,3
Aseton	0	0	0	0
Asetonitril	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	0
Kloroform	0	0	0	0

Sıcaklık 353 K’e ayarlanıp beş farklı çözücü kullanılarak, çözücü ve sıcaklık arasındaki ilişki incelenmiştir (şekil 3.37). Reaksiyonda saf su hekzan ile ekstraksiyon işlemi yapıldıktan sonra dönüşüm kaydedilmiştir.



Şekil 3.37. Zn(II) kompleksi kullanılarak yapılan *cis*-stilben oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), kat:5 mg ($4,48 \times 10^{-6}$ mol))

Zn(II) kompleksi kullanılarak yapılan *cis*-stilben oksidasyonunda 353 K ve farklı çözücülerdeki değişime ait veriler incelendiğinde *cis*-stilben ile en yüksek dönüşüm çözücüler içerisinde kloroform ile gerçekleşmiş maksimum TON (91) ve TOF ($4,1 \text{ sa.}^{-1}$) değerleri elde edilmiştir (tablo 3.27). 313 ve 353 K’de yapılan çalışmalar kıyaslandığında, metanol ile iki sıcaklıktada reaksiyonda dönüşüm gerçekleşmemiş, fakat diğer çözücülerde sıcaklık artışına bağlı olarak dönüşüm oranlarının arttığı görülmektedir.

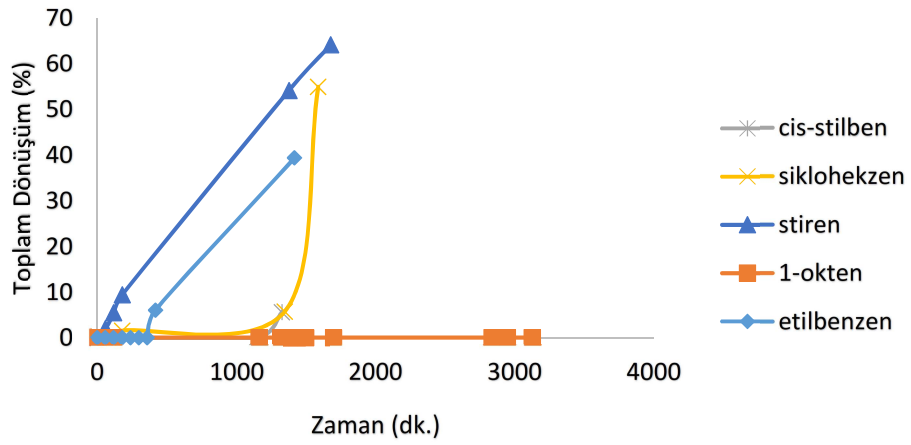
Tablo 3.27. Zn(II) kompleksi ile yapılan *cis*-stilben oksidasyonunun farklı çözücülerdeki değişimine ait veriler (Reaksiyon koşulları: 353 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), kat:5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))

Çözücü	% Ürün Dağılımı	%Toplam dönüşüm	TON	TOF (sa. ⁻¹)
Saf su	66,8 benzofenon	67 (1440 dk.)	67	3
Aseton	18,4 benzaldehit 12,3 benzofenon 10,5 <i>cis</i> -stilben oksit	41,2 (1320 dk.)	42	2
Asetonitril	3,7 benzofenon 6,3 <i>cis</i> -stilben oksit	9,9 (1320 dk.)	10	0,4
Metanol	0	0 (1320 dk.)	0	0
Kloroform	14,1 benzaldehit 76,7 benzofenon	90,8 (1320 dk.)	91	4,1

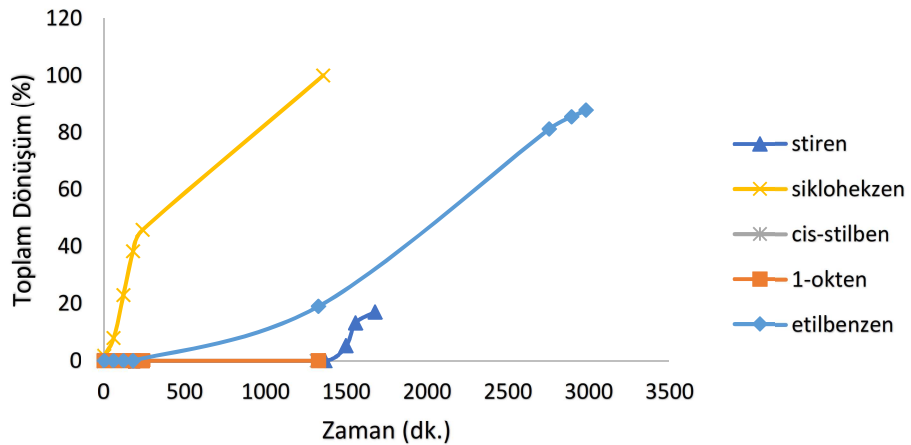
Zn(II) kompleksi kullanılarak aynı çözücüler içinde substratların değişimi şekil 3.38-3.41’te verilmiştir. Saf su dışındaki diğer tüm çözücülerde siklohekzen ile en yüksek dönüşüm sağlanmıştır. Substratlar ve çözücüler karşılaştırıldığında çoğunlukla halkalı yapıda olan (stiren, siklohekzen, *cis*-stilben, etilbenzen) alkenler düz zincirli 1-okten’e göre daha aktif ve dönüşüm gerçekleşirken 1-okten ile dönüşüm gerçekleşmemiştir.

Metanol çözücüsünde substratlar içerisinde yalnızca siklohekzen metanolde tepkimeye girerek 1350 dakikada %6,2 oranına bir dönüşüm kaydedilmiştir.

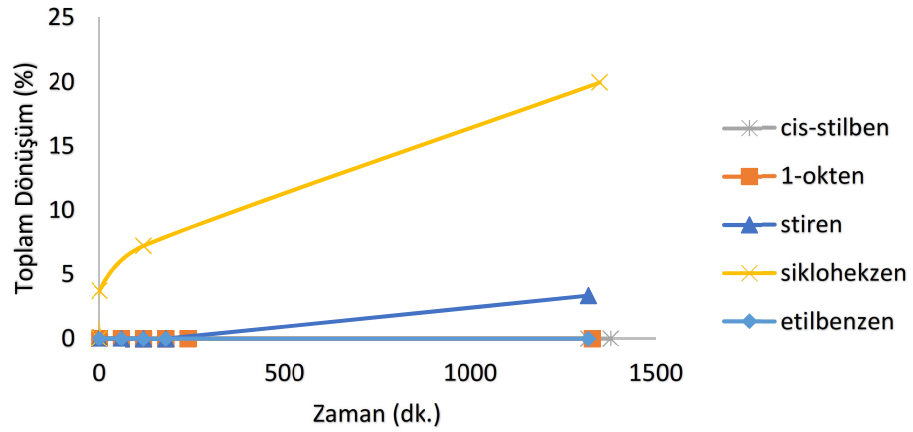
Şekil 3.42-3.44 reaksiyon koşulları oksidant olarak TBHP, asetonitril çözücüsünde, sub./kat.:100 ve 313 K’de substratların iki farklı kompleksteki değişimleri verilmiştir. *cis*-stilben oksidasyonunda Mn(II) kompleksi ile 1300 dakikada %20’lik dönüşüm elde edilirken Zn(II) ile herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Mn(II) kompleksi ile 1-okten’in katalitik oksidasyonunda 5760 dakikada %83 dönüşüm elde edilmiştir fakat Zn(II) kompleksi ile reaksiyon gerçekleşmemiştir.



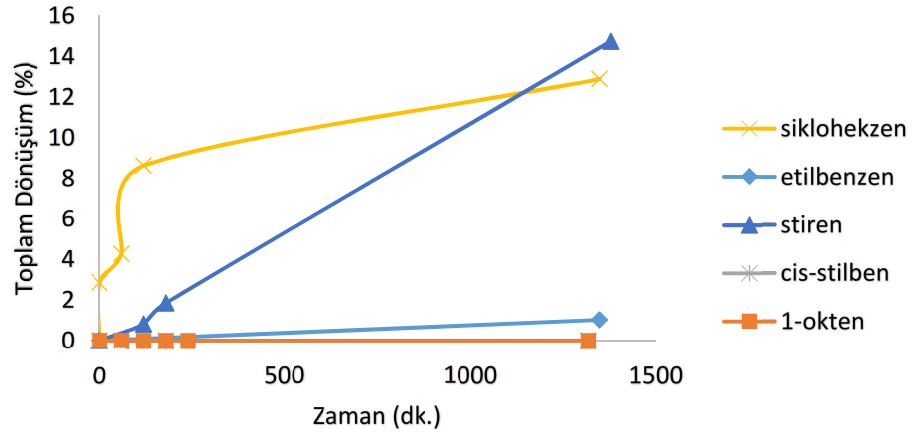
Şekil 3.38. Substratların saf su içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, TBHP (0,0103 mol), Zn(II): 5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)



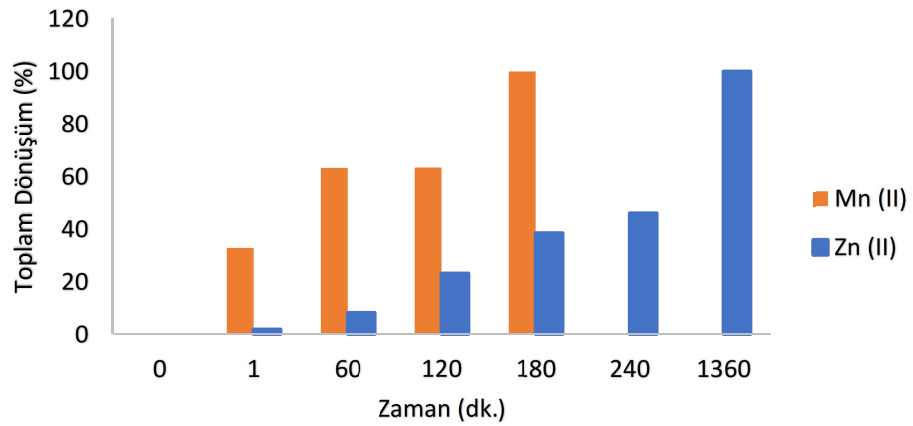
Şekil 3.39. Substratların asetonitril içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları:313 K, sub./kat.:100, TBHP(0,0207 mol), Zn(II):3-5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü:2 ml)



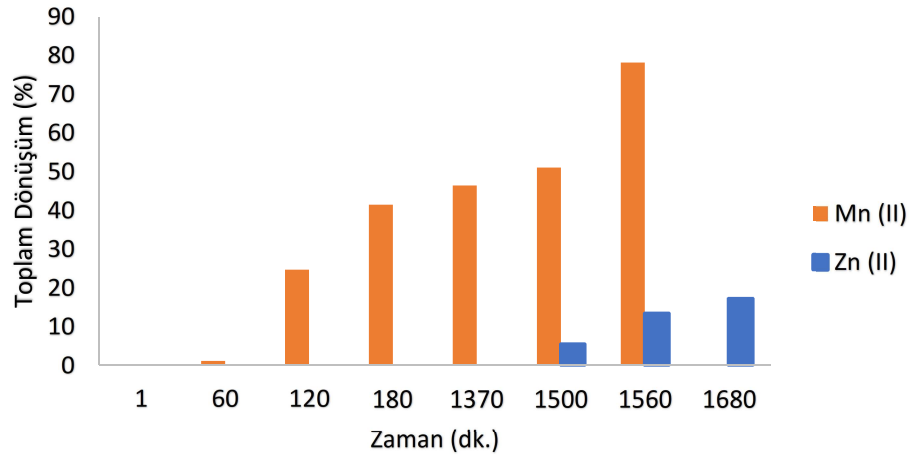
Şekil 3.40. Substratların aseton içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.: 100, TBHP (0,0103 mol), Zn(II): 3-5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol), çözücü: 2 ml)



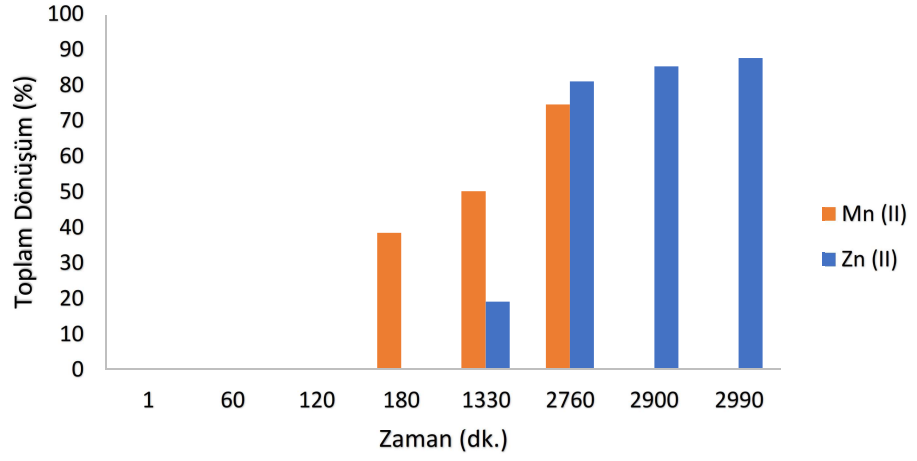
Şekil 3.41. Substratların kloroform içindeki değişimi (Reaksiyon koşulları: 313 K, sub./kat.: 100, oksidant: TBHP (0,0103 mol), Zn(II): 3-5 mg ($4,56 \times 10^{-6}$ mol))



Şekil 3.42. Siklohekzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



Şekil 3.43. Stiren oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



Şekil 3.44. Etilbenzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi

4. SONUÇ

Bu çalışmada, Mn(II) ve Zn(II) kompleksleri H₂adip ve 2,2'-bipy ligandları kullanılarak iki çekirdekli [Mn₂(μ-adip)(H₂O)₂(2,2'-bipy)₄](ClO₄)₂ ve [Zn₂(μ-adip)(2,2'-bipy)₄](ClO₄)₂·H₂O·CH₃OH kompleks yapılar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompleks bileşikler katalizör olarak kullanılıp alkenler üzerindeki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Her iki kompleks içinde C=C (sp²) çifte bağa sahip *cis*-stilben, stiren, siklohekzen, etilbenzen, 1-okten gibi alkenlerin oksidasyon tepkimeleri çalışılmıştır.

Mn(II) kompleksi kullanılarak yapılan alken oksidasyonunda kullanılan substratlar arasında en iyi aktivite 313 K'de siklohekzen ile sağlanmıştır. Siklohekzen oksidasyonunda en düşük dönüşüm 2800 dakikada %79 oranında kloroform çözücüsüyle gerçekleşirken, diğer çözücülerde (aseton, metanol, asetonitril, saf su) %100 dönüşüm elde edilmiştir. Siklohekzen oksidasyonu için sıcaklık etkisi karşılaştırıldığında 293 K'de 180 dakikada, 353 K'de ise 300 dakikada %100 dönüşüme ulaşılarak sıcaklık artışının tepkime hızını azalttığı tespit edilmiştir. Sub./kat. oranları kıyaslandığında ise sub./kat.:100'de 180 dakikada, sub./kat.:400'de ise süre uzayarak 1572 dakikada % 100 dönüşüme ulaşılmıştır.

Mn(II) kompleksinde 313 K'de *cis*-stilben dışındaki diğer substratlar katalitik olarak aktiflik gösterirken, *cis*-stilben yalnızca asetonitril ve saf su ile tepkime vermiştir. *cis*-stilben oksidasyonu için en yüksek aktivite 363 K'de ve saf su çözücüsünde gerçekleşmiştir. *cis*-stilben ile saf suda ve 363 K'de yapılan döngüsel çalışmada, birinci döngüde 300 dakikada TON (81) TOF (16 sa.⁻¹) iken beşinci döngüde TON (20), TOF (4 sa.⁻¹) olup döngü ilerledikçe katalitik aktivitenin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Siklohekzen oksidasyonunun UV-görünür bölge spektrumu ile takibi yapılarak, elde edilen verilere göre 1'inci dakikada maksimum absorban 277 nm iken 1440'ıncı dakikada ise 298 nm'ye çıkarak reaksiyon ilerledikçe dalga boyundada artış olduğu yapılan çalışmalar sonucu kaydedilmiştir.

Zn(II) kompleksi kullanılarak yapılan oksidasyon çalışmasında 313 K'de en iyi aktivite substratlar içerisinde siklohekzen ve asetonitril çözücüsünde 1360 dakikada %100 dönüşüm ile gerçekleşmiştir. 1-okten çalışılan çözücü ortamlarında oksidasyona uğramamıştır. Saf su ve kloroform ile en yüksek dönüşüm ise stiren ile elde edilmiştir. Stiren saf suda TON (64), TOF (2,3 sa.⁻¹) değerlerine sahip olup, kloroformda ise TON (15), TOF (0,6 sa.⁻¹) verileri elde edilmiştir. *cis*-stilben 313 K'de saf su dışındaki

çözücülerle reaksiyon vermeyip saf suda ise yalnızca %5,6 oranında bir dönüşüm elde edilmiştir. *cis*-stilben için en iyi aktivite 353 K’de kloroform çözücüsünde gerçekleşerek 1320 dakikada toplam %91 oranında dönüşüm kaydedildi. Hem Mn(II) hem de Zn(II) kompleksinde *cis*-stilben 353 K’de sadece metanol çözücüsünde reaksiyon vermeyip dönüşüm gerçekleşmemiştir.

Mn(II) ve Zn(II) kompleksleri karşılaştırıldığında Mn(II) kompleksinin aktivitesinin daha yüksek olduğu yapılan çalışmalar sonucu tespit edilmiştir. *cis*-stilben, stiren, siklohekzen, etilbenzen, 1-okten için yapılan oksidasyonlarda Mn(II) kompleksi ile daha kısa sürede, daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir.



KAYNAKÇA

- Awasthi, D., Gupta, S., & Awasthi, G. (2019). Application of Transition Metal Complex in Medicine. *WJPMR*, 5(7), 54-84.
- Bikas, R., Ghorbanloo, M., Sasani, R., Pantenburg, I., & Meyer, G. (2017). Manganese (II) complexes of hydrazone based NNO-donor ligands and their catalytic activity in the oxidation of olefins. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(5), 819-830.
- Bolat, S. (2015). *Tek, Çift ve Polimerik Yapılı Mn(II)-Benzoik Asit Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Chen, J., Fukuzumi, K., Ip, B., & Florence Cid, A. (2014). Metal coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: a review. *International Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 3(3), 36-45.
- Devereux, M., McCann, M., Leon, V., Geraghty, M., McKee, V., & Wikaira, J. (2000). Synthesis and fungitoxic activity of manganese (II) complexes of fumaric acid: X-ray crystal structures of [Mn(fum)(bipy)(H₂O)] and [Mn(phen)₂(H₂O)₂](fum).4H₂O (fum=H₂=fumaric acid; bipy=2,2'-bipyridine; phen=1,10-phenanthroline). *Polyhedron*, 19, 1205-1211.
- Devereux, M., McCann, M., Leon, V., McKee, V., & Ball, R. (2002). Synthesis and catalytic activity of manganese (II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of [Mn(pyr)₂]_n, [Mn(dipic)(bipy)₂].4.5H₂O and [Mn(chedam)(bipy)].H₂O. *Polyhedron*, 21, 1063-1071.
- Eom, G. H.; Park, H. M.; Hyun, M. Y.; Jang, S. P.; Kim, C.; Lee, J. H.; Lee, S. K.; Kim, S. J.; Kim, Y. (2011). Anion effects on the crystal structures of ZnII complexes containing 2,2'-bipyridine: Their photoluminescence and catalytic activities. *Polyhedron*, 30, 1555-1564.
- Erdemir, S. (2007). *Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Fei, H., Liu, X., Li, Z., & Feng, W. (2015). Synthesis of manganese coordination polymer microspheres for lithium-ion batteries with good cycling performance. *Electrochimica Acta*, 174, 1088-1095.
- Ghiaci, M., Molaie, F., Sedaghat, M. E., & Dorostkar, N. (2010). Metalloporphyrin covalently bound to silica. Preparation, characterization and catalytic activity in oxidation of ethyl benzene. *Catalysis Communications*, 11, 694-699.
- Guo, Y., Ma, P., Wang, J., & Niu, J. (2011). Two multi-dimensional frameworks constructed from zinc coordination polymers with pyridine carboxylic acids. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 3121-3127.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Li, Q., Sun, Z., Liang, Q., Zhou, M., Xu, S., Li, Z., & Sun, D. (2019). Novel tetrasubstituted zinc phthalocyanine-attapulgitite composites for efficient catalytic oxidation of styrene with tert-butyl hydroperoxide as oxidant. *Solid State Sciences*, 97, 1-9.
- Li, X., Sun, D., Cao, R., Sun, Y., Wang, Y., Bi, W., . . . Hong, M. (2003). [Zn₂(H₂O)₃(2,2'-bipy)₂(btc)][Zn(H₂O)(2,2'-bipy)(btc)].8H₂O: a novel zinc-carboxylate complex consisting of independently cationic and anionic chains. *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 908-911.
- Nehru, K., Kim, S. J., Kim, I. Y., Seo, M. S., Kim, Y., Kim, J., & Nam, W. (2007). A highly efficient non-heme manganese complex in oxygenation reactions. *Chem. Commun.*, 4623-4625.

- Othman, S. (2019). Catalysts of the preparation and industrial importance of catalysis and catalyst deactivation. *International Journal of Advanced Chemistry Research*, 1(2), 23-27.
- Österlund, L.-L. (2010). *Redox model in chemistry*. Sweden: Umea.
- Palanisami, N., & Murugavel, R. (2011). Synthesis, spectral characterization, and single crystal X-ray structures of a series of manganese-2,2'-bipyridine complexes derived from substituted aromatic carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, 365, 430-438.
- Park, S. E., Song, W. J., Ryu, Y. O., Lim, M. H., Song, R., Kim, K. M., & Nam, W. (2005). Parallel mechanistic studies on the counterion effect of manganese salen and porphyrin complexes on olefin epoxidation by iodosylarenes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 424-431.
- Ronne, M. H., Cho, D., Madsen, M. R., Jakobsen, J. B., Eom, S., Escoude, E., . . . Daasbjerg, K. (2020). Ligand-Controlled Product Selectivity in Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Using Manganese Bipyridine Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 4265-4275.
- Salavati-Niasari, M., Farzaneh, F., & Ghandi, M. (2002). Oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by alumina-supported manganese (II) complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 186, 101-107.
- Sharma, S., Sinha, S., & Chand, S. (2012). Polymer Anchored Catalysts for Oxidation of Styrene Using TBHP and Molecular Oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 8806-8814.
- SIMANDI, L. I. (1992). *Catalytic Activation Of Dioxygen By Metal Complexes*. Dordrecht: Kluwer Academic.
- Warra, A. (2011). Transition metal complexes and their application in drugs and cosmetics-A Review. *J. Chem. Pharm. Res.*, 3(4), 951-958.
- Wortmann, R., Flörke, U., Sarkar, B., Umamaheshwari, V., Gescheidt, G., Herres-Pawlis, S., & Henkel, G. (2011). Synthesis and Characterisation of Novel (Guanidine) manganese Complexes and Their Application in the Epoxidation of 1-Octene. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 121-130.
- Xu, Y. P., Chen, W. T., Yi, C., Huang, J. G., Zhang, D. W., & Wang, Y. F. (2018). A novel manganese complex with mixed ligands: preparation, structure, photoluminescent and semiconductive properties. *Journal of Chemical Research*, 42, 148-152.
- Yang, Y., Zhong, W., Nie, B., Chen, J., Wei, Z., & Liu, X. (2017). Synergetic oxidation of ethylbenzene to acetophenone catalyzed by manganese (II) complexes bearing pendant iodophenyl groups. *Journal of Organometallic Chemistry*, 853, 136-142.
- Yao, J., Huang, W., Li, B., Gou, S., & Xu, Y. (2002). A novel one-dimensional single helix derived from 2,2'-bipyridine based Zn (II) species directed self-assembly with 1,2-benzenedicarboxylate. *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 711-714.
- Yılmaz, F. (2007). *Süperkritik CO2 Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Zhang, C., & Janiak, C. (2001). Synthesis and Crystal Structure of Manganese (II) Bipyridine Carboxylato Complexes: [(bipy)₂MnII(μ-C₂H₅CO₂)₂MnII(bipy)₂](ClO₄)₂ and

- [MnII(CICH₂CO₂)(H₂O)(bipy)₂]ClO₄.H₂O (bipy=2,2'-bipyridine). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627, 1972-1975.
- Zhang, Y. (2017). On Study of New Progress and Application of Coordination Chemistry in Chemistry and Chemical Industry in Recent Years. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 100, 1-5.
- Zhang, Z., Duan, Y., Zhang, L., Yu, M., & Li, J. (2015). Synthesis, crystal structure of two new Zn (II), Cu (II) porphyrins and their catalytic activities to ethylbenzene oxidation. *Inorganic Chemistry Communications*, 58, 53-56.
- Zubair, M., Sirajuddin, M., Haider, A., Ullah, K., Ullah, I., Munir, A., . . . Tahir, M. N. (2018). Synthesis, physicochemical characterizations and in vitro biological evaluations of amide based Zn (II) carboxylates. *Inorganica Chimica Acta*, 482, 567-578.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0001-8801-5191

Adı Soyadı : Mehtap BAL

Eğitim:

- Lise: Hasan Ali Yücel Lisesi
- Lisans Eğitimi: Uludağ Üniversitesi -Kimya Bölümü
- Lisans Eğitimi: Uludağ Üniversitesi- Gıda Mühendisliği
- Yüksek Lisans: Eskişehir Teknik Üniversitesi- Anorganik Kimya

İş Deneyimleri:

- Stajyer Mühendis: Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
- Kimya Öğretmeni: Çözüm Koleji