

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİAMİNOMALEONİTRİL TÜREVİ SCHİFF BAZI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SODYUM
KLORİTE KATALİTİK ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Berat KARABİNA

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

TEMMUZ 2025

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİAMİNOMALEONİTRİL TÜREVİ SCHİFF BAZI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SODYUM
KLORİTE KATALİTİK ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Berat KARABİNA

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

TEMMUZ 2025

Ahmet Berat KARABİNA tarafından Diaminomaleonitril Türevi Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Klorite Katalitik Etkileri” adlı tez çalışması 31.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **Anorganik** Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Uğursoy OLGUN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Seda G. SAĞDINÇ**
Kocaeli Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Diaminomaleonitril Türevi Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Klorite Katalitik Etkileri” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(31/07/2025)

Ahmet Berat KARABİNA





Sevgili Müstakbel Eşim Tuğba'ya ve Gelecekteki Çocuklarıma ...



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve yönlendirmeleriyle bana her zaman destek olan değerli danışmanım Prof. Dr. Salih Zeki Yıldız'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Kendisinin akademik rehberliği ve yapıcı eleştirileri, çalışmamın hem bilimsel derinliğini hem de genel niteliğini önemli ölçüde artırmıştır. Ayrıca değerli ikincil danışmanım Doç. Dr. Murat Tuna'ya ve öğrencisi Dr. Tuğba Uğur'a çalışmalarım sırasında bana verdiği maddi manevi desteği için teşekkür ederim.

Araştırmalarımnda yararlandığım kaynaklara erişimim konusunda sağladıkları destekten ötürü Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne ve burada bulunan bütün personele teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan tüm/kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Bu sürecin her aşamasında yanımda olan, bana moral ve motivasyon sağlayan müstakbel sevgili eşim Tuğba Ertetik'e minnettarım. Çoğu zaman karşılaştığım zorluklarda verdiği manevi destek, bu çalışmayı tamamlamamda en büyük güç kaynağım olmuştur.

Çok değerli kardeşim, ailem ve dostum Ensar Karabina'ya bana olan inancı ve verdiği değer için özel olarak teşekkür ederim.

Ayrıca lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bana ev arkadaşlığı yapan değerli dostlarım Emir Murat Erdoğan ve Emin Kurt'a bütün destek ve katkıları için teşekkür ederim.

Tezimin teslim süreçlerinde bana gösterdikleri anlayış ve imkanlar için çalıştığım Altınayar Kimya Sanayi ve Ticaret LTD. ŞTİ. Firmasına Teşekkür ederim.

Ahmet Berat KARABİNA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı ve Amacı	1
1.2. Hipotez	2
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Schiff Bazı Ligandı	5
2.1.1. Schiff bazlarının genel sentezi	5
2.1.2. Schiff bazlarının sınıflandırılması	6
2.1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri	7
2.1.4. Schiff bazı komplekslerinin sentezi	8
2.1.5. Schiff bazı komplekslerinin karakterizasyonu	9
2.1.6. Schiff bazı katalizörleri ve uygulamaları	10
2.1.7. Schiff bazı metal komplekslerinin katalizör olarak kullanımı	11
2.1.8. Oksidasyon reaksiyonları	11
2.1.9. İndirgeme reaksiyonları	12
2.1.10. Hidrojenasyon reaksiyonları	13
2.1.11. Epoksidasyon reaksiyonları	14
2.1.12. Katalitik mekanizmaları	15
2.2. Klor Dioksit	16
2.2.1. Klor dioksit özellikleri	18
2.2.2. Klor dioksit üretimi	18
2.2.3. Sodyum kloratın indirgenmesi	19
2.2.4. Sodyum kloritin asit veya klorla tepkimesi	19
2.2.5. Klorit çözeltisinin elektrolizi	19
2.2.6. Peroksit, klorat ve sülfirik asit yöntemi	19
2.2.7. Klor gazı ve katı sodyum kloritten üretilmesi	20
2.3. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar, Gaussian Yazılımı ve TD-DFT Tabanlı Spektroskopik Analizlerin Teorik Temelleri	20
2.3.1. Kristal alan teorisi ve uygulama alanları	23
2.3.2. Ligand alan teorisi ve geçiş metali komplekslerine uygulamaları	24

2.4. Geçiş Metali Komplekslerinin Elektronik Yapısı ve Spektroskopik Karakterizasyonu:.....	26
2.4.1. Racah parametreleri ve elektronlar arası itme.....	26
2.4.2. Nefelauxetik etki ve nefelauxetik oran.....	27
2.4.3. Tanabe-Sugano diyagramları: d-elektron konfigürasyonu.....	28
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	31
3.1. Sodyum Kloritten Rutenyum Katalizörü İle Klor Dioksit Üretimi	31
3.2. Klor Dioksit ile Aromatik Aldehitlerin Oksidasyonu	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	37
4.2. Kullanılan Cihazlar ve Metotlar	37
4.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	38
4.4. Schiff Bazı Ligandı Sentezi.....	39
4.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi	40
4.6. Kuantum Hesaplamaları	46
4.7. Katalizörler İçin Kinetik Çalışmalar	46
4.7.1. Çözeltilerin hazırlanması.....	46
4.7.2. Kinetik ölçümlerin alınması	47
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	49
5.1. Karakterizasyon ve Hesaplamaların Yorumlanması	49
5.1.1. 3,5-Di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit karakterizasyonu	49
5.1.2. 3,5-Di-tert-bütıl-2-hidroksibenzaldehit türevli Schiff bazı bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	52
5.1.3. Ligandın kuantum kimyasal hesaplamalarla teorik karakterizasyon	61
5.1.4. Ni(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar.....	65
5.1.5. Mn(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar	75
5.1.6. Zn(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar	83
5.1.7. Fe(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar.....	88
5.1.8. Cu(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar	94
5.1.9. Co(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar	100
5.2. Kinetik Ölçümlerin Yorumlanması	106
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	125
KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	139

KISALTMALAR

^{13}C-NMR	: Karbon-13 NMR
^1H-NMR	: Proton NMR
6-311G(d,p)	: Polarizasyon fonksiyonlu baz seti
B3LYP	: Hibrit fonksiyonel (Becke, Lee-Yang-Parr)
BM	: Bohr Magneton
C=N	: İmin grubu
C=O	: Karbonil grubu
CCSD	: Coupled Cluster Yöntemi
CH₃	: Metil grubu
Cl₂	: Klor gazı
ClO₂	: Klor dioksit
ClO₂⁻	: Klorit iyonu
ClO₃⁻	: Klorat iyonu
Co(II)	: +2 değerlikli kobalt iyonu
CO₂	: Karbondioksit
Cu(II)	: +2 değerlikli bakır iyonu
d-d geçişleri	: Metal merkezli d orbitaller arası geçişler
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ET	: Elektron Transferi
Fe(II)	: +2 değerlikli demir iyonu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H₂O	: Su
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hartree-Fock Yöntemi
KAT	: Kristal Alan Teorisi
LAT	: Ligand Alan Teorisi

LFT	: Ligand Field Theory
LMCT	: Ligandtan Metale Yük Transferi
MLCT	: Metalden Liganda Yük Transferi
Mn(II)	: +2 değerlikli mangan iyonu
Mn(III)	: +3 değerlikli mangan iyonu
MO	: Moleküler Orbital
MP2	: İkinci Mertebe Pertürbasyon Teorisi
MS	: Kütle Spektrometrisi
n→π*	: Yalnız çift elektron → pi orbitale geçiş
NaCl	: Sodyum klorür
NaClO₂	: Sodyum klorit
NaClO₃	: Sodyum klorat
NaHSO₄	: Sodyum hidrojen sülfat
Ni(II)	: +2 değerlikli nikel iyonu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NTO	: Doğal Geçiş Orbitalleri
O₂	: Oksijen gazı
OAT	: Oksijen Atom Transferi
OAT	: Oksijen Atom Transferi
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
TD-DFT	: Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi
wB97X-D	: Dispersiyon düzeltmeli hibrit fonksiyonel
Zn(II)	: +2 değerlikliinko iyonu
Meff	: Etkili manyetik moment
π→π*	: Pi orbitaller arası geçiş

SİMGELER

A	: Racah parametresi A
B	: Racah parametresi B
C	: Racah parametresi C
β	: Nefelauxetik oran
Δ	: Kristal Alan Kararlılık Enerjisi





TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Kullanılan reaktifler ve katalizörler reaksiyon şartları ve sonuçları ile görülmektedir [24].	34
Tablo 5.1. Elektronik Geçişler.....	55
Tablo 5.2. X-Ray Kristal Dataları görülmektedir.....	60
Tablo 5.3. Deneysel ve Teorik FT-IR karşılaştırması görülmektedir.	64
Tablo 5.4. Teorik yüklerin karşılaştırılması tabloda görülmektedir.....	70
Tablo 5.5. Kompleksleşmeden sonra değişen bağ uzunlukları görülmektedir. Teorik olarak hesaplanan ligand ve Ni(II)L karşılaştırılmıştır.	73
Tablo 5.6. Deneysel elektronik spektrum verileri görülmektedir.....	84
Tablo 5.7. Deneysel veriler tabloda görülmektedir. 765 nm bir d-d geçişi, 525 ve 590 nm –MLCT geçişi, 405 nm - d-d geçişi olarak yorumlandı.....	90
Tablo 5.8. Deneysel veriler tabloda görülmektedir.	96
Tablo 5.9. Deneysel veriler tabloda görülmektedir.	102



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Schiff bazlarının aminlerden sentezi [6].....	5
Şekil 2.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması [15].....	6
Şekil 2.3 (a) Primer Aminden Meydana Gelen İminler, (b) Anilinden Meydana Gelen Aniller, (c) Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler, (d) Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler), (e) Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler, (f) Sübstitüe Aromatik Aminlerden Türeyen İminler ve (g) Diaminlerden Türeyen İminler olarak genel tasnif verilmektedir [7].	7
Şekil 2.4 Seçici katalitik oksidasyon çevrimi [27].....	12
Şekil 2.5 CO ₂ 'in Cu(I) kompleksi ile oksalata tek elektronlu indirgenmesi [30].	13
Şekil 2.6. Klor Dioksit (ClO ₂) moleküler rezonans yapıları görülmektedir [47].....	17
Şekil 2.7 Sol üst köşeden sağa doğru sırasıyla d2-d3-d4-d5-d6-d7-d8 sistemlerine ait Tanabe-Sugano Diyagramları görülmektedir [103].	29
Şekil 3.1. Klor dioksit Ru(II) katalizörlüğünde aktivasyon grafiği [24].....	32
Şekil 3.2. Klor dioksitin dönüşümü için genel mekanizma Mn(III) katalizörü varlığında [24].	33
Şekil 4.1. Kinetik ölçümlerin alındığı sistemin diyagramı.	48
Şekil 5.1. Aldehitin Sentez mekanizması [70].....	49
Şekil 5.2. Aldehitin FT-IR Spektrumu.....	51
Şekil 5.3 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit'in ¹ H-NMR (üst) ve ¹³ C-NMR (alt) spektrumları.	52
Şekil 5.4. Ligandın genel sentez şeması.	53
Şekil 5.5. Ligand'a ait FT-IR spektrumu verilmiştir.	54
Şekil 5.6. Proton NMR Spektrumu görülmektedir.	54
Şekil 5.7. Proton NMR Spektrumu görülmektedir.	55
Şekil 5.8. UV-Vis. Spektroskopi ile kloroformda alınmış analiz.	56
Şekil 5.9. Trans-Ligand'a ait kloroform içerisindeki Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir.	56
Şekil 5.10. Cis-Ligand'a ait kloroform içerisindeki Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir.	57
Şekil 5.11. Ligandın teorik beklenen kütle değerleri görülmektedir.	58
Şekil 5.12. Deneysel Kütle Spektroskopisi (MS-Maldi Toff) görülmektedir.....	58
Şekil 5.13. X-Ray Kristal Analizi, iki farklı tür kristalden Trans-Ligand kristal yapısı yukarıdadır.	59
Şekil 5.14. Trans-Ligand'a ait Geometrik olarak optimize edilmiş teorik yapı.	62
Şekil 5.15. Cis-Ligand'a ait Geometrik olarak optimize edilmiş teorik yapı.	62
Şekil 5.16. Trans-Ligand'a ait Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir. (Trans Ligand Teorik FTIR: 3750, 3220, 3195, 3094, 3025, 3015, 2255, 2241, 1662, 1645, 1617, 1569, 1558, 1547, 1489, 1469, 1459, 1444, 1278, 1266, 1151, 960, 743, 657.)	63

Şekil 5.17. Cis-Ligand'a ait Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir. (Cis Ligand Teorik FTIR: 3743, 3725, 3251,3226, 3122, 3045, 3034, 2302, 2263, 1748, 1668, 1641, 1632, 1561, 1474, 1453, 1346, 1284, 1156, 967, 667 cm-1.)	63
Şekil 5.18. Trans- ve Cis- arasındaki dönüşümü aydınlatmak adına önerilen mekanizma yorumu. Rijit olan çift bağ bu rezonans yapı ile Kırmızı ile işaretli hareket kabiliyetine sahip tekli bağa dönüşüyor.	65
Şekil 5.19. Elde edilmek istenen kompleks yapısı görülmektedir.	66
Şekil 5.20. Ni(II)L ait deneysel FT-IR spektrumu görülmektedir.	66
Şekil 5.21. Ni(II)L UV-Vis-Near IR Spektrumu görülmektedir.....	67
Şekil 5.22. Deneysel elektronik Spektrumuna göre 33 tane Maksimum Absorbans noktası belirlenmiştir. d^8 sisteminin tanabe sugano diyagramına göre izin verilen toplam geçiş sayısı 34 tanedir. Geçiş sayısındaki tutarlılık, kompleksin oktahedral geometride olduğuna işaret etmektedir, 4 bağ oluştuğuna göre bu geometri kare düzlem komplekstir.	68
Şekil 5.23. Ni(II)L Teorik Geometrik Optimize Yapısı görülmektedir.	69
Şekil 5.24 . Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.	70
Şekil 5.25 Teorik Mülliken Yük Hesaplaması görülmektedir. Yük analizi kloroform çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır.	71
Şekil 5.26. Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) görülmektedir. Yük analizi kloroform çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır.	72
Şekil 5.27. Teorik geometrik olarak optimize olan molekülün bağ uzunlukları görülmektedir. Hesaplama kloroform çözücüsü içerisinde yapılmıştır. ...	72
Şekil 5.28 Konjugasyona göre uzaması beklenen bağlar (mavi) ve kısalması gereken bağlar (kırmızı) görülmektedir. Teorik hesaplamaların tahminler ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.....	73
Şekil 5.29. Ni(II)L Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir.....	74
Şekil 5.30. Ni(II)L Teorik Raman Spektrum görülmektedir.	74
Şekil 5.31. Ni(II)L Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir.....	75
Şekil 5.32. Elde edilmek istenen kompleks yapı görülmektedir.....	75
Şekil 5.33. Mn(II)L Deneysel FT-IR spektrumu görülmektedir.....	76
Şekil 5.34. Deneysel Mn(II)L Elektronik Spektrumu UV-Vis (solda) ve Near IR (sağda) görülmektedir.	77
Şekil 5.35. Deneysel elektronik Spektrumuna göre 29 tane Maksimum Absorbans noktası belirlenmiştir. d^5 sisteminin tanabe sugano diyagramına göre izin verilen toplam geçiş sayısı 33 tanedir. Geçiş sayısındaki tutarlılık, kompleksin oktahedral geometride olduğuna işaret etmektedir, 4 bağ oluştuğuna göre bu geometri kare düzlem komplekstir.	78
Şekil 5.36. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.	79
Şekil 5.37. Teorik olarak geometrik optimizasyonu yapılmış yapı görülmektedir....	80
Şekil 5.38. Teorik olarak hesaplanan Mülliken Yük Analiz sonucu görülmektedir..	81
Şekil 5.39. Mn(II)L Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir.	81
Şekil 5.40. Mn(II)L Teorik Raman Spektrumu görülmektedir.....	82
Şekil 5.41. Mn(II)L Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir. Kloroform içerisinde hesaplanmıştır. 7 tane geçişin tamamı gözlenmektedir. Deneysel ile uyumludur.	82
Şekil 5.42. Elde edilmek istenen yapı görülmektedir.	83
Şekil 5.43. Zn(II)L Deneysel FT-IR Spektrumu görülmektedir.	83
Şekil 5.44. Deneysel Zn(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.	84
Şekil 5.45. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.	85

Şekil 5.46. Teorik olarak hesaplanan geometrisi optimize edilmiş yapı görülmektedir. Zn-N bağlarının kovalent değil iyonik olduğu görülmektedir.	86
Şekil 5.47. Teorik olarak hesaplanan Doğal Bağ Orbitali (NBO) Yük analizi görülmektedir. Zn ve N yüklerine bakıldığı vakit aradaki etkileşimin iyonik olduğu net bir şekilde anlaşılmaktadır. Zn(II)L deneysel olarak koyu Lacivert renkli olması ve bu ligandın diğer komplekslerinin yaygın olarak kahverengi tonlarında olması durumunu hesaplanan bu yapının açıkladığı düşünülmektedir.	87
Şekil 5.48. Teorik Zn(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.	87
Şekil 5.49. Teorik Zn(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.	88
Şekil 5.50. Elde edilmek istenen yapı şekilde görülmektedir.	88
Şekil 5.51. Deneysel Fe(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.	89
Şekil 5.52. Deneysel Fe(II)L Elektronik Spektrumu görülmektedir.	90
Şekil 5.53. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.	91
Şekil 5.54. Teorik olarak Fe(II)L geometrisi optimize edilmiş yapı görülmektedir. Yapının Tetrahedral yani dörtyüzlü bir kompleks olduğu belirlenmiştir.	92
Şekil 5.55. Teorik olarak Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi görülmektedir.	93
Şekil 5.56. Teorik Fe(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.	93
Şekil 5.57. Teorik Fe(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.	94
Şekil 5.58. Elde edilmek istenen yapı görülmektedir.	94
Şekil 5.59. Deneysel Cu(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.	95
Şekil 5.60. Deneysel Cu(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.	95
Şekil 5.61. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.	96
Şekil 5.62. Teorik olarak geometrisi optimize edilmiş yapı görülmektedir.	97
Şekil 5.63. Teorik olarak hesaplanan Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi görülmektedir.	98
Şekil 5.64. Teorik Cu(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.	99
Şekil 5.65. Teorik Cu(II)L Elektronik Spektrumu görülmektedir.	99
Şekil 5.66. Elde edilmek istenen yapı görülmektedir.	100
Şekil 5.67. Deneysel Co(II)L FT-IR Spektrum görülmektedir.	100
Şekil 5.68. Deneysel Co(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir. UV-Vis (üstte) ve NIR (altta) bulunmaktadır.	101
Şekil 5.69. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.	103
Şekil 5.70. Teorik Co(II)L geometrik optimize edilmiş yapısı şekilde görülmektedir.	104
Şekil 5.71. Teorik Co(II)L Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi görülmektedir.	104
Şekil 5.72. Teorik Co(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.	105
Şekil 5.73. Teorik Co(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.	105
Şekil 5.74. Sentezlenen katalizörler ve atıfta bulunan katalizörlerin moleküler yapısı görülmektedir.	106
Şekil 5.75. Mekanistik çevrim [97].	107
Şekil 5.76. pH=1 Tamponu içerisinde NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	108
Şekil 5.77. pH=1 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	109
Şekil 5.78. pH=1 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	109
Şekil 5.79. pH=1 Tamponu içerisinde [Zn(II)L] katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	110

Şekil 5.80. pH=1 Tamponu içerisinde NaClO ₂ 'nin degradasyonu üzerine [Co(II)L] katalizörü ilavesiyle ClO ₂ konsantrasyonunda düşüş görülmektedir.	110
Şekil 5.81. pH=1 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	111
Şekil 5.82. pH=1 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	111
Şekil 5.83. pH=1 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	112
Şekil 5.84. pH=2 Tamponu içerisinde NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir..	112
Şekil 5.85. pH=2 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	113
Şekil 5.86. pH=2 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	113
Şekil 5.87. pH=2 Tamponu içerisinde Zn(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	114
Şekil 5.88. pH=2 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	114
Şekil 5.89. pH=2 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	115
Şekil 5.90. pH=2 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizör varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	115
Şekil 5.91. pH=4 Tamponu içerisinde NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir..	116
Şekil 5.92. pH=4 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	116
Şekil 5.93. pH=4 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	117
Şekil 5.94. pH=4 Tamponu içerisinde Zn(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	117
Şekil 5.95. pH=4 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	118
Şekil 5.96. pH=4 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	118
Şekil 5.97. pH=4 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	119
Şekil 5.98. pH=6 Tamponu içerisinde NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir..	119
Şekil 5.99. pH=6 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	120
Şekil 5.100. pH=6 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	120
Şekil 5.101. pH=6 Tamponu içerisinde Zn(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	121
Şekil 5.102. pH=6 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	121
Şekil 5.103. pH=6 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	122
Şekil 5.104. pH=6 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizörü varlığında NaClO ₂ 'nin degradasyonu görülmektedir.	122
Şekil 5.105. İlgili ve bazı katalizör ölçümlerin 360 nm dalga boyunda (ClO ₂ 'e ait pik) üzerinden takipleri görülmektedir.	123

DİAMİNOMALEONİTRİL TÜREVİ SCHİFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SODYUM KLORİTE KATALİTİK ETKİLERİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, yeni bir Schiff bazı ligandı (L) sentezlenerek karakterize edildi ve katalizör olarak hazırlanan geçiş metali komplekslerinin (Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Cu(II)) karakterizasyonları yapılarak, sodyum klorit (NaClO_2) üzerinden klor dioksit (ClO_2) üretimindeki katalitik özellikleri araştırıldı. GL1 ve GL2 ligandları esas alınarak literatürde bilinen Mn(III) kompleksleri yeniden sentezlendi [24]. Sentezlenen ligandlar ve kompleksler için deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırmalı teorik analizler yapıldı. Çalışmanın temel hedefi ClO_2 gibi çevreci bir oksidanın uygulamalarında, Schiff bazı komplekslerinin katalitik potansiyellerinin mekanistik süreçlerini anlamaktır.

Tampon ortamında (pH=1,2,4,6) sodyum klorit ve katalizör varlıklarında kinetik ölçümler UV-Vis Spektroskopisi kullanılarak elde edilmiştir. Klor dioksite ait olan 360 nm dalga boyundan reaksiyon kinetiği takip edilmiştir. Çalışma sonuçları pH=1 ve pH=2 tamponlarında katalizör olarak hazırlanan komplekslerin kullanılmadığı ClO_2 üretiminin oldukça etkin gerçekleştiğini, buna karşın pH=4 ve pH=6 ortamlarında üretimin sınırlı kaldığını ve ClO_2 üretiminin güçlü asidik koşullarda daha verimli olduğunu gösterdi. GL1-Mn(III) kompleksinin pH=1 ortamında ClO_2 üretimini belirli bir mertebeye kadar ilerlettiği ve bir denge konumunda stabil hale getirdiği belirlendi. Bu durum, Mn(III)'ün d-orbital doluluğuna bağlı olarak yüksek valanslı Mn(IV)-Okso ara ürün türlerine dönüşebilme yeteneğiyle oksijen atom transferi (OAT) yoluyla ClO_2 oluşumuna aracılık ettiği şeklinde açıklandı. Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışmada yüksek pH larda (pH: 6,7) GL2-Mn(III) kompleksinin aldehitleri karboksilik asitlere yüksek verimli dönüştürdüğü bilinmesine rağmen bu tez çalışmasında, ClO_2 üretim kinetiği incelendiğinde ise tamamen stabilizatör gibi davrandığı belirlendi. Böylece, kinetik ortamda “etkisiz” gibi görünen katalizörlerin, uygun substrat mevcudiyetinde aktif hale geldiği yorumu yapıldı.

Bununla birlikte yeni sentezlenen Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) kompleksleri için kinetik çalışmaları değerlendirildiğinde, pH: 1-6 aralığında düşük düzeyde aktivite gösterdikleri belirlendi. Başlangıçta inhibitör olarak değerlendirilebilen bu tür komplekslerin, reaksiyon ortamında substrat yokken NaClO_2 'yi kararlı tutan birer stabilizatör olarak işlev gördüğü anlaşıldı.

Çalışmada ayrıca teorik hesaplamalar (DFT, TD-DFT) ve spektroskopik analizler (FTIR, UV-Vis, NMR) kullanılarak komplekslerin yapısal ve elektronik özellikleri karakterize edildi. Bu analizlerle deneysel gözlemler arasında ilişki kuruldu, özellikle Mn(III)-bazlı komplekslerin katalitik çevrimde oynadığı rollere moleküler düzeyde açıklık getirildi.



SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SODIUM CHLORIDE CATALYTIC EFFECTS OF DIAMINOMALEONITRILE DERIVATIVE SCHIFF BASE AND METAL COMPLEXES

SUMMARY

In this thesis, a new Schiff base ligand (L), derived from diaminomaleonitrile, was synthesized and characterized in detail, and its transition metal complexes with Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), and Cu(II) were prepared. The catalytic properties of these complexes in the decomposition of sodium chlorite (NaClO_2) to produce chlorine dioxide (ClO_2) were systematically investigated under various experimental conditions. Additionally, two literature-known ligands, GL1 and GL2, and their Mn(III) complexes were resynthesized in order to provide a comparative framework with the newly synthesized species. The central aim of the study was to explore whether Schiff base transition metal complexes could act as efficient and tunable catalysts for the generation of ClO_2 , an environmentally benign oxidant of growing industrial importance, and to clarify the mechanistic details of their catalytic or stabilizing behavior through a combination of experimental and theoretical approaches.

Chlorine dioxide has attracted extensive attention as a selective oxidant in recent decades, offering an eco-friendly alternative to traditional chlorine-based oxidants in water purification, pulp and paper bleaching, food safety, and sterilization processes. Its high reactivity and selectivity make it a promising candidate for sustainable oxidation chemistry. Nevertheless, large-scale application is hindered by serious drawbacks such as instability in the gas phase, the need for strongly acidic media during production, corrosion risks, and challenges in transportation and storage. Consequently, developing catalytic systems capable of generating ClO_2 in a controlled, safer, and more selective manner under milder conditions has become a topic of both academic and industrial significance. Schiff base ligands, known for their structural diversity, ease of synthesis, and strong chelating ability toward transition metals, offer a unique platform to design such catalysts. Their metal complexes have been widely studied in oxidation, reduction, hydrogenation, and epoxidation reactions, as well as in biomedical and environmental contexts. Building on this background, the present study focuses on Schiff base complexes as potential homogeneous catalysts for the decomposition of sodium chlorite into chlorine dioxide.

The experimental part of the thesis was carried out in several stages. First, the Schiff base ligand was synthesized by condensing 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde with diaminomaleonitrile, yielding a bidentate azomethine-type ligand containing both hydroxyl and cyano substituents. This ligand was thoroughly characterized using FTIR, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-TOF mass spectrometry, and X-ray diffraction analysis, which confirmed the expected structural motifs and provided evidence for cis/trans isomerism in solution and solid phases. Following ligand preparation, its transition metal complexes were synthesized with Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), and Cu(II) salts under reflux conditions. The resulting complexes

were isolated as crystalline solids and subjected to extensive characterization. FTIR spectra revealed characteristic shifts of the C=N stretching vibration upon coordination, UV-Vis spectroscopy showed ligand-centered $\pi\text{--}\pi^*$ and $n\text{--}\pi^*$ transitions alongside metal-centered d-d transitions, while elemental analysis and conductivity measurements further confirmed the stoichiometry and nature of the complexes. Magnetic moment studies and, where possible, single-crystal X-ray diffraction established the geometry of the complexes, ranging from square-planar to octahedral, depending on the metal ion.

In parallel with experimental analyses, quantum chemical calculations were performed using density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) at various levels of theory (B3LYP, wB97X-D, 6-311G(d,p)) to optimize molecular geometries, calculate electronic spectra, and determine Mulliken charges, natural bond orbitals (NBO), and HOMO–LUMO energy gaps. The calculated vibrational frequencies were compared with experimental FTIR spectra, and simulated electronic absorption spectra were matched with experimental UV-Vis data. These comparisons confirmed the reliability of the theoretical approach and allowed detailed interpretation of electronic transitions, charge distributions, and orbital interactions within the complexes. Theoretical studies provided particularly valuable insights into the stabilization of Mn(III)-oxo species, the electronic differences between cis and trans ligand isomers, and the ionic versus covalent nature of bonding in certain complexes such as Zn(II)L.

The catalytic properties of all synthesized complexes were investigated through kinetic experiments carried out in buffered solutions at four different pH values (1, 2, 4, and 6). UV-Vis spectroscopy was employed to monitor the decomposition of sodium chlorite into chlorine dioxide by measuring absorbance at 360 nm, the characteristic maximum of ClO₂. Each experiment was conducted at constant temperature for 90 minutes, with spectra recorded at 5-minute intervals. The results demonstrated that chlorine dioxide formation occurred efficiently under strongly acidic conditions (pH = 1 and 2) even in the absence of catalysts, while the process was significantly suppressed at moderately acidic conditions (pH = 4 and 6). These findings indicated that ClO₂ generation is strongly favored in acidic environments but becomes limited as acidity decreases.

Among the tested complexes, the GL1-Mn(III) complex exhibited distinctive catalytic behavior. At pH = 1, this complex advanced the decomposition of NaClO₂ to ClO₂ up to a certain extent and then stabilized the system at equilibrium, preventing uncontrolled decomposition. This phenomenon was explained by the ability of Mn(III) to access higher oxidation states such as Mn(IV)-oxo intermediates through d-orbital electron transitions, thereby mediating oxygen atom transfer (OAT) processes that facilitate ClO₂ formation. On the other hand, the GL2-Mn(III) complex, which had previously been shown by our research group to efficiently catalyze the oxidation of aldehydes to carboxylic acids under higher pH conditions (6–7), behaved merely as a stabilizer in the present system. In ClO₂ kinetics, it maintained the stability of NaClO₂ without accelerating its decomposition, highlighting the context-dependent activity of Schiff base complexes. This observation supports the hypothesis that some complexes may appear catalytically inactive under certain conditions but may become active in the presence of suitable substrates, underscoring the importance of substrate specificity in catalytic cycles.

The newly synthesized Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), and Zn(II) complexes exhibited generally low activity throughout the studied pH range. Initially thought to

be inhibitors, these complexes were later recognized as stabilizers, as they prevented the premature decomposition of sodium chlorite in the absence of substrates. This stabilizing behavior suggests that such complexes could serve as protective agents in catalytic systems, holding the reactive species in check until an appropriate substrate is introduced. Their ability to switch roles between stabilization and catalysis depending on conditions points to the multifunctionality of Schiff base complexes and opens avenues for their use in tailored oxidation processes.

Theoretical calculations provided molecular-level explanations for these observations. The HOMO-LUMO analyses demonstrated how electronic structure influences redox reactivity, while ligand field theory and Tanabe-Sugano diagrams rationalized the d–d transitions observed in the electronic spectra. Natural bond orbital calculations revealed the charge distribution within complexes, particularly emphasizing the ionic bonding character in Zn(II)L and the strong covalency in Mn(III)L. Overall, the integration of experimental data with theoretical modeling established a coherent picture of how Schiff base ligands and their metal complexes interact with sodium chlorite under acidic conditions to either catalyze or stabilize ClO₂ generation.

In conclusion, this thesis has established that Schiff base metal complexes, particularly Mn(III) derivatives, play a significant role in modulating the decomposition of sodium chlorite into chlorine dioxide. The findings highlight the dual roles of such complexes as both stabilizers and catalysts, depending on the pH, substrate availability, and metal oxidation state. Mn(III)-based complexes emerged as the most promising candidates, capable of forming high-valent oxo intermediates that mediate oxygen atom transfer. Other complexes contributed more as stabilizers, ensuring controlled ClO₂ production rather than uncontrolled decomposition. These results not only enrich the understanding of Schiff base coordination chemistry but also contribute to the broader field of environmentally benign oxidation catalysis. From a practical perspective, the insights gained may guide the design of safer and more efficient catalytic systems for chlorine dioxide generation in industrial processes, addressing the limitations of current production methods. Future studies may focus on modifying ligand structures to tune electronic properties, developing heterogenized versions of Schiff base complexes for recyclable catalysis, and exploring their performance in real substrate oxidations under industrially relevant conditions.



1. GİRİŞ

1.1. Tezin Kapsamı ve Amacı

Klor dioksit (ClO_2), seçici oksidasyon kapasitesi ve çevreye duyarlı yapısı nedeniyle son yıllarda giderek artan bir ilgi odağı haline gelmiştir. Geleneksel klor bazlı oksidanların yerini alması yönünde önemli bir alternatif oluşturan ClO_2 , özellikle su arıtımı, gıda güvenliği, kağıt endüstrisi ve dezenfeksiyon işlemleri gibi uygulamalarda etkinliği kanıtlanmış bir bileşiktir. Ancak ClO_2 'nin endüstriyel üretiminde düşük pH içeren korozif asidik şartlar gerektirmesi, gaz fazında kararsızlık ve taşıma riskleri gibi ciddi zorluklar barındırması kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, düşük enerjili, kontrollü ve seçici bir katalitik sistem üzerinden ClO_2 üretimi gerçekleştirmek hem bilimsel hem de endüstriyel uygulamalı açıdan yüksek öneme sahiptir.

Bu tez çalışması, Schiff bazı tipi ligandlara sahip geçiş metali komplekslerinin, sodyum klorit (NaClO_2) kullanılarak klor dioksit (ClO_2) üretiminde katalizör, fonksiyonel davranışların kapsamlı bir biçimde araştırılmasını hedeflemektedir. Ayrıca bu komplekslerin ClO_2 üretimine yönelik pH bağımlı davranışları, katalitik çevrimler içerisindeki mekanistik rolleri ve literatürde yer alan benzer sistemlerle karşılaştırılması da araştırmanın kapsamı içerisinde.

Bu tez çalışmasında, çeşitli Schiff bazı ligandları kullanılarak sentezlenen geçiş metali komplekslerinin yapısal, katalitik ve kinetik özellikleri detaylı bir biçimde araştırılmıştır. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonu deneysel ve hesaplamalı teorik FT-IR, UV-Vis, yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Katalitik performans değerlendirmeleri, sodyum kloritten (NaClO_2) klor dioksit (ClO_2) üretimi üzerine yürütülmüş ve bu kapsamda sentezlenen komplekslerin reaksiyon ortamındaki etkileri incelenmiştir. Kinetik çalışmalar UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 360 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiş olup, her bir analiz sabit sıcaklık altında 90 dakika süreyle ve 5 dakika aralıklarla izlenmiştir. Deneysel çalışmalar, farklı pH değerlerine (pH 1, 2, 4 ve 6) ayarlanmış fosfat ve sitrat tampon çözeltileri içerisinde yürütülmüş; her bir tampon çözeltiye sodyum klorit ve ilgili metal kompleks katalizörü ilave edilerek kinetik tepkimeler takip edilmiştir. Elde edilen zaman-absorbans verileri, klor

dioksit oluşumunun zamana bağlı davranışını ortaya koymuş ve komplekslerin pH'ya bağlı katalitik etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, komplekslerin yapısal özellikleri ile deneysel gözlemler doğrultusunda katalitik aktiviteleri arasındaki ilişkilere yönelik yorumlamalar yapılmıştır.

1.2. Hipotez

Bu çalışmanın temel hipotezi, yüksek pH ortamlarında belirli Schiff bazı komplekslerinin sodyum kloritten (NaClO_2) klor dioksit (ClO_2) oluşumunu katalizleyerek, hedeflenen oksidatif dönüşümlerin daha ılımlı koşullarda ve yüksek verimle gerçekleştirilmesine olanak sağlayabileceğidir. Bu bağlamda, sentezlenen metal komplekslerinin oksidatif reaktivite üzerindeki etkilerinin anlaşılması amaçlanmıştır. Ayrıca söz konusu katalitik süreçte rol oynayan mekanizmanın hem deneysel gözlemler hem de teorik veriler aracılığıyla karşılaştırmalı olarak aydınlatılması hedeflenmiştir. Böylece, reaksiyonun hem kinetik davranışı hem de potansiyel ara türler üzerinden işleyen mekanizması hakkında bütüncül bir anlayış geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada önerilen Schiff bazı geçiş metali komplekslerinin, NaClO_2 çözeltisi içinde ClO_2 üretimini katalizleyip katalizleyemeyeceği, ayrıca ortamda stabilizatör veya inhibitör olarak işlev görüp görmediği, farklı pH koşulları altında sistematik olarak incelenmiştir. pH'a bağlı olarak bu komplekslerin davranışlarının değiştiği gözlemlenmiş; özellikle Mn(III) kompleksinin pH 1 ortamında 90 dakikadan fazla süreyle aktif kalabildiği ve sürekli stabil ClO_2 üretimini sağladığı tespit edilmiştir. Buna karşın, diğer komplekslerin çoğunun, özellikle Co(II), Ni(II) ve Zn(II) içerenlerin, düşük aktivite gösterdiği ve NaClO_2 'nin çözeltide stabil kalmasını sağladığı; dolayısıyla bu komplekslerin inhibitör değil, reaksiyon koşulları oluşuncaya kadar stabilizatör gibi davrandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Kinetik veriler ile desteklenen bu bulgular, GL1-Mn(III) kompleksinin yüksek aktivite göstermesi, GL2-Mn(III) kompleksinin ise aynı ortamda inhibe edici davranış sergilemesi ile literatürle anlamlı bir şekilde karşılaştırılmıştır [24]. Özellikle GL2-Mn(III)'ün aldehitlerin oksidasyonu gibi farklı substratlarla yüksek verim göstermesi, bu kompleksin reaksiyon ortamının yapısına bağlı olarak farklılaşan mekanistik çevrimlere sahip olabileceğini göstermektedir. Bu bağlamda çalışmanın hipotezi, kinetik ortamda düşük performans gösteren bileşiklerin uygun substrat varlığında aktif

hale gelebileceğini ve sabit substrat ortamlarında stabilizatör rolü üstlenebileceğini ileri sürmektedir.

Yürütülen araştırmalar, deneysel sentez ve karakterizasyon teknikleriyle desteklenmiş; FTIR, UV-Vis ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle ligand ve kompleks yapıları doğrulanmış; ayrıca DFT ve TD-DFT tabanlı kuantum kimyasal hesaplamalarla moleküler yapıların elektronik davranışları modellenmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda HOMO-LUMO enerji farklarının, geçiş metal komplekslerinin redoks özellikleriyle nasıl ilişkilendiği, ligand yapısındaki fonksiyonel grupların elektron yoğunluğu üzerindeki etkisiyle birlikte ortaya konulmuştur.

Tezin temel hipotezlerinden biri de inhibitör olarak tanımlanan bazı komplekslerin sabit bir substrat ortamında stabilizatör rolü oynadığı; ancak reaktif substratın ortama dâhil edilmesiyle katalitik aktivite kazandığıdır. Böylece, yalnızca kinetik absorpsiyon verilerine dayalı katalizör değerlendirmesinin yetersiz kalabileceği, sistemin dinamik yapısının göz önüne alınarak çok boyutlu analizlerin yapılması gerektiği savunulmaktadır. Bu yaklaşım, Schiff bazı komplekslerinin çok fonksiyonlu kataliz sistemlerinde yeniden değerlendirilmesi gerektiği yönünde bir önermeyi güçlendirmektedir.

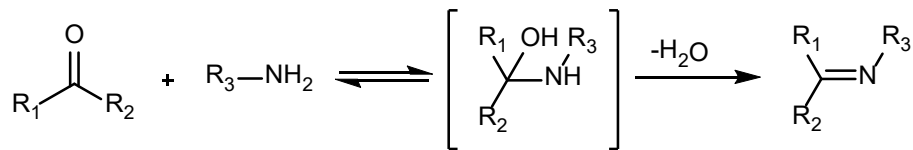


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazı Ligandı

Schiff bazları, karbonil grubunun bulunduğu aldehitlere veya ketonlara benzeyen yapıda bileşiklerdir. Bu karbonil grubunun imin veya azometin grubu ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilirler. Endüstriyel amaçlar için yaygın olarak kullanılırlar ve geniş bir uygulama alanları vardır [1]. Adını Hugo Schiff'ten alan Schiff bazları, pigmentler ve boyalar, katalizörler, organik sentezde ara ürünler ve polimer stabilizatörleri olarak yaygın olarak kullanılan reaktivitesi yüksek organik bileşiklerdir. Literatürde anti-malaryal, anti-bakteriyel, anti-fungal, anti-enflamatuar ve anti-viral dahil olmak üzere çeşitli biyolojik aktiviteler için birçok Schiff bazı tanımlanmıştır. Schiff bazları ayrıca çeşitli metallerle kompleks oluşturma yetenekleriyle bilinir. Sıklıkla, Schiff bazlarının metallerle ve Schiff bazlarının tek başına kompleksleri ilginç katalitik aktivite göstermiştir. Tüm bu bileşiklerin katalitik aktivitesine ilişkin sayısız veri göz önüne alındığında, schiff bazlarının önemi daha iyi kavranmaktadır [2]. Schiff bazları, birincil aminlerle aldehit ve ketonların tepkimesi sonucunda meydana gelen kondenzasyon ürünleridir. Karbon ile azot arasında çift bağ oluşur, bu bağın ismine azometin bağı denilmektedir [3]. Schiff bazlarındaki bazik imin azot atomunu nükleofilik (elektron verici) özelliğe sahiptir, bu sayede şelat özelliği ortaya çıkmaktadır. Schiff bazı ligandları yüksek bağlanma isteğine sahiptirler ve metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadırlar [4]. Schiff bazları, koordinasyon kimyası alanında şelat yapıcı ligandlar olarak sıklıkla kullanılırlar. Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu komplekslerin geniş uygulama alanlarının bulunması nedeniyle uzun zamandır koordinasyon kimyasının gelişmesine büyük katkılar sağlamıştır [5].

2.1.1. Schiff bazlarının genel sentezi



Şekil 2.1. Schiff bazlarının aminlerden sentezi [6].

Alifatik ketonlar aminlerle reaksiyona girerek iminleri aldehitlere göre daha yavaş oluştururlar; bu nedenle daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve daha uzun reaksiyon süresi gerekir. Asit katalizörleri ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması, reaksiyon verimini önemli ölçüde artırabilir. Aromatik ketonlar alifatik olanlardan daha az reaktiftir ve iminlere dönüştürülmeleri zorlu koşullar gerektirir. Son zamanlarda Schiff bazlarının hazırlanmasına yönelik solventsiz, kil veya mikrodalga ışınlama, katı hal sentezi, moleküler elekler, sıvı kristaller, su süspansiyon ortamı, kızılötesi ve ultrason ışınlaması dahil olmak üzere bir dizi yenilik ve yeni teknik rapor edilmiştir [10-14].

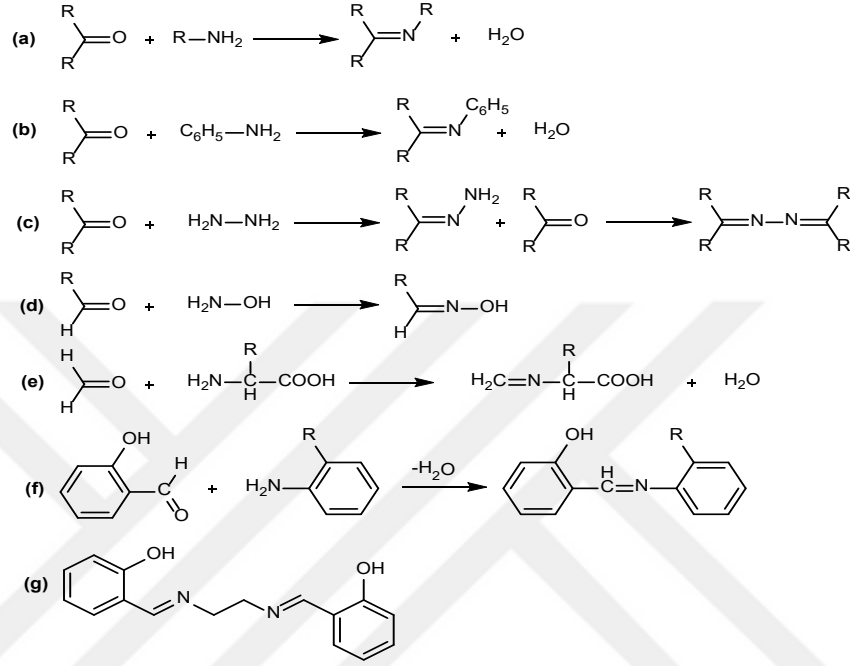
$$\begin{array}{c}
 \text{R}_1\text{C}(=\text{O})\text{R}_2 + \text{R}_3\text{N}(\text{H})_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{C}(\text{O}^-)(\text{R}_2)\text{N}^+(\text{H})_2\text{R}_3 \longrightarrow \text{R}_1\text{C}(\text{O}^-)(\text{R}_2)\text{N}(\text{H})\text{R}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}_1\text{C}(\text{OH})(\text{R}_2)\text{N}(\text{H})\text{R}_3 \\
 \\
 \text{R}_1\text{C}(\text{OH})(\text{R}_2)\text{N}(\text{H})\text{R}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}_1\text{C}(\text{OH}_2^+)(\text{R}_2)\text{N}(\text{H})\text{R}_3 \rightleftharpoons \text{R}_1\text{C}(\text{R}_2)=\text{N}^+(\text{H})\text{R}_3 \rightleftharpoons \text{R}_1\text{C}(\text{R}_2)=\text{NR}_3
 \end{array}$$

2.1.2. Schiff bazlarının sınıflandırılması

6

Kullanılan amin bileşikler ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [16].

Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Birçok şekilde sınıflandırmak mümkün olmasına rağmen en genel sınıflandırma bu şekilde yapılandır.



Şekil 2.3 (a) Primer Aminden Meydana Gelen İminler, (b) Anilinden Meydana Gelen Aniller, (c) Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler, (d) Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler), (e) Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler, (f) Sübstitüe Aromatik Aminlerden Türeyen İminler ve (g) Diaminlerden Türeyen İminler olarak genel tasnif verilmektedir [7].

2.1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff bazları, fonksiyonel gruplarının koordine olabileceği çok sayıda yol nedeniyle, Schiff bazları birçok çalışmanın konusudur. Kullanılabilirlikleri nedeniyle, Schiff bazları koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir. d-blok metal iyonlarıyla kolayca mono, di, tri ve çok çekirdekli kompleksler oluştururlar [17-18]. Metal kompleksleri, şelat oluşturma özellikleri ve biyolojik uygulamaları nedeniyle biyolojik olarak önemli türler için model görevi görebilir. Antifungal, anti-inflamatuar, antitümör, antiproliferatif, antidiyabetik, antikoroziyif, antikanser ve antibakteriyel özellikler dahil olmak üzere çeşitli biyolojik etkiler, imino işlevselliğine sahip bir dizi Schiff bazı tarafından gösterilmiştir [19-20]. Aminleri ve aldehytleri değiştirme yeteneği, basit bir hazırlama ve çok çeşitli Schiff bazlarına olanak tanır.

Mono, di, tri, tetra, Penta, hekza ve çok dişli şelat oluşturan Schiff baz ligandları, metal iyonlarının bağlanma ortamlarına dayanarak oluşturulmuştur. Schiff bazları ve komplekslerini hazırlamak için aşağıdaki teknikler kullanılabilir:

- a) Doğrudan Ligand Sentezi ve Kompleksleşme: Kompleksleşmeden önce, bu işlem Schiff bazlarının ayrılması ve saflaştırılmasını gerektirir. Bundan sonra, metal iyonu ve Schiff bazları kompleksleri hazırlamak için tepkimeye sokulur.
- b) Template yöntem: Bu yaklaşımla, kompleksler Schiff bazları izole etmeye gerek kalmadan bir aldehit, bir amin ve bir metal bileşiğinin reaksiyona sokulmasıyla tek bir adımda sentezlenir. Metal iyonları bir reaksiyon template olarak görev yaparak işlemi katalize eder.
- c) Heterosikliklerin Yeniden Düzenlenmesi (oksazoller, tiyazoller vb.), Bu işlem, Schiff bazını metal şelatı olarak hazırlamak için başlangıç bileşenlerinden birinin (amin veya aldehit) metal kompleksini diğeriyle birleştirmeyi içerir [21].

2.1.4. Schiff bazı komplekslerinin sentezi

Schiff bazı komplekslerinin hazırlığı genellikle iki aşamalıdır: (1) Schiff bazı ligandının sentezi, (2) metal ile kompleksasyon. İlk adımda uygun bir karbonil bileşiği (çoğunlukla aromatik bir aldehit) ile bir primer diamino bileşik çözelti ortamında reaksiyona sokularak $-C=N-$ imin bağları içeren organik ligand elde edilir. Örneğin, salisilaldehit ile 1,2-diaminobenzen veya 1,2-diaminosikloheksan gibi diamino bileşiklerin etanol gibi bir çözücünde ısıtılması sonucu Schiff bazları sentezlenebilir [22]. Elde edilen ligand genellikle diimine ve fenolik $-OH$ grupları taşıyorsa, kompleksasyon aşamasında metal tuzu ile reaksiyonu için bazik bir ortam gerekebilir. Metal kompleksini hazırlamak üzere ligand, ilgili metal tuzuyla (örneğin asetat, klorür veya nitrat kompleksleri) stokiometrik oranda karıştırılır. Tipik bir sentez, metal tuzunun etanol içinde çözülüp üzerine yaklaşık iki misli mol ligand çözeltisi eklenmesi ve birkaç damla baz (örneğin %5 KOH çözeltisi) ilavesiyle karışımın reflüde ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir. Örneğin, 1:2 oranında metal: ligand karışımı etanolde 78 °C'de yaklaşık 2 saat ısıtılarak çözelti kısmen buharlaştırıldığında, Schiff bazı metal kompleksi genellikle katı hâlde çöktürülür ve süzülerek saflaştırılabilir. Süzülen katı, su ve uygun organik çözücülerle yıkanıp kurutularak kompleks elde edilir [23].

Metal merkezinin daha yüksek yükseltgenme durumunu içeren kompleksler hazırlanırken, reaksiyon atmosferine oksijen sokulması veya ek ligandlar ilavesi gibi

özel işlemler de uygulanabilir. Örneğin bir Mn(II) tuzu ile tetradentat bir Schiff bazı ligandını reaksiyona sokarak başlangıçta Mn(II) kompleksi oluşurken, ortama biraz LiCl ekleyip hava kabarcıkları geçirmek suretiyle Mn(III)–klorür kompleksine oksidasyon sağlanabilir. Boyoğlu ve Karabina [24], büyük hacimli tert-bütıl grupları içeren bir Schiff bazını KOH varlığında Mn(OAc)₂·4H₂O ile etanolde kaynatarak yüksek verimde Mn(III) Schiff bazı kompleksini sentezlemişler; reaksiyon sonunda LiCl ilavesi ve hava oksidasyonu ile kompleksin klorür ligandı kazanıp kararlı hâle geldiğini rapor etmişlerdir. Genel olarak Schiff bazı kompleksleri, uygun koşullar sağlandığında yüksek verimlerle (%80–90 üzerinde) elde edilebilen, çoğunlukla kristalin veya amorf katı formlarda izolasyonu mümkün olan bileşiklerdir [24].

2.1.5. Schiff bazı komplekslerinin karakterizasyonu

Elde edilen Schiff bazlı komplekslerin yapısı ve saflığı, çeşitli analitik teknikler kullanılarak aydınlatılır.

Elementel analiz yöntemiyle %C, %H, %N (ve gerektiğinde %M [metal] oranları) ölçülerek teorik formülle uyum kontrol edilir. Örneğin [Mn^{III}(SchL)Cl] formülüne sahip bir Schiff bazlı kompleks için hesaplanan C, H, N ve Mn yüzdeleri ile deneysel analiz değerleri karşılaştırılır, tutarlıysa yapının tayini yapılmış olur.

FT-IR spektroskopisi, Schiff bazı ligandının ve kompleksinin karakteristik fonksiyonel gruplarını tespit etmekte yaygın biçimde kullanılır. Tipik olarak, imin C=N grubunun IR bandı ~1600 cm⁻¹ civarında görülür ve kompleks oluşumunda genellikle hafif bir kayma ile tespit edilir [30]. Ayrıca aromatik halka titreşimleri (~1500–1460 cm⁻¹) ve fenolat C–O fonksiyonları (1200–1300 cm⁻¹ aralığında) gibi bantlar da kompleksin oluşumunu destekler.

UV-Vis spektroskopisi, özellikle çözelti hâlinde komplekslerin elektronik geçişlerini incelemek için kullanılır; ligand- $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri genellikle UV bölgede, metal-ligand yük aktarımı ve d-d geçişleri ise görünür bölgede zayıf bantlar olarak gözlenir [24].

Kompleks diamanyetikse (d¹⁰ Zn(II), d⁸ low-spin Co(III) vb.), ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi yapısal doğrulama için değerlidir; liganddaki proton ve karbon sinyallerindeki kimyasal kaymaların kompleksleşme sonrası yer değiştirmesi ve integrallerin incelenmesi, koordinasyonun gerçekleştiğini gösterir.

Paramanyetik kompleksler için manyetik duyarlılık ölçümleri kullanılarak kompleksin manyetik momenti (μ_{eff}) belirlenir; bu değer metalin yükseltgenme durumu ve spin

durumu (yüksek veya düşük spine sahip oluşu) hakkında bilgi verir. Örneğin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Schiff bazı komplekslerinin manyetik anıları genellikle 1–2 BM (Bohr magneton) mertebesinde 4–5 BM'ye dek değişebilir ve bunlar, kompleksin geometrisi (oktahedral, tetrahedral vs.) hakkında bilgi sağlar.

Ayrıca komplekslerin molar iletkenlik ölçümleri yapılarak anyonik veya nötr yapıda olup olmadıkları anlaşılabilir; 1:2 elektrolit tipinde ise çözeltide yüksek iletkenlik gözlenirken, anyonun kompleksin içinde koordine olduğu nötr kompleksler düşük iletkenlik verir.

Bunlara ek olarak, kütle spektrometrisi (kompleks moleküler kütesinin doğrulanması), EPR spektroskopisi (özellikle d^5 – d^9 paramanyetik merkezlerin elektron yapılarını incelemek için) ve X-ışını kristalografisi (kompleksin katı hâl yapısının doğrudan belirlenmesi) gibi teknikler de Schiff bazı komplekslerinin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler arasındadır [23-25].

2.1.6. Schiff bazı katalizörleri ve uygulamaları

Schiff Bazı metal katalizörleri bahsedilen özelliklerinden dolayı birçok kullanım ve uygulama alanı bulmaktadır. Bunlar şu şekilde özetlenebilir;

- Kataliz, Schiff bazı metal kompleksleri, birçok organik reaksiyonu katalizleyebilir. Özellikle, seçici oksidasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynarlar.
- Diabetes Mellitus (şeker hastalığı) Tedavisinde Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Terapötik Yaklaşımları.
- Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Proliferasyonun (hücre çoğalması) İnhibisyonunda kullanılması.
- Biyolojik Olarak Aktif Schiff Bazlı Metal Komplekslerinin Antibakteriyel ve Antifungal Ajan Olarak kullanılması.
- Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Anti-viral ve Anti-paraziter Ajan Olarak Kullanımı.
- Anti-inflamatuar Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tıbbi Aktiviteleri.
- Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tümörlere ve Kansere Karşı Mücadeledeki Rolü.
- DNA ile Etkileşime Giren Schiff Bazlı Metal Komplekslerinin gelişimi.
- Nano-İlaçlarda Schiff Bazlı Metal Kompleksleri kullanımı.

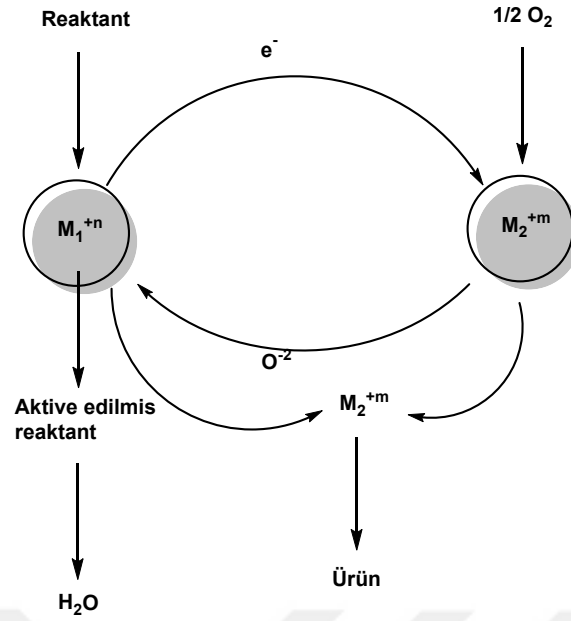
- Schiff Bazlı Metal Komplekslerine Dayalı Sensörlerin Geliştirilmesi.
- Biyolojik Tedavide Schiff Bazlı Metal Komplekslerinin Kullanılması.
- Schiff Bazlı Metal Komplekslerinin Moleküler Bağlanması ve İlaç Tasarımı [26].

2.1.7. Schiff bazı metal komplekslerinin katalizör olarak kullanımı

Schiff bazı metal kompleksleri, birçok organik reaksiyonu katalizleyebilir. Özellikle, seçici oksidasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynarlar. Bunlar arasında oksidasyon, indirgeme, hidrojenasyon, epoksidasyon, polimerizasyon ve diğer birçok reaksiyon sayılabilir [26].

2.1.8. Oksidasyon reaksiyonları

Schiff bazları ve kompleksleri oksijen bağlama yetenekleri sayesinde potansiyel uygulamalara sahiptir. Bu alan, doymamış organik bileşiklerin oksidasyonu için katalizör olarak kullanımı gibi yapay oksijen taşıyıcı komplekslerin uygulama yelpazesini kapsar. Örneğin, kobalt Schiff bazı kompleksleri ilginçtir çünkü aprotik çözücülerde dioksijenaz benzeri aktiviteler ve geri dönüşümlü oluşumlar sergilerler. Yüksek katalitik aktiviteye sahip metal iyonlarının bir dizi Schiff bazı kompleksi, verimi ve ürün seçiciliğini artırmada önemli bir rol oynar. Organik sentezde, Schiff bazı ligandlarının uygun sentez yolu ve termal kararlılığı, metal kompleksleri olarak katalizdeki olası uygulamalarına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Şu anda, Schiff bazı kompleksleri çeşitli verimli katalizörlerin geliştirilmesi için ortaya çıkmıştır. Katalizörlerin ayrılmasını sağlamak için, Schiff bazı kompleksleri heterojen malzemeler üzerinde desteklenmiştir. Bunlar arasında, salisiliden Schiff bazı (salen), salisilaldehit ve bir amino bileşiğinin reaksiyonunda kolayca sentezlenebilir. Öte yandan, geçiş metallerinin salen kompleksleri, çeşitli organik reaksiyonlar için katalizör olarak kullanılan kararlı bileşiklerdir. Geçiş metalleri arasında Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Zn Schiff bazı kompleksleri, organik dönüşümler için istenen en çok yönlü katalizörlerdir [27].



Şekil 2.4 Seçici katalitik oksidasyon çevrimi [27].

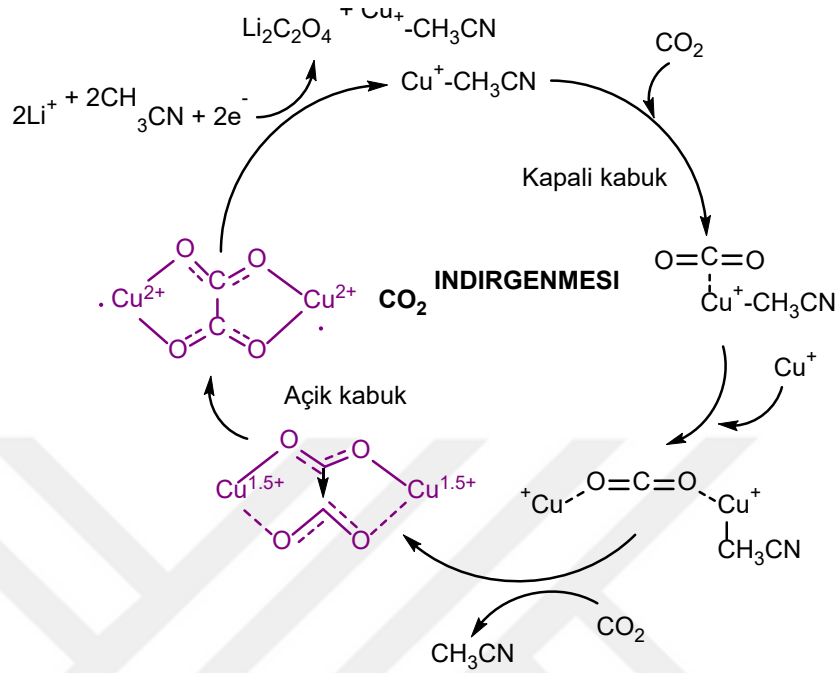
2.1.9. İndirgeme reaksiyonları

Schiff bazlı metal katalizörler, aşağıdaki gibi çeşitli indirgenme reaksiyonlarında kullanılır:

- Karbonil bileşiklerinin indirgenmesi, Alkoller veya aminlere indirgenme reaksiyonları.
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi, Aminlere indirgenme reaksiyonları.
- C=C çift bağlarının indirgenmesi, Alkanlara indirgenme reaksiyonları.
- Heteroatomlu bileşiklerin indirgenmesi, Sülfoksitlerin sülfidlere, nitrillerin aminlere indirgenme reaksiyonları gibi.

Schiff bazlı metal katalizörlerin indirgenme reaksiyonlarındaki mekanizması, kullanılan katalizörün yapısına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilir. Genel olarak, Schiff bazı, metal merkeze koordine olarak bir kompleks oluşturur. Bu kompleks, indirgenme işleminde aktif bir rol oynar. İndirgenme ajanı, kompleksteki metal merkeze elektron vererek metalin oksidasyon durumunu değiştirir. Bu da substratın indirgenmesine yol açar. Schiff bazlı metal katalizörler, organik sentezde giderek daha önemli bir hale gelmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar, daha verimli, seçici ve sürdürülebilir katalizörlerin geliştirilmesine yöneliktir. Özellikle, kiral Schiff bazları kullanılarak enantiyoselektif indirgenme reaksiyonları gerçekleştirmek üzerine yoğunlaşan araştırmalar bulunmaktadır. Schiff bazlı metal katalizörler, indirgenme

reaksiyonlarında yüksek potansiyele sahip, çok yönlü ve seçici katalizörlerdir. Bu katalizörlerin daha iyi anlaşılması ve yeni katalizörlerin tasarlanması, organik sentezde önemli gelişmelere yol açabilir [29].



Şekil 2.5 CO₂'in Cu(I) kompleksi ile oksalata tek elektronlu indirgenmesi [30].

2.1.10. Hidrojenasyon reaksiyonları

Schiff bazı ile koordine edilmiş 3d geçiş metali kompleksleri (Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn), son yıllarda hidrojenasyon katalizi alanında önemli alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Bu kompleksler, alken, alkin, nitro ve karbonil fonksiyonel grupların indirgenmesinde etkinlik göstermekte; selektivite, sürdürülebilirlik ve yapısal esneklik gibi avantajlar sunmaktadır. Kobalt kompleksleri, özellikle alken ve alkinlerin transfer hidrojenasyonu için etkili sistemlerdir. Amonyaboran gibi taşınabilir hidrojen kaynaklarıyla birlikte kullanıldıklarında yüksek kemo seçicilik sergilerler ve yumuşak koşullarda çalışabilirler [32]. Demir kompleksleri ise nitro bileşiklerin indirgenmesinde seçicilik ve yüksek dönüşüm oranları ile öne çıkmaktadır. Fe(salen)-μ-oxo türü kompleksler, katkısız ortamda bile yüksek aktivite gösterebilmektedir [34].

Nikel kompleksleri hem doğrudan H₂ gazı hem de NaBH₄ gibi transfer hidrojenasyon ajanlarıyla nitro gruplarını aminlere dönüştürmede yüksek verimlilik sağlar [31]. Mangan kompleksleri, ketonların bazsız ortamda indirgenmesinde başarılı olmuş; düşük basınç ve sıcaklıkta bile etkinlik göstererek Ru gibi pahalı metallere alternatif oluşturmuştur [33]. Bakır ve çinko kompleksleri, doğrudan H₂ yerine daha çok transfer

hidrojenasyon veya hidrosilasyon mekanizmalarıyla etkilidir. Özellikle Cu(II) kompleksleri, 4-nitrofenol gibi model substratların indirgenmesinde %90 üzeri verim verirken, tekrar kullanılabilirlik açısından da avantaj sağlar [35]. Zn(II) kompleksleri ise ketonların asimetrik indirgenmesinde yüksek optik saflıklarla ürün elde edilmesini sağlayabilir [36]. Sonuç olarak Schiff bazı metal kompleksleri, hidrojenasyon reaksiyonlarında artan çevresel ve ekonomik kaygılara karşı sürdürülebilir ve etkili çözümler sunmaktadır. Ligand tasarımı, metal seçimi ve reaksiyon koşullarının doğru kombinasyonu ile bu sistemler gelecekte çok daha yaygın kullanım alanı bulacaktır.

2.1.11. Epoksidasyon reaksiyonları

Schiff bazı ile stabilize edilen metal kompleksleri, çevre dostu oksidanlar ile alkenlerin epoksitlenmesinde etkili katalizörler olarak kullanılmaktadır. Yaygın oksidanlar arasında hidrojen peroksit (H_2O_2), tert-butil hidroperoksit (TBHP) ve meta-kloroperbenzoik asit (m-CPBA) yer alır.

- Mn(III)-Schiff bazı kompleksleri, stiren ve diğer terminal alkenlerin epoksidasyonunda H_2O_2 kullanılarak yüksek verimle epoksit üretimi sağlamaktadır [41]. Bu komplekslerde, metal merkez aktif bir Mn=O türüne dönüşerek oksijen transferini gerçekleştirir.
- Fe(III)-Schiff bazı kompleksleri, biyomimetik özellik gösterir ve su bazlı ortamlarda da yüksek katalitik etkinlik sergileyebilir. Bu kompleksler ile alkenlerin epoksidasyonu, özellikle çevre dostu süreçlerde ön plana çıkmaktadır [39].
- Cu(II)-Schiff bazı kompleksleri, TBHP gibi organik peroksitlerle etkinlik göstermekte ve farklı alken türevlerinin epoksitlenmesini mümkün kılmaktadır. Ligandın elektronik yapısı, bakır merkezinin redoks özelliklerini ayarlayarak reaktiviteyi doğrudan etkiler [40].
- Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri, genellikle daha düşük aktiviteye sahip olmakla birlikte, uygun ligand tasarımı ile seçicilik ve yapısal kararlılık avantajı sağlayarak epoksidasyonda destekleyici katalizörler olarak değerlendirilebilmektedir [37].

2.1.12. Katalitik mekanizmaları

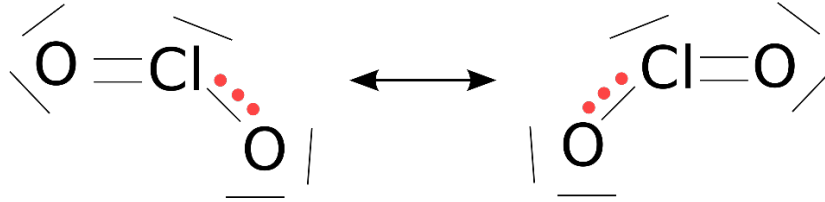
Schiff bazı komplekslerinin oksidatif reaksiyonlarda katalizör olarak işlevi, çoğunlukla metal merkezinin substratı oksitleyecek aktif bir tür oluşturmaya dayanır. Bu aktif tür, reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklı şekillerde ortaya çıkabilir. Bir yaygın mekanizma, metal kompleksinin bir oksidant ile reaksiyona girerek yüksek değerlikli metal-oksit ($M=O$) türü oluşturmaktır. Örneğin non-hem Fe(II)-Schiff bazı komplekslerinin ClO_2^- (klorit) ile reaksiyonunda Fe(IV)=O ara ürünü tespit edilmiştir; bu yüksek değerlikli tür, klorit iyonunu ya tek elektron transferi (ET) ile ClO_2 radikaline dönüştürerek ClO_2 gazı üretmekte ya da oksijen atomu transferi (OAT) ile kloriti klorata (ClO_3^-) yükseltmektedir [42]. Ligand yapısının metalin redoks potansiyelini ayarladığı ve böylece reaksiyonun hangi yöne gideceğini (ClO_2 mı yoksa ClO_3^- mu oluşacağını) belirlediği gösterilmiştir [42]. Dolayısıyla, uygun tasarlanmış Schiff bazlı Fe kompleksleri, kloritin büyük oranda ClO_2 'ye dönüşmesini sağlayarak istenmeyen yan ürün (klorat) oluşumunu en aza indirebilmektedir. Benzer biçimde, non-hem Mn komplekslerinin de su içinde nötr pH'da ClO_2 üretmek üzere ClO_2^- iyonunu aktif biçimde parçalayabildiği literatürde rapor edilmiştir. Hicks ve arkadaşlarının çalışmaları, Mn(II/III) komplekslerinin yumuşak koşullarda isteğe bağlı ClO_2 üretimi (on-demand) yapabildiğini ve mekanizmanın yüksek değerlikli $Mn=O$ türleri üzerinden ilerlediğini ortaya koymuştur [43]. Schiff bazı kompleksleri, yalnızca klorit gibi inorganik oksidanların aktivasyonunda değil, aynı zamanda organik substratların oksidasyonunda da çeşitli mekanizmalar izleyebilir. Peroksitlerin aktivasyonu bunlardan biridir: Örneğin bir Cu(II)-Schiff bazı kompleksi, H_2O_2 'yi parçalayarak fenoller kademeli olarak diollere ve kinonlara oksitleyebilmektedir. Meng ve ark.'nın pH 7, 25 °C'de gerçekleştirdiği çalışmada, Cu(II)-salen türevi bir kompleksin H_2O_2 varlığında fenolü önce hidrokinon ve katekol gibi dihidroksibenzenlere, ardından benzoquinona ve nihayet maleik ve oksalik asit gibi kısa zincirli ürünlere kadar oksitlediği; katalizörün tepkime boyunca etkinliğini koruduğu gösterilmiştir. Bu süreçte bakır kompleksinin, enzimatik katekol oksidaz reaksiyonuna benzer şekilde, ardışık iki elektron transferi ile fenolün oksidasyonunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Ayrıca imidazol gibi yardımcı ligandların ortama eklenmesiyle katalizin hızlandığı, bunun muhtemelen Cu merkezinin koordinasyon küresinin modülasyonu ile ilgili olduğu gözlenmiştir [44]. Başka bir mekanizma da transfer hidrojenasyonu/dehidrojenasyonu yoludur. Bazı Schiff bazlı kompleksler, harici bir oksidant kullanmaksızın, bir hidrojen alıcısı varlığında alkoller ketonlara

okside edebilir. Adnan ve çalışma arkadaşları, isatin türevli bir Ni(II) Schiff bazı kompleksinin, bir hidrojen alıcısı (örn. sikloheksanon) eklenmiş ortamda, 1-feniletanolü %94 verimle asetofenona okside ettiğini rapor etmişlerdir. Aynı reaksiyonda Cu(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri de sırasıyla %92, %90 ve %88 verimler vermiş, Ni(II) kompleksi en yüksek etkinliği göstermiştir. Önerilen mekanizmaya göre, metal kompleks, alkolden bir hidrür kopararak metal-hidroksit (alkoksit) ara ürününü oluşturmakta; eşzamanlı olarak hidrojen alıcısı (keton) bu hidrürü alarak kendisi sekonder alkole indirgenmektedir (Oppenauer oksidasyonu mekanizması). Bu dehidrojenasyon basamağında Schiff bazı ligandının elektronca zengin donör atomları, metal merkezinde elektron yoğunluğunu artırarak alkolden proton ve hidrür ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Sonuçta alkolden karşılık gelen karbonil bileşiği (keton) oluşurken, metal kompleksi başlangıç durumuna geri dönerek katalitik döngüyü tamamlar [44]. Yukarıdaki örnekler, Schiff bazı komplekslerinin farklı oksidatif mekanizmaları etkinleştirebildiğini göstermektedir. Ortamın pH'ı, kullanılan oksidantın tipi ve ligandın yapısı, mekanizmanın detaylarını belirleyen başlıca faktörlerdir. Özellikle ClO₂ üretimi gibi radikal mekanizmaların söz konusu olduğu reaksiyonlarda, ligandların metal üzerindeki elektronik etkileri kritik rol oynar; çünkü metalin redoks potansiyeli ve ara ürünlerin kararlılığı buna bağlıdır [42]. Öte yandan, organik substrat oksidasyonlarında, kompleksin substrata koordinasyonu (ör. alkolün metal tarafından koordine edilip alkoksit oluşumu) ve ardından gerçekleşen β -hidrit ayrılması veya oksijen transferi gibi adımlar reaksiyon kinetiğini belirler. Genel olarak, Schiff bazı kompleksleri, homojen katalizörler olarak substratı bağlayıp aktive edebilme ve reaksiyonun geçiş durumunu stabilize etme özellikleri sayesinde oksidasyon reaksiyonlarında verimi ve seçiciliği artırmaktadır [45].

2.2. Klor Dioksit

Klor dioksit (ClO₂) güçlü, seçici bir oksitleyici ve geniş spektrumlu bir biyosittir. İçme suyunun arıtılması ve küspenin ağartılması için uzun süredir klora (Cl₂) alternatif olarak kullanılmaktadır. Klor dioksitin uygun şekilde uygulanması, klorlama ile ilişkili istenmeyen yan ürünleri (örneğin; trihalometanlar (THM), haloasitleri (HA)) üretmeden içme suyu kalitesini iyileştirebilir ve klora dirençli mikroorganizmaları etkisiz hale getirebilir. Kâğıt hamuru ağartmada kullanımı, klor ile ilişkili dioksin, furan veya AOX üretimi olmaksızın güçlü, parlak beyaz lifler üretir. Son yirmi yılda ClO₂, kâğıt hamuru fabrikalarında neredeyse tamamen klorun yerini almıştır. Son

yıllarda klorlu yan ürünlerin artan regülasyonu ile içme suyu arıtımında klor dioksitin kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Geleneksel olarak klor dioksitin sulu çözeltileri, soğutma suyunun arıtılması, kümes hayvanlarının işlenmesi ve işleme tesislerinde koku kontrolü de dâhil olmak üzere çeşitli amaçlar için kullanılmıştır.



Şekil 2.6. Klor Dioksit (ClO_2) moleküler rezonans yapıları görülmektedir [47].

Klor dioksit, düşük konsantrasyonlarda dahi yüksek oksidasyon kabiliyeti olan, seçiciliği yüksek, zararlı yan ürün oluşturmeyen, yeşil kimya ilkeleri ile uyumlu bir oksidandır. Klor gazına göre çok daha kontrollü ve güvenli bir oksidan olması, su arıtımı, gıda sterilizasyonu ve kâğıt ağartma gibi çevresel önemi yüksek uygulamalarda tercih edilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada, ClO_2 'nin üretiminde çevre dostu katalitik sistemlerin geliştirilmesi amaçlandı ve geçiş metali komplekslerinin bu süreçteki kinetik ve mekanistik özellikleri detaylandırıldı.

Çoğu sulu çözeltide klor dioksit kullanan geleneksel kullanımlarının ötesinde, klor dioksit özellikle gaz fazında uygulandığında önemli yeni uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, tıbbi cihazları sterilize etmek için klor dioksit gazı kullanılmıştır. Son iki yılda, şarbon sporları ile kirlenmiş binaları iyileştirmek için birkaç kez klor dioksit gazı kullanılmıştır. Klor dioksit, sıkıştırılmış bir gaz olarak kararsızdır, nakledilemez ve depolanamaz; bu nedenle yerinde üretilmelidir [48]. Klor dioksit ve başlıca öncülleri olan sodyum klorit (NaClO_2) ve sodyum klorat (NaClO_3) güçlü oksitleyicilerdir. Bunların taşınmasında ve kullanılmasında uygun önlemler alınmalıdır. Termal olarak kararlı katı sodyum kloritin ortaya çıkışı gibi son gelişmeler, klor dioksit kullanımında genel güvenliği artırmıştır. Klor dioksit üretmek için çeşitli geleneksel ve yeni ortaya çıkan yöntemler bulunmaktadır. Çoğu zaman, sodyum klorat kullanan hamur ağartma uygulamaları dışında, yerinde sodyum kloritten klor dioksit üretilmektedir. Ticari sodyum klorit ve sodyum klorat dereceleri genellikle tutarlı bir şekilde yüksek kalitede olsa da üretim yöntemi, üretilen klor dioksitin kalitesi için büyük önem taşımaktadır. Ticari üretim yöntemleri, ürettikleri ürünün saflığı ve tutarlılığı, göreceli sermaye ve işletme maliyetleri, operasyonel karmaşıklık ve bakım gereksinimleri açısından önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Belirli üretim

yöntemleri bazı uygulamalara uygundur ancak diğerlerine uygun değildir. Klor dioksit, meyve ve sebzelerde dezenfeksiyon amacıyla kullanılan çok güçlü oksidantlardan biridir. Gıda endüstrisindeki yüksek kullanılabilirliği, geniş pH aralığındaki bakterisidal aktivitelerinden ve seçiciliğinden kaynaklanmaktadır. Klorun kullanımından farklı olarak, daha düşük konsantrasyon ve daha kısa reaksiyon sürelerinde bile etkili olup, organik maddelerin varlığında trihalometan ve haloasetik asit gibi toksik ve karsinojenik yan ürünler oluşturmamaktadır [49].

2.2.1. Klor dioksit özellikleri

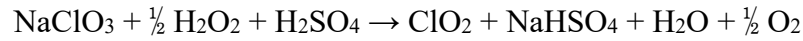
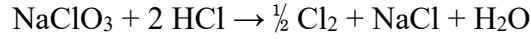
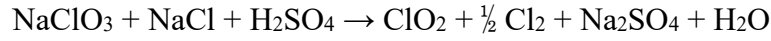
Klor dioksit nispeten küçük, uçucu ve yüksek enerjili bir moleküldür. Klor dioksit, kararsızlığı nedeniyle merkezi olarak üretilmez ve yüksek konsantrasyonlarda bir gaz olarak gönderilmez. Bunun yerine kullanım noktasında üretilir. Klor dioksit gazı, klora benzer belirgin bir kokuya sahip yoğun yeşilimsi sarı bir renge sahiptir. Klor dioksit suda oldukça çözünür, ancak klorin aksine klor dioksit ve su ile reaksiyona girmez. Sulu çözeltilerde çözünmüş gaz olarak bulunur. Klor dioksit, organik moleküllerdeki elektronca zengin merkezlere saldırdığı (elektrofilik saldırı) ve bu süreçte klorit iyonuna indirgendiği benzersiz, tek elektronlu transfer mekanizmaları sayesinde oldukça seçici bir oksidan ajan olarak iş görür [50]. Klor dioksit, oksitlediğinden ama klorlamadığından, klorlu organik yan ürünler (örneğin, THM, HA, dioksinler, furanlar) tipik olarak üretilmez. Klor dioksit, kayda değer miktarlarda aldehit, keton, ketoasit veya organik maddenin diğer daha az seçici kısımlar tarafından oksidasyonu ile bağlantılı diğer sorunlu istenmeyen bileşikler üretmez. Klor dioksit, birçok renkli bileşik için etkili bir ağartma maddesidir. Yüksek saflıkta klor dioksit, paslanmaz çelik de dahil olmak üzere çoğu malzemeye klordan daha az zarar verir. Çoğunlukla klor dioksite atfedilen korozyon ve diğer malzeme hasarlarının çoğu, aslında geleneksel işlemlerle üretilen klor dioksitte kirletici olarak bulunan klor gazından kaynaklanır. UV ışığının varlığında, klor dioksit hızla klor, oksijen ve yüksek derecede aşındırıcı olabilen çeşitli geçici ara oksiklorin bileşikleri oluşturmak üzere ayrışır [51].

2.2.2. Klor dioksit üretimi

Bu kısımda yerinde üretim prosesleri işlenmiştir. Klor dioksitin konsantre halde taşınmasının problemlerinden daha önceden bahsedilmişti.

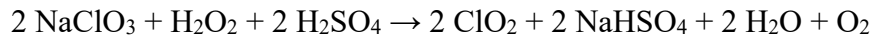
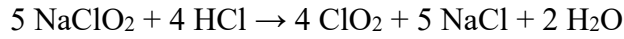
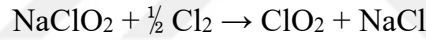
2.2.3. Sodyum kloratın indirgenmesi

Klorat iyonunun, sodyum klorattan indirgenmesi uzun zamandır büyük miktarda üretim için tercih edilen yöntem olmuştur. Kağıt hamuru endüstrileri genellikle bu yöntemi kullanmaktadır.



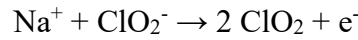
2.2.4. Sodyum kloritin asit veya klorla tepkimesi

Kağıt hamuru ağartma dışındaki kullanımları için klor dioksit uzun zamandır sodyum klorit çözeltisinin asit ve/veya klor ile reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir. Deneyimli, iyi eğitilmiş teknisyenler tarafından sık sık kontrol edilirse, bu çözelti tipi sistemler ile yaklaşık %95'e kadar klor dioksit içeren çözeltiler üretilebilir. Genel olarak bu geleneksel prosesler bazı şartlar gerektirir. Üretimi en üst seviyeye çıkarmak için stokiyometrik miktarın üzerinde %15'e kadar fazladan klor veya asit, nispeten pahalı sodyum klorit çözeltisi eklenmelidir.



2.2.5. Klorit çözeltisinin elektrolizi

Sodyum klorit çözeltisinin elektrolizinden klor dioksit üretilebilir.

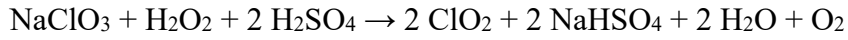


Elektrolitik jeneratörler genellikle küçük soğutma kulelerinde, hastanelerde ve klor gazının depolanmasının bir sorun olarak görüldüğü diğer küçük ölçekli üretim ihtiyaçlarında ve suyun arıtılmasında uygulama imkanı bulur. Bu jeneratörlerin ölçeğinin büyütülmesi, doğal olarak diğer mevcut yöntemlere kıyasla çok pahalı bir maliyetin oluşumuna yol açar [52].

2.2.6. Peroksit, klorat ve sülfirik asit yöntemi

Sodyum klorattan (NaClO_3) klor dioksit üretimi, NaClO_3 'ün derişik hidrojen peroksit (H_2O_2) ve fazla miktarda derişik sülfirik asit (H_2SO_4) karışımı ile indirgendiği bir

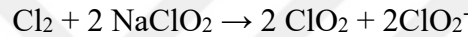
üretim yöntemi olarak ortaya çıkmıştır. Temel olarak su arıtma uygulamalarını hedefleyen yöntem, kağıt hamuru ağartma işlemi için klor dioksit üretmek için kullanılan bir yöntemin küçültülmüş bir şeklidir.



Çok hızlı reaksiyon, arıtılan suya salınan bir köpük üretir. Ekipmanın köpük bağlaması rapor edilmiştir [53]. Belirli rahatsız edici koşullar altında, oldukça asidik bir atık üreten bu süreç, olası bir insan kanserojeni olan yüksek seviyelerde perklorat iyonu üretebilir [54].

2.2.7. Klor gazı ve katı sodyum kloritten üretilmesi

Gaz-Katı yöntemi, doğal olarak safsızlık içermeyen saf klor dioksit gazı üretmek için seyreltik klor gazıyla, katı sodyum kloritin reaksiyona girmesiyle uygulanır.



Saf klor dioksit ürünü, analitik tekniklere müdahale eden kirlетici maddeler içermediğinden kolaylıkla analiz edilebilir ve konsantrasyonu doğru bir şekilde ölçülebilir. Prosese beslenen bir klor gazı molekölü sürekli olarak iki moleköl klor dioksit üretir. Gaz-Katı işlemi, katı sodyum klorit besleme stoğunun varillerinin işlenmesini gerektirir [53, 55].

2.3. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar, Gaussian Yazılımı ve TD-DFT Tabanlı Spektroskopik Analizlerin Teorik Temelleri

Kuantum kimyasal hesaplamalar, moleküllerin elektronik yapılarını, termodinamik özelliklerini, spektral karakteristiklerini ve reaksiyon mekanizmalarını açıklamak üzere atomistik düzeyde sayısal çözümler sunan vazgeçilmez teorik yöntemlerdir. Günümüzde bu hesaplamalar, özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve onun zamana bağılı uzantısı olan TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) aracılığıyla yüksek verimlilik ve güvenilirlikle gerçekleştirilmektedir. Bu tür hesaplamalar, moleköl yapıların optimizasyonu, titreşimsel frekansların elde edilmesi, termodinamik veri çıkartımı ve elektronik uyarılmış durum analizleri gibi çok yönlü uygulamalara sahiptir. Söz konusu hesaplamaların pratikte uygulanmasında en çok tercih edilen yazılımlardan biri Gaussian program paketidir [71].

Gaussian programı, Schrödinger denkleminе yaklaşık çözümler üretmek üzere çok çeşitli teorik yöntemleri (HF, DFT, MP2, CCSD, vb.) ve taban setlerini (STO-3G'den

aug-cc-pVTZ'ye kadar) bünyesinde barındıran kapsamlı bir kuantum kimya yazılımıdır. DFT yaklaşımı, özellikle elektron korelasyonunu efektif biçimde hesaba katması ve sistem boyutu arttıkça bile hesaplama maliyetini nispeten düşük tutması nedeniyle hem akademik hem endüstriyel çalışmalarda yaygınlık kazanmıştır [72-73]. DFT'nin uygulanabilirliği, kullanılan fonksiyonel ve baz seti seçimine doğrudan bağlıdır.

Fonksiyonel seçimi, hesaplama hassasiyetini büyük ölçüde etkiler. B3LYP, DFT tarihinde en çok kullanılan hibrit fonksiyonellerden biridir; ancak dispersiyon etkileşimlerinin ihmal edilmesi, özellikle zayıf bağ içeren sistemlerde sınırlayıcı olabilmektedir. Bu nedenle, daha güncel hibrit fonksiyonellerden biri olan wB97X-D, özellikle uzun menzilli düzeltmeler ve dispersiyon katkılarını içerdiği için reaktif sistemlerin optimizasyonu ve spektral analizleri için daha uygun bir tercihtir [74]. wB97X-D fonksiyoneli, uzaktan etkileşimleri doğru şekilde modelleyebilmesi sayesinde özellikle konjuge sistemler, geçiş metal kompleksleri ve uyarılmış durum hesaplamalarında önerilmektedir.

Baz seti seçimi ise elektron yoğunluğunun uzaydaki dağılımını sayısal olarak temsil etmede belirleyici rol oynar. 6-311G(d,p) gibi genişletilmiş split-valence baz setleri, çok elektronlu sistemlerde polarizasyon ve difüz katkılarıyla birlikte yüksek doğruluk sağlar. Özellikle küçük ve orta ölçekli organik moleküllerde optimize edilmiş geometrilerin ve dipol momentlerin güvenilir şekilde elde edilmesine olanak tanır [77]. Baz setine eklenen d ve p tipi polarizasyon fonksiyonları, atomlar arası bağ yönelmelerinin daha doğru modellenmesini sağlar ve bu durum titreşimsel frekansların ve geçiş enerjilerinin hesaplanmasında kritik öneme sahiptir.

Bir hesaplama süreci genellikle üç temel adımdan oluşur: geometri optimizasyonu, frekans analizi ve uyarılmış hâl spektrumlarının elde edilmesi. Geometri optimizasyonu, sistemin enerjisi minimize edilerek molekülün kararlı yapısının bulunmasıdır. Bu adımda, hesaplama sırasında potansiyel enerji yüzeyinde (PES) minimum enerji noktası aranır ve burada ilk türevlerin (gradyanların) sıfırlandığı bir yapı elde edilir. Optimizasyon işlemi başarılı olduğunda sistem, deneysel olarak gözlenen moleküler yapıya oldukça yakın bir konformasyon sergiler. Ardından yapılan frekans analizi, sistemin kararlı olup olmadığını test etmenin yanı sıra IR ve Raman spektrumlarının hesaplanmasına da olanak verir. Tüm titreşim frekanslarının pozitif çıkması, sistemin potansiyel enerji yüzeyinde bir minimumda olduğunu gösterir.

Frekans çıktıları ayrıca Gibbs serbest enerjisi, entalpi, entropi ve ısı kapasitesi gibi termodinamik büyüklüklerin hesaplanmasında da kullanılır [75].

Optimizasyon ve frekans analizinden sonra elde edilen yapı, zaman-bağımlı DFT (TD-DFT) yöntemiyle elektronik uyarılmış hâllere yükseltilir ve bu sayede UV-Vis spektrumları teorik olarak çizilebilir. TD-DFT, yer durumdaki elektronların sanal orbitallere geçişini simüle ederek uyarılmış hâl enerjilerini, geçiş yoğunluklarını ve osilatör kuvvetlerini hesaplar. Bu bilgiler, dalga boylarına karşı soğurma şiddeti grafiği olarak sunularak deneysel UV-Vis spektrumları ile karşılaştırma imkânı sağlar [76]. TD-DFT yaklaşımı hem doğruluk hem de işlem maliyeti bakımından çok sayıda sistem için ideal bir yöntemdir. Özellikle organik kromoforlar, metal kompleksleri ve ışığa duyarlı moleküllerin tayfsal analizlerinde başarıyla uygulanmaktadır.

UV-Vis spektrumlarının teorik olarak yorumlanmasında yalnızca geçiş enerjileri değil, aynı zamanda geçiş karakterleri de önemlidir. Örneğin bir geçişin $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer) ya da MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer) olup olmadığı, hesaplanan orbital katkılar ve yük transfer analizleri yardımıyla belirlenebilir. Bu bağlamda doğal geçiş orbitalleri (NTO) ve Mulliken yük dağılımları gibi ikincil analizler, elektronik geçişlerin doğasını daha açık biçimde ortaya koyar.

Gaussian yazılımı, bu hesaplamaların tümünü destekleyen güçlü algoritmalara sahiptir. Özellikle .log ve .chk uzantılı çıktılar üzerinden sistemin durumu, geçişleri, enerji seviyeleri ve moleküler orbitallerin karakterleri detaylı biçimde analiz edilebilir. Gaussian ile yapılan hesaplamalar, görsel destek için GaussView, ChemCraft, ChemOffice gibi arayüzlerle birlikte kullanıldığında spektrumların yorumlanmasını kolaylaştırır.

Sonuç olarak, kuantum kimyasal hesaplamalar; deneysel verilerle uyumlu, yüksek doğrulukta ve maliyet etkinliği gözetilerek yapılabildiğinde, moleküler sistemlerin elektronik yapılarını ve spektroskopik davranışlarını tahmin etmek için eşsiz olanaklar sunar. DFT ve TD-DFT yöntemleri, hibrit fonksiyonellerin ve uygun baz setlerinin seçimiyle birlikte, kompleks moleküllerin analizinde hem teorik hem de deneysel çalışmalarla bütünleşebilen güçlü bir yaklaşımdır.

2.3.1. Kristal alan teorisi ve uygulama alanları

Kristal Alan Teorisi (KAT), geçiş metali komplekslerinin elektronik yapısını anlamaya yönelik geliştirilen önemli bir teorik yaklaşımdır. İlk olarak 1929 yılında Hans Bethe tarafından kuantum mekanik temellere dayalı olarak ortaya konan bu model, metal iyonları ile ligandlar arasındaki etkileşimleri saf elektrostatik çekim ve itme kuvvetleri olarak ele alır [78]. Özellikle Werner komplekslerinin yapılarını, renklerini ve manyetik özelliklerini açıklamada temel bir araç olmuştur. KAT, modern koordinasyon kimyasının anlaşılmasında kuantum kimyası ile temel bir yere sahiptir [79].

Teorinin temelinde, geçiş metali iyonlarının d-orbitallerinin, çevreleyen ligandların elektriksel alanı (kristal alan) nedeniyle enerji düzeylerine ayrılması yer alır. Örneğin oktahedral bir kompleks içinde, metalin beş adet d-orbitali, ligandların oluşturduğu negatif alanla etkileşerek t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ve e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) olmak üzere iki enerji seviyesine bölünür. Bu ayrım enerjisi, $10Dq$ veya Δ_o ile ifade edilir. Ligandların türü, yük yoğunluğu ve bağ uzunlukları bu enerji ayrımının büyüklüğünü belirler [80].

Kristal alan ayrımı, kompleksin manyetik özelliklerini doğrudan etkiler. Zayıf alanlı ligandların oluşturduğu küçük Δ_o değerlerinde elektronlar Hund kuralına uygun olarak eşlenmeden farklı orbitallere yerleşir ve yüksek spin durumları oluşur. Güçlü alanlı ligandlarda ise Δ_o değeri daha büyüktür, bu nedenle elektronlar eşleşerek daha düşük enerji seviyelerinde kalır ve düşük spin durumları gözlenir. Bu fark, UV-Vis spektroskopisiyle doğrudan izlenebilir ve komplekslerin d–d geçişleri tanımlanabilir [81].

Kristal Alan Teorisi'nin uygulama alanları oldukça geniştir. İlk olarak, geçiş metali komplekslerinin elektronik spektrumları bu teoriyle yorumlanır. Spektrumda gözlemlenen geçiş bantları, d-orbitallerinin enerji farklarına ve spin durumlarına bağlı olarak değişir. Bu bağlamda, Tanabe–Sugano ve Orgel diyagramları ile KAT birlikte kullanılarak ligand alan şiddeti ve elektron konfigürasyonları belirlenebilir [81].

İkinci olarak, KAT manyetik davranışların açıklanmasında etkilidir. Bir kompleksin paramanyetik ya da diyamanyetik olup olmadığını belirlemek, merkezdeki metal iyonunun d-elektron dizilimi ve spin eşleşmelerine bağlıdır. Bu bilgi, özellikle biyoinorganik kimyada metal içeren enzimlerin aktif merkezlerinin karakterizasyonunda önemlidir. Örneğin hemoglobindeki Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının spin durumları, kristal alan etkilerine bağlı olarak değişmektedir [79].

KAT, aynı zamanda katalitik süreçlerin tasarımında kullanılır. Özellikle endüstriyel homojen katalizörler (örneğin Wilkinson katalizörü) ve geçiş metali kompleksleriyle çalışan organometalik reaksiyonlar, ligand alanı gücüne bağlı olarak farklı reaktiviteler sergileyebilir. Ligand tasarımı sırasında, oluşturulan alan şiddeti göz önüne alınarak katalitik etkinlik ve selektivite optimize edilebilir [78].

Ayrıca, Kristal Alan Teorisi, malzeme bilimi ve manyetik malzemelerin tasarımı açısından da önemli bir yere sahiptir. Katı hal bileşiklerinde (ör. spinel yapılar, perovskitler) geçiş metalleri içeren yapılar, manyetik ve optoelektronik özellikleri bakımından KAT çerçevesinde incelenebilir. Kristal alan bölünmeleri, bu malzemelerin elektronik band yapıları üzerinde doğrudan etkili olabilir [80].

Teorinin eksiklikleri de bulunmaktadır. KAT yalnızca elektrostatik yaklaşımla sınırlıdır ve kovalentlik katkılarını göz ardı eder. Bu nedenle özellikle güçlü kovalent karakterli ligandlar içeren komplekslerde Ligand Alan Teorisi (Ligand Field Theory - LFT) gibi daha gelişmiş modeller tercih edilir. LFT, moleküler orbital teorisi ile kristal alan yaklaşımını birleştirerek daha gerçekçi bir açıklama sunar [81].

Sonuç olarak, Kristal Alan Teorisi, geçiş metali komplekslerinin yapısal ve elektronik özelliklerini anlamada temel bir modeldir. Gerek akademik araştırmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda komplekslerin renk, manyetizma, reaktivite gibi özelliklerini açıklamak ve öngörmek için etkin bir şekilde kullanılmaktadır [78].

2.3.2. Ligand alan teorisi ve geçiş metali komplekslerine uygulamaları

Ligand Alan Teorisi (LAT), Kristal Alan Teorisi'nin sınırlamalarını aşmak amacıyla geliştirilen ve özellikle metal-ligand bağlarında kovalentlik etkilerini de dikkate alan daha gelişmiş bir kuramsal yaklaşımdır [78]. LAT, moleküler orbital teorisi ile kristal alan kuramının birleşimi olarak kabul edilir ve geçiş metali komplekslerinin elektronik yapısını daha doğru ve ayrıntılı bir şekilde açıklamak üzere formüle edilmiştir [80]. Özellikle d-blok metallerin koordinasyon bileşiklerinde gözlemlenen elektronik spektrumlar, manyetik davranışlar, bağ kuvvetleri ve reaktivite farkları LAT aracılığıyla rasyonel bir biçimde yorumlanabilir [84].

Ligand Alan Teorisi, metal iyonunun d-orbitalleri ile ligandların uygun simetrlili orbitalleri arasında oluşan kovalent karakterli bağların enerji düzeyleri üzerindeki etkisini dikkate alır. Bu bağlamda, ligandlar yalnızca elektrostatik bir alan oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda metal merkezle orbital örtüşmesi yoluyla σ -donör

veya π -donor/akseptör olarak davranarak bağ yapısına doğrudan katkıda bulunurlar. Böylece hem ligand alan bölünme enerjisi (Δ) hem de orbitallerin bağ ve karşıt-bağ karakterleri ayrıntılı biçimde modellenabilir [80].

LAT kapsamında, özellikle moleküler orbital diyagramları önemli bir araç olarak kullanılır. Örneğin oktahedral bir d^6 kompleksinde, metalin 3d, 4s ve 4p orbitalleri ile ligandların oluşturduğu kombinasyonlar sonucu bağ yapısındaki dolu ve boş orbital düzeni ortaya çıkarılır. D-orbitallerinin t_{2g} ve e_g olarak ikiye ayrılması yalnızca elektrostatik etkilerle değil, aynı zamanda orbital örtüşme derecesiyle de belirlenir. e_g orbitalleri, ligandların doğrultusunda uzanarak daha büyük örtüşme oluşturur ve buna bağlı olarak daha yüksek enerjiye sahip olur. t_{2g} orbitalleri ise ligand yönleriyle daha az etkileşim gösterdiğinden enerji açısından daha düşük seviyede kalır [78].

Ligand Alan Teorisi, yalnızca enerji seviyelerini açıklamakla kalmaz, aynı zamanda ligand etkilerinin nicel olarak sınıflandırılmasına da olanak sağlar. Bu kapsamda kullanılan spectrochemical series (spektrokimyasal seri), farklı ligandların oluşturduğu alan şiddetini karşılaştırmak için geliştirilmiş deneysel bir sıralamadır. LAT, bu seride yer alan ligandların neden farklı alan ayrımı oluşturduğunu orbital etkileşimler düzeyinde açıklar: σ -donor ligandlar genellikle zayıf alan oluştururken, π -akseptör ligandlar metalin d-orbitalleriyle güçlü etkileşim kurarak yüksek alan ayrımı sağlar. Bu açıklama, Kristal Alan Teorisi'nin yalnızca elektrostatik yaklaşımıyla izah edemeyeceği önemli bir farkı oluşturur [80].

LAT'nin önemli bir uygulama alanı da elektronik spektrumların yorumlanmasıdır. Özellikle UV-Vis spektrumlarında gözlemlenen d-d geçişlerinin enerji seviyeleri, ligand alan bölünmesi ve geçiş kuralları çerçevesinde değerlendirilebilir. LAT, bu geçişlerin yalnızca enerjilerini değil, aynı zamanda yoğunluklarını da etkileyen simetri ve seçim kurallarını göz önünde bulundurarak daha doğru tahminler yapılmasına imkân tanır. Ayrıca, komplekslerin manyetik moment hesaplamaları da LAT'ye dayanarak yapılabilir; zira spin durumları, d-orbital dolulukları ve bağ karakteri doğrudan etkilidir [84].

LAT'nin bir diğer önemli katkısı ise reaktivite tahminleri üzerinedir. Geçiş metali komplekslerinin ligand değiştirme reaksiyonları, oksidasyon-indirgenme davranışları ve katalitik aktiviteleri, merkez metal ile ligandlar arasındaki bağın doğasına bağlı olarak değişir. LAT, bağ orbitallerinin enerjileri ve metal merkezinin elektron

yoğunluğu üzerinden bu reaktivite eğilimlerini açıklayabilir. Örneğin, düşük enerjili t_{2g} orbitallerine sahip kompleksler daha kararlı olurken, dolu e_g orbitallerine sahip kompleksler ligand yer değiştirme reaksiyonlarına daha açıktır. Bu bilgi, özellikle endüstriyel katalizör tasarımında ve biyolojik metalloenzimlerin mekanizmasının anlaşılmasında kritik rol oynar [81].

Sonuç olarak, Ligand Alan Teorisi, koordinasyon bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini açıklamada son derece güçlü ve kapsamlı bir modeldir. Kristal Alan Teorisi'nin sınırlı elektrostatik yaklaşımını genişleterek, gerçek sistemlerde bulunan metal-ligand bağlarının karmaşık doğasını dikkate alır. Bu yönüyle LAT, hem temel kimya araştırmalarında hem de uygulamalı alanlarda (kataliz, spektroskopi, malzeme bilimi ve biyoinorganik kimya) geniş bir kullanım alanına sahiptir [78].

2.4. Geçiş Metali Komplekslerinin Elektronik Yapısı ve Spektroskopik Karakterizasyonu:

Geçiş metali komplekslerinin elektronik spektrumlarının yorumlanması, bu tür bileşiklerin yapısal, elektronik ve bağ yapılarının anlaşılmasında kritik bir rol oynar [80]. Bu alan, özellikle ligand alanı teorisi ve kristal alan teorisine dayanır ve spektroskopik tekniklerde gözlemlenen elektronik geçişlerin rasyonelleştirilmesi için temel bir çerçeve sunar [81].

Bu amaçla geliştirilmiş pek çok kuramsal araç arasında Racah parametreleri, Nefelauxetik oran, Orgel diyagramları ve Tanabe-Sugano diyagramları öne çıkar [88]. Bu araçlar, metal-ligand etkileşimlerinin niteliğini, elektronlar arası itme kuvvetlerini ve ligand alanı bölünmelerini yorumlamada kullanılır ve komplekslerin elektronik yapılarına dair derin içgörüler sağlar [80].

2.4.1. Racah parametreleri ve elektronlar arası itme

Racah parametreleri (A, B, ve C), geçiş metali iyonlarının d-orbitalleri arasındaki elektron-elektron itmelerini tanımlamak için kullanılan yarı deneysel büyüklüklerdir [89]. Bu parametreler, deneysel spektrum verilerinden türetilir ve farklı elektronik terimler arasındaki enerji farklarını açıklamada kullanılır.

- B parametresi, ortalama elektronlar arası itme miktarını ifade eder ve spektroskopik verilerden en çok elde edilen parametredir.

- C parametresi, değiş-tokuş etkileşiminden kaynaklanan daha ince enerji farklarını temsil eder.
- A parametresi ise çoğunlukla kullanılmaz, çünkü tüm seviyeleri eşit oranda etkileyen bir enerji kaymasıdır [81].

Serbest iyon durumunda bu parametreler yüksek değerler alırken, kompleks oluşumu ile ligandların etkisiyle elektron yoğunluğunun delokalizasyonu ve orbital örtüşmesi nedeniyle B ve C değerlerinde düşüş gözlenir. Bu azalma, metal-ligand bağlarının kovalent karakter kazandığını ve buna bağlı olarak Nefelauxetik etkinin ortaya çıktığını gösterir [90].

2.4.2. Nefelauxetik etki ve nefelauxetik oran

Nefelauxetik etki, kompleksleşme sırasında elektronlar arası itme kuvvetlerinin (özellikle B parametresinin) azalmasıyla tanımlanır ve bu durum d-elektronlarının delokalizasyonuna, yani metal-ligand bağında kovalentliğin artmasına işaret eder [78]. Bu etkinin derecesi, Nefelauxetik oran (β) ile sayısal olarak ifade edilir:

$$\beta = B_{\text{kompleks}} / B_{\text{serbest iyon}}$$

β değerinin 1'den küçük olması, kompleks içerisindeki B parametresinin serbest iyonunkine göre azaldığını ve bağın daha kovalent karakter taşıdığını gösterir. β oranı; ligand tipi, metalin oksidasyon durumu ve koordinasyon geometrisine bağlı olarak değişiklik gösterir. Elektron yoğunluğunu delokalize edebilen (π -verici ya da π -alıcı) ligandlar, daha düşük β değerlerine sebep olurken, daha iyonik karakterdeki ligandlar bu değeri yüksek tutar [92].

Nefelauxetik etki yalnızca bağın kovalentliği hakkında değil, aynı zamanda elektronik geçişlerin enerji düzeyleri hakkında da bilgi verir ve dolayısıyla spektral yorumları doğrudan etkiler [88].

Orgel Diyagramları: Yüksek-Spin Kompleksler için Nitel Geçişler

Orgel diyagramları, zayıf alanlı yüksek-spin geçiş metali komplekslerinin elektronik geçişlerini nitel olarak yorumlamak için geliştirilmiş diyagramlardır [93]. Bu diyagramlar, d^1 – d^9 konfigürasyonları için uygulanabilir olup, elektronlar arası etkileşimlerden kaynaklanan terim bölünmelerini, ligand alanı simetrisi (oktahedral veya tetrahedral) bağlamında gösterir.

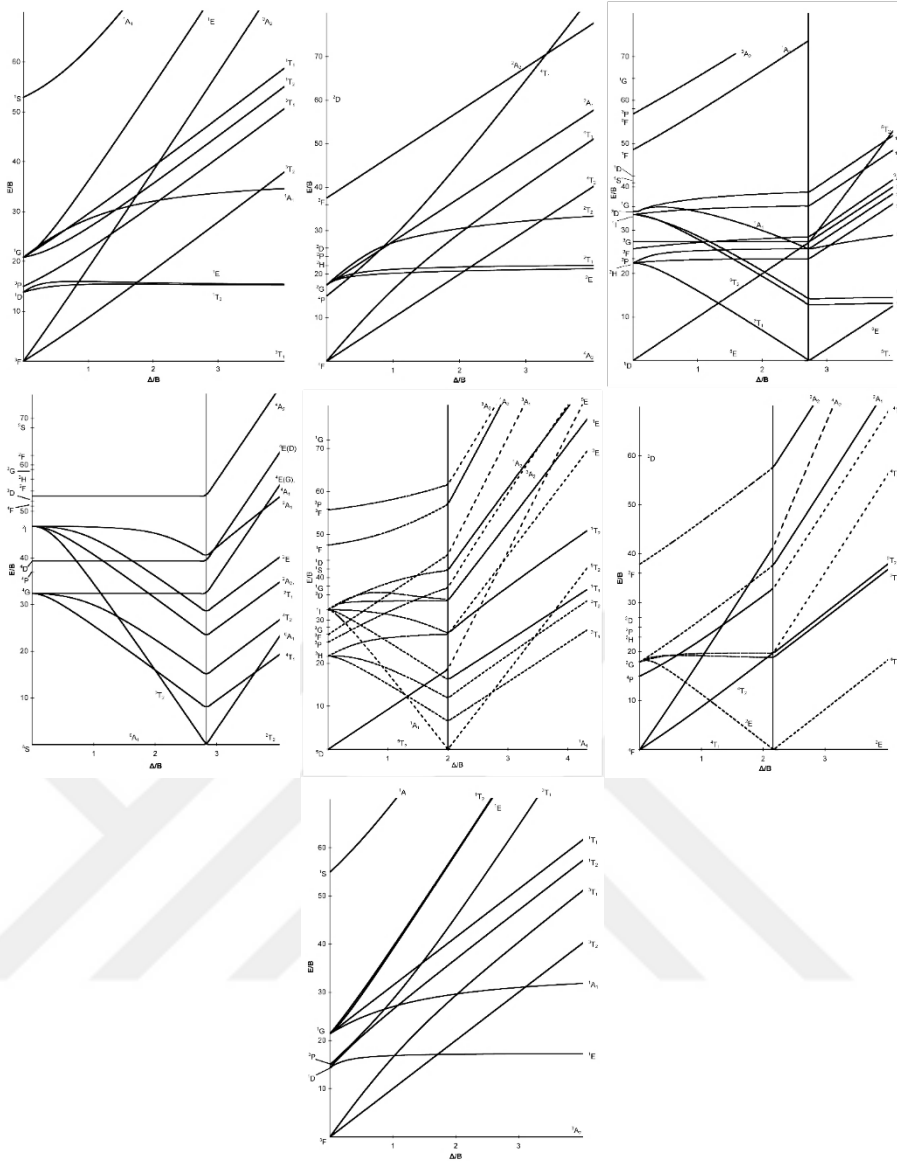
Örneğin, oktahedral d^2 konfigürasyonunda temel terim olan ^3F , kristal alan etkisiyle $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ ve $^3A_{2g}$ gibi alt terimlere bölünür. Bu geçişler, UV-Vis spektrumlarında gözlemlenebilir.

Ancak Orgel diyagramları, spin-çifti enerji farklarını ve düşük-spin durumlarını dikkate almaz, bu nedenle yalnızca sınırlı uygulama alanına sahiptir [80]. Yine de, Orgel diyagramları geçişlerin yönünü ve sayısını anlamak açısından öğretici olup, daha ayrıntılı analizlerde Tanabe-Sugano diyagramlarına geçişte bir ön adım olarak kullanılabilir [93].

2.4.3. Tanabe-Sugano diyagramları: d-elektron konfigürasyonu

Tanabe-Sugano diyagramları, Orgel diyagramlarına göre çok daha kapsamlıdır. Hem ligand alanı bölünmesi (Δ veya $10Dq$) hem de elektronlar arası itmeler (B parametresiyle ifade edilir) bu diyagramlarda dikkate alınır [94]. Yatay ekseninde Δ/B oranı, dikey ekseninde ise farklı çoklu durumların enerjileri gösterilir.

Her Tanabe-Sugano diyagramı belirli bir d^n konfigürasyonu için özeldir (örn. d^6 , d^7 gibi) ve alan şiddeti arttıkça çoklu durumların enerji seviyelerinde nasıl değiştiğini gösterir. UV-Vis spektroskopisinde gözlemlenen soğurma bantları bu diyagramlar yardımıyla geçişlerle eşleştirilir [95].



Şekil 2.7 Sol üst köşeden sağa doğru sırasıyla d2-d3-d4-d5-d6-d7-d8 sistemlerine ait Tanabe-Sugano Diyagramları görülmektedir [103].

Örneğin, oktahedral d^6 bir kompleks için ^5D temel durumu alan etkisiyle $^5T_{2g}$ ve ^5E_g gibi alt seviyelere ayrılır. Eğer kompleks düşük-spin ise, spin çiftleşme enerjisi de bu diyagramlara dâhil edilir. Bu yönüyle Tanabe-Sugano diyagramları hem yüksek-spin hem düşük-spin komplekslerin analizine olanak tanır [78]. Ayrıca, spin-izinli ve spin-yasaklı geçişler bu diyagramlarla kolaylıkla ayırt edilebilir. Gözlenen bantların yoğunluğu ve enerjileri karşılaştırılarak spektrum yorumları güçlendirilir [92]. Bu kavramların birlikte kullanımı, geçiş metali komplekslerinin spektrumlarının detaylı yorumlanmasına olanak tanır [80]. Tipik bir analiz süreci aşağıdaki adımları içerir.

- Spektral Bantların Atanması: Gözlenen geçişler spin ve simetri kurallarına göre belirlenir.

- 10Dq ve B Hesaplaması: Tanabe-Sugano diyagramları kullanılarak ligand alanı şiddeti ve Racah parametresi elde edilir.
- β Değerinin Hesaplanması: Serbest iyon ve kompleks B değerleri karşılaştırılarak Nefelauxetik oran hesaplanır.
- Orgel Diyagramlarıyla Karşılaştırma: Özellikle yüksek-spin kompleksler için geçişler nitel olarak kontrol edilir [81].

Daha ileri düzey uygulamalarda, bu analizler zaman-bağımlı DFT (TD-DFT) gibi hesaplamalı yöntemlerle desteklenebilir [96]. Ancak ligand alanı kuramı, hâlen geçerli ve pratik bir başlangıç noktasıdır.

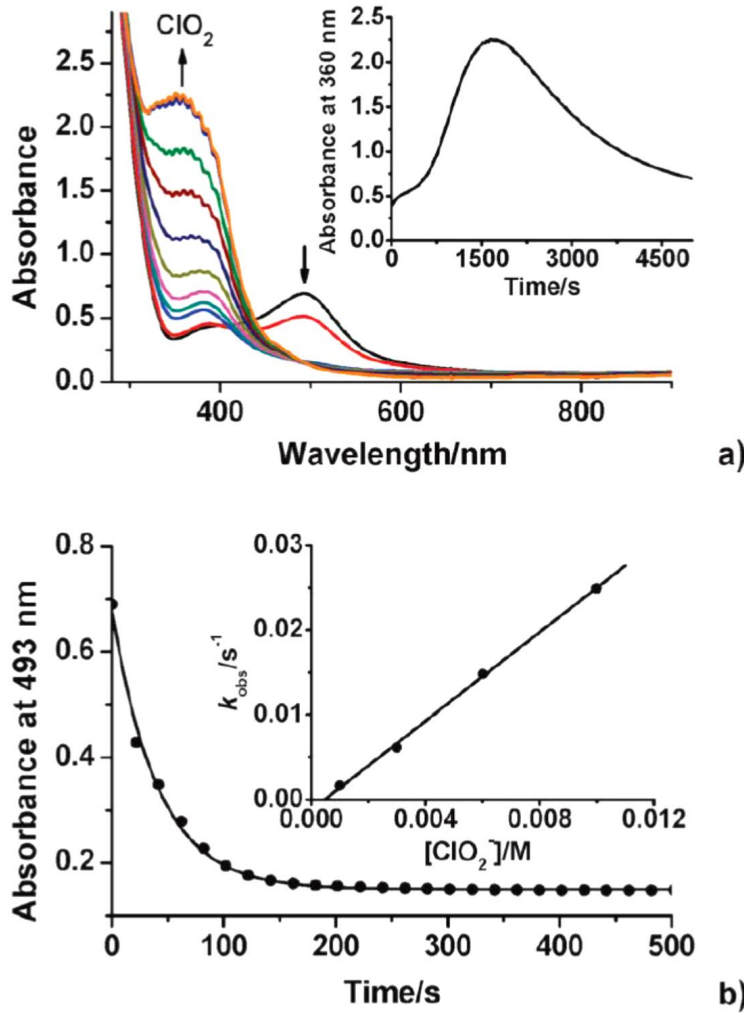
Racah parametreleri, Nefelauxetik oran ve ligand alanı diyagramları (Orgel ve Tanabe-Sugano) birlikte kullanıldığında geçiş metali komplekslerinin elektronik yapısı ve spektral özelliklerini anlamada güçlü bir teorik çerçeve sunar. Her bir yöntem, farklı bir bakış açısı sağlar: Racah parametreleri elektronlar arası itmeyi, Nefelauxetik oran bağın kovalentlik derecesini, Orgel diyagramları temel geçiş eğilimlerini, Tanabe-Sugano diyagramları ise detaylı enerji düzeylerini açıklar [90]. Bu araçlar entegre şekilde kullanıldığında, spektroskopik veriler anlamlı hale gelir ve komplekslerin elektronik davranışı derinlemesine anlaşılabilir [80].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Sodyum Kloritten Rutenyum Katalizörü İle Klor Dioksit Üretimi

Büyük ölçekli klor dioksit üretimi için potansiyel olarak yararlı bir yöntem olan mangan porfirinler tarafından katalize edilen kloritten, klor dioksit oluşumu literatürlerde yer almaktadır. Klorit güçlü bir oksidan olmasına rağmen, organik bileşiklerin oksidasyonunda kullanımı hakkında çok az çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte, çeşitli HEM enzimleri kloriti bir oksidan olarak kullanabilirler. Özellikle Collman ve çalışma arkadaşları, esas olarak bir otooksidasyon mekanizması yoluyla meydana gelen, bir mangan porfirin tarafından katalize edilen klorit tarafından alkan oksidasyonu hakkında rapor vermişlerdir. Kloritin geçiş metali kompleksleri ile reaksiyonu kapsamlı bir şekilde literatürde incelenmiştir, şimdiye kadar kloritin rutenyum (Ru) kompleksleri ile reaksiyonu hakkında literatürden bulgular elde edilmiştir [56]. Burada, kloritin bir polipiridil rutenyum (II) kompleksi, $\text{cis-[Ru(2,9-Me}_2\text{phen)}_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (Ru(II), 2,9-Me₂phen-2,9-dimetil-1,10-fenantrolin)] ile etkileşimi üzerine bir çalışma rapor edilmiştir. Ru (II) ve diğer polipiridilrutenyum (II) komplekslerinin, çeşitli terminal oksidanlar kullanarak organik substratların oksidasyonu için oldukça aktif homojen katalizörler olduğu bilinmektedir. Ru (II)'nin, sodyum kloritten, klor dioksit üretimini ve verimli bir şekilde katalize edebildiği bulunmuştur. Ayrıca iki elektronlu, radikal olmayan bir mekanizma yoluyla alkollerin klorit tarafından oksidasyonunu katalize edebilir. Ru(II) (10^{-4} M), UV/Vis spektrofotometrisi ile izlendiği gibi Şekil 8'de, 298 K'de pH 4.9'da (asetat tamponu) argon altında fazla sodyum klorit (10^{-2} M) ile kolaylıkla reaksiyona girer. Ru (II)'nin 493 nm'deki MLCT bandı, oksitlendiğini göstererek kademeli olarak kaybolur. Kaybolma yalancı birinci dereceden kinetiği takip eder ve hız sabiti (k) $[\text{ClO}_2]$ ile lineer olarak artar. Öte yandan, yaklaşık 360 nm'de karakteristik geniş bir tepe noktasının ortaya çıkması, klor dioksit (ClO_2) oluşumunu gösterir. 360 nm'deki pik izi, ClO_2 'nin görünümünde bir başlangıç indüksiyon periyodu olduğunu gösterir, daha sonra yavaş yavaş çürür. İlk indüksiyon periyodu muhtemelen ClO_2 'yi ClO_2 'ye oksitleyen aktif bir rutenyum oksitleyicinin oluşumundan kaynaklanmaktadır.

ClO_2 'nin görünümü yaklaşık yalancı birinci dereceden kinetiği takip eder ve yalancı birinci dereceden hız sabiti artar [57-58].



Şekil 3.1. Klor dioksit Ru(II) katalizörlüğünde aktivasyon grafiği [24].

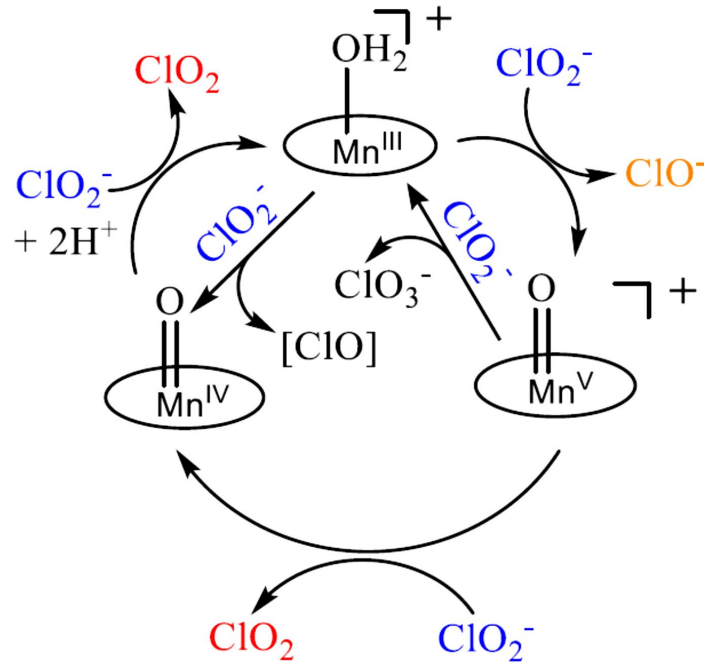
3.2. Klor Dioksit ile Aromatik Aldehitlerin Oksidasyonu

Boyoğlu ve Karabina (2024) tarafından yayımlanan "Catalytic oxidation of aromatic aldehydes to carboxylic acids in mild conditions with NaClO_2 " başlıklı çalışma, aromatik aldehitlerin karboksilik asitlere seçici oksidasyonunda sodyum klorit (NaClO_2) kaynaklı klor dioksitin (ClO_2) katalitik potansiyelini sistematik olarak incelemektedir. Çalışmada temel amaç, çevre dostu ve yan ürün oluşturmeyen bir oksidant olarak ClO_2 'nin, özellikle Mn(III) kompleksleri eşliğinde, zayıf asidik koşullarda etkinliğini değerlendirmektir [24].

Çalışmada iki farklı Mn(III) kompleksi (Cat.1 ve Cat.2) sentezlenmiş ve literatürde bilinen Jacobsen tipi Schiff bazı komplekslerinden türetilmiştir. Cat.1 (GL2), bis-

asetilasetona-etilendiamin (acacen) türevidir; Cat.2 (GL1) ise diaminosikloheksan ile 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit'in kondenzasyonundan elde edilmiştir. Her iki kompleksin yapısal karakterizasyonu FTIR, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ICP-OES analizleri ile doğrulanmıştır. Özellikle Cat.2 kompleksinde gözlemlenen 1608 cm^{-1} dalga sayısındaki C=N gerilme bandı, ligand ile metal arasındaki koordinasyonu göstermiştir.

ClO_2 üretiminin kinetik ölçümleri, 360 nm 'de absorbans takibi ile gerçekleştirilmiş ve pH=1, 2, 4 ve 6'da tampon çözeltiler altında 90 dakikalık sürelerle yapılmıştır. Bu ölçümlerde Cat.2 kompleksinin pH=2'de ClO_2 oluşumunu anlamlı düzeyde hızlandırdığı belirlenmiş; pH=4'te bu etki azalırken pH=6'da neredeyse tamamen ortadan kalktığı gözlenmiştir. Makalede sunulan bu veriler, ClO_2 oluşumunun yalnızca tampon pH'sına değil, aynı zamanda katalizörün stabilizasyon kabiliyetine de bağlı olduğunu göstermektedir. Yazarlar, "leveling effect" olarak tanımladıkları bu durumun, tampon sistemlerinde ClO_2 'nin dengelenmiş fakat gecikmiş şekilde oluşmasına neden olduğunu bildirmiştir.



Şekil 3.2. Klor dioksitin dönüşümü için genel mekanizma Mn(III) katalizörü varlığında [24].

Benzaldehitin benzoik aside oksidasyonu üzerine yapılan deneylerde ise farklı pH'larda ve katalizör varlıklarında dönüşüm verimleri kıyaslanmıştır. Stabilize ClO_2 çözeltisiyle doğrudan yapılan oksidasyonda %73'e varan verim elde edilmiştir. Ancak

sodyum klorit ve sodyum dihidrojen fosfat kombinasyonu kullanıldığında, pH=5.40'ta %78,1'e ulaşan verimlilik saptanmıştır. Cat.1 ve Cat.2 kompleksleriyle yapılan çalışmalarda ise pH=5.40'ta sırasıyla %90.08 ve %83,37 verim elde edilmiştir. Bu veriler, özellikle pH değeri 5,4 civarına ayarlandığında ClO₂ üretiminin ve dolayısıyla oksidasyon veriminin maksimuma ulaştığını göstermektedir.

Çalışmada ayrıca KMnO₄ ve V₂O₅ gibi geleneksel oksidanların katalitik etkileri incelenmiş; fakat bu türlerin yüksek pH'da ClO₂ stabilizasyonunu sağlayamadıkları, dolayısıyla dönüşüm verimlerinin düşüklüğü ile dikkat çektikleri ifade edilmiştir. Buna karşılık Mn(III) kompleksleri, sadece ClO₂ üretimini hızlandırmakla kalmamış; aynı zamanda substrat dönüşümünde de yüksek seçicilik ve verimlilik sergilemiştir.

Sonuç olarak bu çalışma, Mn(III) komplekslerinin NaClO₂ ile düşük-orta pH koşullarında ClO₂ üretimi ve aromatik aldehitlerin oksidasyonu için çevre dostu, etkili ve seçici katalizörler olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. ClO₂'nin kontrollü üretimi ve bu süreçte Mn komplekslerinin gösterdiği katalitik ve stabilizatör davranışları, yeşil kimya ilkeleri doğrultusunda geliştirilecek oksidasyon sistemleri için önemli bir temel oluşturmaktadır.

Tablo 3.1. Kullanılan reaktifler ve katalizörler reaksiyon şartları ve sonuçları ile görülmektedir [24].

No	Başlangıç maddesi	R ₁ , R ₂ , R ₃	A	pH	Zaman (saat)	Verim (%)
1	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	Stabilize ClO ₂ çözeltisi	—	60 s	73.00
2	m-Tolyl Aldehit	R ₁ ,R ₃ = H, R ₂ = CH ₃	Stabilize ClO ₂ çözeltisi	—	96 s	13.20
3	p-Tolyl Aldehit	R ₁ ,R ₂ = H, R ₃ = CH ₃	Stabilize ClO ₂ çözeltisi	—	96 s	16.37
4	4-metil Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ = H, R ₃ = OCH ₃	Stabilize ClO ₂ çözeltisi	—	96 s	3.81
5	Salisilaldehit	R ₂ ,R ₃ = H, R ₁ = OH	Stabilize ClO ₂ çözeltisi	—	96 s	—
6	4-Hidroksi Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ = H, R ₃ = OH	Stabilize ClO ₂ çözeltisi	—	96 s	—
7	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaH ₂ PO ₄	4.90	72 s	—
8	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaH ₂ PO ₄ + NaClO ₂	6.98	48 s	33.10
9	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaH ₂ PO ₄ + NaClO ₂	6.05	48 s	38.50
10	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaH ₂ PO ₄ + NaClO ₂	5.65	48 s	43.10
11	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaH ₂ PO ₄ + NaClO ₂	5.45	48 s	64.60
12	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaH ₂ PO ₄ + NaClO ₂	5.30	48 s	78.10
13	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaClO ₂ + HEDP	4.90	60 s	58.50
14	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaClO ₂ + HEDP	3.50	60 s	75.00
15	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaClO ₂ + STPP + Formik Asit	3.50	60 s	52.00
16	Benzaldehit	R ₁ ,R ₂ ,R ₃ = H	NaClO ₂ + KMnO ₄	11.90	48 s	—

Tablo 3.1. (Devamı) Kullanılan reaktifler ve katalizörler reaksiyon şartları ve sonuçları ile görülmektedir [24].

17	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + $KMnO_4$	6.10	48 s	16.10
18	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + $KMnO_4$	5.85	48 s	28.00
19	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + $KMnO_4$	5.40	48 s	64.80
20	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaClO_2 + V_2O_5$	12.00	72 s	—
21	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + V_2O_5	6.40	60 s	12.70
22	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + V_2O_5	5.65	60 s	48.50
23	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + V_2O_5	5.40	60 s	67.60
24	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.1	11.88	60 s	2.78
25	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.1	6.72	60 s	77.70
26	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaClO_2 + Cat.2$	11.88	48 s	—
27	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.2	7.12	48 s	34.32
28	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.2	6.30	48 s	60.72
29	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.2	5.77	48 s	74.64
30	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.2	5.40	48 s	87.97
31	Benzaldehit	$R_1, R_2, R_3 = H$	$NaH_2PO_4 + NaClO_2$ + Cat.2	5.40	48 s	90.08



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bu tezin deneysel çalışmalarında şu kimyasallar kullanılmıştır; Glasiyel Asetik Asit çözeltisi (CAS 200-580-7), Sülfirik Asit çözeltisi (CAS 7664-93-9), Metanol çözeltisi (CAS 67-56-1), Argon gazı (CAS 7440-37-1), Dietil Eter (CAS 60-29-7), 2,4-di-tert-bütilfenol katısı (CAS 96-76-4), Ürotropin (CAS 100-97-0), Distile su, Etanol (CAS 64-17-5), Tetrahidrofuran (CAS 109-99-9), Magnezyum Sülfat (CAS 7487-88-9), Diaminomaleonitril (CAS 1187-42-4), Trietilamin (CAS 121-44-8), Sodyum Klorit (CAS 7758-19-2), Sodyum Sitrat (CAS 68-04-2), Sitrik Asit (CAS 77-92-9), Hidroklorik Asit (CAS 7647-01-0), Kobalt (II) Asetat (CAS 6147-53-1), Mangan (II) Asetat (CAS 6156-78-1), Demir (II) Asetat (CAS 3094-87-9), Nikel (II) Asetat (CAS 6018-89-9), Bakır (II) Asetat (CAS 142-71-2),

Bu tezin deneysel kısımlarında muhtelif boyutlarda Cam malzemeler (çift başlı reaksiyon balonu, tek başlı reaksiyon balonu, erlenmeyer, beherglas, deney tüpü, baget, mezür, cam pipet, huni, soğutucu, ayırma hunisi, desikatör, saat camı, kapaklı cam tüpler, kuvarz küvet, vb.) ve spatül, pens, pH kağıdı gibi malzemeler kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar ve Metotlar

Reaksiyonların homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak amacıyla Heidolph MR Hei-Standard marka manyetik karıştırıcı tercih edilmiştir. Reaksiyon karışımında bulunan çözücüler, BÜCHI Waterbath B-480 model döner buharlaştırıcı yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ürünlerin sentezi sırasında ve kullanılan tüm kimyasalların tartımı, OHAUS Pioneer serisi yüksek hassasiyetli terazi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kompleks bileşiklerin yapısal karakterizasyonu için kızılötesi (IR) spektrumlar, 4000–600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, ATR aksesuarıyla donatılmış Perkin-Elmer Spectrum-Two FT-IR cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Erime

noktalarının tespiti, Bio Cote-Stuart marka elektrotermal erime noktası tayin cihazı ile yapılmıştır.

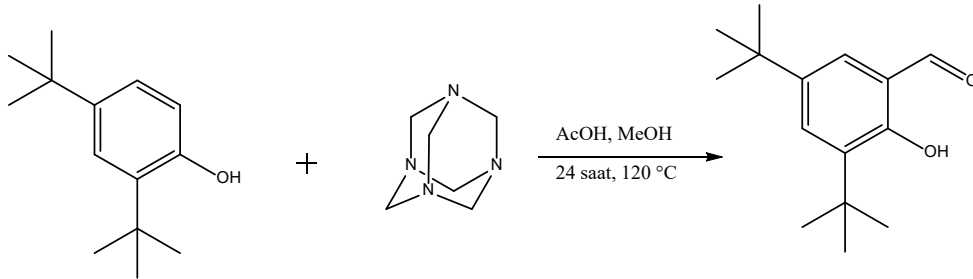
^1H ve ^{13}C NMR verileri, Varian Mercury Plus-300BB model çekirdek manyetik rezonans spektrometresi ile 20 °C sıcaklıkta, CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ çözücülerinde sırasıyla 300 MHz (^1H) ve 75,4 MHz (^{13}C) frekanslarında ölçülmüştür.

Elektronik absorpsiyon spektrumları, Hitachi UV-2900 UV-Vis spektrofotometresi ile 200–800 nm aralığında, 1 cm optik yola sahip kuvars küvetler kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle spektrometrik veriler ise Sakarya Üniversitesi'nde bulunan MALDI-TOF Bruker Micro-TOF cihazı ile elde edilmiştir.

Tüm tepkimeler, Schlenk tipi vakum-gaz manifold sistemi kullanılarak argon atmosferi altında, inert ve oksijensiz koşullarda yürütülmüştür. Kullanılan reaktifler ve çözücüler yüksek saflık derecesine sahip olup ek saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Çözücüler ise 3 Å moleküler elek ile susuzlaştırılmıştır. Ayrıca, deney düzeneğinde kullanılacak cam malzemeler de yaklaşık 120 °C sıcaklıkta etüvden kurutularak kullanılmıştır.

4.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

- **3,5-Di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit Sentezi**

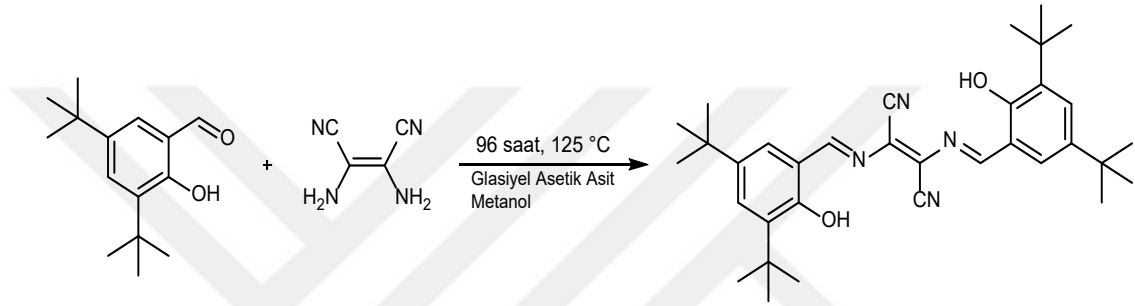


İki boyunlu 500 ml lik bir balonda 200 mL glasiyel asetik asit içine, ürotropin (5.4 gr, 19.4 mmol) ve 2,4-ditertbutilfenol (4 gr, 19.4 mmol) ilave edilerek 120 °C' de geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi (60F254-SiO₂, sabit faz / THF:Hekzan (3:4), mobil faz). Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buzlu suya (250 mL) dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelekler süzüldü, bol miktarda saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün, sonraki aşamalarda kullanılabilir saflıkta elde edildi. Verim 4.3 gr. %94. e.n., 56-61 °C, C₁₇H₂₄O₂ (234,34 g/mol) ve beyaz renkli katı.

FT-IR (Perkin Elmer Two Spectrum ATR) max/cm-1: 3284 (OH), 3058 (Ar, C-H), 2956-2911 (Aliph., C-H), 2844-2740 (O=C-H), 1645(C=O), 1611(C=C), 1455-1381 (Aliph., C-C), 1269, 1168, 737, 712. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 11.65 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.33(s, 9H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 197.59, 159.32, 141.84, 137.80, 132.13, 128.08, 120.20, 35.26, 34.48, 31.56, 29.50.

4.4. Schiff Bazı Ligandı Sentezi

- 2,3-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril Sentezi



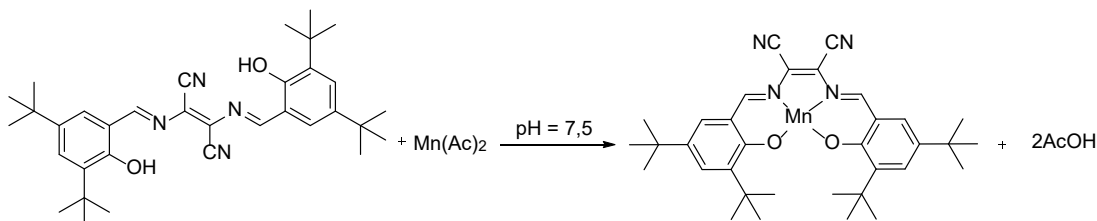
250 ml lik dibi yuvarlak bir reaksiyon balonunda (1,11 g, 4,75 mmol) 3,5-Di tert-butil-2-hidroksi benzaldehit ve (0,26 g, 2,38 mmol) 2,3-diaminomaleonitril mutlak etanol (35 ml)/glasial asetik asit (15 ml) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı kaynama noktasına kadar ısıtıldı. Reaksiyon 125 °C lik yağ banyosunda geri soğutucu altında 4 gün boyunca devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi (60F254-SiO₂, sabit faz / THF: Hekzan (3:4), mobil faz). Reaksiyon sonunda kavuniçi çökelek oluştu. Bulamaç halindeki reaksiyon karışımı kuruluğa kadar evapore edildi. Kalıntı metanolde (50 ml) tekrar dispers edildi. Oluşan çökelek santrifüj yapılarak ayrıldı. Sırası ile su, metanol ve eterle yıkandı. Oluşan ham ürün asetik asit/asetonitril (1/3) karışımı ile yeniden kristallendirildi. Saf ürün turuncu ve turuncu-kahverengi mikro kristallerden ibaretti. Verim 0,411 gr. %64. e.n. >300 °C.

FT-IR (UATR-TWO™) max/cm-1: 3300-2750 (OH..N=), 3038 (Ar, C-H), 2957-2873 (Aliph., C-H), 2220 (C≡N), 1602(C=N), 1561(C=C), 1464-1361 (Aliph., C-C), 1230, 1161, 968, 743. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 12,98 (s, 1H), 12,10 (s, 1H), 8,88 (s, 1H), 7.59 (d, 2H), 7,29-7,26 (t, 2H), 3,76-3,71 (s, 9H), 1,56-1,22 (m, 9H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 168,41, 159.73, 142,34, 138,24, 132,30, 128,87, 128,62, 117,93 110,38, 35,49, 34,54, 31.51, 29,57. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) (log ε) 476 (1.717),

380 (1.484), 374 (1.468), 314 (0.522), 284 (0.467), 270 (0.611), 236 (0.478). MS (MALDI-TOF), m/z: 541.73 [M+1] +.

4.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

- Mangan (II) Schiff Bazı Kompleksi Sentezi

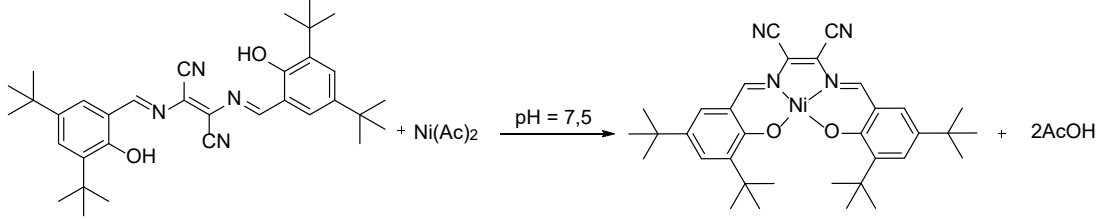


100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 2,3-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril (0,54 g; 0,001 mol) tartılmıştır, 50 mL asetonitril ilave edilerek manyetik balık eşliğinde manyetik karıştırıcı/ısıtıcı üzerinde koloidal bir çözelti haline getirilmiştir. Bu çözeltiye, liganda ekivalent miktarda mangan (II) asetat (0,173 g; 0,001 mol) zamanla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, sabit sıcaklıkta 80 °C'ye ısıtılmış ve koloidal yapıda bulunan çözeltinin renginin turuncudan açık kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Karışıma sırasıyla 8 mL etanol (EtOH) ve 5 mL metanol (MeOH) ilave edilmiştir. Alkol katkılarının ardından, çözelti renginde belirgin bir koyulaşma gözlenmiştir. Karışımın pH değeri pH metre ile ölçülmüş ve yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. pH, potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak yaklaşık 7,5 seviyesine ayarlanmıştır ve pH ayarlamasından sonra renk tamamen koyulaşarak tam opak bir görünüm elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı bu koşullarda 24 saat karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında sisteme saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiş ve katı kahverengi çökelekler oluşmuştur, çözünür safsızlıkların (fazla metal asetat ve aldehit kalıntıları) sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı ürün, santrifüjleme yöntemiyle sıvı fazdan ayrılmış ve elde edilen katı ürün seyreltik EtOH ile yıkanarak, 50 °C sıcaklıkta ve 0,1 atm basınç altında, vakum etüvünde, elek yanında kurutularak katı formda Schiff Bazı ManganII Kompleksi izole edilmiştir. Verim: 0,429 g; %73. e.n.: >300 °C.

FT-IR (UATR-TWO™) max/cm-1: $\nu(\text{CN})$: 2200, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1664-1588-1555-1535-1509, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1618-1572, $\nu(\text{Mn}-\text{N})$: 875 (su), $\nu(\text{Mn}-\text{O})$: 512, $\nu(\text{Mn}-\text{N})$: 616. UV-Vis

(CHCl₃): λ_{max} (nm) 265, 300, 335, 405, 425, 455, 500. MS (MALDI-TOF), m/z: 593,27 [M+1] +.

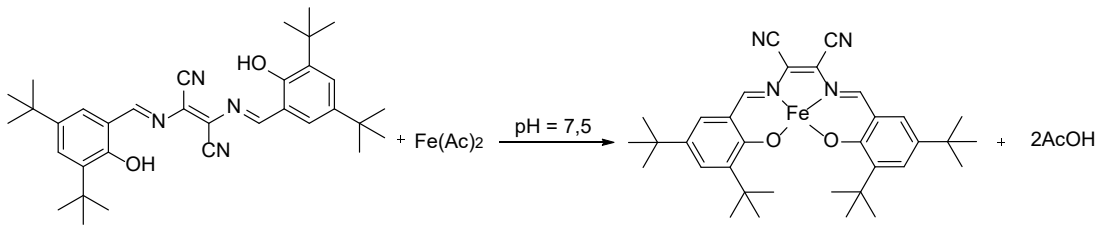
- **Nikel (II) Schiff Bazı Kompleksi Sentezi**



100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 2,3-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril (0,54 g; 0,001 mol) tartılmıştır, 50 mL asetonitril ilave edilerek manyetik balık eşliğinde manyetik karıştırıcı/ısıtıcı uzerinde kolloidal bir cözelti haline getirilmiştir. Bu cözeltiye, liganda ekivalent miktarda nikel (II) asetat (0,177 g; 0,001 mol) zamanla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, sabit sıcaklıkta 80 °C'ye ısıtılmış ve kolloidal yapıda bulunan cözeltinin renginin turuncudan açık kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Karışıma sırasıyla 8 mL etanol (EtOH) ve 5 mL metanol (MeOH) ilave edilmiştir. Alkol katkılarının ardından, cözelti rengine belirgin bir koyulaşma gözlenmiştir. Karışımın pH değeri pH metre ile ölçölmüş ve yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. pH, potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) cözeltisi kullanılarak yaklaşık 7,5 seviyesine ayarlanmıştır ve pH ayarlamasından sonra renk tamamen koyulaşarak tam opak bir görünüm elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı bu koşullarda 24 saat karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında sisteme saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiş ve katı kahverengi cökelekler oluşmuştur, cözünür safsızlıkların (fazla metal asetat ve aldehit kalıntıları) sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı ürün, santrifüjleme yöntemiyle sıvı fazdan ayrılmış ve elde edilen katı ürün seyreltik EtOH ile yıkanarak, 50 °C sıcaklıkta ve 0,1 atm basınç altında, vakum etüvünde, elek yanında kurutularak katı formda Schiff Bazı Nikel(II) Kompleksi izole edilmiştir. Verim: 0,429 g; %73. e.n.: >300 °C.

FT-IR (UATR-TWO™) max/cm-1: $\nu(\text{CN})$: 2221, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1625, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1571-1522, $\nu(\text{Ni}-\text{O})$: 420, $\nu(\text{Ni}-\text{N})$: 615. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) 215, 245, 260, 320, 385, 450, 560, 620. MS (MALDI-TOF), m/z: 596,27 [M+1] +.

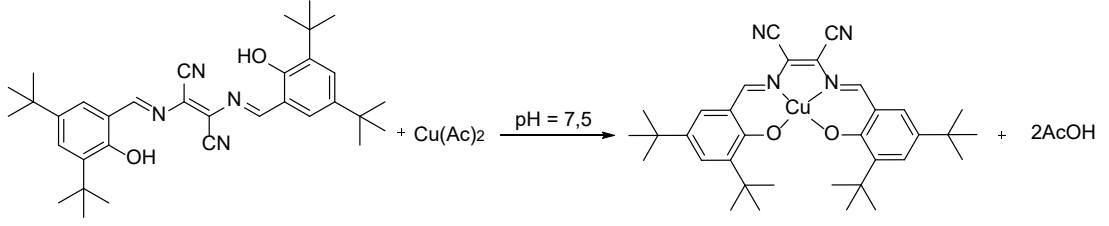
• Demir (II) Schiff Bazı Kompleksi Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 2,3-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril (0,54 g; 0,001 mol) tartılmıştır, 50 mL asetonitril ilave edilerek manyetik balık eşliğinde manyetik karıştırıcı/ısıtıcı üzerinde koloidal bir çözelti haline getirilmiştir. Bu çözeltiye, liganda ekivalent miktarda demir (II) asetat (0,174 g; 0,001 mol) zamanla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, sabit sıcaklıkta 80 °C'ye ısıtılmış ve koloidal yapıda bulunan çözeltinin renginin turuncudan açık kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Karışıma sırasıyla 8 mL etanol (EtOH) ve 5 mL metanol (MeOH) ilave edilmiştir. Alkol katkılarının ardından, çözelti renginde belirgin bir koyulaşma gözlenmiştir. Karışımın pH değeri pH metre ile ölçülmüş ve yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. pH, potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak yaklaşık 7,5 seviyesine ayarlanmıştır ve pH ayarlamasından sonra renk tamamen koyulaşarak tam opak bir görünüm elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı bu koşullarda 24 saat karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında sisteme saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiş ve katı kahverengi çökelekler oluşmuştur, çözünür safsızlıkların (fazla metal asetat ve aldehit kalıntıları) sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı ürün, santrifüjleme yöntemiyle sıvı fazdan ayrılmış ve elde edilen katı ürün seyreltik EtOH ile yıkanarak, 50 °C sıcaklıkta ve 0,1 atm basınç altında, vakum etüvünde, elek yanında kurutularak katı formda Schiff Bazı Demir II Kompleksi izole edilmiştir. Verim: 0,429 g; %73. e.n.: >300 °C.

FT-IR (UATR-TWO™) max/cm-1: $\nu(\text{CN})$: 2216, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1718-1647-1612, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1568-1524, $\nu(\text{Fe}-\text{O})$: 656, $\nu(\text{Fe}-\text{N})$: 477. UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (nm) 200, 245, 330, 385, 405, 525, 590, 765. MS (MALDI-TOF), m/z: 597,86 $[\text{M}+1]^+$.

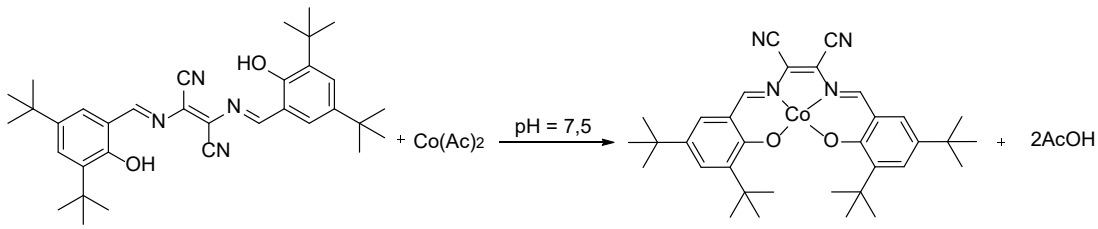
- **Bakır (II) Schiff Bazı Kompleksi Sentezi**



100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 2,3-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril (0,54 g; 0,001 mol) tartılmıştır, 50 mL asetonitril ilave edilerek manyetik balık eşliğinde manyetik karıştırıcı/ısıtıcı üzerinde kolloidal bir zlti haline getirilmiştir. Bu zltiye, liganda ekivalent miktarda bakır (II) asetat (0,182 g; 0,001 mol) zamanla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, sabit sıcaklıkta 80  C'ye ısıtılmış ve kolloidal yapıda bulunan zltinin renginin turuncudan açık kahverengiye döndüğü gözlenilmiştir. Karışıma sırasıyla 8 mL etanol (EtOH) ve 5 mL metanol (MeOH) ilave edilmiştir. Alkol katkılarının ardından, zlti rengine belirgin bir koyulaşma gözlenilmiştir. Karışımın pH değeri pH metre ile llmş ve yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. pH, potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) zltisi kullanılarak yaklaşık 7,5 seviyesine ayarlanmıştır ve pH ayarlamasından sonra renk tamamen koyulaşarak tam opak bir görünüm elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı bu koşullarda 24 saat karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında sisteme saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiş ve katı kahverengi kelekler oluşmuştur, znr safsızlıkların (fazla metal asetat ve aldehit kalıntıları) sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı ürün, santrifüjleme yöntemiyle sıvı fazdan ayrılmış ve elde edilen katı ürün seyreltik EtOH ile yıkanarak, 50  C sıcaklıkta ve 0,1 atm basınç altında, vakum etüvünde, elek yanında kurutularak katı formda Schiff Bazı bakır II Kompleksi izole edilmiştir. Verim: 0,429 g; %73. e.n.: >300  C.

FT-IR (UATR-TWOTM) max/cm-1: $\nu(\text{CN})$: 2219, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1661- 1612, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1575-1548-1520, $\nu(\text{Cu}-\text{O})$: 709, $\nu(\text{Cu}-\text{N})$: 494. UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (nm) 220, 245, 310, 385, 515, 601, MS (MALDI-TOF), m/z: 602,87 $[\text{M}+1]^+$.

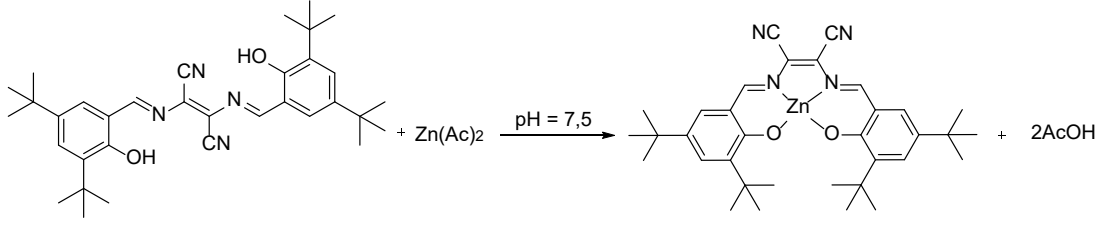
• Kobalt (II) Schiff Bazı Kompleksi Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 2,3-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril (0,54 g; 0,001 mol) tartılmıştır, 50 mL asetonitril ilave edilerek manyetik balık eşliğinde manyetik karıştırıcı/ısıtıcı üzerinde koloidal bir çözelti haline getirilmiştir. Bu çözeltiye, liganda ekivalent miktarda kobalt (II) asetat (0,177 g; 0,001 mol) zamanla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, sabit sıcaklıkta 80 °C'ye ısıtılmış ve koloidal yapıda bulunan çözeltinin renginin turuncudan açık kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Karışıma sırasıyla 8 mL etanol (EtOH) ve 5 mL metanol (MeOH) ilave edilmiştir. Alkol katkılarının ardından, çözelti renginde belirgin bir koyulaşma gözlenmiştir. Karışımın pH değeri pH metre ile ölçülmüş ve yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. pH, potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak yaklaşık 7,5 seviyesine ayarlanmıştır ve pH ayarlamasından sonra renk tamamen koyulaşarak tam opak bir görünüm elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı bu koşullarda 24 saat karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında sisteme saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiş ve katı kahverengi çökelekler oluşmuştur, çözünür safsızlıkların (fazla metal asetat ve aldehit kalıntıları) sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı ürün, santrifüjleme yöntemiyle sıvı fazdan ayrılmış ve elde edilen katı ürün seyreltik EtOH ile yıkanarak, 50 °C sıcaklıkta ve 0,1 atm basınç altında, vakum etüvünde, elek yanında kurutularak katı formda Schiff Bazı kobaltII Kompleksi izole edilmiştir. Verim: 0,429 g; %73. e.n.: >300 °C.

FT-IR (UATR-TWO™) max/cm-1: $\nu(\text{CN})$: 2220, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1622, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1571-1521, $\nu(\text{Co}-\text{O})$: 611, $\nu(\text{Co}-\text{N})$: 491. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) 202, 215, 244, 262, 382, 438, 490, 594. MS (MALDI-TOF), m/z: 598,01 [M+1]⁺.

- **Çinko (II) Schiff Bazı Kompleksi Sentezi**



100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 2,3-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenziliden)-amino-maleonitril (0,54 g; 0,001 mol) tartılmıştır, 50 mL asetonitril ilave edilerek manyetik balık eşliğinde manyetik karıştırıcı/ısıtıcı üzerinde koloidal bir çözelti haline getirilmiştir. Bu çözeltiye, liganda ekivalent miktarda çinko (II) asetat (0,184 g; 0,001 mol) zamanla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, sabit sıcaklıkta 80 °C'ye ısıtılmış ve koloidal yapıda bulunan çözeltinin renginin turuncudan açık kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Karışıma sırasıyla 8 mL etanol (EtOH) ve 5 mL metanol (MeOH) ilave edilmiştir. Alkol katkılarının ardından, çözelti renginde belirgin bir koyulaşma gözlenmiştir. Karışımın pH değeri pH metre ile ölçülmüş ve yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. pH, potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak yaklaşık 7,5 seviyesine ayarlanmıştır ve pH ayarlamasından sonra renk tamamen koyulaşarak tam opak bir görünüm elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı bu koşullarda 24 saat karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında sisteme saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiş ve katı kahverengi çökelekler oluşmuştur, çözünür safsızlıkların (fazla metal asetat ve aldehit kalıntıları) sulu faza geçmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı ürün, santrifüjleme yöntemiyle sıvı fazdan ayrılmış ve elde edilen katı ürün seyreltik EtOH ile yıkanarak, 50 °C sıcaklıkta ve 0,1 atm basınç altında, vakum etüvünde, elek yanında kurutularak katı formda Schiff Bazı çinkoII Kompleksi izole edilmiştir. Verim: 0,429 g; %73. e.n.: >300 °C.

FT-IR (UATR-TWO™) max/cm-1: $\nu(\text{CN})$: 2216, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1639 – 1622 – 1608 – 1590 – 1542, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1573-1517, $\nu(\text{Zn}-\text{O})$: 473, $\nu(\text{Zn}-\text{N})$: 656. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) 200, 215, 240, 260, 325, 355, 385, 395, 520, 600. MS (MALDI-TOF), m/z: 602,26 [M+1] +.

4.6. Kuantum Hesaplamaları

Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar, TÜBİTAK ULAKBİM'e bağlı TRUBA yüksek başarılı hesaplama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda TRUBA'nın sunduğu Gaussian 16 ve Gaussview 6 program paketi kullanılmıştır.

Trans ve Cis yapıda bulunan ligandın ayrı ayrı olmak üzere geometrik optimizasyonu, frekans titreşim hesaplamaları ve elektronik spektrumu gibi parametreler teorik olarak hesaplanmıştır. Optimizasyon, Frekans ve elektronik uyarılma hesaplamalarında Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (DFT) ile Born-Oppenheimer Yaklaşımı (B3LYP) ile büyük baz setleri (6-311G) kullanılmıştır. Ayrıca teorik karbon ve proton NMR spektrumları ise Chemoffice 12 programı ile hesaplanmıştır. Bu matematiksel modeller, yapıda bulunan enerji seviyeleri ve atomlar dikkate alınarak literatüre uygun olarak seçilmiştir.

Komplekslere ait kuantum hesaplamalar, geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları için Density Functional Teori (DFT) ile Born-Oppenheimer yaklaşımı (B3LYP) benimsenmiştir. Elektronik hesaplamalar için ise Density Functional Teori (DFT) ve hibrit bir fonksiyon olarak (wB97XD) benimsenmiştir. Bu matematiksel modeller, yapıda bulunan atomlar, metaller ve enerji seviyeleri dikkate alınarak literatüre uygun olarak seçilmiştir.

Hesaplama sonuçları bu tezin Bulgular kısmında verilmiş olup, Sonuç ve Öneriler kısmında ise tartışılacaktır.

4.7. Katalizörler İçin Kinetik Çalışmalar

4.7.1. Çözeltilerin hazırlanması

Sentezlenen schiff bazı kompleksleri, Kloroform (CHCl_3) çözücüsü kullanılarak ve 1×10^{-5} molar (M) derişimde 25 mL hacimde balonjoje içerisine hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler ultrasonik banyo içerisinde berrak şekilde çözündürüldü. 10 mm ışık yolu olan kuvartz küvetler içerisine alınan kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları 200-1100 nm dalga boyu aralığında kaydedildi.

Sentezlenen schiff bazı kompleksleri kinetik ölçümlerde kullanılmak üzere, dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü kullanılarak ve 1×10^{-3} M derişimde 25 mL hacimde balonjoje içerisine hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler ultrasonik banyo içerisinde çözündürüldü.

Tampon çözeltiler (pH=2,4,6), sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) ve sitrik asit kullanılarak 0,1 M derişimde 1000 mL balonjoje içerisinde distile su ile hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmış ve çözündürme işlemi tamamlanmıştır. Ayarlama için pH metre ile sodyum hidroksit ve hidroklorik asit yardımıyla uygun pH'lar sağlanmıştır. İstisna olarak pH=1 tamponu HCl/KCl kullanılarak hazırlandı [68, 69]. Bu hazırlanan tampon çözeltiler bütün kinetik ölçümlerde zemin düzeltmesi yapılarak ortam çözeltisi olarak kullanılmıştır.

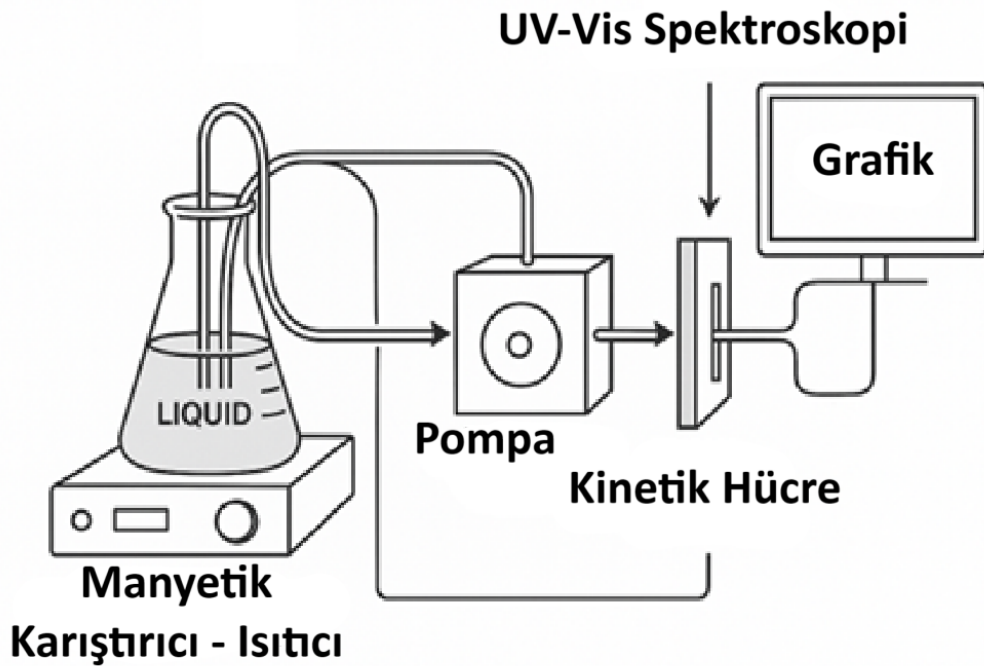
Sodyum klorit (NaClO_2) çözeltisi, NaClO_2 katısı kullanılarak distile su ile 1 M derişimde hazırlanmıştır. UV-Vis Spektrumu ise 10⁻² M derişimde tampon çözeltiler içerisinde ölçüm alınarak kaydedilmiştir.

4.7.2. Kinetik ölçümlerin alınması

Kinetik ölçümlerin alınabilmesi için titiz bir şekilde kinetik ortamı 150 mL hacimde bir erlen içerisinde 100 mL toplam sıvı hacmi olacak şekilde ve ısıtıcı yardımıyla ortamın 30 derece olması sağlanarak hazırlanmaktadır. Çalışılan pH'a ait tampon çözelti bir mezür yardımıyla 99 mL 0,1 M alınır ve erlen içerisine ilave edilir. Erlen içerisinde manyetik bir balık yardımıyla 30 dereceye gelene kadar karıştırılır. Erlen bir su banyosu içerisinde bulunmaktadır ve ısı dengeye getirilmesi amaçlanmıştır. Isıtıcının termometresi ortam ısını takip etmek ve sabit tutmak için su banyosu içerisinde sıcaklığı takip etmektedir. Peristaltik pompa çalıştırılarak kablolar erlen içerisine bırakılır ve karışımın kinetik küvetine akışı sağlanır. Referans küvet içerisine çalışılan tampon çözelti konularak kinetik küvet ile karşılıklı olarak zemin düzeltmesi (zemin düzeltmesi) alınır. Daha sonra pH tekrar kontrol edilir ve 1 mL 1 M NaClO_2 çözeltisi erlene ilave edilir ve karıştırılır. Tamamen karıştıktan sonra ilk ölçüm alınır ve NaClO_2 piki gözlemlenir. Kinetik ölçüm bilgisayar yazılımı üzerinden başlatılır. İlk ölçüm kinetik başlatıldıktan 5 dakika sonra alınacak şekilde ayarlanmıştır ve toplam 95 dakika olacak şekilde 18 ölçüm 5 dakika aralıklar ile alınır ve kinetik ölçüm tamamlanır. Sodyum klorite ait olan pik 290 nm ve oluşan klor dioksite ait olan pik ise 360 nm dalga boylarından takip edilmiştir. Bu katalizörler olmadan alınan referans kinetik analizidir.

Katalizörlerin aktivitesinin araştırılması için ise çalışılan pH'a ait tampon çözelti bir mezür yardımıyla 98 mL 0,1 M alınır ve erlen içerisine ilave edilir. Erlen içerisinde manyetik bir balık yardımıyla 30 dereceye gelene kadar karıştırılır. Erlen bir su banyosu içerisinde bulunmaktadır ve ısı dengeye getirilmesi amaçlanmıştır. Isıtıcının

termometresi ortam ısınısını takip etmek ve sabit tutmak için su banyosu içerisinde sıcaklığı takip etmektedir. Peristaltik pompa çalıştırılarak kablolar erlen içerisinde bırakılır ve karışımın kinetik küvetine akışı sağlanır. Referans küvet içerisinde çalışılan tampon çözelti konularak kinetik küvet ile karşılıklı olarak zemin düzeltmesi alınır. Daha sonra pH tekrar kontrol edilir ve 1 mL 1 M NaClO_2 çözeltisi erlene ilave edilir ve karıştırılır. Tamamen karıştıktan sonra ilk ölçüm alınır ve NaClO_2 piki gözlemlenir. Kinetik ölçüm bilgisayar yazılımı üzerinden başlatılır ve aynı anda çalışılan kompleks çözeltisi 1 mL 0,001 M olarak alınır ve ortama ilave edilir. İlk ölçüm kinetik başlatıldıktan 5 dakika sonra alınacak şekilde ayarlanmıştır ve toplam 95 dakika olacak şekilde 18 ölçüm 5 dakika aralıklar ile alınır ve kinetik ölçüm tamamlanır. Sodyum klorite ait olan pik 290 nm ve oluşan klor dioksite ait olan pik ise 360 nm dalga boylarından takip edilmiştir. Bahsedilen grafikler bu tezin ilerleyen kısımlarında yer almaktadır. Kinetik ortamın bir benzeri çizilmiştir ve alt kısımda yer almaktadır. Analiz sonuçları ise Sonuç ve Öneriler kısmında tartışılacaktır.



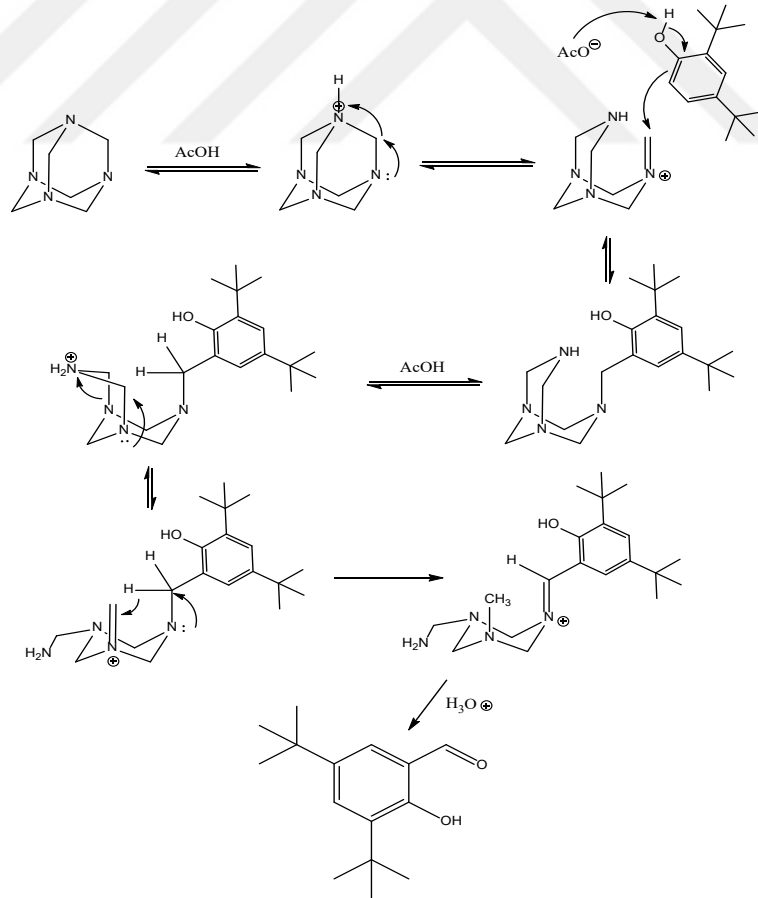
Şekil 4.1. Kinetik ölçümlerin alındığı sistemin diyagramı.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Karakterizasyon ve Hesaplamaların Yorumlanması

5.1.1. 3,5-Di tert-bütil-2-hidroksi benzaldehit karakterizasyonu

3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit bileşiği, ürotropin ile 2,4-di-tert-bütilfenol'ün buzlu asetik asit ortamında, 120 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca geri soğutucu altında reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım buzlu suya dökülerek, beyaz renkli katı formda elde edilen hedef ürün ayrılmıştır. Elde edilen bu katı madde, oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuş ve ardından nemden korunması amacıyla desikatörde muhafaza edilmiştir. Gerçekleştirilen bu reaksiyonda %94 oranında verim elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin oluşumuna dair önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 5.1.'de sunulmaktadır [70].



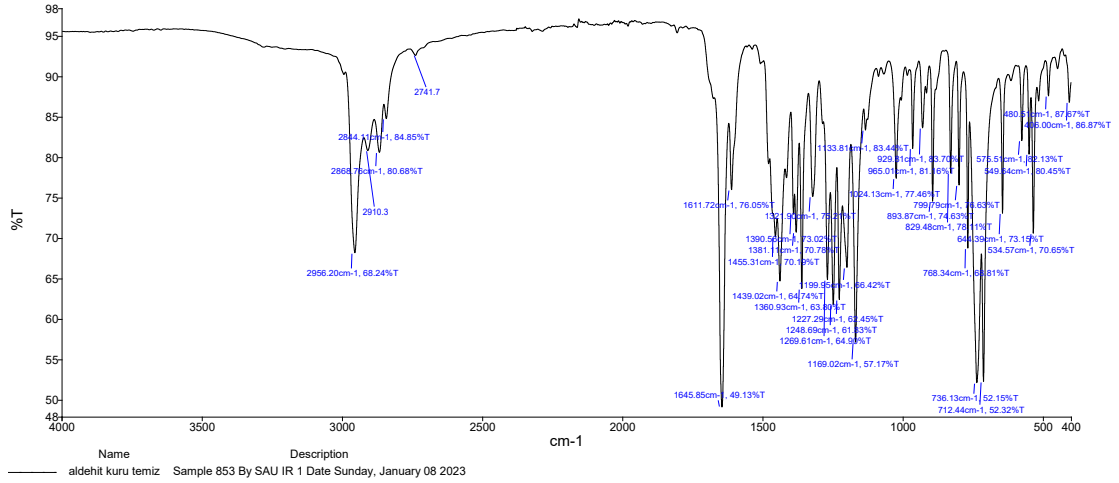
Şekil 5.1. Aldehitin Sentez mekanizması [70].

3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait FT-IR spektrumu detaylı olarak değerlendirilmiştir. Spektrumda, 3284 cm^{-1} civarında tespit edilen belirgin ve güçlü tepe, bileşiğin orto konumunda yer alan hidroksil grubuna ait O–H gerilme titreşimini göstermektedir. Aromatik yapıya işaret eden bir diğer önemli bant ise 3058 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiş olup, bu pik aromatik C–H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

Bileşikte tert-bütil gruplarının varlığına dair kanıtlar, $2956\text{--}2909\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan geniş tepe grubu ile ortaya konmuştur; bu bantlar, alifatik C–H bağlarına karşılık gelen gerilme titreşimleridir. Ayrıca, $1455\text{--}1382\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler, alifatik C–C bağlarının gerilme titreşimleriyle ilişkili olup tert-bütil gruplarının alifatik karakterini desteklemektedir.

$2844\text{--}2741\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan ve fermi rezonansı olarak adlandırılan bantlar, bileşiğin yapısında bir aldehit grubunun (O=CH) bulunduğunu gösteren karbonil-hidrojen gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1647 cm^{-1} pik noktası, C=O (karbonil) grubunun gerilme titreşimlerine karşılık gelirken, 1611 cm^{-1} 'deki bant ise aromatik halkadaki C=C bağlarının titreşimlerini yansıtarak aromatik sistemin varlığını teyit etmektedir.

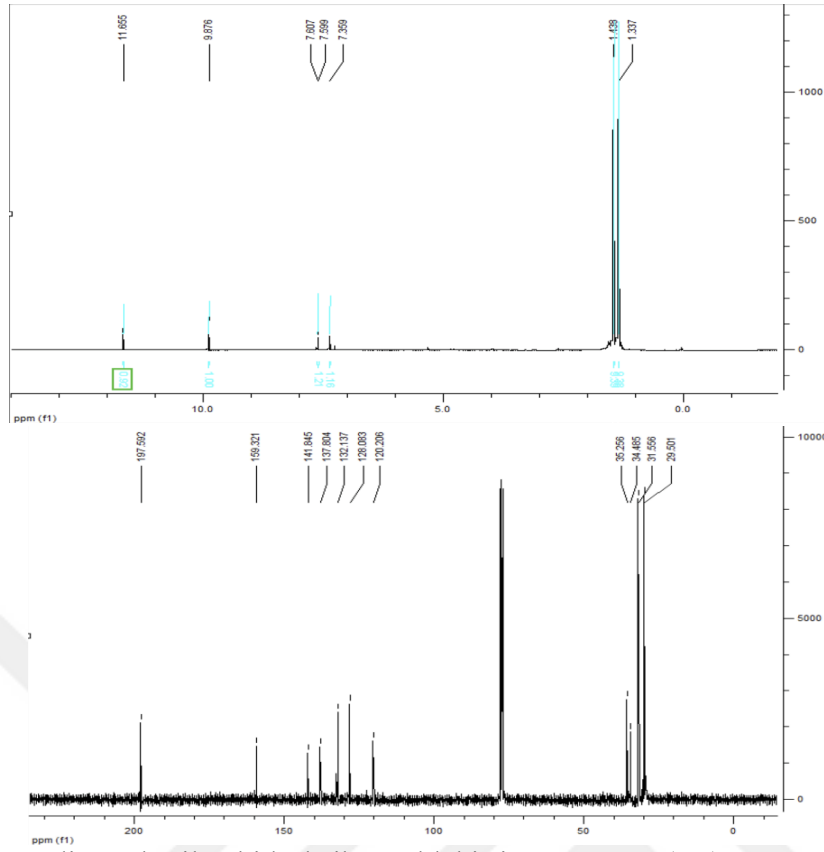
1271 cm^{-1} ve 1168 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen bantlar, sırasıyla aromatik C–O gerilme ve C–H bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup hem hidroksil grubunun hem de aromatik yapıya bağlı substitüentlerin varlığına işaret eder. Son olarak, 737 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} 'de belirlenen sinyaller, aromatik halkadaki düzlem dışı C–H bükülme titreşimleriyle örtüşmekte ve aromatik yapı üzerinde yer alan hidrojenlerin karakterini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.2. Aldehitin FT-IR Spektrumu

Sonuç olarak, FT-IR analizinden elde edilen veriler, 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit yapısında hidroksil, aldehit, aromatik C=C ve C-H bağları ile tert-bütil gruplarına ait alifatik C-H ve C-C bağlarının yer aldığını ortaya koymuştur. Bu spektral bulgular, bileşiğin öngörülen kimyasal yapısıyla uyumlu özellikler taşıdığını göstermektedir. Ayrıca, belirlenen erime noktası, literatürde bildirilen değerle paralellik göstermektedir.

3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, molekülün yapısal karakteristiğini ayrıntılı biçimde ortaya koymaktadır. ^1H -NMR spektrumunda, hidroksil ve aldehit gruplarına ait protonların, aromatik sistemdeki protonların ve tert-bütil gruplarının metil protonlarının sinyalleri belirlenmiştir. Spektrumda 11,65 ppm'de gözlemlenen singlet (s, 1H), hidroksil grubuna ait O-H protonuna, 9,87 ppm'deki singlet (s, 1H) ise aldehit grubundaki protona karşılık gelmektedir. Aromatik halkadaki protonlar ise 7,59 ppm (d, 1H) ve 7,35 ppm (d, 1H) bölgelerinde görülmektedir. Tert-bütil gruplarının metil protonlarına ait sinyaller ise 1,43 ppm (s, 9H) ve 1,33 ppm (s, 9H) bölgelerinde yer almakta olup, bu sinyaller her bir tert-bütil grubundaki üç metil biriminin varlığına işaret etmektedir (Şekil 5.3.).



Şekil 5.3 3,5-di-tert-bütıl-2-hidroksibenzenaldehyt'in ¹H-NMR (üst) ve ¹³C-NMR (alt) spektrumları.

Öte yandan, ¹³C-NMR spektrumu, bileşiğin karbon iskeletine ait atomların kimyasal ortamlarını net şekilde göstermektedir. 197,59 ppm'deki sinyal, aldehyt fonksiyonuna ait karbonil karbonuna (C=O) karşılık gelmektedir. 159,32 ppm'lik değeri, hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik karbona işaret ederken, diğer aromatik karbonlar sırasıyla 141,84 ppm, 137,80 ppm, 132,13 ppm, 128,08 ppm ve 120,20 ppm bölgelerinde yer almaktadır. Tert-bütıl gruplarının metil karbonları 35,26 ppm ve 34,48 ppm'de, kuaterner karbon atomları ise 31,56 ppm ve 29,50 ppm değerlerinde tespit edilmiştir (Şekil 5.3.).

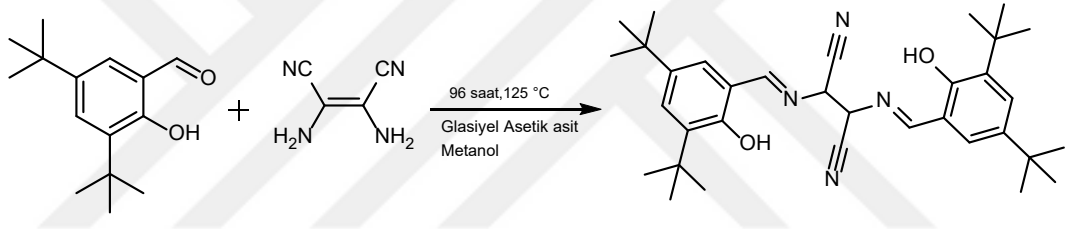
Tüm bu spektral veriler birlikte değerlendirildiğinde, 3,5-di-tert-bütıl-2-hidroksibenzenaldehyt molekülünde yer alan fonksiyonel grupların ve karbon atomlarının bulunduğu kimyasal çevrelerin doğruluğu teyit edilmiştir.

5.1.2. 3,5-Di-tert-bütıl-2-hidroksibenzenaldehyt türevli Schiff bazı bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

Yeni Schiff bazı türevi, 250 mL hacminde dibi yuvarlak bir reaksiyon balonunda sentezlenmiştir. Bu amaçla, 3,5-di-tert-bütıl-2-hidroksibenzenaldehyt (1,11 g, 4,75 mmol) ile 2,3-diaminomaleonitril (0,26 g, 2,38 mmol), mutlak etanol (35 mL) ve

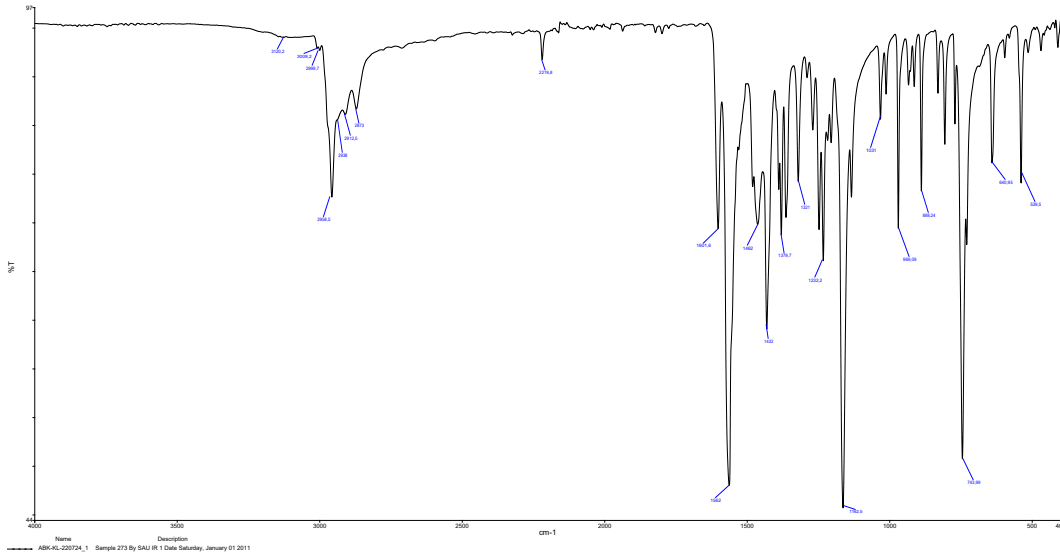
glasiyal asetik asit (15 mL) karışımı içerisinde çözülmüştür. Homojen hale gelen reaksiyon karışımı, 125 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda, geri soğutucu altında 4 gün boyunca ısıtılarak reaksiyon sürdürülmüştür. Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (TLC; sabit faz: SiO₂ 60F254, mobil faz: THF:Hekzan = 3:4) ile takip edilmiştir.

Reaksiyon sonunda, ortamda kavuniçi renkte çökelek oluşmuştur. Reaksiyon karışımı vakum altında kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve elde edilen kalıntı, 50 mL metanol içerisinde dispers edilmiştir. Oluşan çökelek santrifüjle ayrılmış; ardından sırasıyla saf su, metanol ve dietil eter ile yıkama işlemleri uygulanmıştır. Ham ürün, asetik asit/asetonitril (1:3) karışımı kullanılarak yeniden kristallendirilmiş ve saf ürün turuncu ile turuncu-kahverengi arasında değişen mikro kristal formda elde edilmiştir. Reaksiyon verimi %64 olup, elde edilen ürünün erime noktası >300 °C olarak belirlenmiştir.



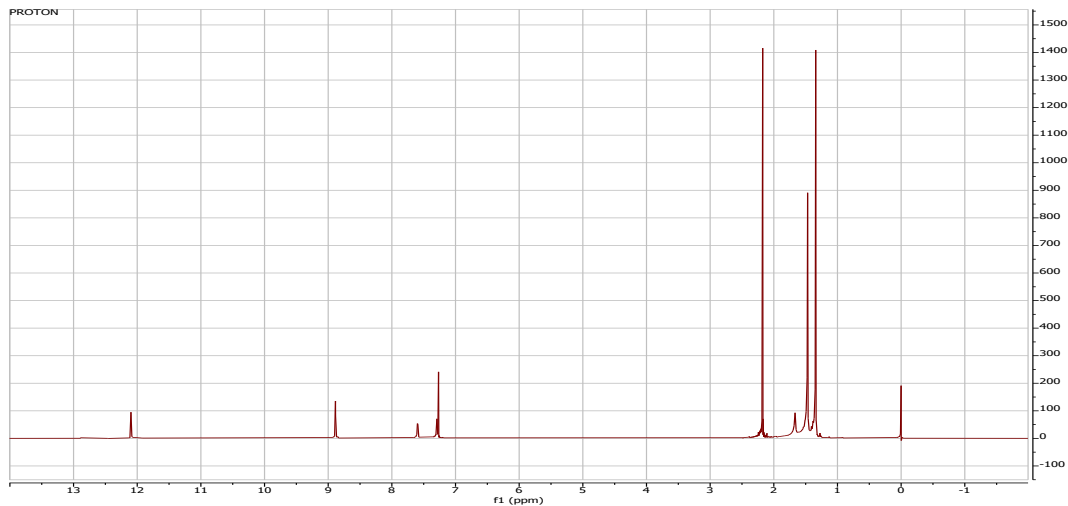
Şekil 5.4. Ligandın genel sentez şeması.

FT-IR (UATR-TWO™) spektrumunda; 3300–2750 cm⁻¹ arasında geniş bant, hidrojen bağı içeren O–H...N yapısına işaret etmektedir. Aromatik C–H gerilme titreşimleri 3038 cm⁻¹, alifatik C–H bantları ise 2957–2873 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. 2220 cm⁻¹'deki keskin bant, moleküldeki nitril gruplarının (C≡N) varlığını ortaya koyarken; 1602 cm⁻¹'deki bant C=N (imine) grubuna, 1561 cm⁻¹ bandı ise aromatik C=C bağlarına karşılık gelmektedir. Alifatik C–C bağlarına ait gerilme titreşimleri 1464–1361 cm⁻¹ aralığında; C–O ve C–H bükülme titreşimleri ise sırasıyla 1230 cm⁻¹, 1161 cm⁻¹ ve 968 cm⁻¹ bölgelerinde tespit edilmiştir. 743 cm⁻¹'deki bant ise aromatik halkaya ait düzlem dışı C–H titreşimleriyle uyumludur.



Şekil 5.5. Ligand'a ait FT-IR spektrumu verilmiştir.

^1H -NMR (CDCl_3 , δ ppm) spektrumunda, 12,98 ve 12,10 ppm'de gözlemlenen iki singlet sinyal, sırasıyla fenolik hidroksil grubu ve imin ($\text{C}=\text{N}$) çevresindeki protonlara işaret etmektedir. 8,88 ppm'deki singlet, aromatik sistemin etkisindeki başka bir protonu göstermektedir. Aromatik bölgedeki proton sinyalleri 7,59 ppm (d, 2H) ve 7,29–7,26 ppm (t, 2H) aralığında yer almakta olup, aromatik sistemin simetrik yapısını desteklemektedir. Tert-bütıl gruplarına ait metil protonları ise 3,76–3,71 ppm aralığında singlet olarak gözlemlenmiştir. 1,56–1,22 ppm aralığındaki multipleks sinyaller, alifatik yapıdaki protonlara karşılık gelmektedir.



Şekil 5.6. Proton NMR Spektrumu görülmektedir.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ ppm) spektrumunda; 168,41 ppm'deki sinyal imin grubuna ($\text{C}=\text{N}$) ait olup, 159,73 ppm'deki sinyal fenolik $\text{C}-\text{OH}$ grubuna bağlanmış aromatik karbona işaret etmektedir. Aromatik iskelet içerisindeki diğer karbon atomları ise 142,34–

110,38 ppm aralığında dağılmıştır. Tert-bütıl gruplarının metil karbonları 35,49 ppm ve 34,54 ppm’de, kuaterner karbonları ise 31,51 ppm ve 29,57 ppm’de tespit edilmiştir.

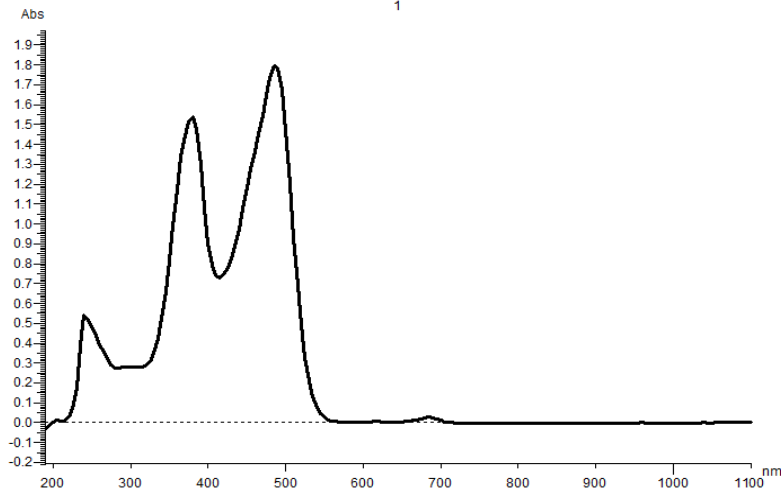
Şekil 5.7. Proton NMR Spektrumu görölmektedir.

UV–Vis (CHCl₃) spektrumunda λ_{max} değeri 476 nm (log ϵ : 1.717), 380 nm (1.484), 374 nm (1.468), 314 nm (0.522), 284 nm (0.467), 270 nm (0.611) ve 236 nm (0.478) olarak belirlenmiştir. Bu değeri, bileşiğin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine dair elektronik yapısını yansıtmaktadır.

Burada Trans-Ligand (Teorik UV’ye göre Trans-Ligand olarak gözüküyor) kloroform içerisinde çözülmüş ve spektrumu çizdirilmiştir. 500 nm dalga boyu yakınlarında bulunan Maksimum Absorbans noktasının Trans-Ligand’a ait yük transferi olduğu düşünölmektedir. 400 nm dalga boyu yakınlarında bulunan Maksimum Absorbans noktasının ise Cis-Ligand’a ait yük transferi olduğu düşünölmektedir. 250 nm dalga boyundaki Maksimum Absorbans noktası ise çözücüye ait pik olarak yorumlanmıştır. 700 nm dalga boyu civarında bulunan küçük pik ise molekülün floresans özelliğine atfedilebilir.

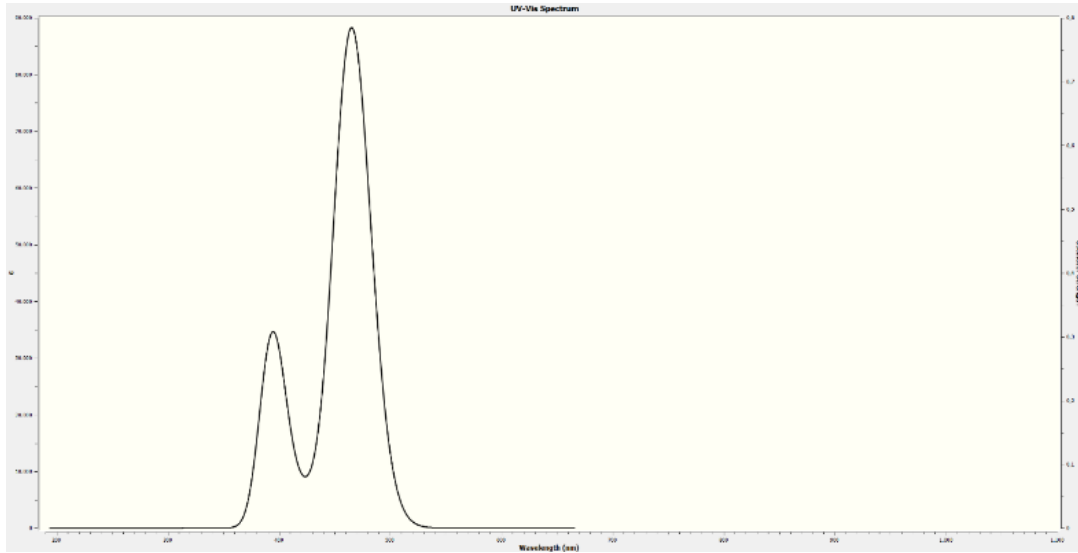
Tablo 5.1. Elektronik Geçişler

Başlangıç	Bitiş	Maksimum Absorbans	Absorbans
200	215	205	0,012
215	285	240	0,542
285	415	380	1,541
415	580	485	1,795
600	715	690	0,026

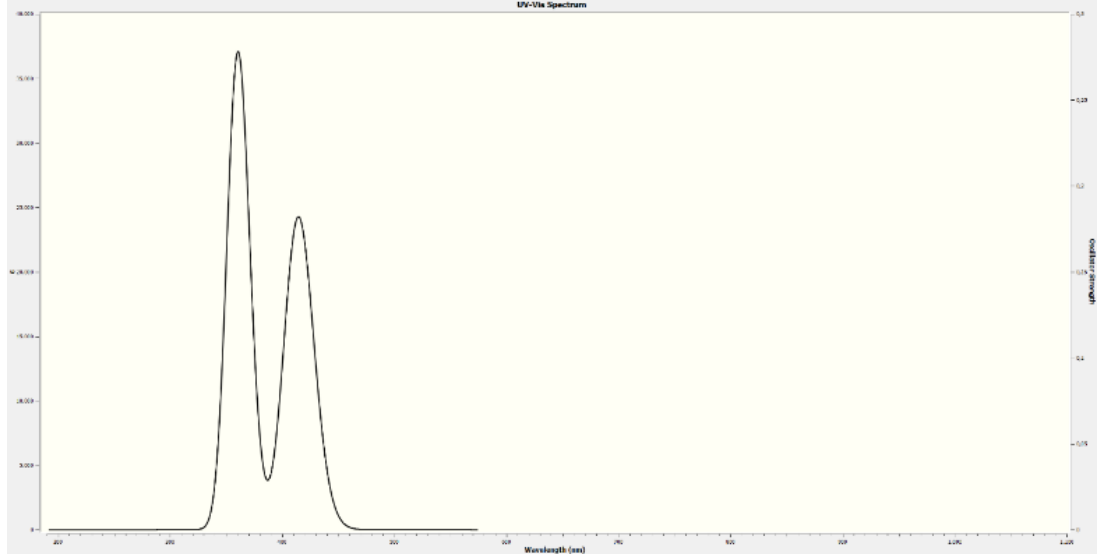


Şekil 5.8. UV-Vis. Spektroskopisi ile kloroformda alınmış analiz.

Ligand yapısına ait elektronik geçişler, UV-Vis spektroskopisi ile 200–715 nm aralığında beş absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir (Şekil 5.8.). Bu bantlar sırasıyla 205, 240, 380, 485 ve 690 nm’de maksimum absorpsiyon göstermektedir. Bu veriler, ligandın geniş bir UV-Vis aralığında çeşitli elektronik geçişlere sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle 380 nm ve 485 nm bölgelerinde gözlenen yüksek şiddetli absorpsiyonlar, $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu geçişler, ligandın konjugasyon derecesi ve moleküler orbitaller arasındaki enerji farkı ile doğrudan ilişkilidir.



Şekil 5.9. Trans-Ligand’a ait kloroform içerisindeki Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir.



Şekil 5.10. Cis-Ligand'a ait kloroform içerisindeki Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir.

Trans ve cis yapılarına ait teorik UV-Vis spektrumları Gaussian hesaplamaları kullanılarak elde edilmiştir. Trans-izomer için belirlenen teorik absorpsiyon maksimumları 397 nm, 428 nm ve 468 nm olarak hesaplanmıştır. Cis-izomer için ise bu değerler 355 nm, 363 nm ve 417 nm olarak öngörülmüştür.

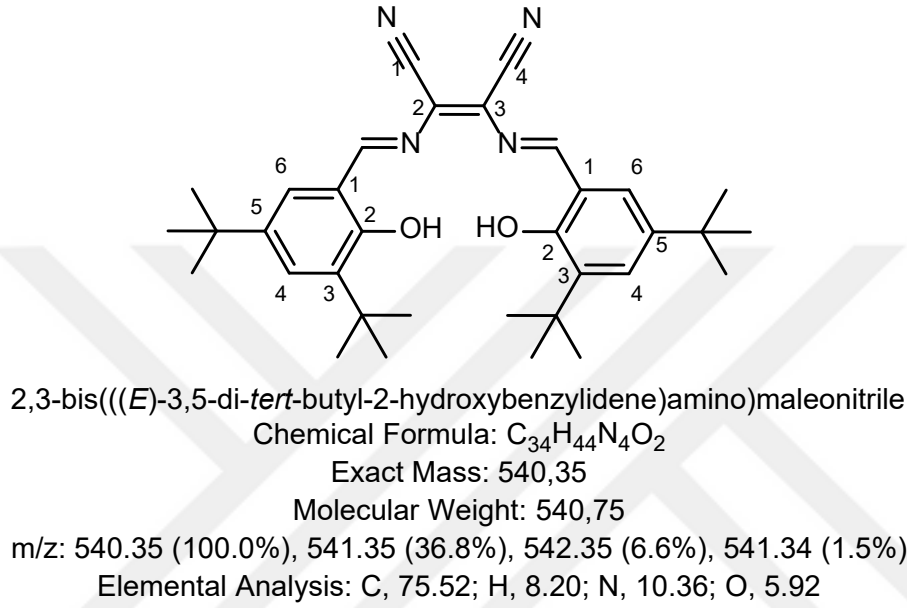
Deneysel verilerle karşılaştırıldığında, 380 nm ve 485 nm'deki yüksek absorbans değerleri (1.541 ve 1.795) özellikle trans izomere ait teorik geçişlerle önemli düzeyde çakışmaktadır. Özellikle 485 nm'deki absorpsiyon bandı, trans formun teorik olarak öngörülen 468 nm'lik geçişiyle oldukça iyi bir korelasyon göstermektedir. Ayrıca 380 nm deneysel bandı ile 397 nm teorik bandı arasında da anlamlı bir örtüşme gözlenmektedir. Bu geçişlerin deneysel spektrumda yüksek absorbans değerleriyle temsil edilmesi, bu bantların oldukça kuvvetli elektronik geçişlere karşılık geldiğini ve trans izomerin baskın olduğunu göstermektedir.

Cis yapı için öngörülen teorik bantlar (355, 363 ve 417 nm) deneysel veride yalnızca zayıf bir şekilde temsil edilmekte olup, bu bölgelerdeki gözlenen absorpsiyonların (240 nm ve 380 nm) şiddeti daha düşüktür veya diğer bantlarla karışmıştır. Bu da cis izomerin ya çözeltide düşük oranda bulunduğunu ya da söz konusu geçişlerin düşük osilatör kuvvetine sahip olduğunu göstermektedir.

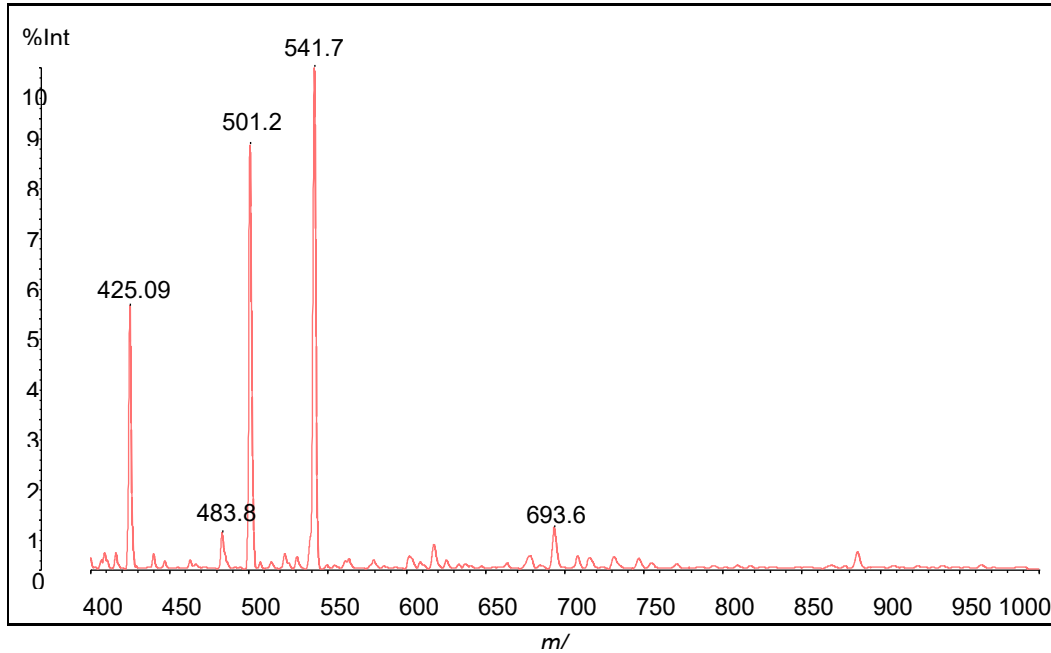
Sonuç olarak, teorik UV-Vis spektrumları ile deneysel verilerin karşılaştırılması, elde edilen spektrumun trans-izomer yapı ile daha yüksek uyum gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Trans formun konjuge π -sistemi, daha uzun dalga boylarında (düşük

enerji) gözlenen güçlü geçişleri desteklemekte ve deneysel gözlemleri doğrulamaktadır. Bu bağlamda, yapılan deneysel UV-Vis analizi, trans izomerin deneysel molekül üzerinde benzerlikte dominant form olduğunu göstermektedir.

MS (MALDI-TOF) analizinde (Şekil 5.12.), 541,73 m/z'de [M+1]⁺ sinyali gözlemlenmiş olup, molekülün teorik kütlesiyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Teorik olarak beklenen pik değerleri Şekil 5.11.'de görülmektedir.

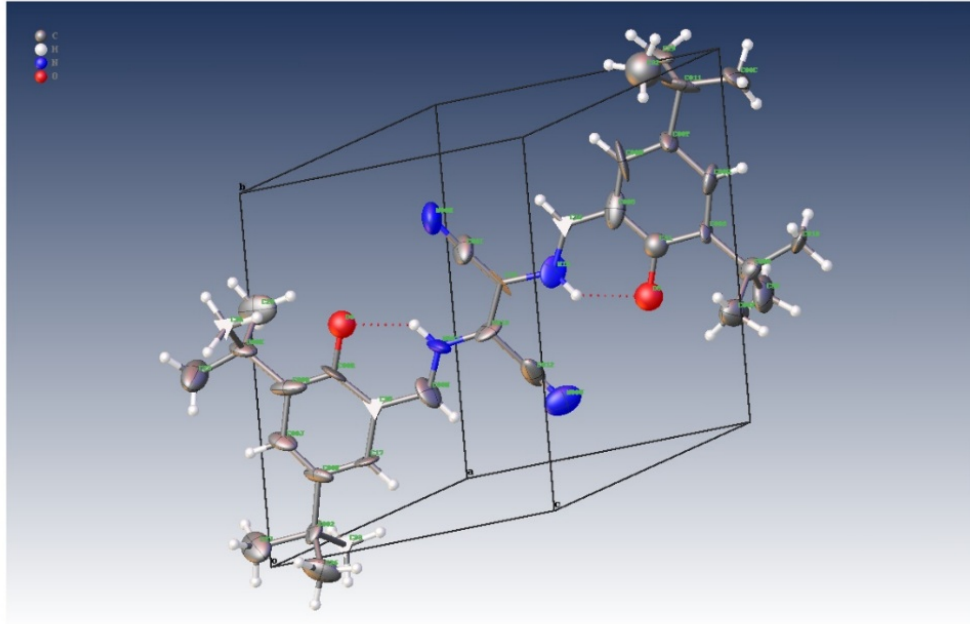


Şekil 5.11. Ligandın teorik beklenen kütle değerleri görülmektedir.



Şekil 5.12. Deneysel Kütle Spektroskopisi (MS-Maldi Toff) görülmektedir.

X-Işını Tek Kristal Yapı Analizi, sentezlenen Schiff bazı türevine ait yapısal doğrulama, tek kristal X-ışını difraksiyon (SC-XRD) analizi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13. X-Ray Kristal Analizi, iki farklı tür kristalden Trans-Ligand kristal yapısı yukarıdadır.

Uygun boyutlarda ($0.603 \times 0.13 \times 0.064 \text{ mm}^3$) bir tek kristal, Mo-K α radyasyonu ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) kullanılarak 273 K sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçümler, 3.108° – 50.266° 2θ aralığında yapılmış ve $-6 \leq h \leq 7$, $-12 \leq k \leq 9$, $-16 \leq l \leq 16$ sınırlarında veri toplanmıştır.

Kristal yapı triklinik sistemde kristallenmiş olup, P1 uzay grubuna aittir. Birim hücre parametreleri şu şekildedir: $a = 6.103(15) \text{ Å}$, $b = 10.14(2) \text{ Å}$, $c = 13.73(3) \text{ Å}$, $\alpha = 73.88(4)^\circ$, $\beta = 80.45(4)^\circ$, $\gamma = 78.77(4)^\circ$, $V = 795(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$. Kristalin hesaplanan yoğunluğu (ρ_{calc}) 2.259 g/cm^3 olup, absorpsiyon katsayısı (μ) 0.141 mm^{-1} olarak bulunmuştur. Toplamda 4194 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3206'sı bağımsız olarak elde edilmiştir ($R_{\text{int}} = 0.1525$, $R_{\text{sigma}} = 0.4132$). Veri çözümlemesi ve yapı rafinasyonu, tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup; elde edilen kalite faktörleri şu şekildedir: $R_1 (I \geq 2\sigma(I)) = 0.2012$, $W_{r2} (I \geq 2\sigma(I)) = 0.4344$, $R_1 (\text{tüm veriler}) = 0.3185$, $W_{r2} (\text{tüm veriler}) = 0.5293$, Goodness-of-fit (GoF) = 1.052.

Yapı çözümünde kullanılan toplam parametre sayısı 353 olup, 3 kısıtlama uygulanmıştır. En yüksek ve en düşük fark elektron yoğunlukları sırasıyla $+0.40$ ve -0.37 e Å^{-3} olarak hesaplanmıştır. Flack parametresi $-10.0(10)$ olup, bu değer fiziksel

anlamlılık sınırlarının dışındadır; bu nedenle kristal yapının mutlak konfigürasyonunun güvenilir olarak belirlenemediği kabul edilmiştir.

Şekil 5.13'te, molekülün elipsoid modeline dayalı üç boyutlu kristal yapısı sunulmaktadır. Yapı içerisindeki moleküller, intramoleküler ve intermoleküler zayıf etkileşimlerle stabilize olmuş olup, özellikle C=O...H-N tipi hidrojen bağları dikkat çekmektedir (kırmızı kesikli çizgilerle gösterilmiştir). Bu etkileşimler, kristal paketlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Tablo 5.2. X-Ray Kristal Dataları görülmektedir.

Identification code	24gtu139_ABK_K2_0m	μ/mm^{-1}	0.141
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$	F(000)	584.0
Formula weight	540.73	Crystal size/ mm^3	$0.603 \times 0.13 \times 0.064$
Temperature/K	273.15	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Crystal system	triclinic	2 θ range for data collection/ $^\circ$	3.108 to 50.266
Space group	P1	Index ranges	$-6 \leq h \leq 7, -12 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$
a/ $\text{\AA}$	6.103(15)	Reflections collected	4194
b/ $\text{\AA}$	10.14(2)	Independent reflections	3206 [$R_{\text{int}} = 0.1525, R_{\text{sigma}} = 0.4132$]
c/ $\text{\AA}$	13.73(3)	Data/restraints/parameters	3206/3/353
$\alpha/^\circ$	73.88(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.052
$\beta/^\circ$	80.45(4)	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.2012, W_{r2} = 0.4344$
$\gamma/^\circ$	78.77(4)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.3185, W_{r2} = 0.5293$
Volume/ $\text{\AA}^3$	795(3)	Largest diff. Peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.40/-0.37
Z	2	Flack parameter	-10.0(10)
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	2.259		

Keto-imin dengesi görülmektedir. Diğer yapının Cis-Ligand yapısına ait olduğu düşünülmektedir. Elde edilen kristal yapı verileri, sentezlenen molekülün öngörülen yapısı ile uyumlu olduğunu doğrulamaktadır. Tüm geometrik parametreler (bağ uzunlukları, açıları, torsiyonel değerler) literatürle uyumlu bulunmuş ve molekülün planarlığı ile konformasyonel özellikleri X-ışını verileriyle detaylı şekilde ortaya konmuştur.

Ligandın sentez sonrası saflığının ve varlığının hızlı ve pratik biçimde kontrol edilebilmesi amacıyla, potasyum hidroksit (KOH) varlığında gözlemlenebilir renk değişimlerine dayalı bir kalitatif analiz yöntemi geliştirilmiştir. Etanol ortamında gerçekleştirilen bu deneysel düzenek kapsamında, başlangıç reaktiflerinin ve hedef

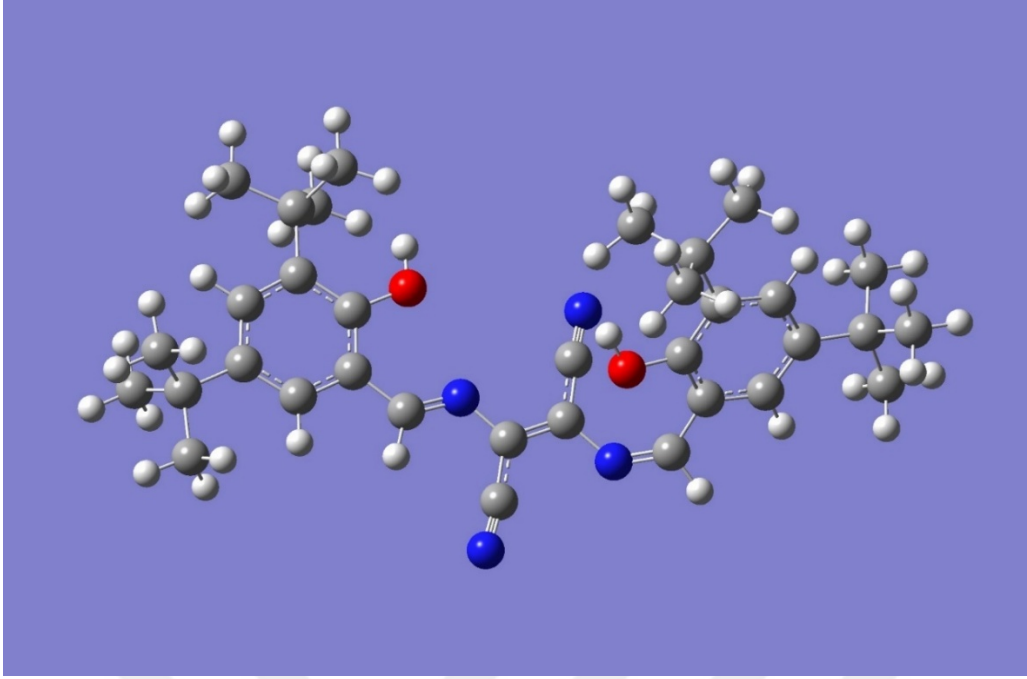
ligandın KOH ile verdiği karakteristik renkler analiz edilmiştir. Bu kapsamda; diaminomaleonitril – potasyum hidroksit karışımı kahverengi, 3,5-di-tert-bütıl-2-hidroksibenzaldehit – potasyum hidroksit sarı, ligand – potasyum hidroksit karışımı lacivert ve tüm reaktiflerin (ligand, aldehit ve diaminomaleonitril) bir arada bulunduğu ortamda ise petrol yeşili renk gözlemlenmiştir. Bu renk değışimleri, ligandın sentezlenip sentezlenmediğine veya sentez sonrasında ortamda hangi bileşenlerin mevcut olduğuna ilişkin ön bilgi sağlayarak sentezin başarısını destekleyici nitelikte bir kalitatif karakterizasyon yöntemi sunmaktadır.

Renk oluşum mekanizması, özellikle ligandın yapısında bulunan aromatik halka üzerindeki fenolik -OH grubunun KOH ile bazik ortamda deprotonasyonu sonucu oluşan fenoksit anyonuna dayandırılmaktadır. Bu dönüşüm sonucunda aromatik sistemdeki konjugasyon yapısı değışmekte, π -elektron dağılımında kaymalar olmakta ve bu da bileşiğin görünür bölgedeki elektronik geçişlerine etki ederek karakteristik renklerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu süreç, özellikle UV-Vis spektroskopik analizlerle de desteklenebilecek niteliktedir ve $\pi \rightarrow \pi^*$ ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin enerji seviyelerinde meydana gelen kaymalarla açıklanabilir. Dolayısıyla gözlemlenen renk değışimleri, ligandın yapısal özelliklerinden türeyen spektroskopik davranışlarının bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

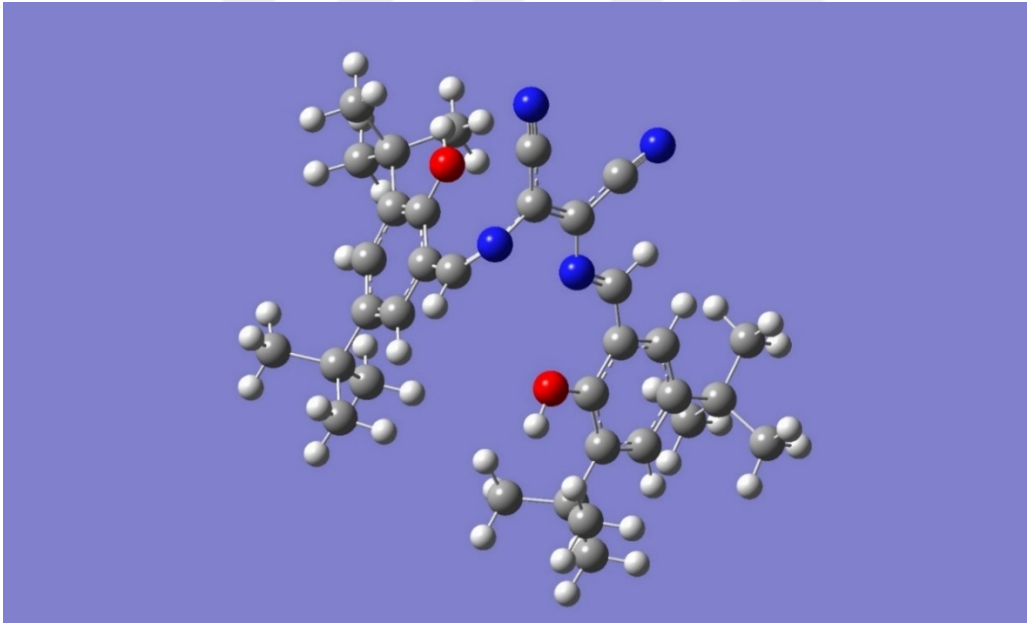
Bu yöntem hem sentez sonrası kontaminasyonun tespiti hem de ligandın saf formunun varlığının teyidi açısından yarı-nitel bir spektroskopik gösterge olarak kullanılabilir. Ayrıca, özellikle organik çözücü ortamlarında ve kısa süreli gözlemsel taramalar için düşük maliyetli ve hızlı sonuç alınabilen bir alternatif yöntem olarak literatüre kazandırılmıştır.

5.1.3. Ligandın kuantum kimyasal hesaplamalarla teorik karakterizasyon

Bu çalışmada, Schiff bazı karakterindeki bir ligandın trans ve cis izomerleri için yapılan kuantum kimyasal hesaplamalarla, deneysel titreşim verileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Moleküllerin geometrik optimizasyonları, frekans analizleri ve FT-IR spektrumları, Density Functional Theory (DFT) çerçevesinde B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G baz seti kullanılarak Gaussian 16 programında gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar, Born-Oppenheimer yaklaşımı temel alınarak yapılmış ve sonuçların moleküllerin gerçek davranışlarını ne ölçüde yansıttığı, deneysel bulgular ile kıyaslanarak analiz edilmiştir.



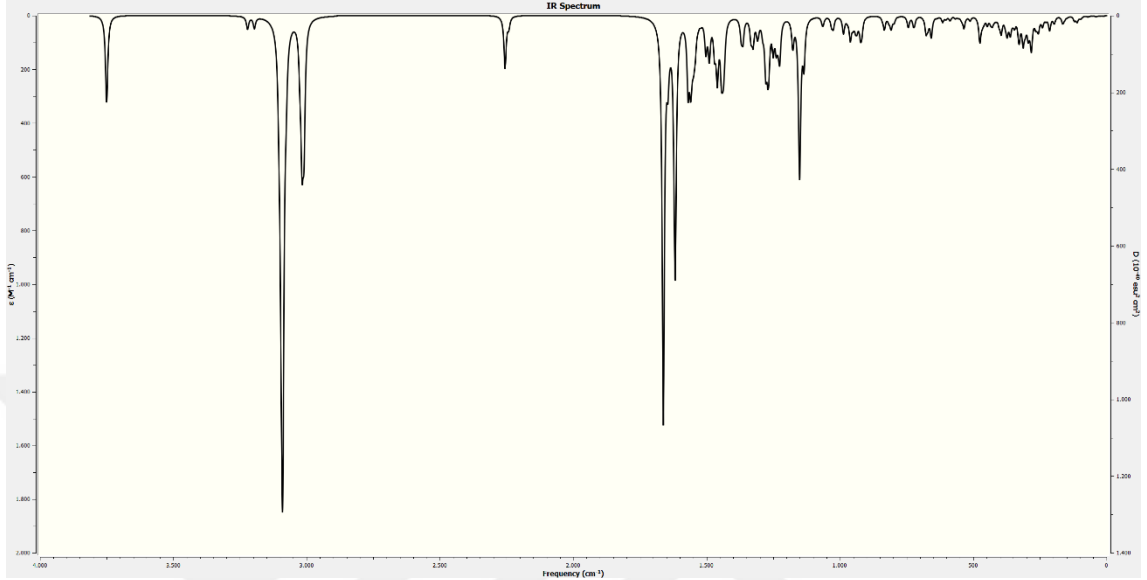
Şekil 5.14. Trans-Ligand'a ait Geometrik olarak optimize edilmiş teorik yapı.



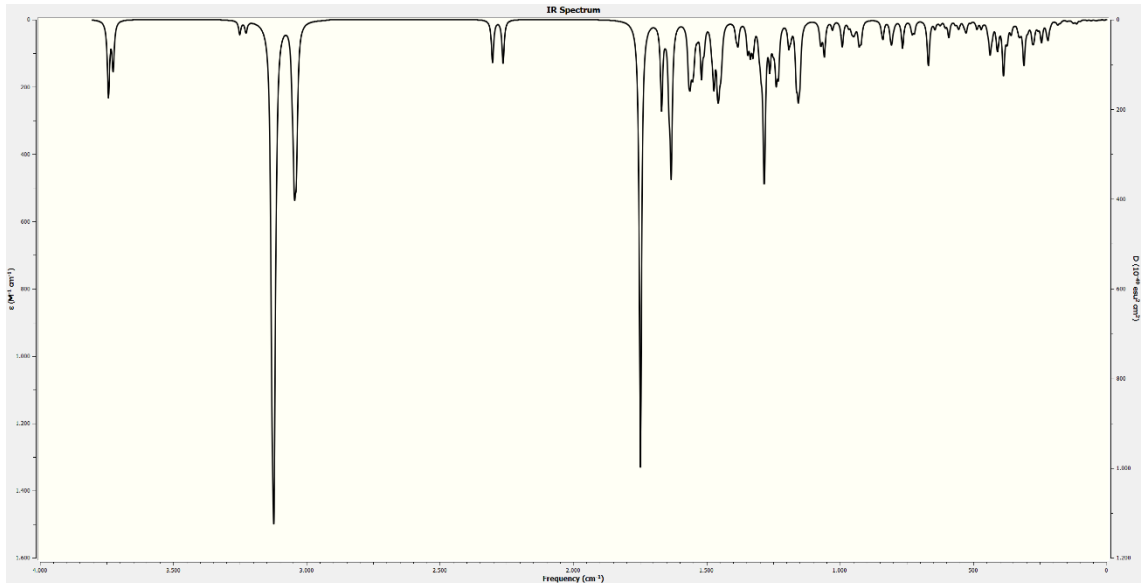
Şekil 5.15. Cis-Ligand'a ait Geometrik olarak optimize edilmiş teorik yapı.

Teorik olarak optimize edilen trans- ve cis-ligand yapılarına ait FT-IR spektrumlarında gözlenen titreşim modları ile deneysel spektrumlardaki karakteristik bantlar büyük ölçüde örtüşmektedir. Örneğin, trans yapıya ait $C\equiv N$ gerilmesi deneysel olarak 2220 cm^{-1} civarında gözlenirken, teorik hesaplamalar 2241.86 ve 2255.82 cm^{-1} değerlerini vermektedir. Benzer şekilde, aromatik $C=C$ gerilme titreşimleri hem teorik hem deneysel olarak 1561 cm^{-1} bölgesinde tespit edilmiştir. Bu tür örtüşmeler, teorik

modellerin moleküler sistemlerin gerçek fizikokimyasal davranışlarını güvenilir bir şekilde tahmin ettiğini göstermektedir. Bu bağlamda DFT yöntemlerinin titreşimsel spektrum öngörülerinde güçlü bir araç olduğu birçok literatürde de vurgulanmıştır [110].



Şekil 5.16. Trans-Ligand’a ait Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir. (Trans Ligand Teorik FTIR: 3750, 3220, 3195, 3094, 3025, 3015, 2255, 2241, 1662, 1645, 1617, 1569, 1558, 1547, 1489, 1469, 1459, 1444, 1278, 1266, 1151, 960, 743, 657.)



Şekil 5.17. Cis-Ligand’a ait Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir. (Cis Ligand Teorik FTIR: 3743, 3725, 3251, 3226, 3122, 3045, 3034, 2302, 2263, 1748, 1668, 1641, 1632, 1561, 1474, 1453, 1346, 1284, 1156, 967, 667 cm⁻¹.)

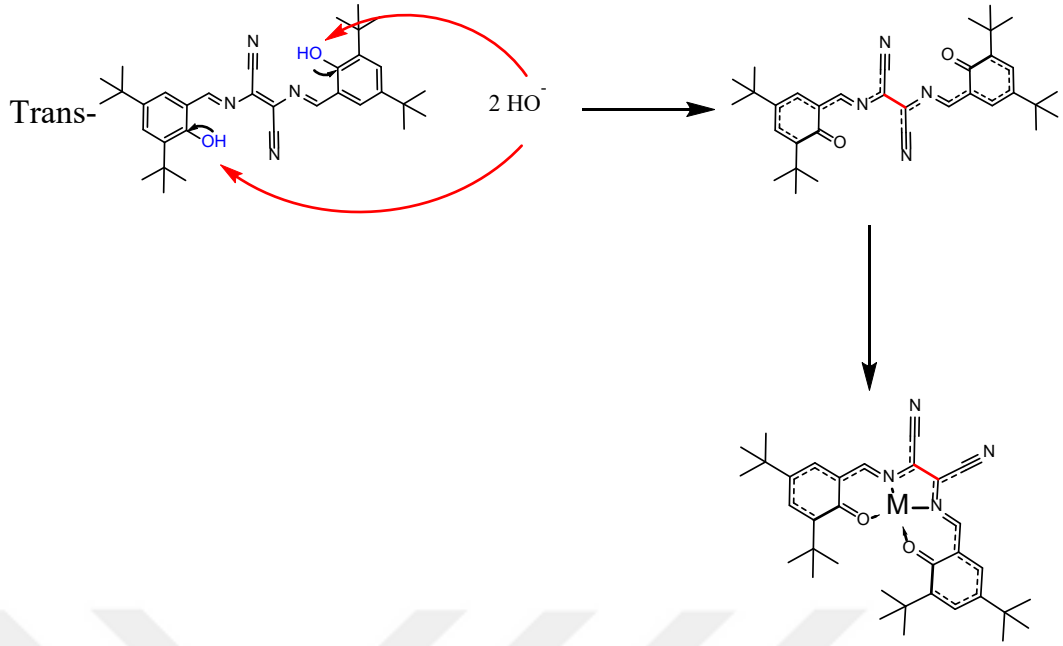
Cis-ligand yapısı ise özellikle hidrojen bağlarına ilişkin yüksek frekanslı titreşim modları ile dikkat çekmektedir. 3743 ve 3725 cm⁻¹ civarındaki teorik bantlar, molekül

içinde veya moleküller arasında meydana gelen zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir. Bu gözlemler, cis izomerin daha fazla intramoleküler etkileşim içerdiğini ve bu sayede daha kararlı bir yapıya evrildiğini göstermektedir. Ayrıca 3251 ve 3226 cm^{-1} bantları, $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gruplarının $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$ gerilmesine bağlı olarak ortaya çıkmakta, bu da molekülün iç yapısında özgül bir yönelme olduğunu düşündürmektedir.

Tablo 5.3. Deneysel ve Teorik FT-IR karşılaştırması görülmektedir.

Titreşim Türü	Trans-Ligand Pik (cm^{-1})	Deneysel Molekül hidrojen bağı yaptı.	Trans-Ligand Teorik Pik (cm^{-1})	Cis-Ligand Teorik Pik (cm^{-1})
Hidrojen bağları			3749.23, 3750.66	3743, 3725
O-H...N gerilmesi	3300-2750		3222-3195	3251, 3226
Aromatik gerilmesi	C-H 3038		3088	3122
Alifatik C-H gerilmesi	2957-2873		3017-3009	3045, 3034
C $\equiv$ N gerilmesi	2220		2241.86, 2255.82	2263, 2302
C=N gerilmesi	1602		1617.55, 1621.55	1748, 1668
Aromatik gerilmesi	C=C 1561		1560.30, 1561.48	1561.06, 1561.82
Alifatik titreşimleri	C-C 1464-1361		1440.62, 1444.17, 1444.40, 1455.07	1458.98, 1453.60, 1447.11, 1444.10
C-O titreşimleri	1230-1161		1225.09, 1231.81, 1238.88, 1144.27	1230.61, 1238.46, 1239.06, 1246.27
Out-of-plane bükülmesi	C-H 968		917.55, 922.44, 928.16	949.61, 946.61, 946.48, 941.56
Aromatik eğilmesi	C-H 743		743.65	743.65

Reaksiyon ortamındaki asetonitril gibi polar aprotik çözücülerin, CN gruplarıyla zayıf etkileşimlere girerek konformasyonel izomerizmayı yönlendirdiği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, bazık koşullarda aromatik halka üzerindeki $-\text{OH}$ grubunun deprotonasyonu, molekülün konjugasyon yapısında kaymalara yol açmaktadır. Bu kayma, özellikle diaminomaleonitril biriminin $\text{C}=\text{C}$ bağındaki elektron yoğunluğunu artırarak CN gruplarına doğru delokalizasyonu mümkün kılmakta, bu da trans yapıdaki rijit π -konjugasyonun kırılarak cis yapıya geçişi kolaylaştırmaktadır. Bu dönüşüm sırasında rezonans yapılar, klasik çift bağın tek bağ karakterine dönüşmesine olanak tanıyarak molekülün esnekliğini artırmaktadır. Literatürde bu tip tautomerik ve konformasyonel geçişlerin çözücü-pH etkisiyle yönlendirildiği çeşitli sistemlerde gösterilmiştir (Ghosh et al., 2004; Frisch et al., 2016).

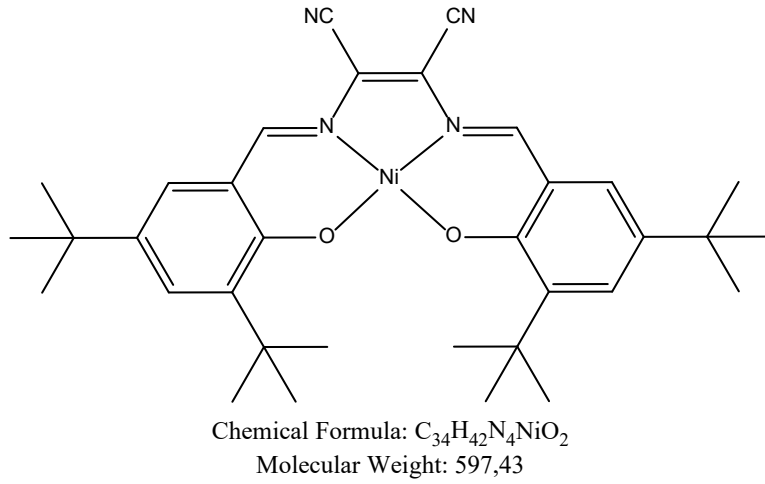


Şekil 5.18. Trans- ve Cis- arasındaki dönüşümü aydınlatmak adına önerilen mekanizma yorumu. Rijit olan çift bağ bu rezonans yapı ile Kırmızı ile işaretli hareket kabiliyetine sahip tekli bağa dönüşüyor.

Sonuç olarak hem teorik hem de deneysel düzeyde elde edilen veriler, kullanılan hesaplama yöntemlerinin doğruluğunu teyit ederken, ligand sistemlerinin yapısal dönüşümleri hakkında derinlemesine bilgi sağlamaktadır. Bu tür bir yaklaşım, sentezlenen yapıların yalnızca doğrulamasını yapmakla kalmayıp, aynı zamanda reaksiyon mekanizmalarının moleküler düzeyde anlaşılmasına da katkı sağlamaktadır. Spektral verilerin ve yapısal dönüşümlerin birlikte yorumlanması, kimyasal reaksiyonların kontrolü ve yönlendirilmesinde ileri düzey modellemelerin önemini bir kez daha ortaya koymaktadır.

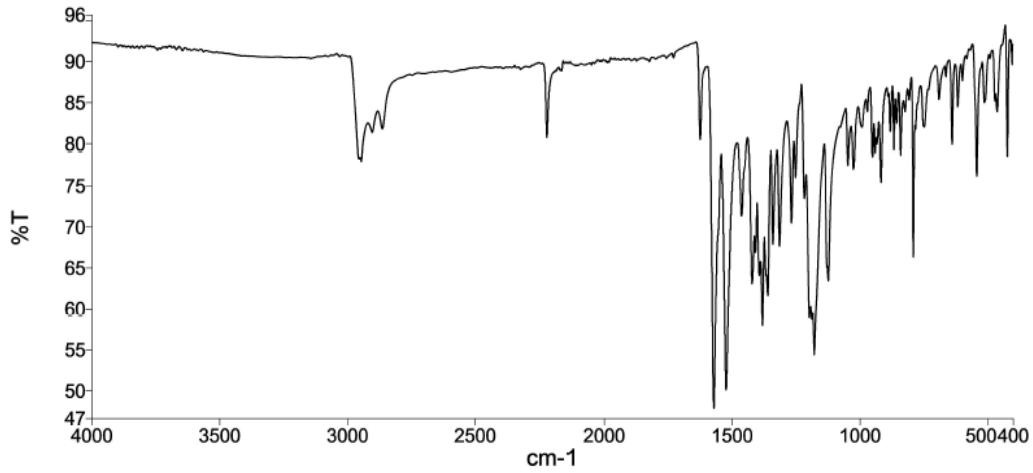
5.1.4. Ni(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar

Ni(II) kompleksinin hedeflenen yapısı Şekil 5.19. kısmında sunulmuştur. Kompleksin karakterizasyonu hem deneysel hem de teorik yaklaşımlarla detaylı şekilde gerçekleştirilmiştir.



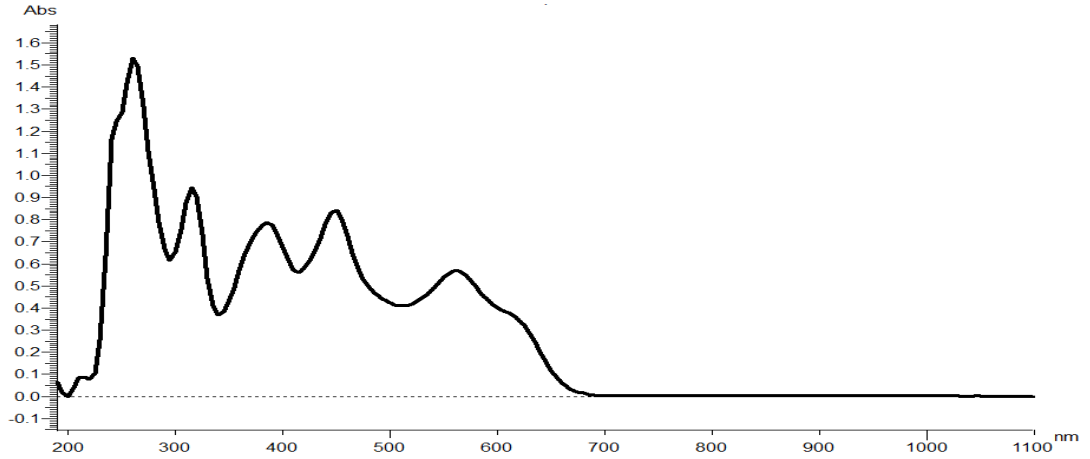
Şekil 5.19. Elde edilmek istenen kompleks yapısı görülmektedir.

Titreşim Spektrumu (FT-IR) Kompleksin FT-IR spektrumu (UATR-TWO™) [Şekil 5.20.] olarak kaydedilmiştir. Spektrumda karakteristik bantlar şu şekilde gözlenmiştir: $\nu(C\equiv N) = 2221\text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=C) = 1625\text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=N) = 1571\text{--}1522\text{ cm}^{-1}$, $\nu(Ni-O) = 420\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(Ni-N) = 615\text{ cm}^{-1}$. Bu veriler ligandın nikel ile koordinasyonu doğrulamaktadır. Özellikle $\nu(Ni-O)$ ve $\nu(Ni-N)$ bantları, metal merkezinin oksijen ve azot atomları üzerinden liganda bağlandığını ortaya koymakta olup, benzer komplekslerde de $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen bu titreşimler karakteristiktir [104].

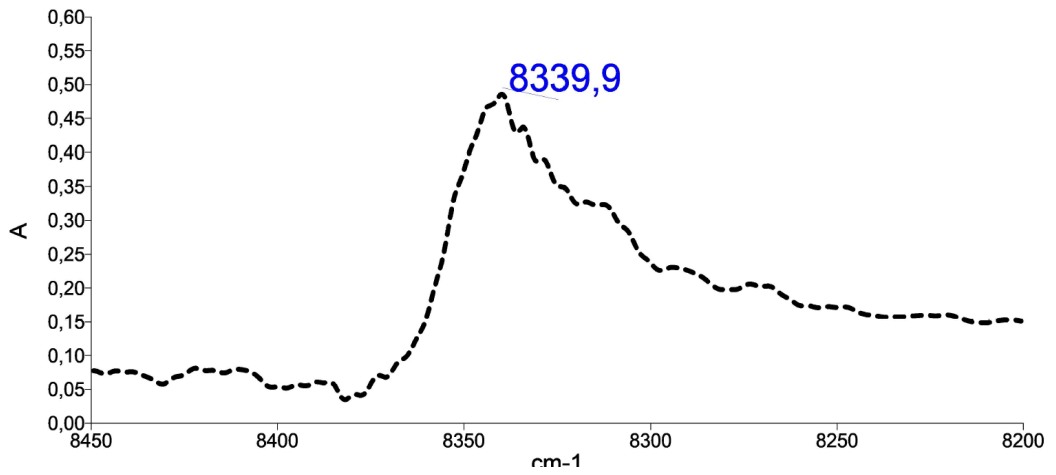


Şekil 5.20. Ni(II)L ait deneysel FT-IR spektrumu görülmektedir.

Elektronik Spektrum (UV-Vis-NIR) Elektronik spektrumda [Şekil 5.21.] üç temel geçiş tespit edilmiştir:



Spectrum Graph



Şekil 5.21. Ni(II)L UV-Vis-Near IR Spektrumu görülmektedir.

$$V_1 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F) = 8332,22 \text{ cm}^{-1} (1200.16 \text{ nm, Near IR})$$

$$V_2 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F) = 13986 \text{ cm}^{-1} (715 \text{ nm})$$

$$V_3 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P) = 25974 \text{ cm}^{-1} (385 \text{ nm})$$

Bu geçişler, d^8 elektron konfigürasyonuna sahip Ni(II) iyonunun düşük spinli oktahedral ortamdaki karakteristik d-d geçişleriyle uyumludur. V_2 ve V_3 geçişleri deneysel olarak gözlenmiş, V_1 ise Racah parametresi (B) üzerinden hesaplanmıştır. Orgel diyagramına dayalı olarak kullanılan denklem:

$$B = (V_3 + V_2 - 3V_1) / 15$$

Tanabe-Sugano diyagramı kullanılarak $V_3/V_2 = 1.857$ oranı elde edilmiştir. Bu orana karşılık gelen $E_3/B = 26.0340$, $E_2/B = 14.0134$ değerleri esas alınarak ortalama Racah parametresi $B = 997,87 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur. Bu verilere göre $E_1 = 8332,22 \text{ cm}^{-1}$ hesaplanmış, Orgel ve Tanabe-Sugano diyagramlarına göre KAKE sırasıyla 8332,22

cm^{-1} ve $9978,7 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Serbest iyon için literatürde verilen $B_{\text{free}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$ değerine göre Nefelauxetik oran $\beta = 0.924$ olarak belirlenmiştir. Bu β değeri, ligand alanının Ni(II) üzerindeki elektron bulutu üzerindeki etkisini ve kovalent karakterini yansıtmaktadır. Benzer değerler, Schiff bazı ligantlarla oluşturulan diğer Ni(II) komplekslerinde de bildirilmiştir [105].

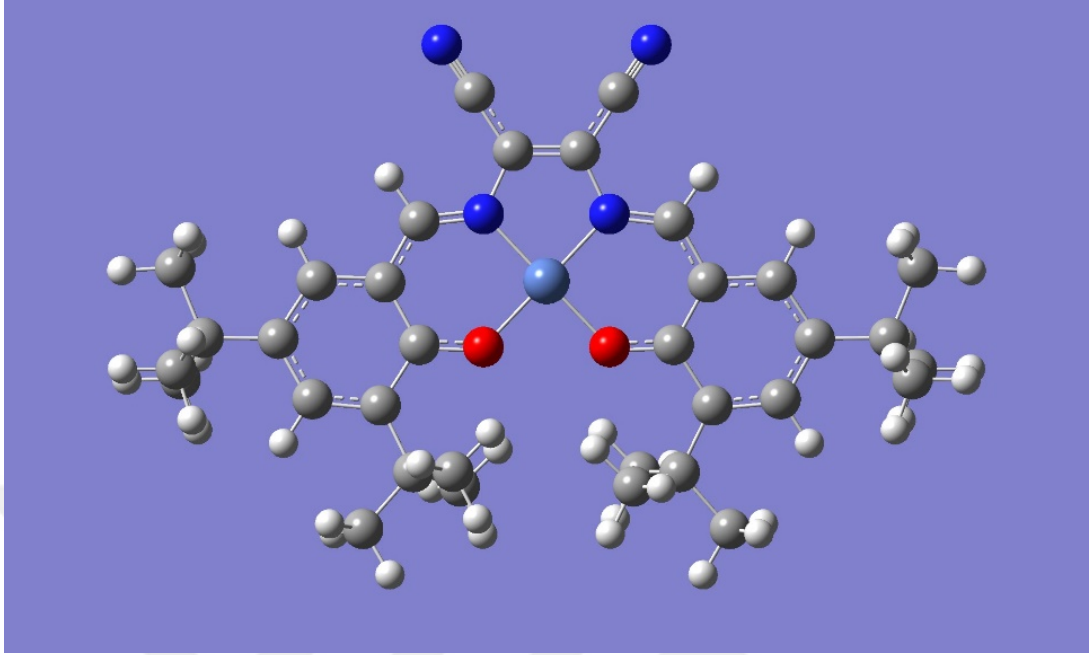
start	stop	apex	absorbans
200	220	215	0,087
220	250	240-245	1,163
250	295	260-265	1,532
295	340	310-315-320	0,946
340	415	365-385	0,788
415	510	450	0,841
510	695	560-620	0,567
695	850	705-710-715-735-740-755-780-820	0,004
850	1100	860-895-920-945-965-980-1000-1025-1050-1085-1090	0,0006
1190	1219	1199	0,5

Şekil 5.22. Deneyisel elektronik Spektrumuna göre 33 tane Maksimum Absorbans noktası belirlenmiştir. d^8 sisteminin Tanabe Sugano diyagramına göre izin verilen toplam geçiş sayısı 34 tanedir. Geçiş sayısındaki tutarlılık, kompleksin oktahedral geometride olduğuna işaret etmektedir, 4 bağ oluştuğuna göre bu geometri kare düzlem komplekstir.

[Şekil 5.22.] spektrumunda belirlenen 33 adet apeks noktası, d^8 sistemler için Tanabe-Sugano diyagramında öngörülen 34 geçişle oldukça yakınlık göstermektedir. Bu tutarlılık, kompleksin oktahedral geometriye sahip olduğunu, ancak dört koordinatif bağ içermesi nedeniyle kare düzlem yapıya sahip olduğunu düşündürmektedir. Kare düzlem geometri, özellikle d^8 metal merkezlerinde (örneğin Ni(II), Pd(II), Pt(II)) yaygın olup, ligand alan ayrışmasının Δ_o değerini artırarak daha kararlı bir yapının oluşmasına katkı sağlar [106].

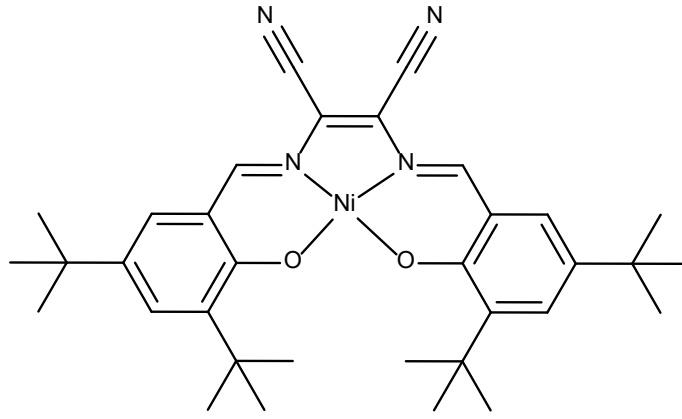
Teorik Hesaplamalar Gaussian 16 ve GaussView 6 kullanılarak yapılan teorik çalışmalarda, geometri optimizasyonu ve frekans analizleri DFT tabanlı B3LYP fonksiyonu ile Born–Oppenheimer yaklaşımı altında yapılmıştır. Elektronik yapı hesaplamaları hibrit fonksiyonel wB97XD ile gerçekleştirilmiştir. Bu fonksiyonel, dispersiyon kuvvetlerinin de hesaba katılmasını sağlayarak özellikle metal-ligand komplekslerinde daha güvenilir geometri ve enerji sonuçları üretmektedir [107]. Optimize edilen yapıya [Şekil 5.23.] kısmında yer verilmiştir. Bu optimizasyon

sonuçları, FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen deneysel bulgularla yüksek oranda örtüşmekte olup, yöntemsel doğruluğu desteklemektedir.



Şekil 5.23. Ni(II)L Teorik Geometrik Optimize Yapısı görülmektedir.

MALDI-TOF Kütle Spektrometrisi MALDI-TOF (pozitif mod) spektrumunda [Şekil 5.24.] $m/z = 599.36$ değerinde baz pik gözlenmiştir. Bu pik, kompleksin sodyum katkısı olan $[M + Na]^+$ iyonuna karşılık gelmektedir. Teorik kütle 596.27 Da ile Na^+ kütesinin toplamı 599,26 m/z olup deneysel veriyle tam uyum göstermektedir. Ek olarak $m/z = 594.33$ pikinin $[M + H]^+$ ya da küçük fragmanlara ait olması muhtemeldir. İzotopik dağılım teorik modelle tutarlıdır. Bu tür iyonların gözlenmesi, özellikle kararlı yapıya sahip Schiff bazı komplekslerinde yaygındır ve literatürde benzer sodyum adductlarının dominant pik olarak raporlandığı bilinmektedir [108].

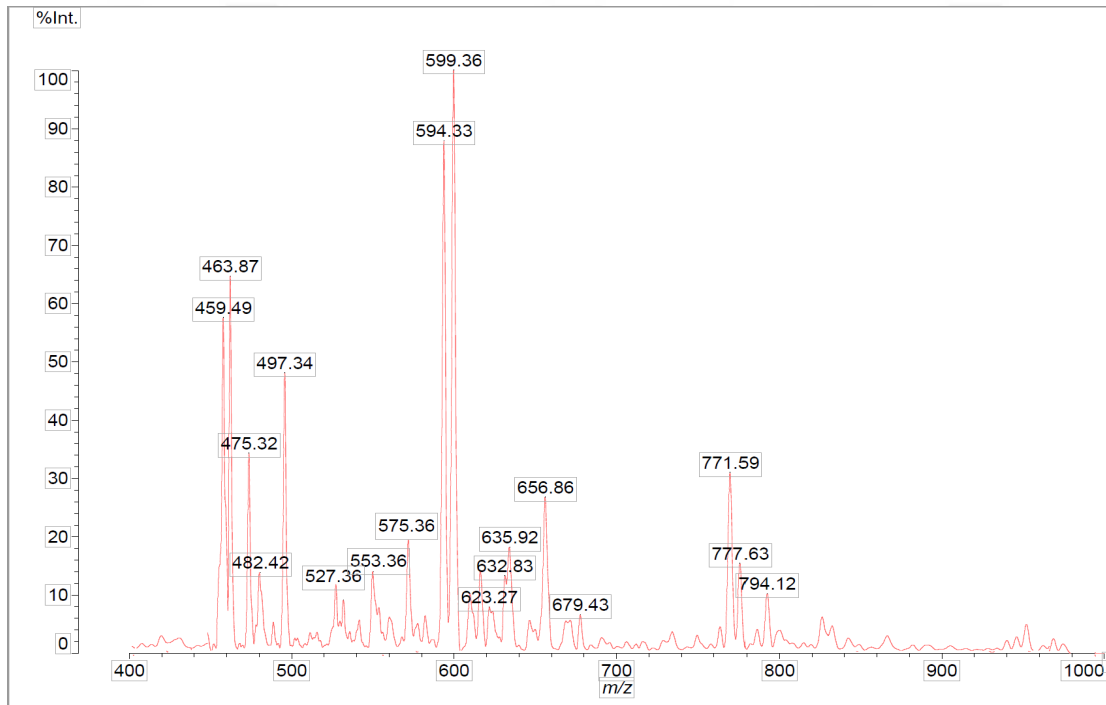


Chemical Formula: $C_{34}H_{42}N_4NiO_2$

Exact Mass: 596,27

Molecular Weight: 597,43

m/z: 596.27 (100.0%), 598.26 (38.5%), 597.27 (36.8%), 599.26 (14.2%), 598.27 (6.6%), 600.26 (5.3%), 600.27 (2.5%), 601.26 (2.0%), 599.26 (1.7%), 597.26 (1.3%), 602.26 (1.4%)



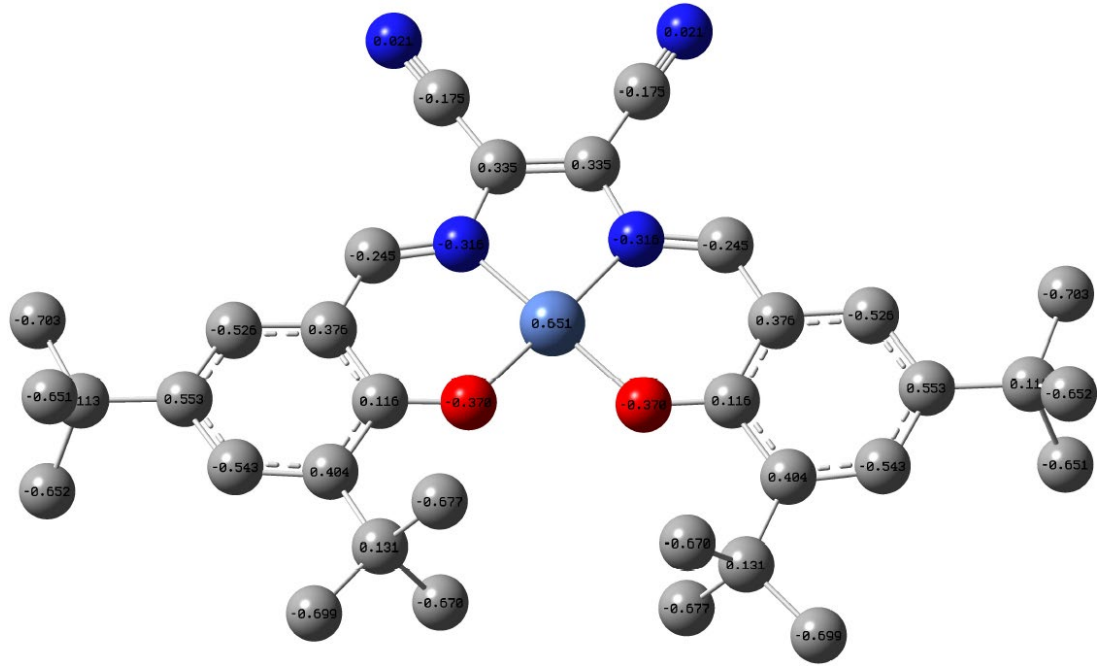
Şekil 5.24 .Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.

Yük Analizleri ve Elektron Dağılımı Yük dağılımına dair Mülliken ve NBO analizleri [Şekil 5.25., Şekil 5.26.] olarak kloroform ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıntılı sonuçlar Tablo 5.4.'de sunulmuştur.

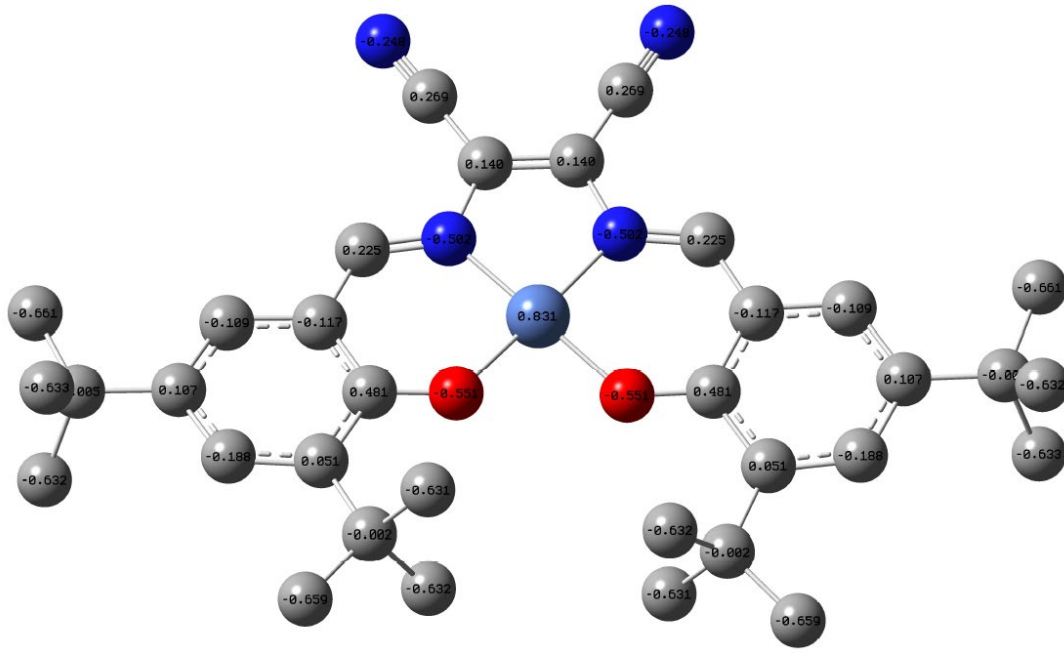
Tablo 5.4. Teorik yüklerin karşılaştırılması tabloda görülmektedir.

	Ni ^{free}	Ni-L	L-OH	L-O-Ni	L-N	L-N-Ni
Mülliken Yüğü*	+2	+0,651	-0,583	-0,370	-0,351	-0,316
Doğal Bağ Orbital Yüğü**	+2	+0,831	-0,675	-0,551	-0,412	-0,502
Teorik Oksidasyon Yüğü	+2	+2	0 (δ^-)	0 (δ^-)	0 (δ^-)	+1

Mülliken yükü Ni atomu için +0.651, NBO yükü ise +0.831 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, serbest halde +2 olan nikel yükünün kompleksleşme sonrası ligandlarla kovalent bağlar oluşturduğunu göstermektedir. Ligand atomlarındaki yüklerin negatifleşmesi, elektron yoğunluğunun metal merkezinden liganda doğru kaydığını göstermektedir. $\beta = 0.924$ değeri bağın belirgin biçimde kovalent karakterde olduğunu desteklemektedir. Nikelin 4 koordine kovalent bağ yaptığı ve bu bağların elektronlarının ligand tarafından daha fazla çekildiği düşünülmektedir. Mülliken yükünün, NBO'ya kıyasla daha az pozitif olması ligand üzerindeki atomların metalden elektron çektiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, koordine kovalent bağların doğası gereği bağlanma sırasında elektron yoğunluğunun yeniden dağıldığını göstermektedir. Aynı zamanda bu yük aktarımı, bağ uzunluklarındaki değişikliklerle de doğrudan ilişkilidir.

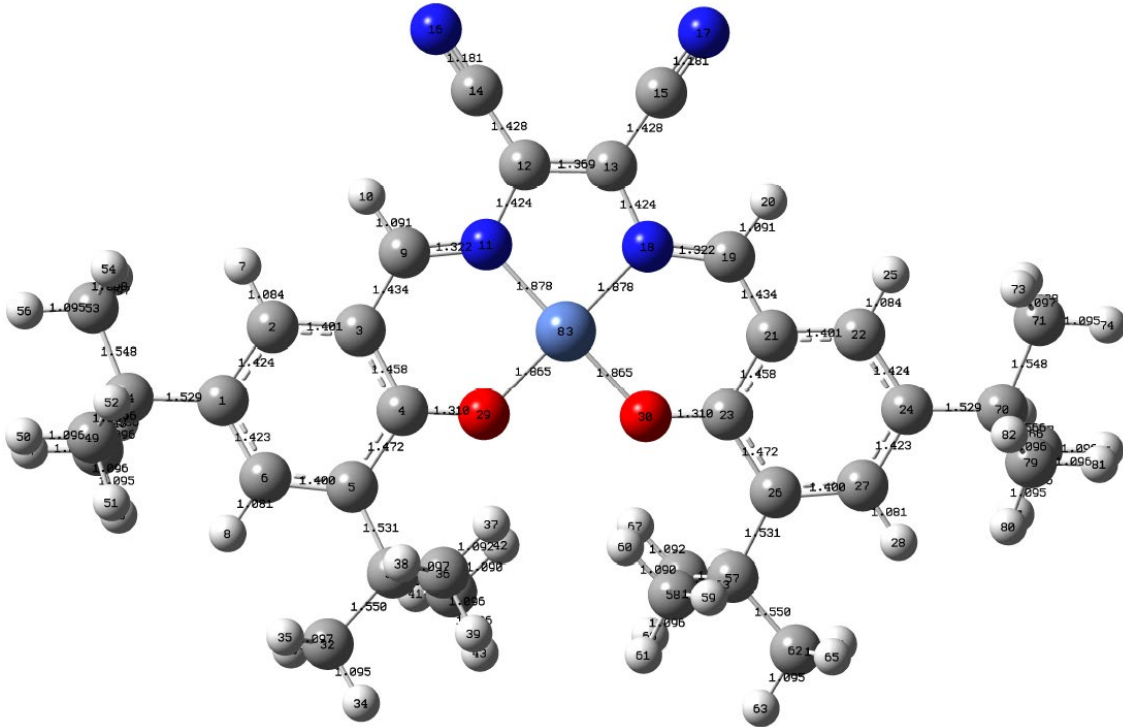


Şekil 5.25 Teorik Mülliken Yük Hesaplaması görülmektedir. Yük analizi kloroform çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır.



Şekil 5.26. Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) görülmektedir. Yük analizi kloroform çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır.

Bağ Uzunlukları ve Konjugasyon Etkisi Bağ uzunlukları karşılaştırması [Şekil 5.27. ve Şekil 5.28.]’da sunulmuştur.



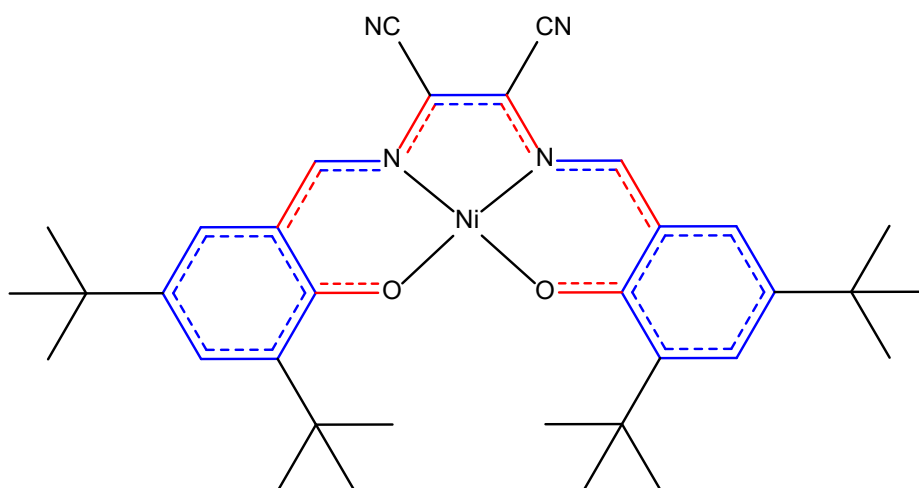
Şekil 5.27. Teorik geometrik olarak optimize olan molekülün bağ uzunlukları görülmektedir. Hesaplama kloroform çözücüsü içerisinde yapılmıştır.

Kompleksleşme sonrasında özellikle Ni–O ve Ni–N koordinasyon bağlarının ortaya çıktığı ve ligand yapısında anlamlı bağ değişiklikleri olduğu gözlemlenmiştir. Δ değerlerine göre örneğin, O29–C4 bağının 1.388 Å'den 1.310 Å'ye düşmesi ve N11=C9 bağının uzaması gibi değişiklikler konjugatif yapının etkisine işaret etmektedir.

Tablo 5.5. Kompleksleşmeden sonra değişen bağ uzunlukları görülmektedir. Teorik olarak hesaplanan ligand ve Ni(II)L karşılaştırılmıştır.

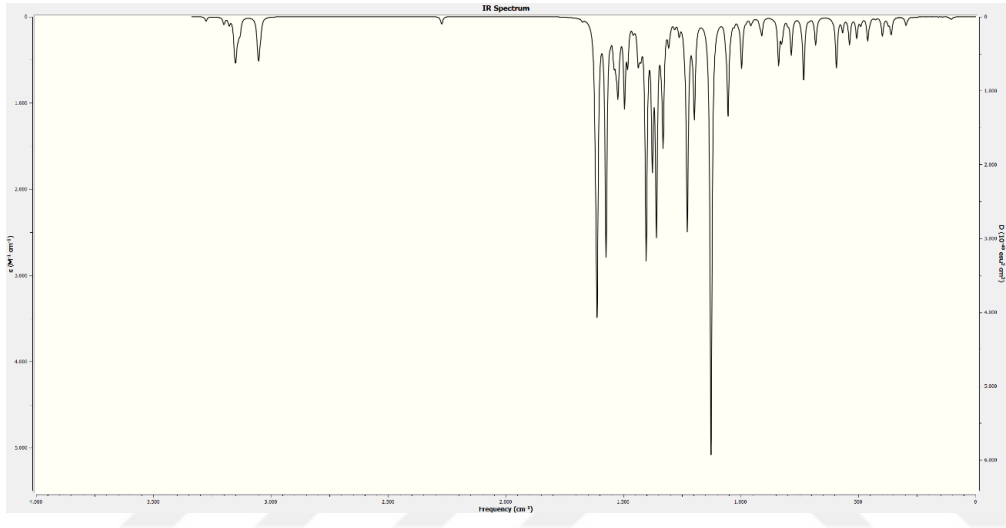
	Ni ₈₃ - N ₁₁	Ni ₈₃ - O ₂₉	N ₁₁ =C ₉	N ₁₁ -C ₁₂	C ₉ -C ₃	C ₉ -H ₁₀	C ₁₂ -C ₁₄	C ₁₂ =C ₁₃	O ₂₉ -C ₄	O ₂₉ -H	C ₄ =C ₃	C ₄ =C ₅
L	X	X	1.299	1.397	1.459	1.099	1.432	1.383	1.388	0.972	1.415	1.420
M-L	1.878	1.865	1.322	1.424	1.434	1.091	1.428	1.369	1.310	X	1.458	1.472
Δ	0	0	+0.023	+0.027	-0.025	-0.008	-0.004	-0.014	-0.078	0	+0.043	+0.052

Bu değişiklikler, hem NBO yük analizinde gözlemlenen elektron yoğunluğu değişimleriyle hem de FT-IR verilerinde gözlemlenen titreşim frekansı kaymalarıyla tutarlılık göstermektedir. Şekil 5.28.'de mavi ile gösterilen uzayan bağlar ve kırmızı ile gösterilen kısalan bağlar, teorik hesaplamaların konjugasyon tahminleriyle örtüşüğünü göstermektedir. Bu tür bağ değişiklikleri, elektron delokalizasyonu ile ilişkili olarak molekülün elektronik özelliklerini ve spektral davranışlarını doğrudan etkileyebilir. Özellikle konjugasyonun arttığı bölgelerde π -iletime bağlı olarak Raman spektrumunda da şiddetli bantların gözlenmesi [Şekil 5.30.] ile desteklenmektedir.

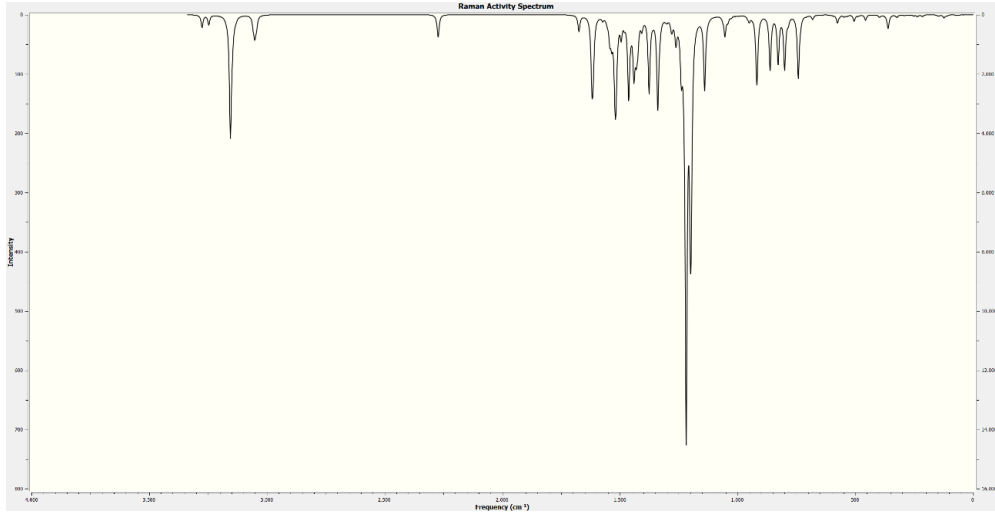


Şekil 5.28 Konjugasyona göre uzaması beklenen bağlar (mavi) ve kısalması gereken bağlar (kırmızı) görülmektedir. Teorik hesaplamaların tahminler ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

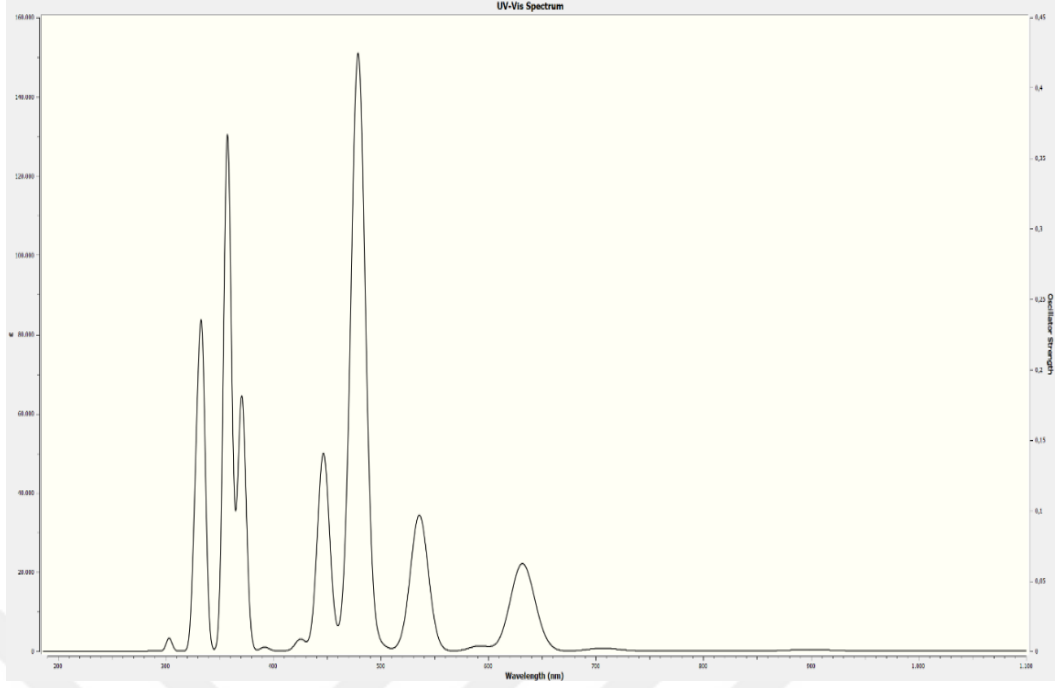
Teorik Spektrumlar Ni(II)-Ligand kompleksinin teorik FT-IR [Şekil 5.29.], Raman [Şekil 5.30.] ve elektronik spektrum [Şekil 5.31.] verileri elde edilmiştir. Bu spektrumlar, deneysel verilerle karşılaştırıldığında yapı ve elektronik özelliklerin uyumlu olduğunu göstermektedir. Özellikle Raman spektrumundaki karakteristik bantlar, simetrik titreşim modlarının daha yüksek yoğunlukta olduğunu doğrulamaktadır ki bu da kare düzlem simetrisinin etkisiyle açıklanabilir [109]. Raman ve FT-IR spektrumları ile teorik bağ uzunlukları ve yük dağılımı verilerinin birbirini desteklemesi, hesaplamaların yapısal ve elektronik doğruluğunu pekiştirmektedir.



Şekil 5.29. Ni(II)L Teorik FT-IR Spektrumu görülmektedir.



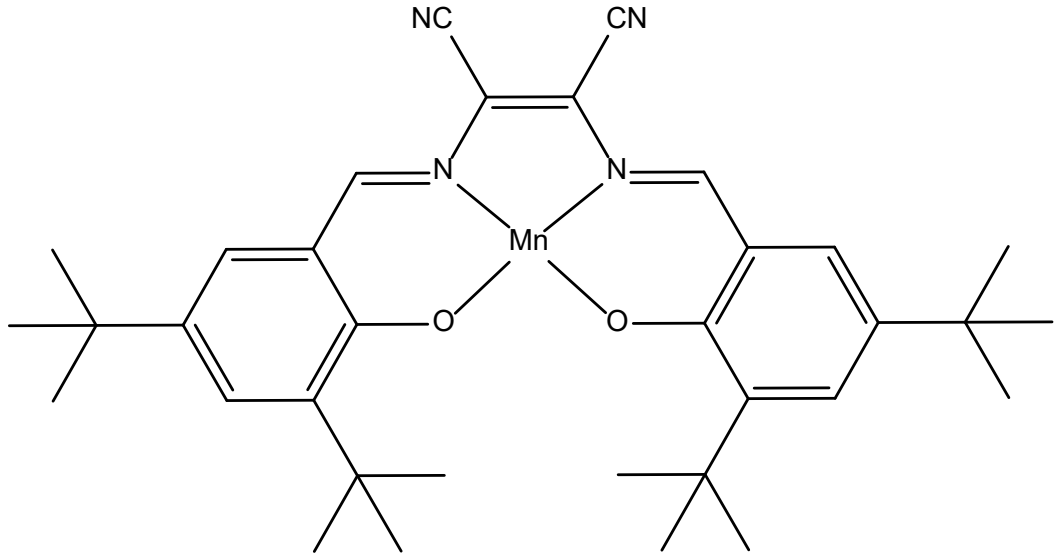
Şekil 5.30. Ni(II)L Teorik Raman Spektrum görülmektedir.



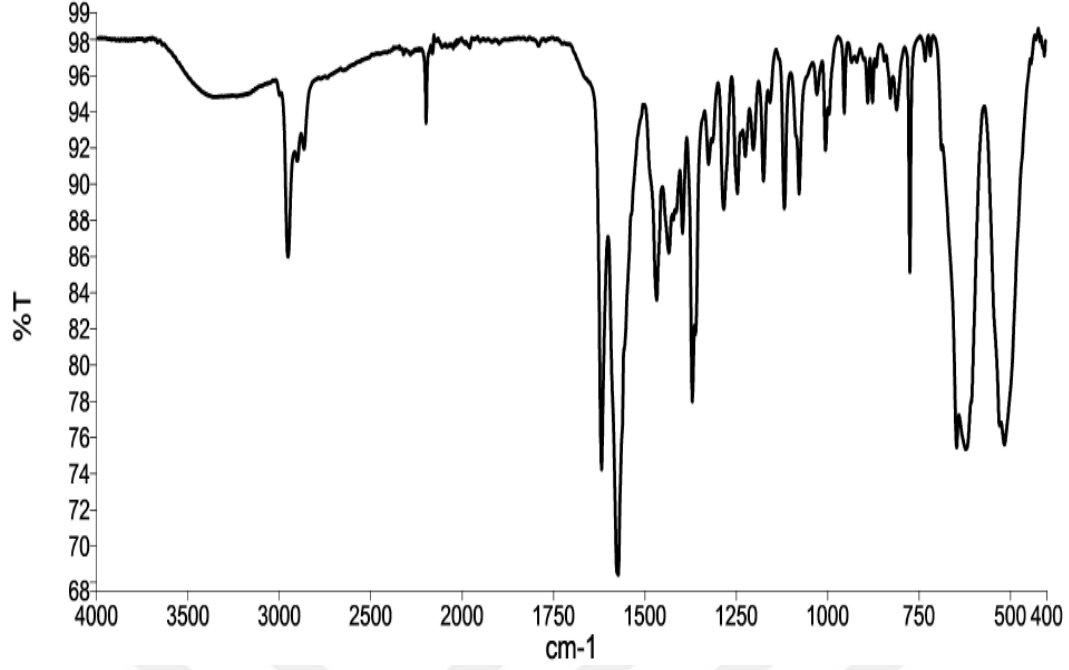
Şekil 5.31. Ni(II)L Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir.

5.1.5. Mn(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar

Mn(II) kompleksinin hedeflenen yapısı [Şekil 5.32.] kısmında sunulmuştur. Bu kompleksin karakterizasyonu deneysel spektroskopik yöntemler ve teorik kuantum kimyası hesaplamaları ile gerçekleştirilmiştir.



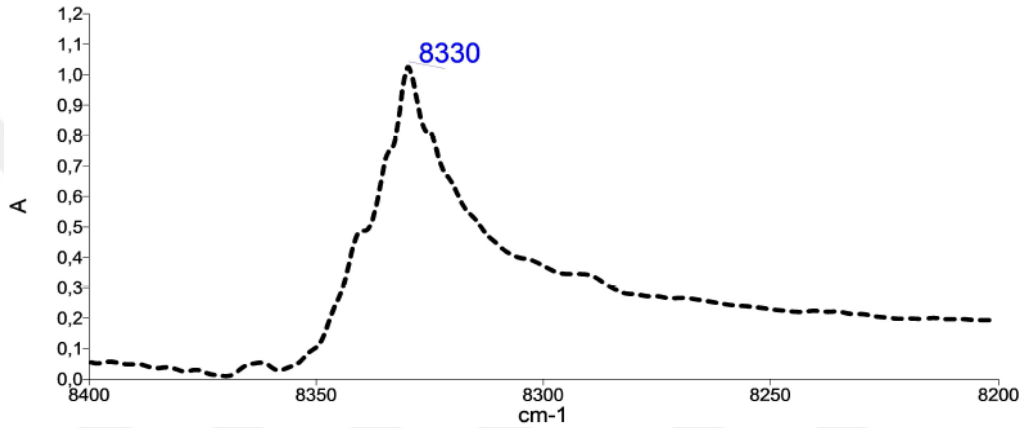
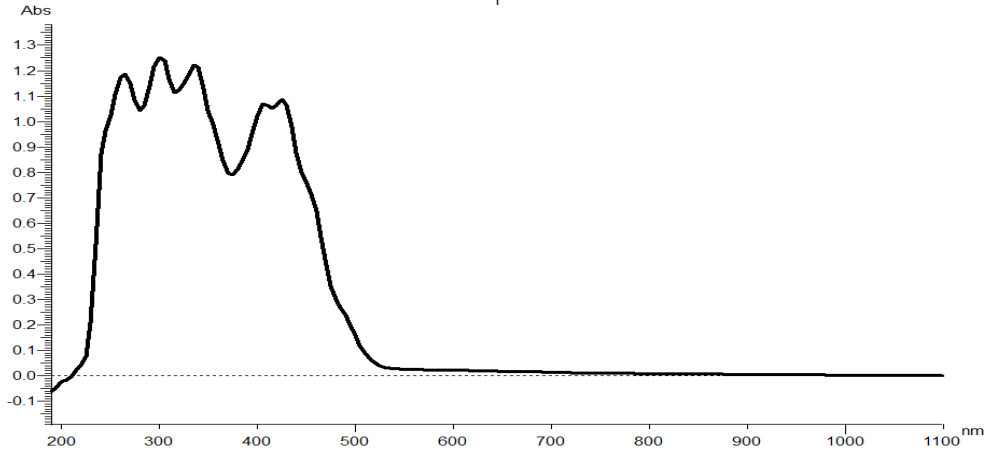
Şekil 5.32. Elde edilmek istenen kompleks yapı görülmektedir.



Şekil 5.33. Mn(II)L Deneysel FT-IR spektrumu görülmektedir.

Titreşim Spektrumu (FT-IR) FT-IR spektrumu (UATR-TWO™) [Şekil 5.33.] ile analiz edilen Mn(II) kompleksine ait belirgin bantlar şu şekildedir: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1664\text{--}1509 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1618\text{--}1572 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mn}\text{--}\text{O}) = 512 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{Mn}\text{--}\text{N}) = 616 \text{ cm}^{-1}$. Ayrıca 875 cm^{-1} civarında görülen bant su molekülü ile Mn bağıını işaret etmektedir. Bu değerler, koordinasyonun hem azot hem de oksijen atomları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Mn–N ve Mn–O titreşimlerinin bu frekans aralığında yer alması, geçiş metali komplekslerine ait literatürle uyumludur [101].

Elektronik Spektrum (UV-Vis-NIR) Mn(II) kompleksine ait UV-Vis ve yakın IR spektrumu [Şekil 5.34] incelendiğinde, d^5 elektron konfigürasyonuna uygun olarak aşağıdaki yedi geçiş kaydedilmiştir:



Şekil 5.34. Deneysel Mn(II)L Elektronik Spektrumu UV-Vis (solda) ve Near IR (sağda) görülmektedir.

$$V_1 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G) = 20000 \text{ cm}^{-1} (500 \text{ nm})$$

$$V_2 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G) = 21978 \text{ cm}^{-1} (455 \text{ nm})$$

$$V_3 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G) = 23529 \text{ cm}^{-1} (425 \text{ nm})$$

$$V_4 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g({}^4G) = 24691 \text{ cm}^{-1} (405 \text{ nm})$$

$$V_5 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D) = 29850 \text{ cm}^{-1} (335 \text{ nm})$$

$$V_6 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g({}^4D) = 33333 \text{ cm}^{-1} (300 \text{ nm})$$

$$V_7 = {}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) = 37735 \text{ cm}^{-1} (265 \text{ nm})$$

Tüm geçişler deneysel olarak gözlenmiş ve Racah parametresi bu geçişlere dayalı olarak hesaplanmıştır. Tanabe-Sugano diyagramı yardımıyla $V_2/V_1 = 1.098$ oranı bulunmuş, bu da literatürdeki 1.094 oranı ile uyumludur. Bu orana karşılık gelen değerler: $E_2/B = 31.50626$, $E_1/B = 28.77673$ olarak alınmış ve ortalama Racah parametresi $B = 696,3 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur. $KAKE/B = 11$ alınarak $KAKE = 7659,3 \text{ cm}^{-1}$

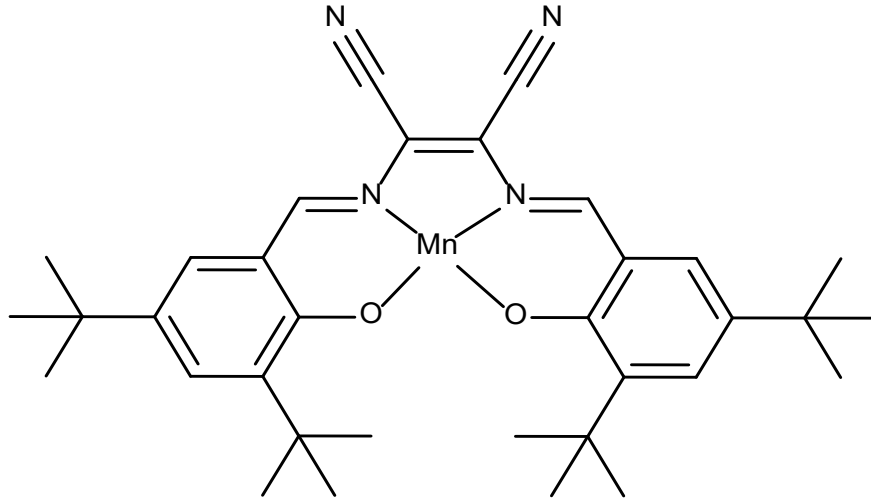
hesaplanmıştır. $B_{\text{free}} = 960 \text{ cm}^{-1}$ kabul edildiğinde, Nefelauxetik oran $\beta = 0.725$ olarak elde edilmiştir. Bu değer, ligand alanının Mn(II) iyonu üzerindeki etkisinin orta seviyede kovalent karakter taşıdığını göstermektedir [105].

start	stop	apex	absorbans
210	280	240-260-265-270	1,188
280	315	295-300-305	1,252
315	375	335-340-360	1,223
375	570	405-425-430-455-490	1,088
570	1020	600-690-730-760-855-870-895-930-955-1005	0,021
1020	1100	1035-1055-1085	0,001
1194	1212	1200	1,08

Şekil 5.35. Deneyisel elektronik Spektrumuna göre 29 tane Maksimum Absorbans noktası belirlenmiştir. d^5 sisteminin Tanabe Sugano diyagramına göre izin verilen toplam geçiş sayısı 33 tanedir. Geçiş sayısındaki tutarlılık, kompleksin oktahedral geometride olduğuna işaret etmektedir, 4 bağ oluştuğuna göre bu geometri kare düzlem komplekstir.

[Şekil 5.34.]’te gösterilen spektrumda toplam 29 apeks noktası tespit edilmiştir. Tanabe-Sugano diyagramında d^5 konfigürasyonu için 33 geçişin izinli olduğu düşünülürse, bu sayısal uyum kompleksin oktahedral çevreye sahip olduğunu desteklemektedir. Ancak koordinasyon sayısının dört olması yapının kare düzlem geometriye sahip olabileceğini düşündürmektedir. Bu yapı, Mn(II) için düşük simetriye rağmen belirgin ligand alan ayrışmalarını yansıtır [105].

MALDI-TOF Kütle Spektrometrisi MALDI-TOF spektrumunda [Şekil 5.36.] Mn(II) kompleksine ait baz pik $m/z = 595,81$ olarak gözlemlenmiştir.

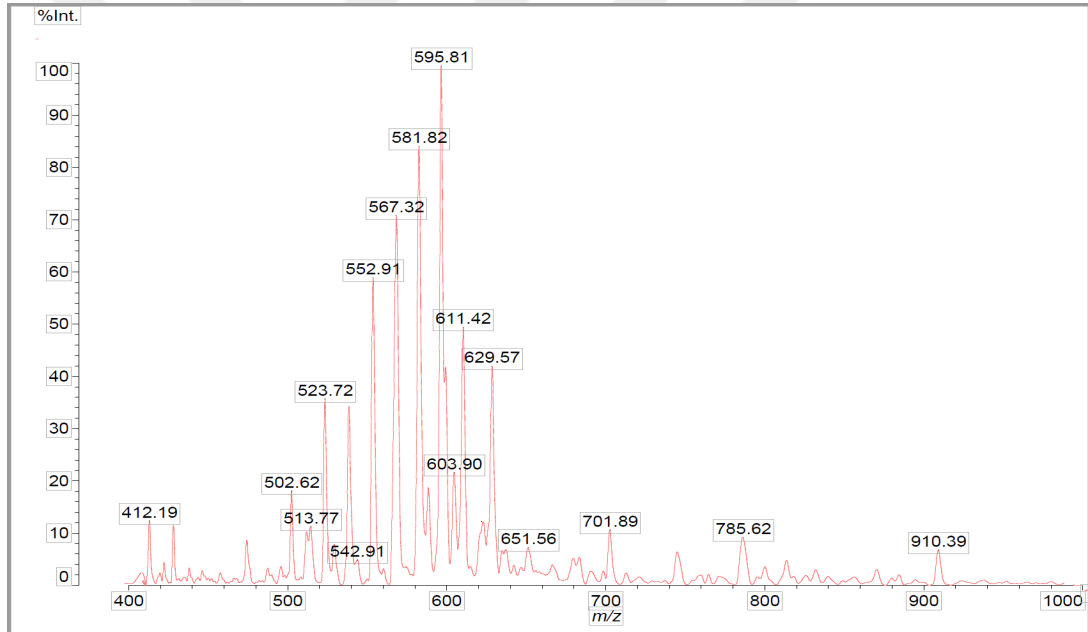


Chemical Formula: $C_{34}H_{42}MnN_4O_2$

Exact Mass: 593,27

Molecular Weight: 593,67

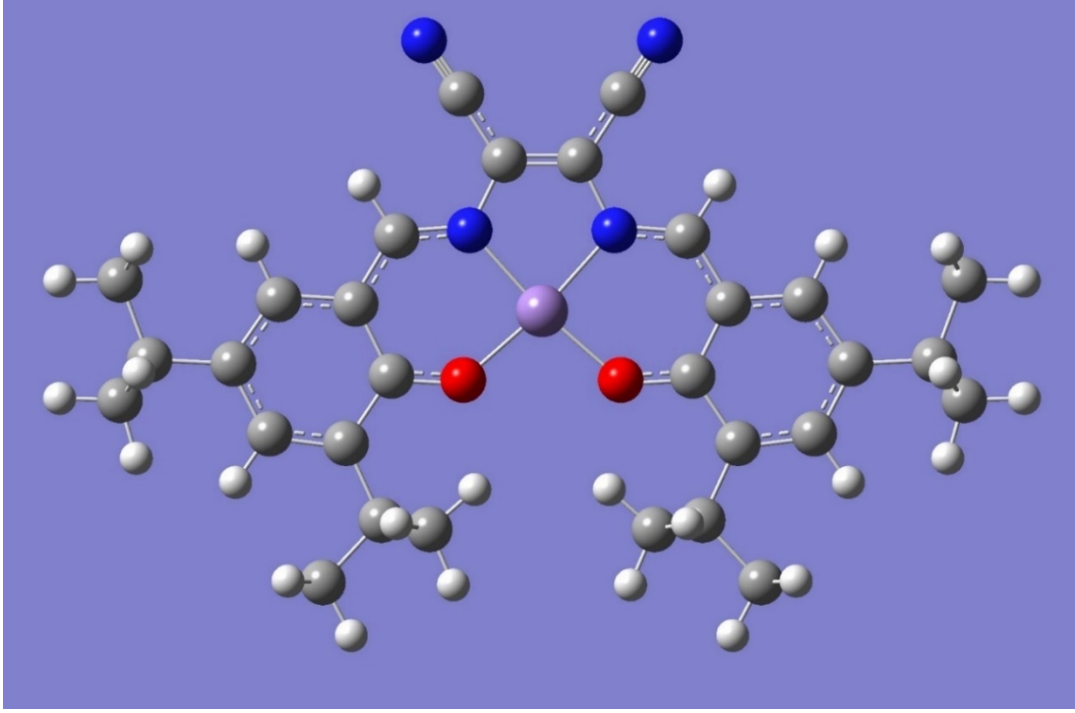
m/z: 593.27 (100.0%), 594.27 (36.8%), 595.28 (6.6%), 594.27 (1.5%)



Şekil 5.36. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.

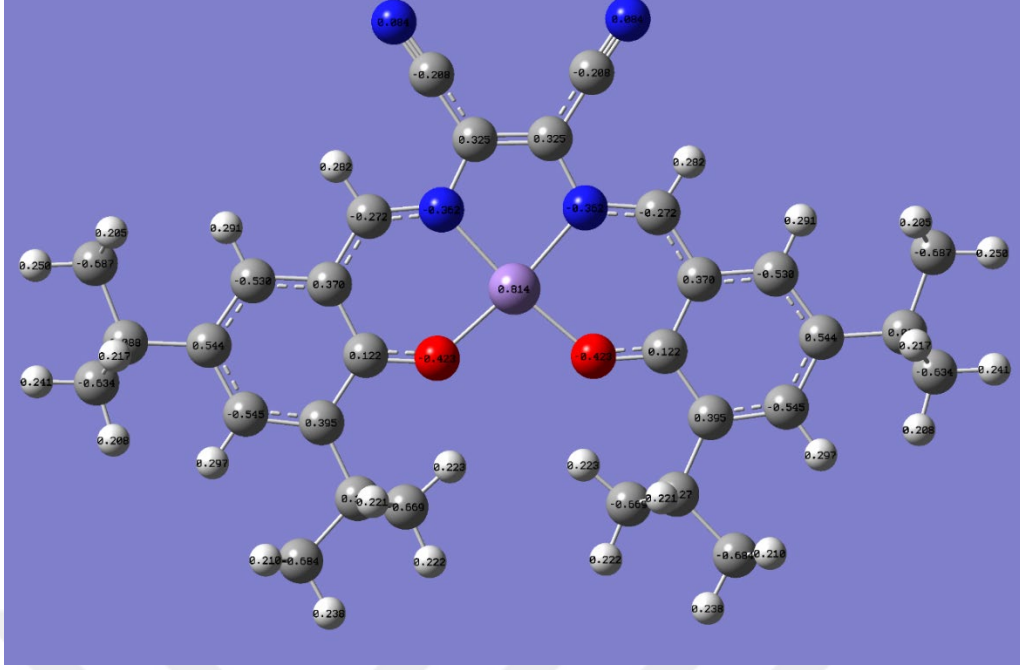
Bu değer, bileşiğin sodyum eklenmiş olan $[M + Na]^+$ iyonuna karşılık gelmektedir. Hesaplanan moleküler kütle 593.27 Da olduğundan, teorik $[M + Na]^+$ piki 595,27 m/z olup, gözlenen değerle yüksek uyum içerisindedir. Spektrumda ayrıca m/z = 581.82 ve 567.32 gibi fragman sinyalleri, parçalanma veya matris kaynaklı etkileşimleri yansıtabilir. İzotopik dağılım teorik izotop modeline uygun olup, kompleksin spektral kararlılığını desteklemektedir [105].

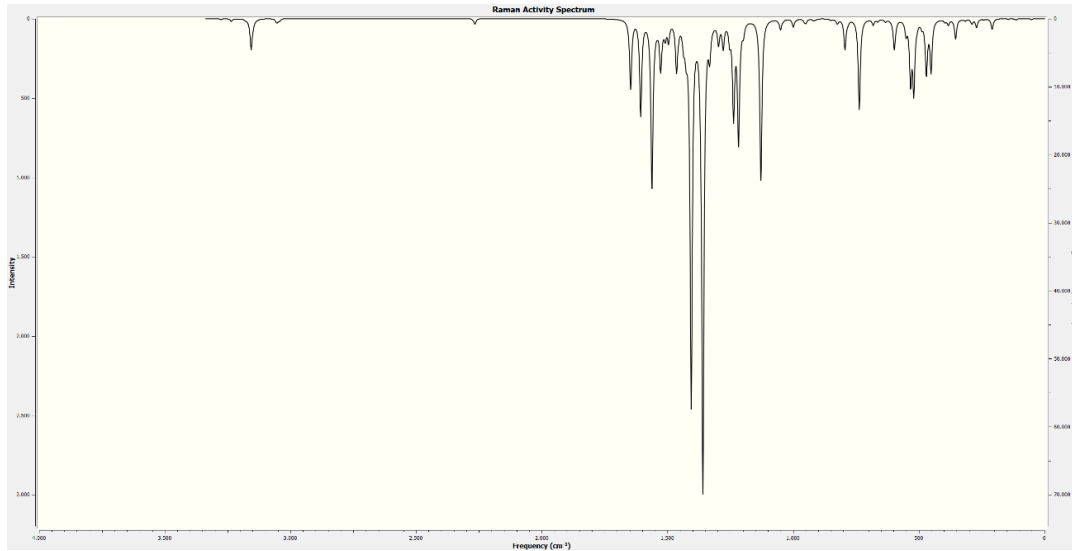
Teorik Hesaplamalar ve Yapısal Analiz Teorik hesaplamalar Gaussian 16 ve GaussView 6 yazılımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamalarında DFT temelli B3LYP fonksiyonu kullanılmış, elektronik spektrumlar için ise dispersiyon etkilerini içeren wB97XD hibrit fonksiyoneli tercih edilmiştir. Optimize edilmiş yapı [Şekil 5.37.]’de gösterilmiştir.



Şekil 5.37. Teorik olarak geometrik optimizasyonu yapılmış yapı görülmektedir.

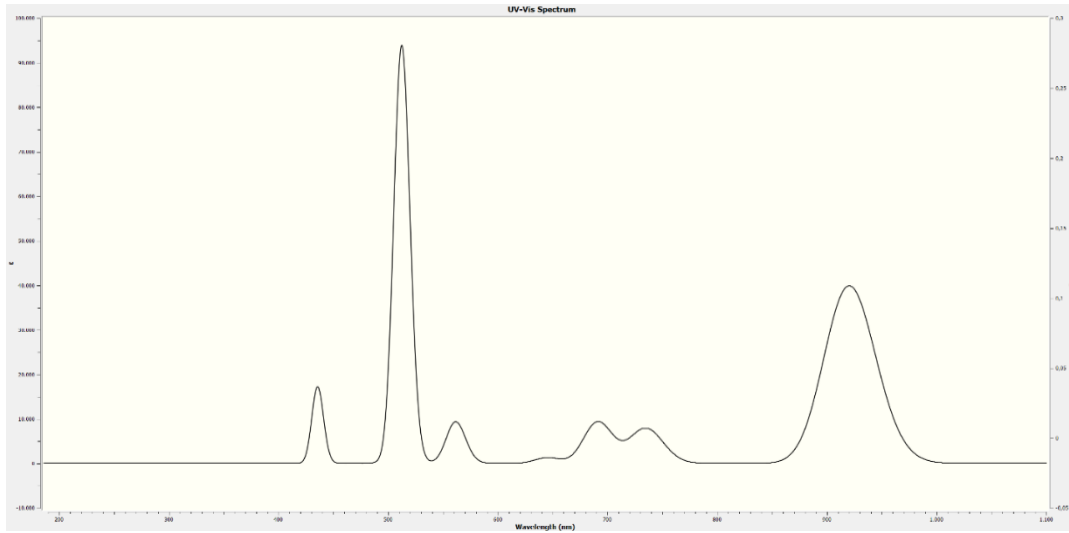
Yük Dağılımı ve Elektronik Yoğunluk Mülliken yük analizi [Şekil 5.38.] ile gerçekleştirilmiş olup, kompleks içindeki Mn atomuna ait pozitif yük miktarı, ligant elektron yoğunluğunun önemli bir kısmını metale aktardığını göstermektedir. Bu durum, FT-IR spektrumunda gözlemlenen $\nu(\text{Mn-O})$ ve $\nu(\text{Mn-N})$ titreşimlerinin gücünü açıklarken, UV-Vis spektrumunda gözlemlenen geçiş enerjileri ile de tutarlıdır. Böylece yük dağılımı hem bağ oluşumunu hem de spektral özellikleri destekler biçimde yorumlanabilir.





Şekil 5.40. Mn(II)L Teorik Raman Spektrumu görülmektedir.

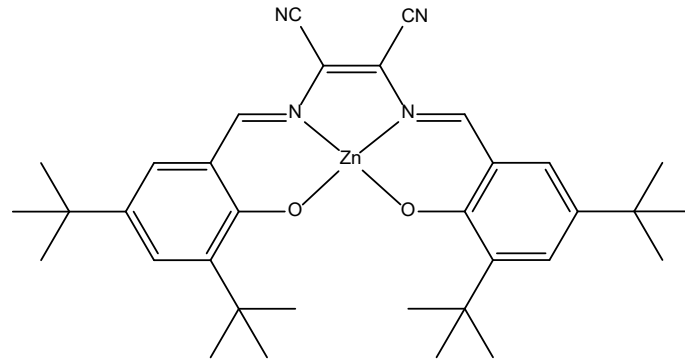
Elektronik spektrumda teorik olarak tüm 7 geçişin gözlenmesi, deneysel bulgularla yüksek oranda uyum göstermektedir. Raman spektrumundaki simetrik gerilmeler kare düzlem geometriyle örtüşmektedir. Ayrıca FT-IR ve Raman verilerinin bağ titreşim frekansları ile Mülliken yük yoğunlukları arasında tutarlılık bulunmaktadır. Teorik ve deneysel spektrumların birbiriyle örtüşmesi, molekülün modellenen geometri ve elektronik yapısının doğruluğunu pekiştirmektedir [105].



Şekil 5.41. Mn(II)L Teorik Elektronik Spektrum görülmektedir. Kloroform içerisinde hesaplanmıştır. 7 tane geçişin tamamı gözlenmektedir. Deneysel ile uyumludur.

5.1.6. Zn(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar

Zn(II) kompleksinin hedeflenen yapısı [Şekil 5.42.] kısmında sunulmuştur. Kompleksin karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF teknikleri ile desteklenmiş, teorik DFT hesaplamaları ile yapı doğrulanmıştır.



A name could not be generated for this structure.

Chemical Formula: $C_{34}H_{42}N_4O_2Zn$

Exact Mass: 602,26

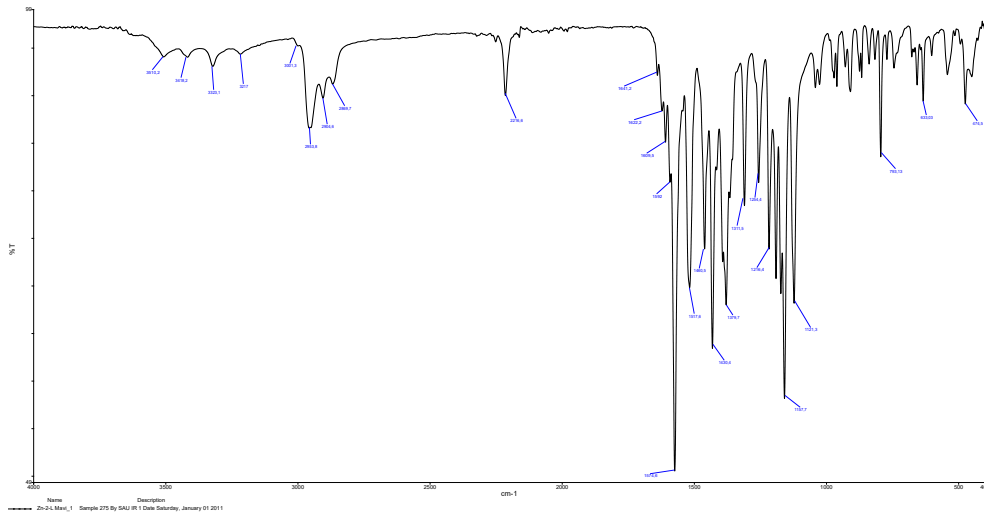
Molecular Weight: 604,12

m/z: 602.26 (100.0%), 604.26 (57.4%), 606.26 (38.6%), 603.26 (36.8%), 605.26 (21.1%), 607.26 (14.2%), 605.26 (8.4%), 604.27 (6.6%), 606.26 (3.8%), 606.26 (3.1%), 608.26 (2.5%), 603.26 (1.5%), 608.26 (1.3%)

Elemental Analysis: C, 67.60; H, 7.01; N, 9.27; O, 5.30; Zn, 10.82

Şekil 5.42. Elde edilmek istenen yapı görülmektedir.

Titreşim Spektrumu (FT-IR) FT-IR spektrumu (UATR-TWO™) [Şekil 5.43.] ile kaydedilmiştir.



Şekil 5.43. Zn(II)L DeneySEL FT-IR Spektrumu görülmektedir.

Spektrumda gözlenen karakteristik bantlar şunlardır: $\nu(C\equiv N) = 2216 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=C) = 1639\text{--}1542 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=N) = 1573\text{--}1517 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(Zn-O) = 473 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(Zn-N) = 656 \text{ cm}^{-1}$. Zn-N ve Zn-O bantlarının bu aralıklarda gözlenmesi, koordinasyonun azot ve

oksijen üzerinden gerçekleştiğini ve bu bağların metal-ligand etkileşimlerini yansıttığını göstermektedir. Bu titreşim bölgeleri geçiş metali olmayan Zn(II) komplekslerinde de karakteristik olarak literatürde bildirilmektedir [105].

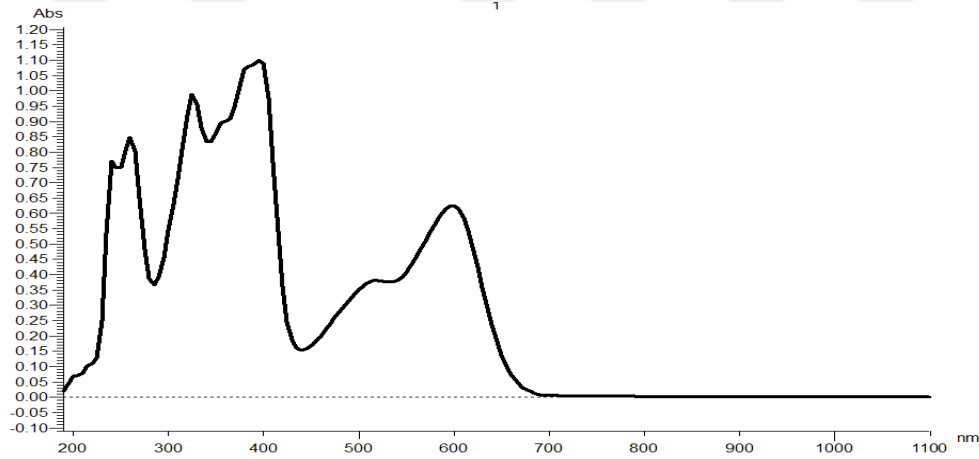
Elektronik Spektrum (UV-Vis) Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda [Şekil 5.44.], d^{10} elektron konfigürasyonu nedeniyle d-d geçişler beklenmemekle birlikte, farklı türde elektronik geçişler gözlenmiştir. Bunlar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

LMCT: 240 ve 260 nm

LC ($\pi-\pi^*$): 325 nm

MC (metal-centered): 355–385–395 nm

MLCT: 520 ve 600 nm



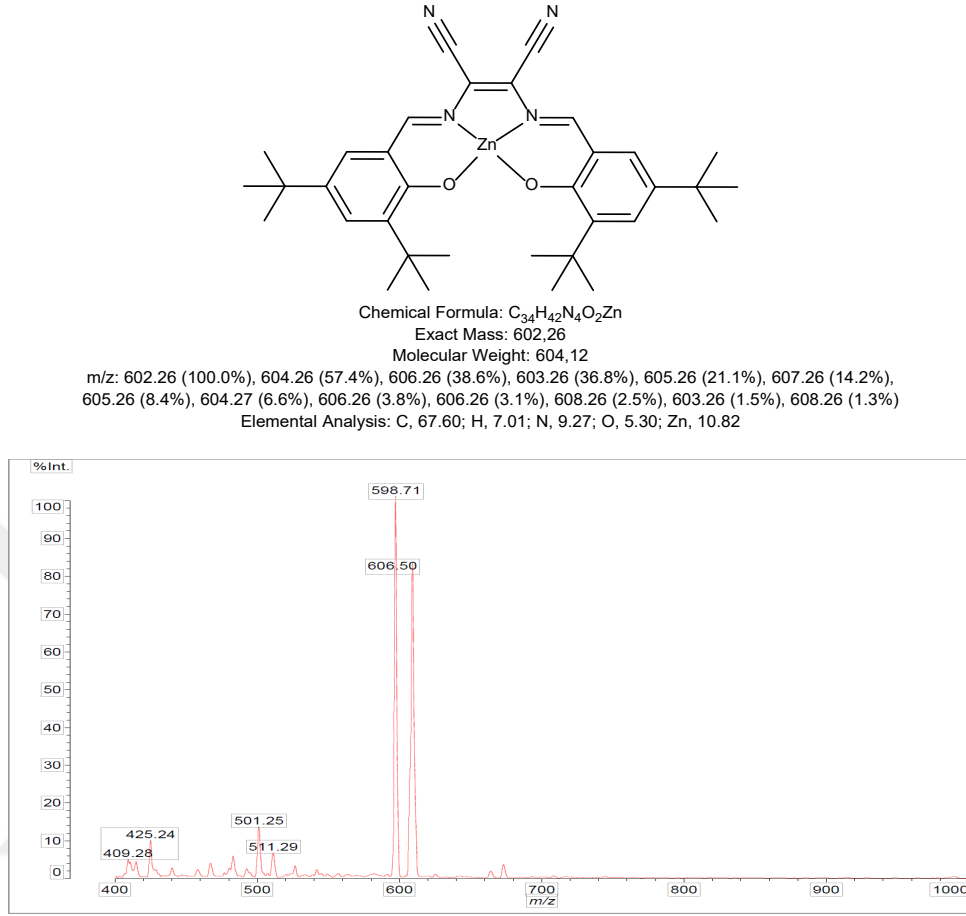
Şekil 5.44. Deneysel Zn(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.

Bu geçişler [Şekil 5.49.] verileriyle örtüşmektedir. LMCT ve MLCT geçişleri, Zn(II) iyonunun ligand tarafından sağlanan yoğun π elektronlarıyla etkileşimi sonucu oluşmakta olup, kompleksin koyu lacivert rengi ile uyumludur. Bu renk, LC ve MLCT bantlarının görünür bölgede yer almasıyla açıklanabilir. Literatürde Zn(II) komplekslerinin bu tür geçişler göstermesi, özellikle aromatik Schiff bazı ligandlar ile desteklenmiştir [111].

Tablo 5.6. Deneysel elektronik spektrum verileri görülmektedir.

Başlangıç	Bitiş	Maksimum Absorbans	Absorbans
190	225	200-215	0,102
225	245	240	0,771
245	285	260	0,847
285	345	325	0,988
345	440	355-385-395	1,099
440	815	520-600	0,626

MALDI-TOF Kütle Spektrometrisi MALDI-TOF (pozitif mod) spektrumunda [Şekil 5.45.] $m/z = 602.26$ değerinde baz pik gözlenmiştir.

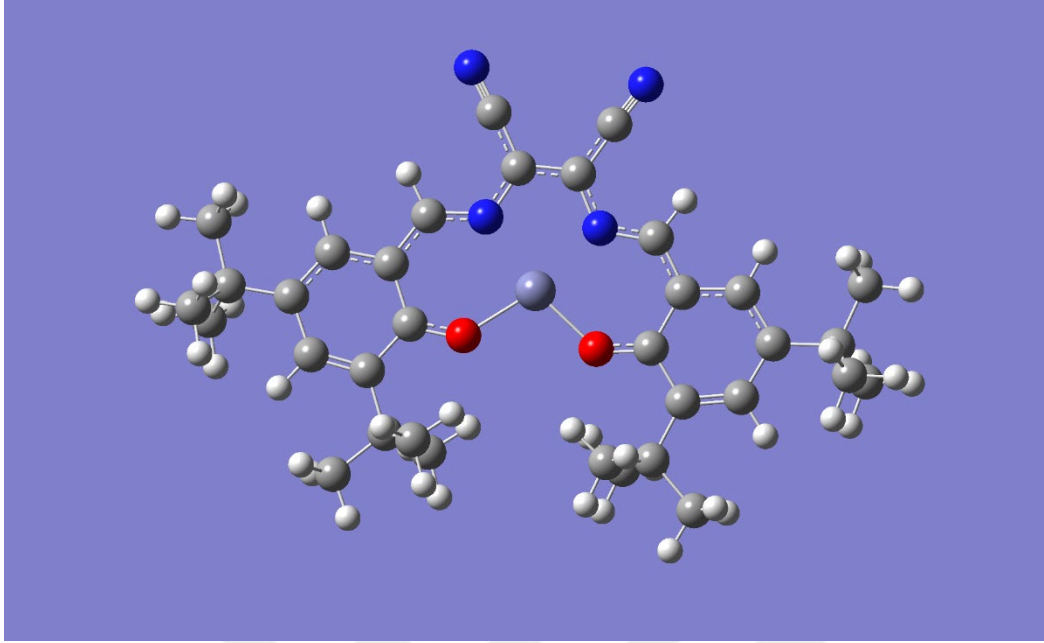


Şekil 5.45. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.

Bu pik, bileşiğin proton katkısı olan $[M + H]^+$ iyonuna karşılık gelmektedir. Hesaplanan teorik kütle olan 602.26 Da değeri ile birebir örtüşen bu sonuç, kompleksin yapısal bütünlüğünü doğrulamaktadır. Ayrıca $m/z = 604.26$ ve 606.26 gibi sinyaller Zn elementinin izotopik doğasına bağlanmaktadır. Zn'un ^{64}Zn , ^{66}Zn ve ^{68}Zn izotoplarının doğal bollukları göz önüne alındığında bu dağılım oldukça tipiktir ve spektrumun teorik modele uygunluğunu desteklemektedir [105].

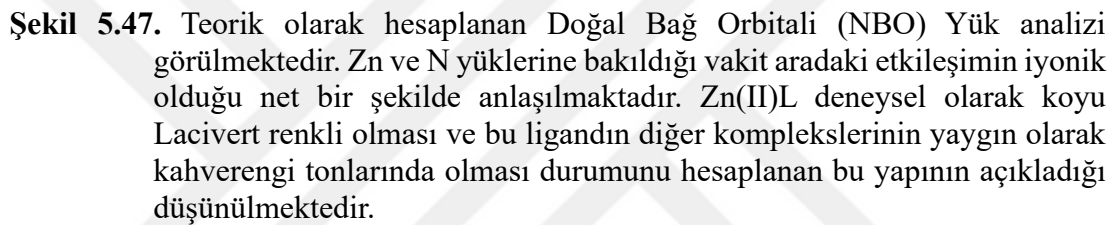
Teorik Hesaplamalar ve Yapısal Analiz Hesaplamalar Gaussian 16 ve GaussView 6 yazılımlarıyla yapılmış, geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamaları B3LYP fonksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Elektronik spektrumlar için wB97XD fonksiyoneli kullanılmıştır. Optimize edilen yapının [Şekil 5.46.] geometrisi incelendiğinde, Zn–N bağlarının mesafesi ve yük dağılımları, bağın kovalent değil iyonik karakterde olduğunu göstermektedir. Bu durum deneysel olarak gözlenen koyu lacivert renkle ve

diğer Zn komplekslerinin kahverengimsi tonlara sahip olmasıyla çelişmeyip, hesaplamaların doğru bağ modellemesini ortaya koyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.46. Teorik olarak hesaplanan geometrisi optimize edilmiş yapı görülmektedir. Zn-N bağlarının kovalent değil iyonik olduğu görülmektedir.

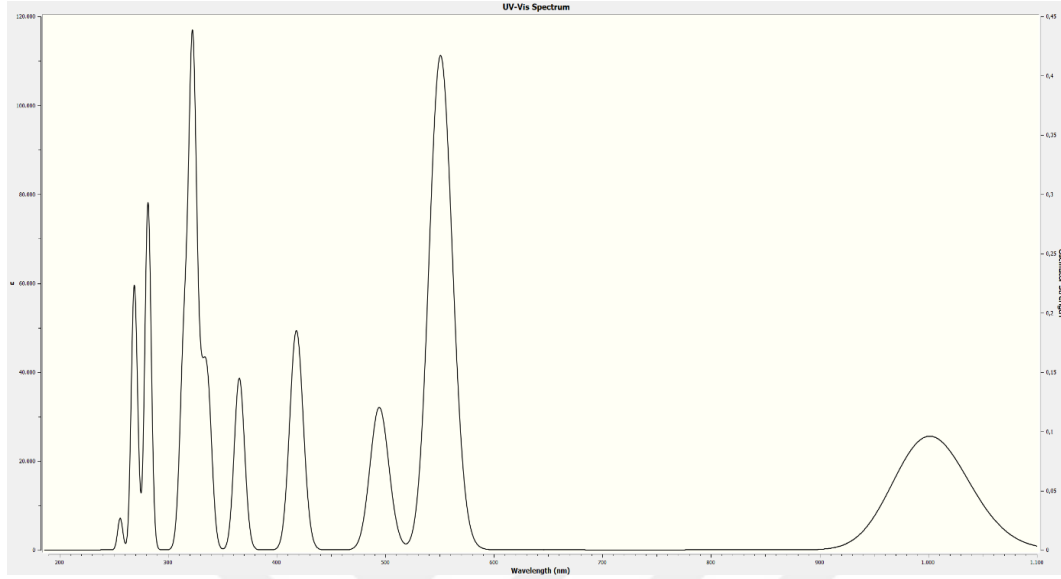
Yük Analizi ve Elektronik Yapı Doğal Bağ Orbitali (NBO) analizine göre [Şekil 5.47.], Zn atomu üzerinde pozitif yük korunurken, koordine olan azot atomlarında negatif yükler tespit edilmiştir. Bu, Zn–N bağının tamamen kovalent değil, önemli oranda iyonik karakter taşıdığını göstermektedir. Mulliken ve NBO analizlerinin birlikte yorumlanması, liganddan metale doğru önemli ölçüde yük transferi olmadığını, bunun da d^{10} konfigürasyonlu Zn(II) iyonunun bağ yapısı ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır. Spektral özelliklerin bu yük yapısı ile tutarlı olması (özellikle MLCT geçişlerinin görünür bölgede yer alması), deneysel gözlemlerle paralellik göstermektedir.



The IR Spectrum plot displays transmittance (%) on the y-axis (0 to 100) and Wavenumber (cm⁻¹) on the x-axis (4000 to 0). The spectrum shows a broad absorption band centered around 3400 cm⁻¹, characteristic of an O-H stretch. Sharp, intense peaks are observed in the 1600-1700 cm⁻¹ region, likely representing C=O stretches. The fingerprint region (below 1500 cm⁻¹) contains numerous sharp, well-defined peaks, indicating specific molecular vibrations.

87

Elektronik spektrumda teorik olarak tahmin edilen MLCT ve LC geçişleri deneysel spektrumla uyumludur. Zn(II) komplekslerinde genellikle gözlenmeyen bu optik geçişlerin oluşması, liganın yoğun aromatik yapısı ve geniş π -sistemine bağlanabilir.

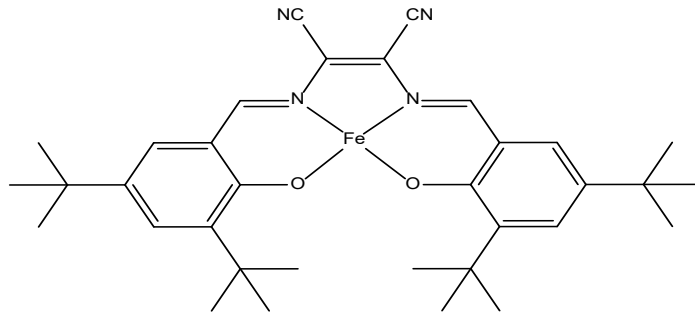


Şekil 5.49. Teorik Zn(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.

Bu bağlamda teorik ve deneysel verilerin yüksek düzeyde örtüşmesi, kompleksin elektronik ve yapısal özelliklerinin güvenilir biçimde modellendiğini göstermektedir.

5.1.7. Fe(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar

Fe(II) kompleksinin hedeflenen yapısı [Şekil 5.50.]'de gösterilmiştir. Bu kompleks, geçiş metali merkezli koordinasyon yapısı nedeniyle hem deneysel hem teorik yöntemlerle detaylı olarak analiz edilmiştir.



A name could not be generated for this structure.

Chemical Formula: $C_{34}H_{42}FeN_4O_2$

Exact Mass: 594,27

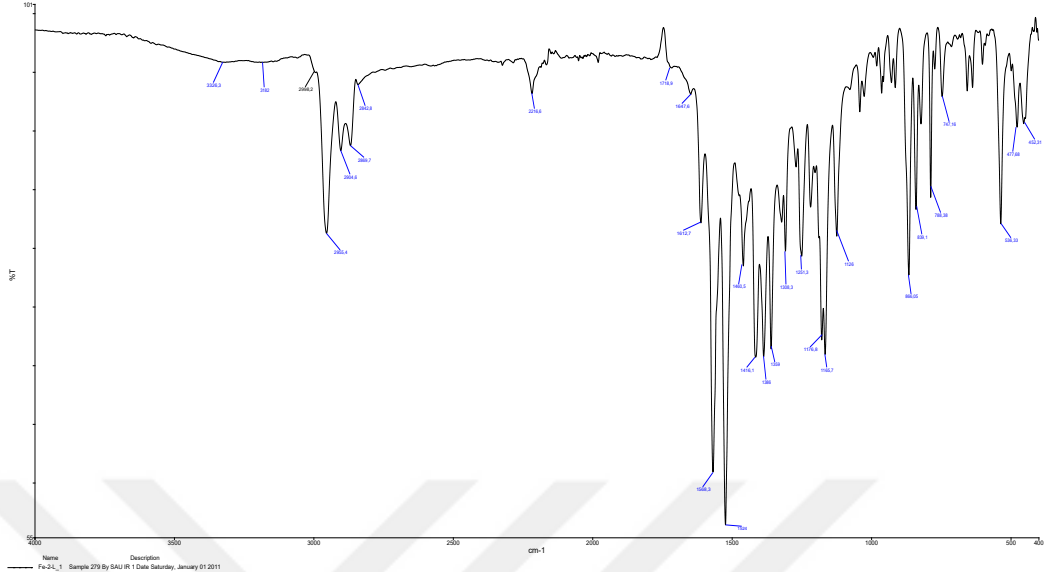
Molecular Weight: 594,58

m/z: 594.27 (100.0%), 595.27 (36.8%), 592.27 (6.4%), 596.27 (3.9%), 593.27 (2.3%), 595.27 (2.3%), 595.26 (1.1%)

Elemental Analysis: C, 68.68; H, 7.12; Fe, 9.39; N, 9.42; O, 5.38

Şekil 5.50. Elde edilmek istenen yapı şekilde görülmektedir.

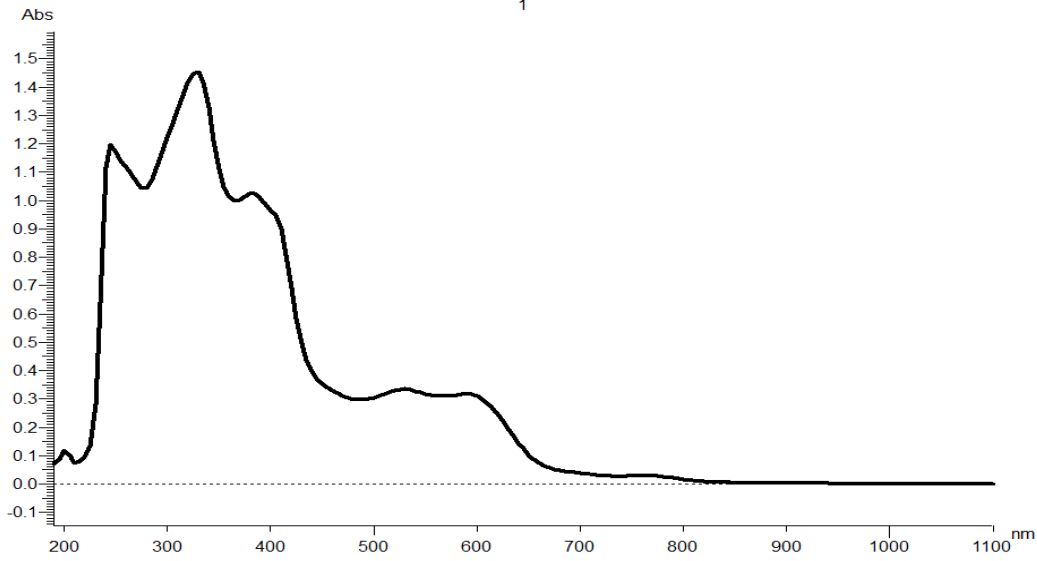
Titreşim Spektrumu (FT-IR) Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu (UATR-TWO™) [Şekil 5.51.]’da verilmiştir.



Şekil 5.51. Deneyisel Fe(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.

Spektrumda karakteristik titreşim frekansları şu şekildedir: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2216 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1718\text{--}1647\text{--}1612 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1568\text{--}1524 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Fe}\text{--}\text{O}) = 656 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Fe}\text{--}\text{N}) = 477 \text{ cm}^{-1}$. Bu değerler, ligandın hem azot hem de oksijen donor atomları üzerinden Fe(II) ile koordinasyon sağladığını göstermektedir. Fe–O ve Fe–N titreşimlerinin bu aralıkta yer alması geçiş metali komplekslerinde yaygın olarak gözlenen bir durumdur ve bu frekanslar metal-ligand bağlarının oluşumuna güçlü bir kanıt sunar [105].

Elektronik Spektrum (UV-Vis) Kompleksin UV-Vis spektrumu [Şekil 5.52.]’da verilmiş olup, d^6 konfigürasyonuna sahip düşük spinli Fe(II) iyonu için beklenen geçişler gözlenmiştir.



Şekil 5.52. Deneysel Fe(II)L Elektronik Spektrumu görülmektedir.

Tespit edilen iki temel geçiş şunlardır:

$$V_1 = {}^1A_{1g} ({}^5D) \rightarrow {}^1T_{2g} ({}^1I) = 13071,9 \text{ cm}^{-1} (765 \text{ nm})$$

$$V_2 = {}^1A_{1g} ({}^5D) \rightarrow {}^1T_{1g} ({}^1I) = 24691,36 \text{ cm}^{-1} (405 \text{ nm})$$

Ayrıca 525 ve 590 nm civarında gözlenen geçişler, MLCT karakterli olarak yorumlanmıştır. Bu geçişlerin spektral verileri [Tablo 5.7.]’de listelenmiştir. Tüm geçişler deneysel olarak kaydedilmiş olup, bu veriler Racah parametresi ve Nefelauxetik oran hesaplamalarında kullanılmıştır.

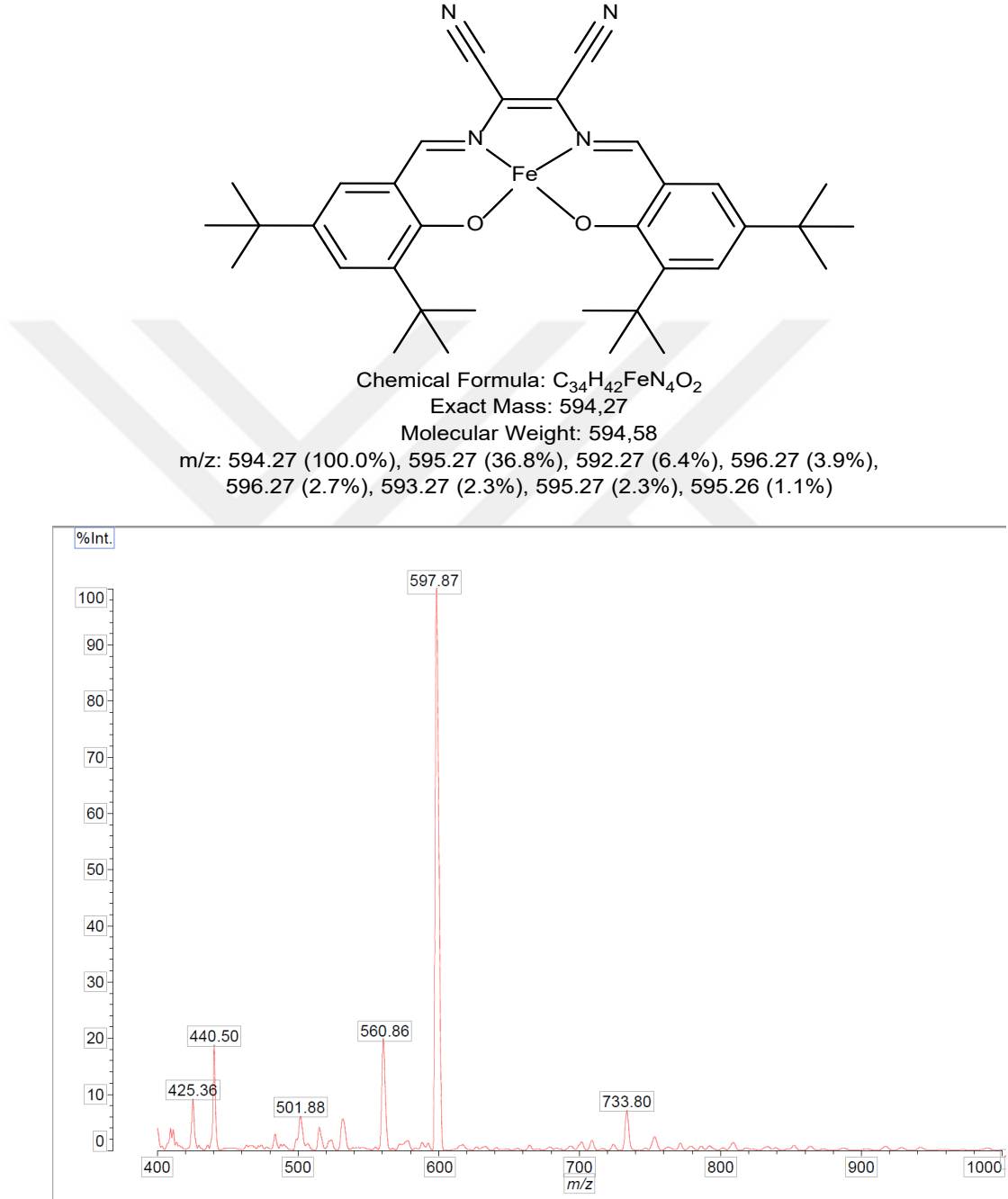
Tablo 5.7. Deneysel veriler tabloda görülmektedir. 765 nm bir d-d geçişi, 525 ve 590 nm –MLCT geçişi, 405 nm - d-d geçişi olarak yorumlandı.

Başlangıç	Bitiş	Maksimum Absorbans	Absorpsiyon
190	210	200	0,119
210	280	245	1,196
280	365	330	1,452
365	485	385-405	1,024
485	725	525-590	0,334
725	935	765	0,029

Tanabe-Sugano diyagramı verilerine göre $V_2/V_1 = 1.889$ bulunmuş, bu oran literatürde verilen 1.886 değeri ile uyumludur. Buradan $E_2/B = 43.01889$ ve $E_1/B = 22.80683$ değerleri alınarak ortalama Racah parametresi $B = 573,57 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $KAKE/B = 11.667$ ’den yola çıkarak $KAKE = 6691,78 \text{ cm}^{-1}$ elde edilmiştir. Serbest iyon için $B_{\text{free}} = 1059 \text{ cm}^{-1}$ değeri kabul edildiğinde, Nefelauxetik oran $\beta = 0.543$ bulunmuştur. Bu değer, kompleksin bağ karakterinin orta düzeyde iyonik olduğunu ve

ligand alan etkisinin metal üzerindeki elektron yoğunluğunu bir miktar azalttığını göstermektedir [105].

MALDI-TOF Kütle Spektrometrisi MALDI-TOF (pozitif mod) spektrumunda [Şekil 5.53.] $m/z = 597.87$ değerinde baz pik gözlenmiştir.

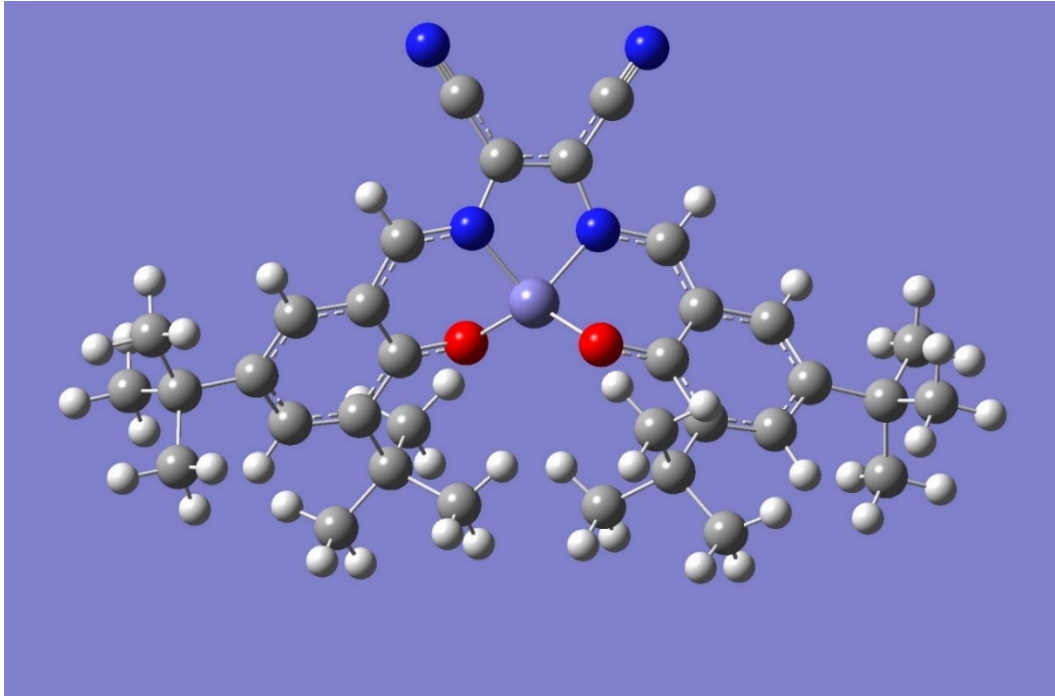


Şekil 5.53. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.

Bu pik, kompleksin sodyum katkısı olan $[M + Na]^+$ iyonuna karşılık gelmektedir. Yapının hesaplanan tam kütlesi 594.27 da olup, Na^+ eklendiğinde beklenen teorik m/z değeri 597,26 olarak bulunmuştur. Gözlenen değerin teorik değere yakınlığı,

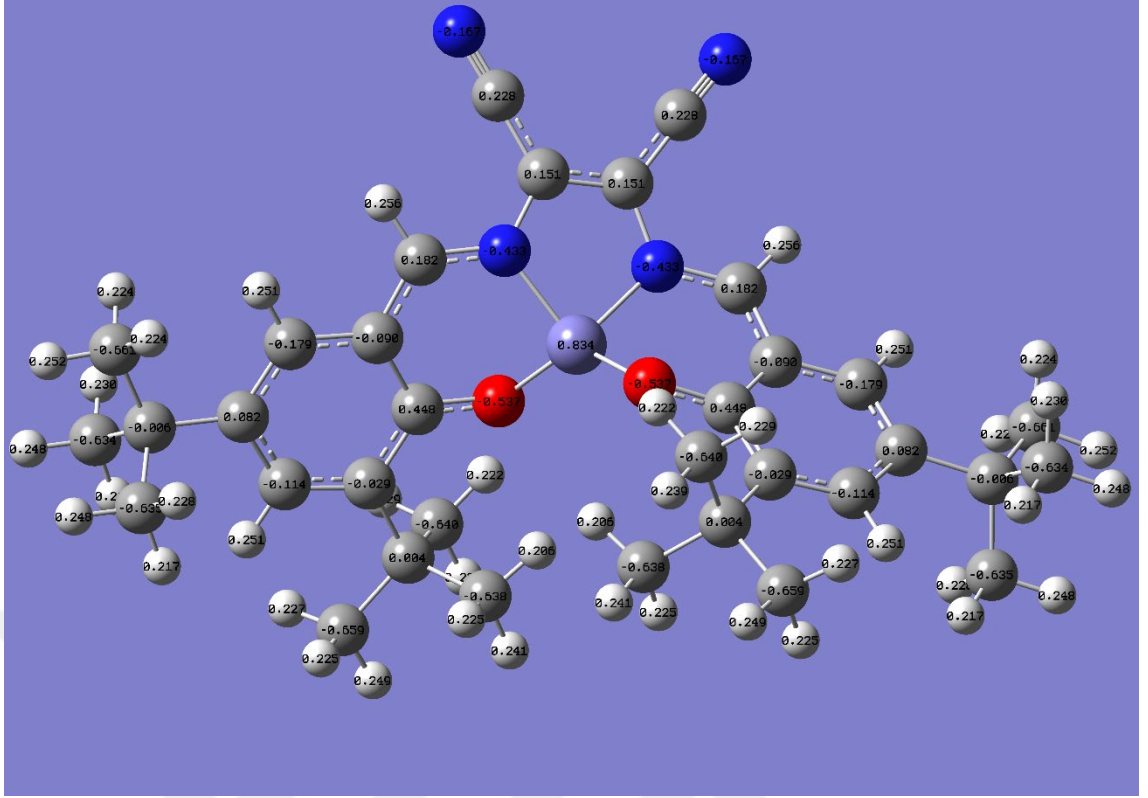
kompleksin yapısal kararlılığını ve MALDI koşullarında bozulmadan iyonlaştığını göstermektedir. Ayrıca gözlenen izotopik dağılım, demirin ^{56}Fe ve ^{54}Fe gibi doğal izotoplarının katkısıyla teorik modelle örtüşmektedir [105].

Teorik Hesaplamalar ve Geometrik Analiz Kompleksin teorik analizleri Gaussian 16 ve GaussView 6 yazılımları ile gerçekleştirilmiştir. Geometrik optimizasyonlar ve frekans hesaplamaları B3LYP fonksiyonu ile, elektronik geçişler için ise wB97XD fonksiyonu kullanılmıştır. Optimize edilen geometri [Şekil 5.54]'de gösterilmiş ve kompleksin tetrahedral geometriye sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu yapı, d^6 sistemlerde ligand alan ayrılmalarını açıklamada kullanılan Tanabe-Sugano diyagramı ile de uyumludur.



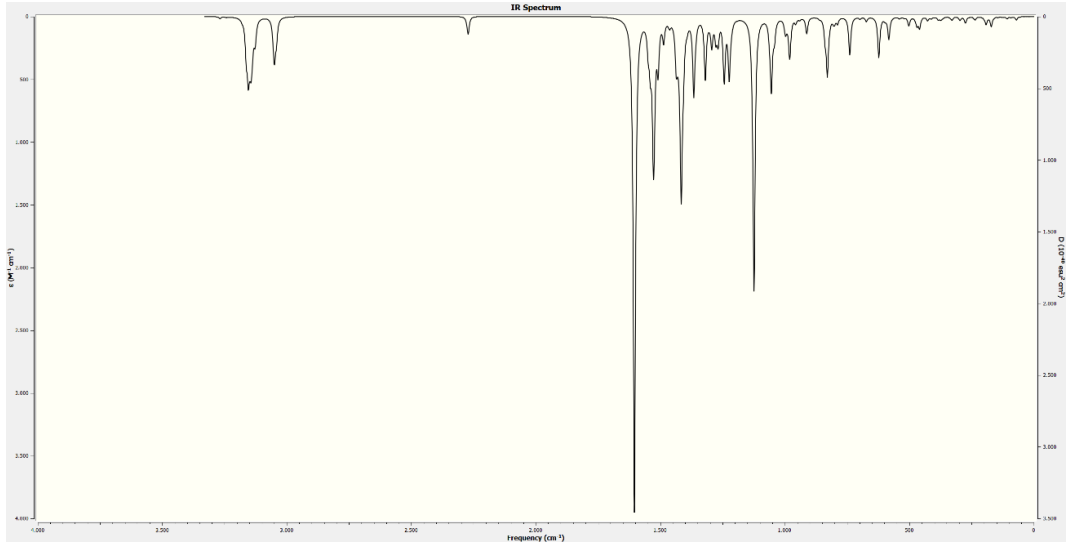
Şekil 5.54. Teorik olarak Fe(II)L geometrisi optimize edilmiş yapı görülmektedir. Yapının Tetrahedral yani dörtyüzlü bir kompleks olduğu belirlenmiştir.

Yük Dağılımı ve Elektronik Yoğunluk Yük analizleri, Doğal Bağ Orbitali (NBO) yöntemiyle [Şekil 5.55.] elde edilmiştir. Sonuçlar, Fe merkezinin pozitif yükünü büyük oranda koruduğunu, ligand üzerindeki atomlarda ise elektron yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu yük aktarımı, hem $\nu(\text{Fe-O})$ ve $\nu(\text{Fe-N})$ frekansları ile hem de UV-Vis spektrumunda gözlemlenen MLCT geçişleriyle uyumludur. Yük aktarımının kısmi olması, bağların tam kovalent değil, iyonik karakterde olduğunu göstermektedir. Bu durum, Nefelauzetik oranının 0.543 olarak bulunmasıyla da desteklenmektedir.



Şekil 5.55. Teorik olarak Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi görülmektedir.

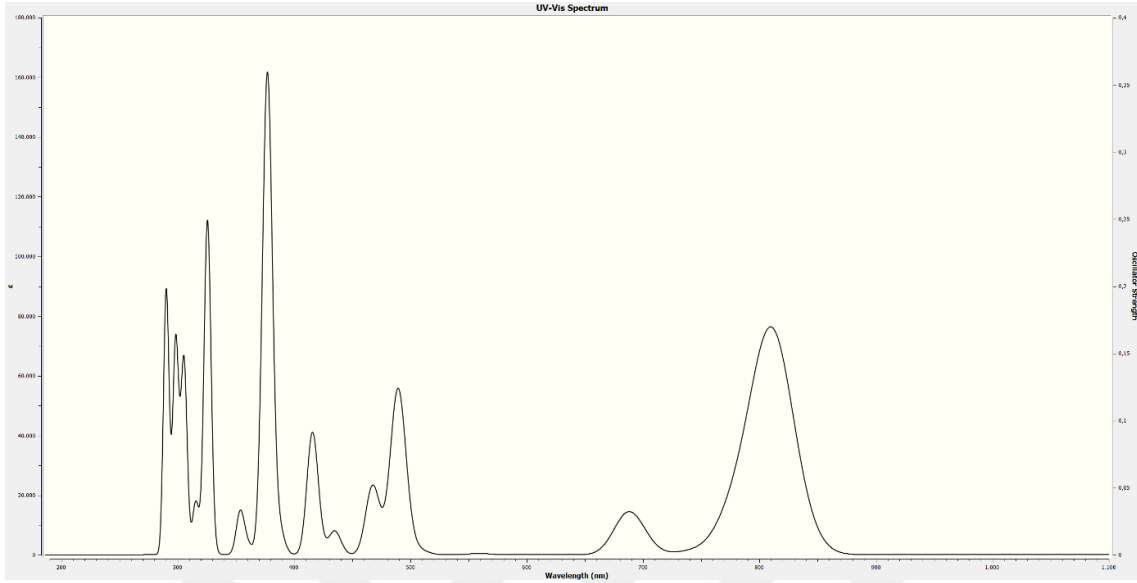
Teorik Spektrumlar ve Yorum Teorik FT-IR [Şekil 5.56.] ve elektronik spektrum [Şekil 5.57.] verileri deneysel sonuçlarla uyumlu bulunmuştur.



Şekil 5.56. Teorik Fe(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.

FT-IR hesaplamalarında $\nu(\text{Fe-N})$ ve $\nu(\text{Fe-O})$ titreşimleri deneysel değerlerle örtüşmekte, böylece yapı optimizasyonunun doğruluğu pekiştirilmektedir. Elektronik spektrumunda teorik geçişler, deneysel V_1 ve V_2 bantları ile çakışmakta ve MLCT geçişleri için hesaplanan bant konumları görünür bölgeyle uyum göstermektedir. Tüm

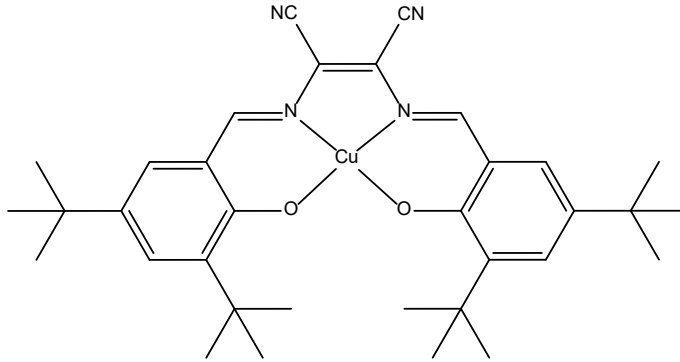
bu veriler, kompleksin hem yapısal hem de elektronik olarak doğru modellendiğini göstermektedir [105].



Şekil 5.57. Teorik Fe(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.

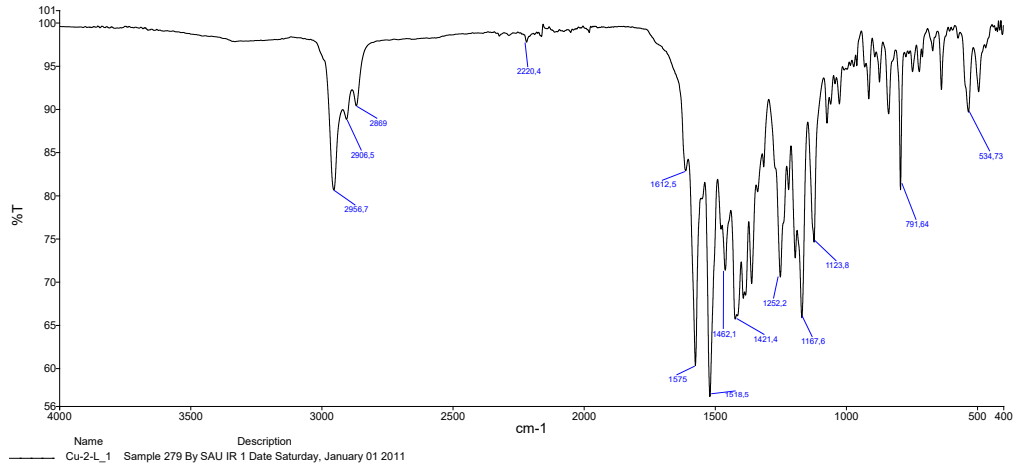
5.1.8. Cu(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar

Cu(II) kompleksinin hedeflenen yapısı [Şekil 5.58.]'da sunulmuştur. Bu kompleksin karakterizasyonu, deneysel ve teorik tekniklerle detaylı şekilde gerçekleştirilmiş, yapısal ve elektronik özellikleri çok yönlü olarak incelenmiştir.



Şekil 5.58. Elde edilmek istenen yapı görülmektedir.

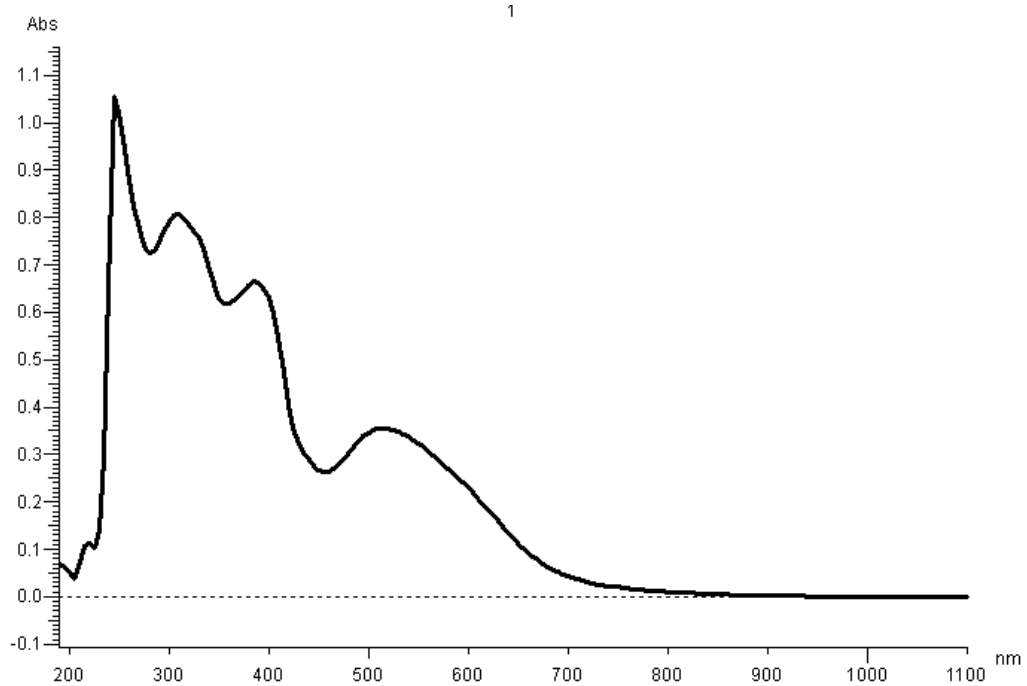
Titreşim Spektrumu (FT-IR) Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu (UATR-TWO™) [Şekil 5.59.]'de verilmiştir.



Şekil 5.59. Deneysel Cu(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.

Spektrumda belirlenen karakteristik titreşim frekansları şu şekildedir: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2219 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1661\text{--}1612 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1575\text{--}1548\text{--}1520 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Cu}\text{--}\text{O}) = 709 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{Cu}\text{--}\text{N}) = 494 \text{ cm}^{-1}$. Bu değerler, ligandin hem azot hem de oksijen donor atomları üzerinden bakır ile koordinasyon sağladığını göstermektedir. Cu–O ve Cu–N titreşimleri, geçiş metalleriyle kompleksleşme sonucu tipik olarak gözlemlenen aralıklarda yer almakta ve metal-ligand bağ oluşumunu desteklemektedir [105].

Elektronik Spektrum (UV-Vis) UV-Vis spektrumu [Şekil 5.60.] incelendiğinde, d^9 elektron konfigürasyonuna sahip Cu(II) iyonu için karakteristik olan ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ geçişi gözlemlenmiştir.



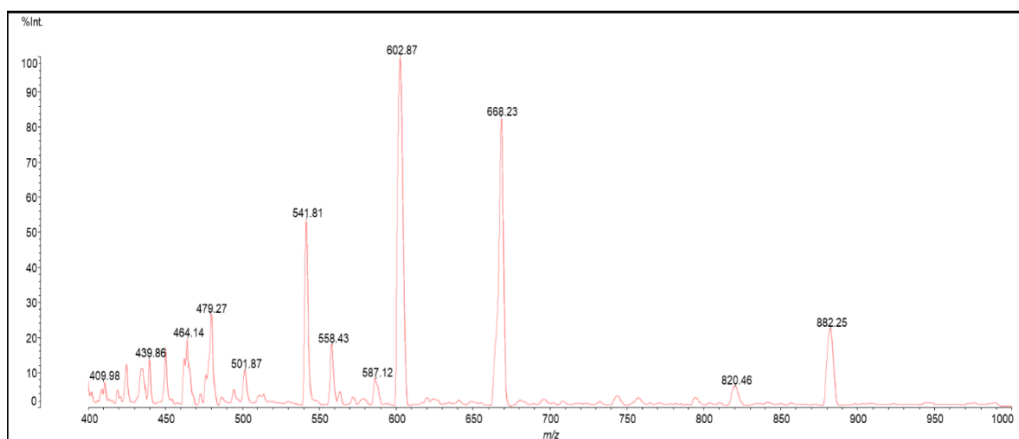
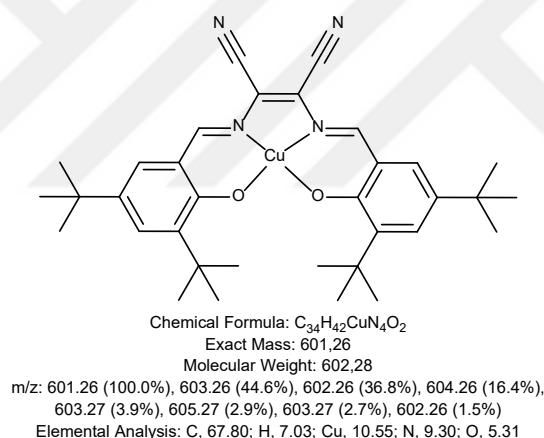
Şekil 5.60. Deneysel Cu(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.

Bu geçiş [Tablo 5.8.]'de listelenmiş verilerde $V_1 = 19417 \text{ cm}^{-1}$ (515 nm) olarak tespit edilmiştir. Bu bant, Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapılarında sıklıkla gözlemlenen düşük simetrikli d-d geçişlere karşılık gelir. Spektral veriler ayrıca 240–600 nm aralığında farklı LC ve MLCT karakterli bantlara işaret etmektedir. Bu durum, ligandın aromatik π -sistemleriyle metal merkez arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir [105].

Tablo 5.8. Deneyisel veriler tabloda görülmektedir.

Başlangıç	Bitiş	Maksimum Absorbans	Absorbans
205	225	220	0,113
225	280	145	1,057
280	355	310	0,807
355	455	385	0,665
455	845	515-601	0,356
845	1100	885-925-940-960-980-1040	0,003

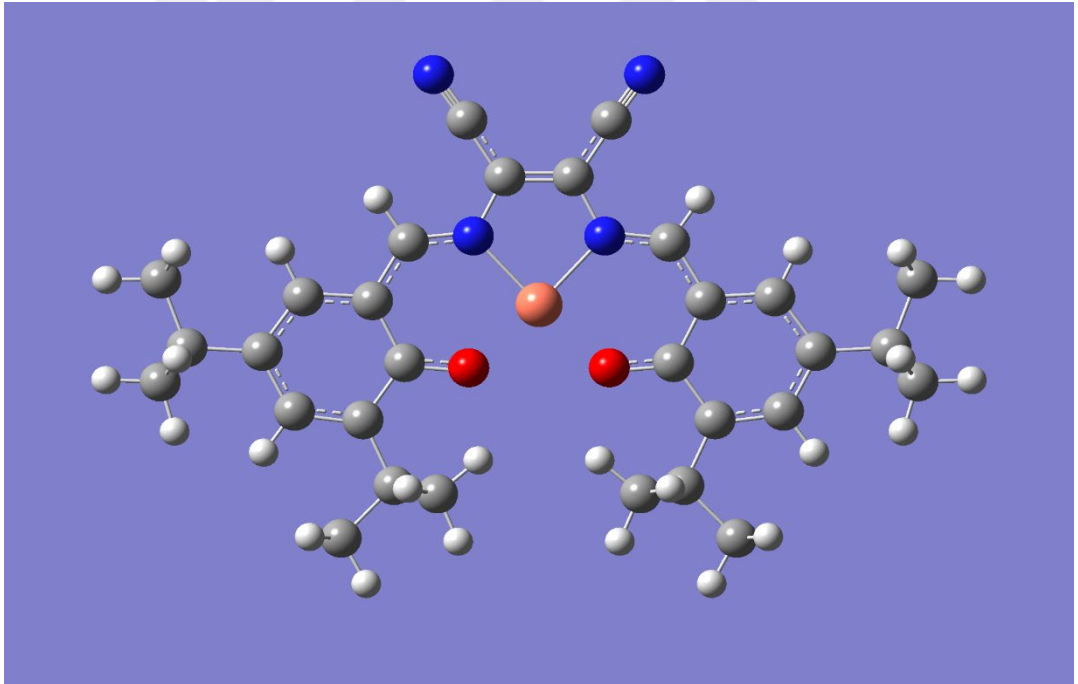
MALDI-TOF Kötü Spektrometrisi MALDI-TOF (pozitif mod) spektrumunda [şekil 5.61.] $m/z = 602.87$ değerinde baz pik gözlenmiştir.



şekil 5.61. Teorik (stte) m/z değerleri ve deneyisel (altta) değerler görülmektedir.

Bu pik, kompleksin proton katkısı olan $[M + H]^+$ türüne karşılık gelmektedir. Hesaplanan teorik moleküler kütle 601.26 Da olup, $[M + H]^+$ için teorik değer olan 602.26 ile yüksek uyum göstermektedir. Ayrıca $m/z = 603-605$ aralığında gözlenen sinyaller, Cu'un doğal izotopları olan ^{63}Cu ve ^{65}Cu 'nun katkısıyla izotopik dağılımın teorik modele uygun olduğunu göstermektedir. Bu durum, kompleksin yapısal bütünlüğünü koruyarak iyonlaşabildiğini doğrulamaktadır [105].

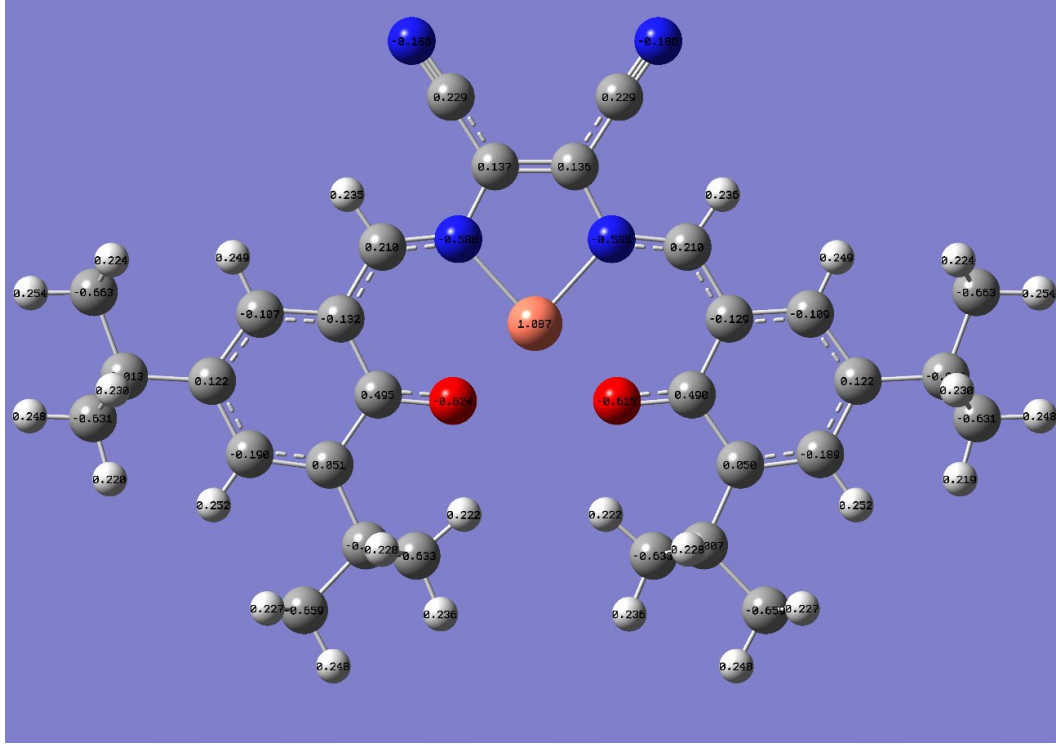
Teorik Hesaplamalar ve Geometrik Analiz Geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları Gaussian 16 ve GaussView 6 yazılımları ile B3LYP fonksiyonu altında gerçekleştirilmiştir. Elektronik yapı hesaplamaları için hibrit wB97XD fonksiyonu kullanılmıştır. Optimize edilen geometri [Şekil 5.62.]'de gösterilmiştir. Yapı, Cu(II) merkezinin kare düzlem geometriyle koordine olduğunu ve bu geometriye uygun d-d geçişlerin gözlemlendiğini ortaya koymaktadır. Yapıdaki simetri, spektral geçişlerin genişliğini ve yoğunluklarını etkileyen önemli bir parametre olup, teorik modelleme ile deneysel spektrumlar arasında gözlemlenen uyum bu bulguyu desteklemektedir.



Şekil 5.62. Teorik olarak geometrisi optimize edilmiş yapı görülmektedir.

Yük Dağılımı ve Elektronik Yapı Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizleri [Şekil 5.63.]'de verilmiştir. Sonuçlara göre Cu–O bağında iyonik karakter ön plandadır. Cu atomu üzerinde pozitif yük korunurken, oksijen atomu üzerinde belirgin negatif yük gözlemlenmiştir. Bu durum, hesaplamalarda görülen iyonik bağ karakteriyle ve kompleksin mor renkli görünümüyle ilişkilidir. Geleneksel olarak çinko

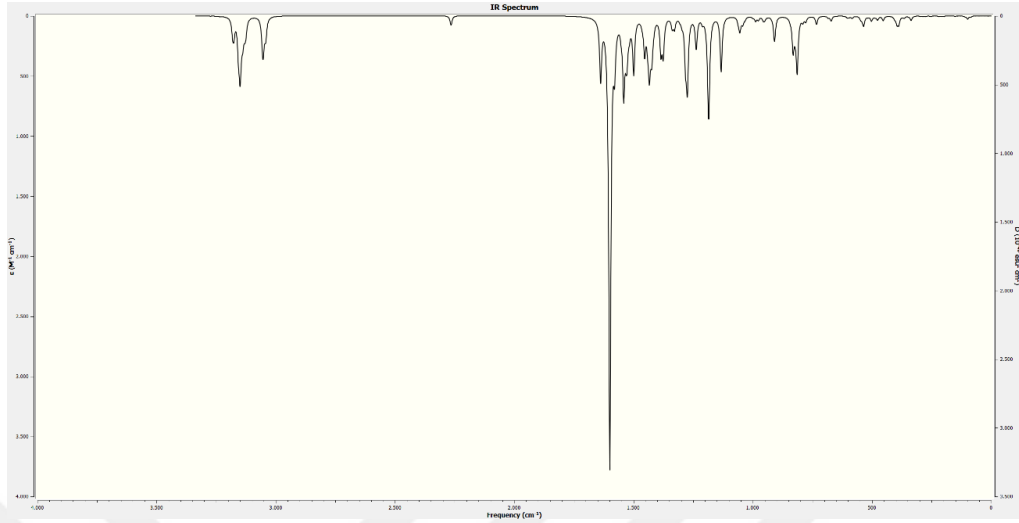
komplekslerinin kahverengimsi, bakır komplekslerinin ise mavimsi-mor tonlarda gözlemlendiği bilinmektedir. Bu farklılık, Cu(II) kompleksinde görülen spektral özelliklerle ve iyonik bağ yapısıyla uyumludur. Renk ve yük yoğunluğu birlikte değerlendirildiğinde, hesaplamaların gerçek sistemi iyi temsil ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.63. Teorik olarak hesaplanan Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi görülmektedir.

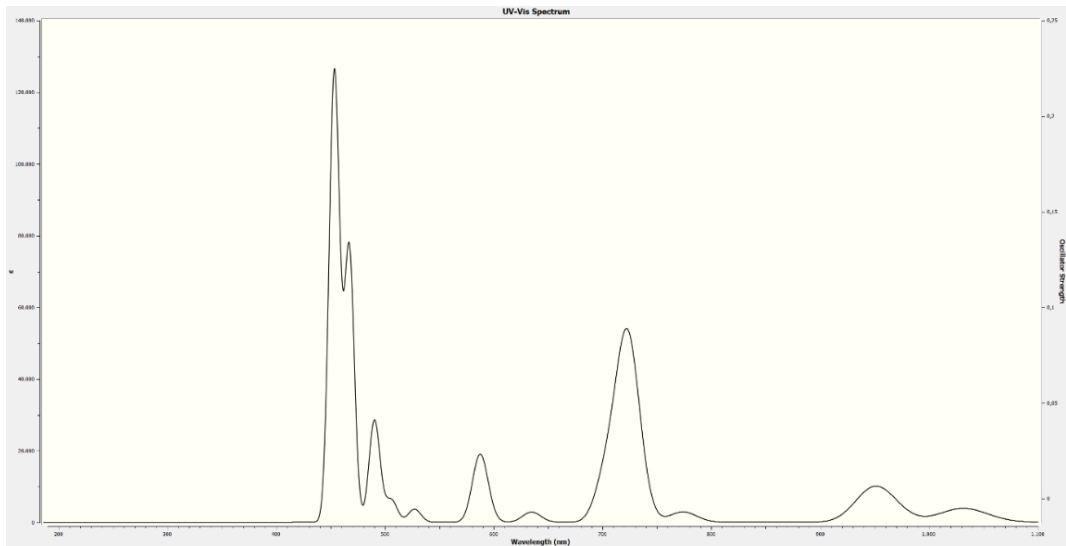
Teorik olarak gerçekleştirilen Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizleri, kompleks yapıda Cu ve O atomları arasında belirgin bir iyonik etkileşim bulunduğunu göstermektedir. Literatürde, ilgili Schiff bazı ligandları çinko ile kompleksleştğinde genellikle kahverengi tonlarında ürünler verirken, benzer koşullarda bakır komplekslerinde gözlemlenen mor renk, farklı bir metal-ligand etkileşimine işaret etmektedir. Çalışmada elde edilen iki farklı teorik yapı analizinde, hem iyonik bağ karakterinin ortaya konulması hem de komplekslerin gözlenen geleneksel renklerinden sapma göstermesi, hesaplamaların kimyasal gerçeklik ile uyumlu olduğunu desteklemektedir. Ayrıca, kompleksin optimum geometrisi kuantum kimyasal optimizasyon sonucunda kare düzlem (square planar) olarak belirlenmiş ve bu yapı, d^9 konfigürasyona sahip Cu(II) iyonları için beklenen koordinasyon geometrisiyle de örtüşmektedir.

Teorik Spektrumlar ve Yorum Teorik FT-IR [Şekil 5.64.] ve Raman [Şekil 5.65.] spektrumları elde edilmiştir.



Şekil 5.64. Teorik Cu(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.

Teorik FT-IR verilerinde $\nu(\text{Cu-O})$ ve $\nu(\text{Cu-N})$ bantları, deneysel frekanslarla uyumlu şekilde hesaplanmıştır. Bu sonuç, yapının doğru optimize edildiğini ve modelin geçerli olduğunu göstermektedir. Teorik spektrumda gözlemlenen LC ve MLCT karakterli bantların, deneysel UV-Vis spektrumundaki geçişlerle örtüşmesi kompleksin optik davranışlarının doğru modellendiğini ortaya koymaktadır. Genel olarak teorik ve deneysel verilerin örtüşmesi hem yapı optimizasyonunun hem de elektronik hesaplamaların doğruluğunu desteklemektedir [105].

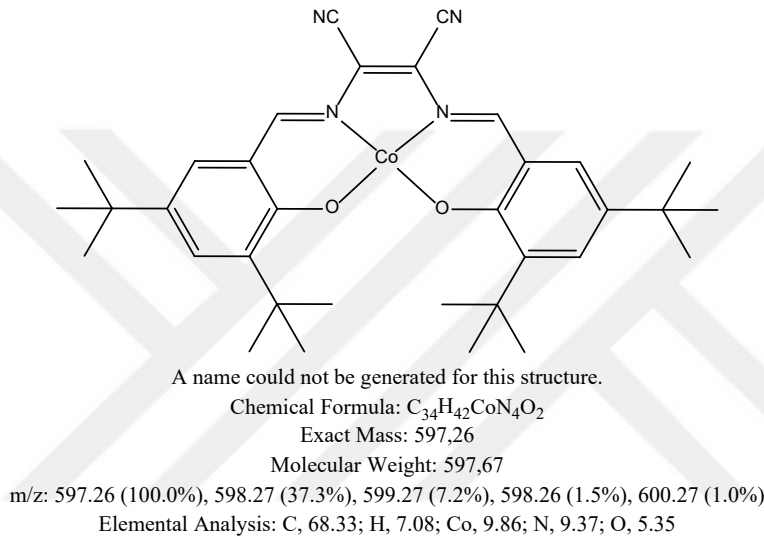


Şekil 5.65. Teorik Cu(II)L Elektronik Spektrumu görülmektedir.

Tüm veriler bir arada değerlendirildiğinde, Cu(II)-Ligand kompleksinin yapısı, bağlanma modu, geometri ve elektronik özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak tutarlı ve literatürle uyumlu bir şekilde ortaya konmuştur.

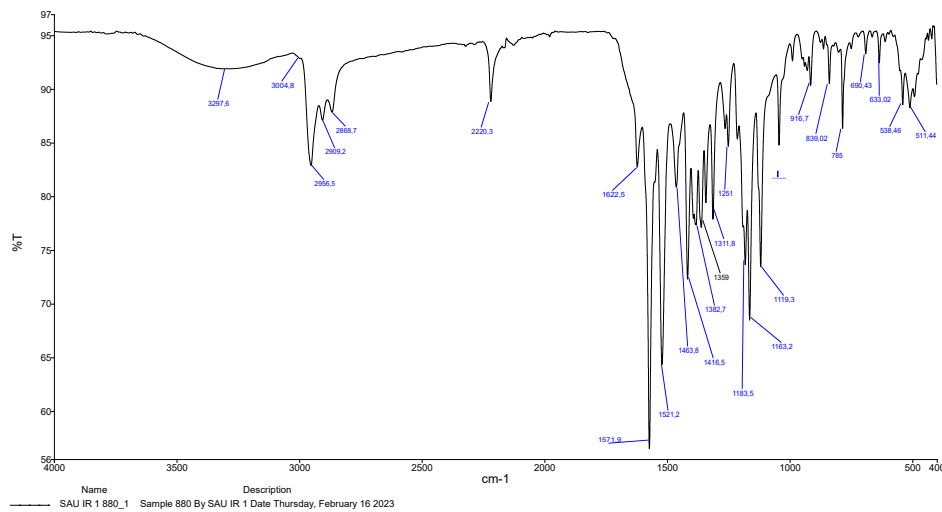
5.1.9. Co(II)-Ligand kompleksi: karakterizasyon ve teorik hesaplamalar

Co(II) kompleksinin hedeflenen yapısı [Şekil 5.66.]'te gösterilmektedir. Karakterizasyonu hem deneysel spektroskopik yöntemlerle hem de teorik DFT tabanlı hesaplamalarla gerçekleştirilmiş olup, kompleksin yapısal ve elektronik özellikleri çok yönlü olarak incelenmiştir.



Şekil 5.66. Elde edilmek istenen yapı görülmektedir.

Titreşim Spektrumu (FT-IR) Kompleksin FT-IR spektrumu (UATR-TWO™) [Şekil 5.67.]'te verilmiştir.



Şekil 5.67. Deneysel Co(II)L FT-IR Spektrum görülmektedir.

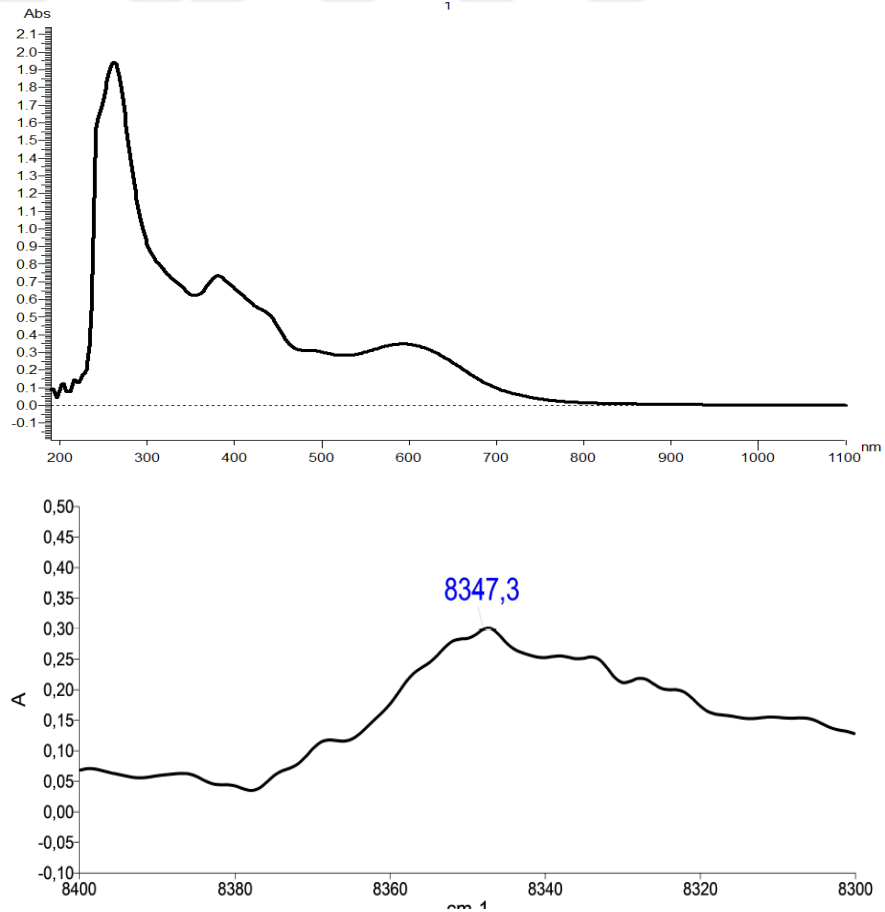
Spektrumda gözlenen karakteristik titreşim frekansları şunlardır: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2220 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1622 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1571\text{--}1521 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Co--O}) = 611 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{Co--N}) = 491 \text{ cm}^{-1}$. Bu bantlar, ligandın hem azot hem de oksijen donör atomları üzerinden kobalt ile koordinasyon sağladığını açıkça göstermektedir. Özellikle Co–N ve Co–O titreşimlerinin gözlemlendiği frekans aralıkları, literatürde benzer koordinasyon komplekslerinde de yaygın olarak rapor edilmiştir [105].

Elektronik Spektrum (UV-Vis-NIR) Elektronik spektrum verileri [Şekil 5.68.]’de verilmiş olup, kompleksin UV-Vis ve NIR bölgelerinde toplam üç geçiş gözlenmiştir:

$$V_1 = {}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} ({}^4\text{F}) = 8347,3 \text{ cm}^{-1} (1198 \text{ nm})$$

$$V_2 = {}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g} ({}^4\text{F}) = 16835 \text{ cm}^{-1} (594 \text{ nm})$$

$$V_3 = {}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} ({}^4\text{P}) = 22831 \text{ cm}^{-1} (438 \text{ nm})$$



Şekil 5.68. Deneysel Co(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir. UV-Vis (üstte) ve NIR (altta) bulunmaktadır.

Tablo 5.9. Deneyisel veriler tabloda görülmektedir.

Başlangıç	Bitiş	Maksimum Absorbans	Absorbans
195	210	202	0,120
210	220	215	0,146
220	300	244-262	1,945
300	475	382-438	0,732
475	525	490	0,309
525	1000	594-844-890-956-976-1024	0,346

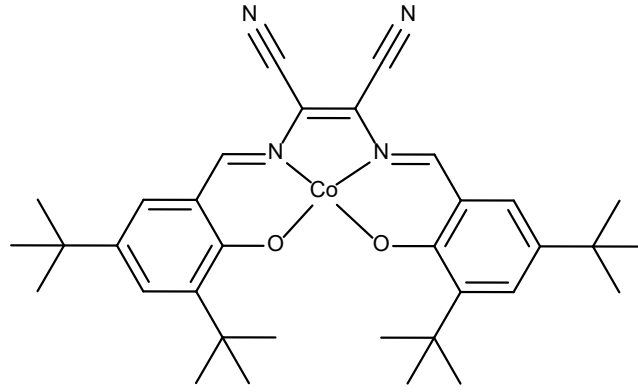
Bu geçişler d^7 konfigürasyonuna sahip Co(II) için düşük spinli bir oktahedral geometri varsayımıyla uyumlu olup, Orgel ve Tanabe-Sugano diyagramlarına göre yorumlanmıştır. Orgel diyagramından türetilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak Racah parametresi hesaplanmıştır:

$$B = (V_3 + V_2 - 3V_1) / 15$$

Elde edilen değerler $V_3/V_2 = 1.356$ oranına karşılık gelen Tanabe-Sugano diyagramındaki $E_3/B = 21.235$ ve $E_2/B = 15.8964$ olup, buradan ortalama $B = 1067,02 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur. $E_1/B = 7.3771$ değerinden hareketle $E_1 = 7871 \text{ cm}^{-1}$ olarak tahmin edilmiştir. KAKE değeri Orgel diyagramına göre $10433,77 \text{ cm}^{-1}$, TS diyagramına göre $9091,01 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürden alınan serbest iyon B değeri ($B_{\text{free}} = 1117 \text{ cm}^{-1}$) esas alındığında Nefelauxetik oran (β) = 0.955 olarak hesaplanmıştır. Bu yüksek β değeri, ligand alanının oldukça kovalent karakterli olduğunu göstermektedir [105].

Deneyisel spektrumda ayrıca [Tablo 5.9.]’da görüldüğü üzere, 244–262 nm ($\pi-\pi^*$), 382–438 nm (MLCT/MC), 490 nm (MC), 594–976–1024 nm gibi NIR bölgesine yayılan geçişler de tespit edilmiştir. Bu bantların yerleşimi, teorik spektrumla da (bkz. Şekil 5.73.) yüksek oranda örtüşmektedir.

MALDI-TOF Kütle Spektrometrisi Kompleksin MALDI-TOF (pozitif mod) spektrumunda [Şekil 5.69.] en yoğun pik $m/z = 598,01$ olarak tespit edilmiştir.



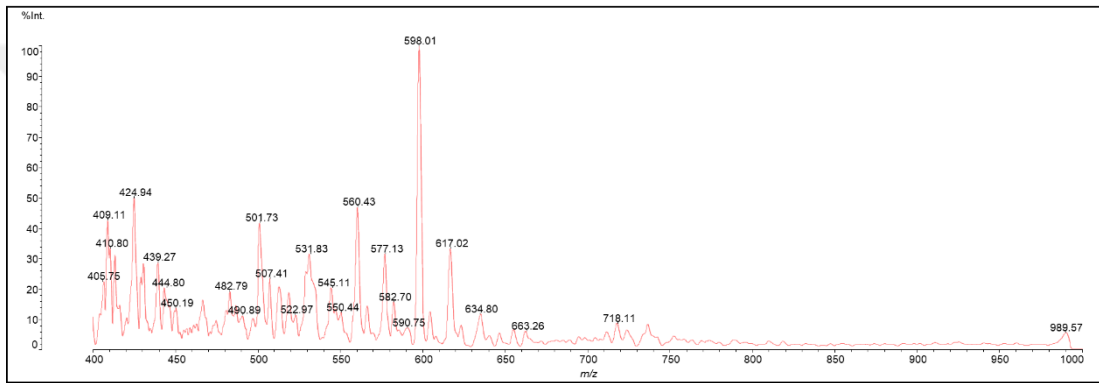
Chemical Formula: $C_{34}H_{42}CoN_4O_2$

Exact Mass: 597,26

Molecular Weight: 597,67

m/z: 597.26 (100.0%), 598.27 (36.8%), 599.27 (6.6%), 598.26 (1.5%)

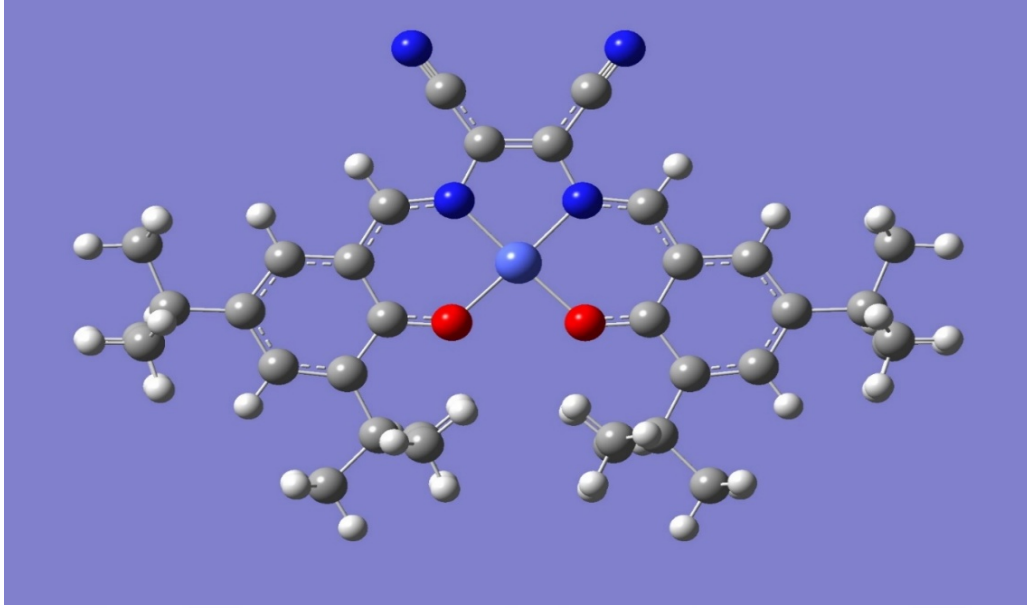
Elemental Analysis: C, 68.33; H, 7.08; Co, 9.86; N, 9.37; O, 5.35



Şekil 5.69. Teorik (üstte) m/z değerleri ve deneysel (altta) değerler görülmektedir.

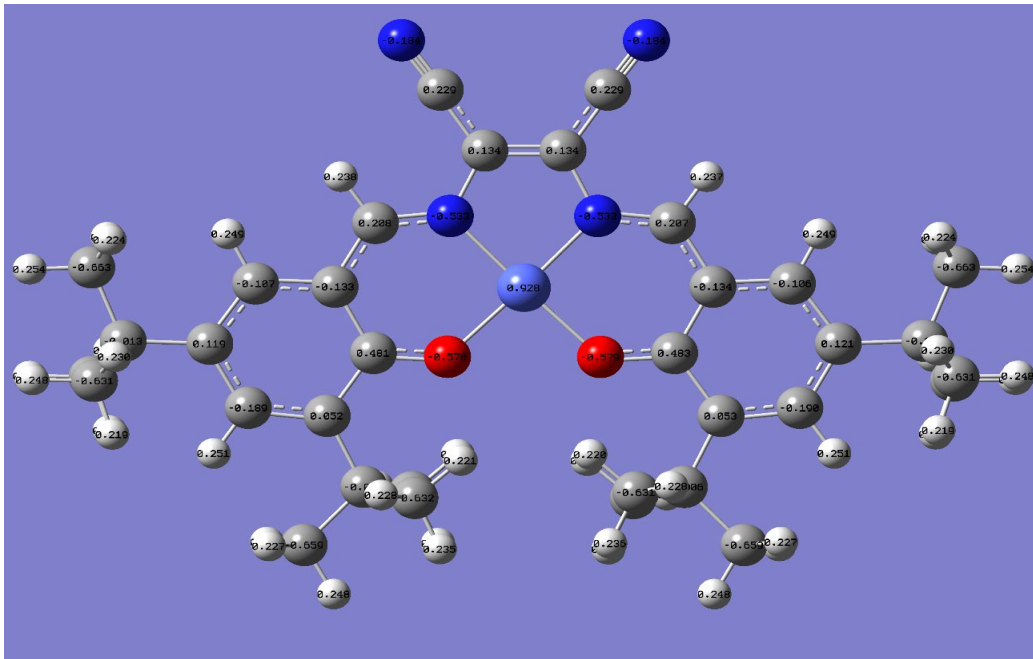
Bu pik, kompleksin proton katkısı olan $[M + H]^+$ iyonuna karşılık gelmektedir. Yapının teorik kütlesi 597.26 Da olup, bu değere H^+ eklenmesiyle elde edilen 598,26 m/z değeri ile deneysel sonuç uyumludur. Ayrıca m/z = 599.27 gibi daha düşük yoğunluklu izotopik pikler, Co elementinin izotoplarının (^{59}Co) katkısıyla izah edilebilmektedir. Bu durum, kompleksin MALDI koşullarında kararlı şekilde iyonlaştığını ve yapının bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir [105].

Teorik Hesaplamalar ve Yapı Optimizasyonu Teorik hesaplamalar Gaussian 16 ve GaussView 6 yazılımları ile gerçekleştirilmiştir. Geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları için B3LYP fonksiyonu kullanılmış, elektronik geçişler için ise wB97XD hibrit fonksiyonu tercih edilmiştir. Optimize edilen yapı [Şekil 5.70.]'de sunulmuştur. Bu yapı, Co(II) merkezinin dört koordinasyon noktasına sahip olduğunu ve kare düzlem benzeri bir geometri oluşturduğunu göstermektedir. Bu geometri, elektronik spektrumdaki geçişlerin genişliği ve yoğunluğu ile de uyumludur.



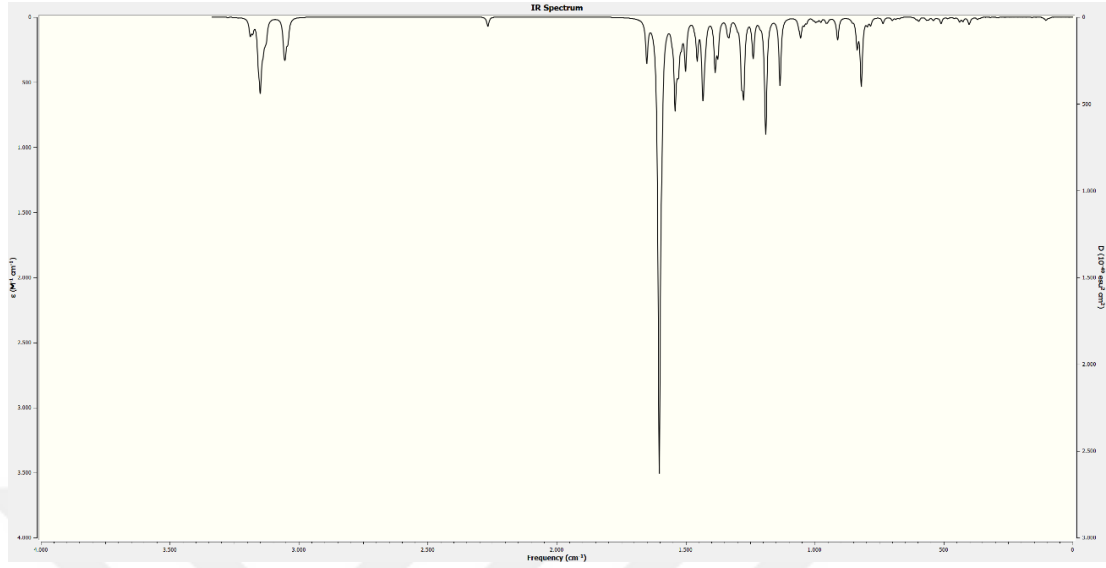
Şekil 5.70. Teorik Co(II)L geometrik optimize edilmiş yapısı şekilde görülmektedir.

Yük Dağılımı ve Elektronik Yoğunluk Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi [Şekil 5.71.] üzerinden yapılmıştır. NBO sonuçları, Co atomunun kısmi pozitif yükünü koruduğunu ve ligand atomlarının (özellikle oksijen) negatif yük taşıdığını göstermektedir. Bu yük dağılımı, FT-IR verilerindeki $\nu(\text{Co-O})$ ve $\nu(\text{Co-N})$ titreşimleriyle uyumludur. Ayrıca UV-Vis spektrumundaki MLCT geçişleri ile de bağ yapısındaki kovalentlik derecesi paralellik göstermektedir. $\beta = 0.955$ değeri ile desteklenen yüksek kovalentlik, elektron yoğunluğunun metalle ligand arasında delokalize olduğunu ortaya koymaktadır.



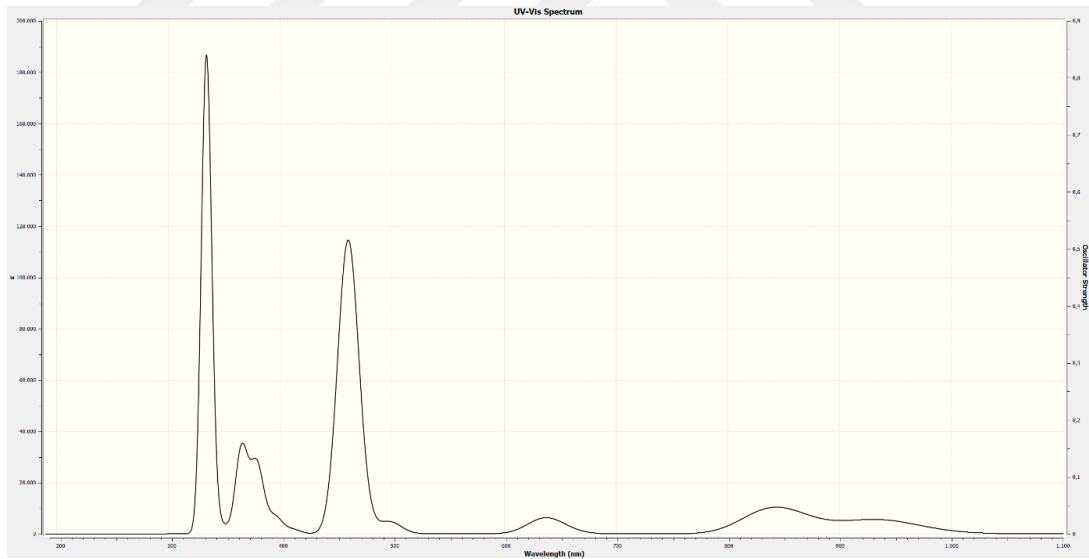
Şekil 5.71. Teorik Co(II)L Doğal Bağ Orbitali (NBO) yük analizi görülmektedir.

Teorik Spektrumlar ve Yorum Teorik FT-IR [Şekil 5.72.] ve elektronik spektrum [Şekil 5.73.] verileri deneysel bulgularla oldukça iyi örtüşmektedir.



Şekil 5.72. Teorik Co(II)L FT-IR Spektrumu görülmektedir.

Teorik FT-IR verilerinde gözlemlenen $\nu(\text{Co-N})$ ve $\nu(\text{Co-O})$ frekansları deneysel değerlere oldukça yakındır.

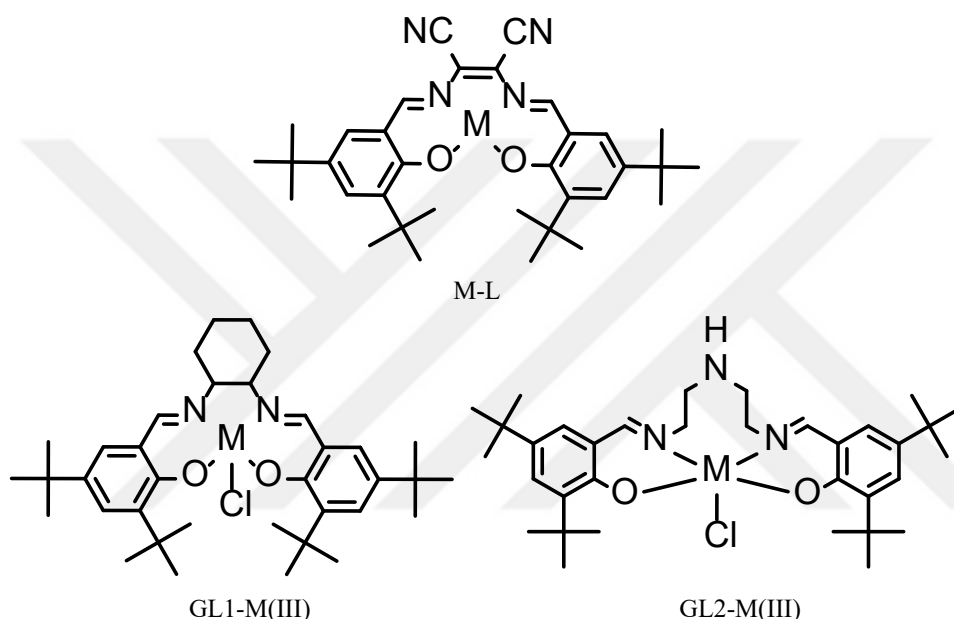


Şekil 5.73. Teorik Co(II)L Elektronik Spektrum görülmektedir.

Elektronik spektrumda teorik olarak tahmin edilen d-d ve MLCT geçişleri, deneysel V_1-V_3 bantlarıyla uyum içindedir. Bu uyum, yapı optimizasyonunun ve hesaplanan elektronik spektrumun güvenilirliğini göstermektedir. Sonuç olarak, Co(II)-Ligand kompleksinin hem deneysel hem de teorik verilerle karakterizasyonu başarıyla yapılmış ve literatürle uyumlu bir profil ortaya konmuştur [105].

5.2. Kinetik Ölçümlerin Yorumlanması

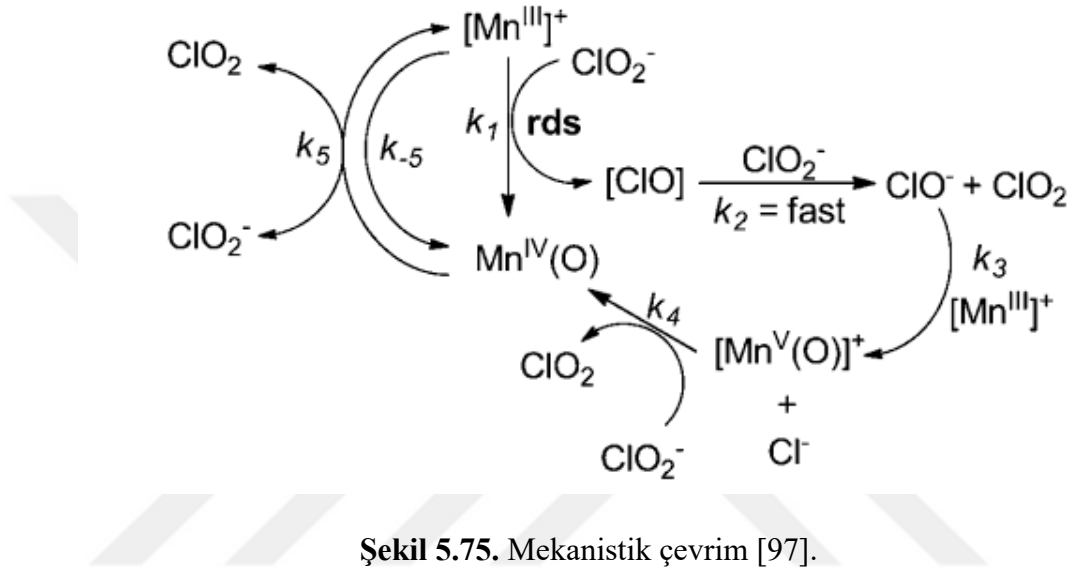
Bu çalışma, Schiff bazı ligandlarından sentezlenen altı farklı metal kompleksinin (Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Cu(II)) sodyum klorit (NaClO₂) kullanılarak klor dioksit (ClO₂) üretiminde katalitik etkinliklerini değerlendirmeyi ve bu etkinlikleri literatürde yer alan GL1 ve GL2 ligandlarına ait Mn(III) kompleksleri ile kıyaslamayı amaçlamaktadır. Ayrıca, GL1 ve GL2 ligandları sentezlenerek bu ligandların Mn(III) kompleksleriyle kinetik deneyleri yapılmış ve bu sonuçlar literatürdeki bilgilerle karşılaştırılarak kapsamlı bir atıf çalışması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.74. Sentezlenen katalizörler ve atıfta bulunan katalizörlerin moleküler yapısı görülmektedir.

Yapılan kinetik çalışmalar, özellikle pH=1 ve pH=2 tamponlarında ClO₂ üretiminin mümkün olduğunu, buna karşın pH=4 ve pH=6 tamponlarında ClO₂ üretiminin minimal düzeyde kaldığını göstermektedir. Bu durum, katalizörsüz ClO₂ üretimi için güçlü asidik ortamların tercih edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. pH=1 ve pH=2 koşullarında GL1-Mn(III) kompleksinin belirgin bir katalitik aktivite gösterdiği ve 90 dakikalık ölçüm süresi boyunca ClO₂ üretiminin sürdüğü grafiklerle desteklenmiştir (Şekil 5.76.-5.105.). Bu gözlem, Schiff bazı metal komplekslerinin, özellikle GL1-Mn(III)'ün, d-orbitallerinin uygun şekilde doluluk yapısı sayesinde yüksek doluluğa sahip Mn(IV)=O türlerine dönüşebildiğini ve bu türlerin aktif oksidasyon ajanları olarak görev yaptığını göstermektedir [97].

Ancak diğer katalizörlerin büyük çoğunluğunun (özellikle Co(II), Ni(II), Zn(II)) katalitik aktivite göstermediği ya da aktiviteyi düşürdüğü belirlenmiştir. Bu tür davranışların ilk etapta inhibitör etkisi olarak yorumlanması yaygın olmakla birlikte, mekanistik çevrim Şekil 5.75.'de gösterildiği gibi dikkate alındığında bu komplekslerin reaksiyon sürecinde bir düzeyleme etkisi oluşabileceği düşünülmektedir.

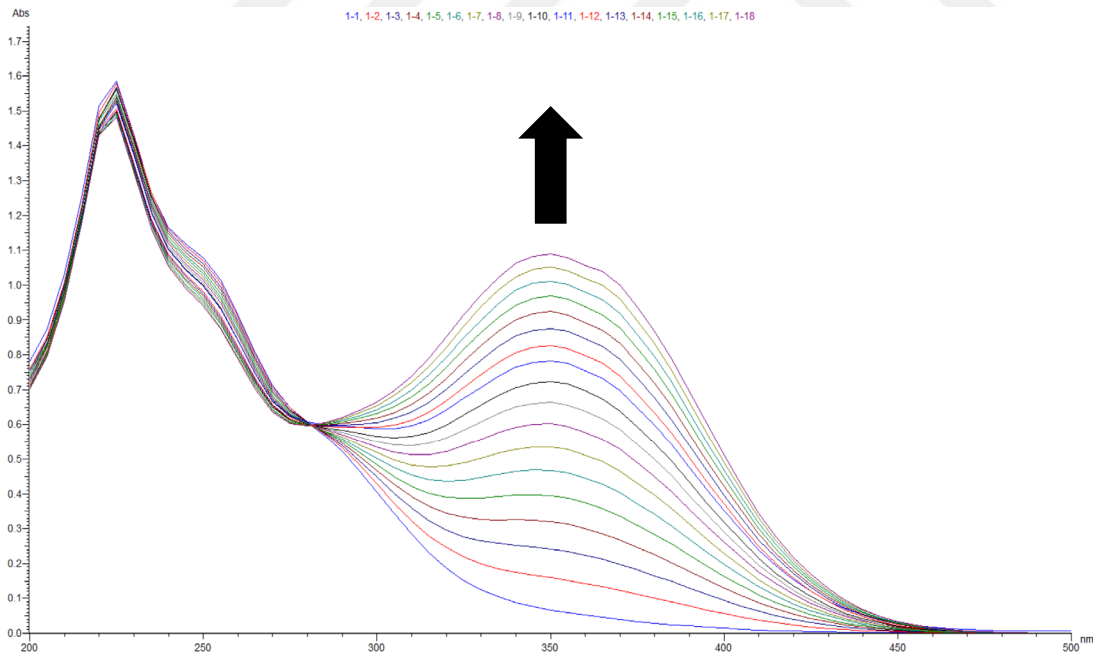


Bu düzeyleme, katalitik çevrimin tamamlanmadığı ya da çevrimin henüz başlamadığı koşullarda ClO₂ üretiminin baskılanmasına yol açmakta, ancak ortamda oksitlenebilecek bir substrat bulunduğunda bu komplekslerin aktif katalizörler olarak işlev görebileceğini göstermektedir. Örneğin, literatürde GL1-Mn(III) kompleksinin ClO₂'yi tampon ortamda üretme yeteneği gösterdiği halde GL2-Mn(III) kompleksinin aynı ortamda ClO₂ üretimi gerçekleştiremediği bildirilmiştir. Ancak, GL2-Mn(III) kompleksinin literatürde aldehytlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesi reaksiyonlarında en yüksek verimi sağladığı, bu sürecin NaClO₂'den ClO₂ üretimi üzerinden yürütüldüğü belirtilmiştir [99]. Bu çelişki, inhibitör gibi değerlendirilen katalizörlerin gerçekte substrat bulunmayan ortamda NaClO₂'yi kararlı ve sabit tutan stabilizatörler olabileceğini ve yalnızca oksitlenebilir substrat varlığında katalitik çevrimi başlattığını ortaya koymaktadır.

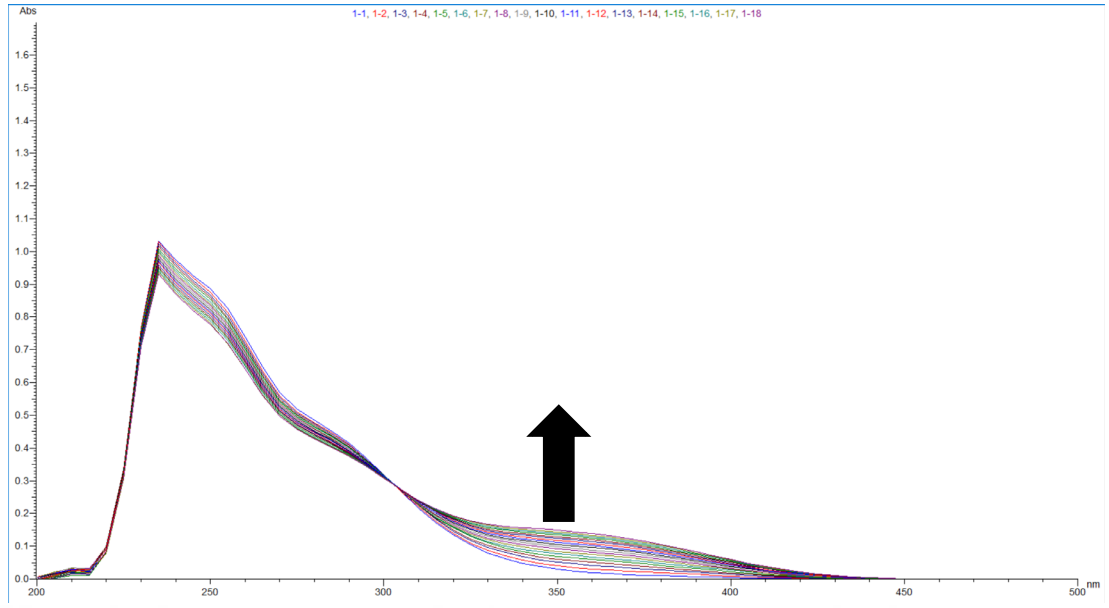
Bu bulgular, kinetik ölçümler sırasında aktivite göstermediği izlenimi veren komplekslerin aslında reaksiyon ortamına uygun koşullar sağlandığında yüksek verimli katalizörler olabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla, yalnızca ClO₂

üretimine yönelik kinetik veriler üzerinden katalizör etkinliği hakkında kesin hükümler vermek yanıltıcı olabilir. Kinetik sistemde gözlenen düşük absorban, katalitik etkinliğin eksikliğinden ziyade uygun substrat eksikliğinden kaynaklanan bir çevrim eksikliği durumu olabilir. Bu nedenle, kinetik ortamda "inhibisyon" gösteren komplekslerin reaksiyon ortamında oksidasyon substratları eşliğinde değerlendirilmesi, gerçek katalitik performanslarının ortaya konulabilmesi açısından zorunludur [101-102].

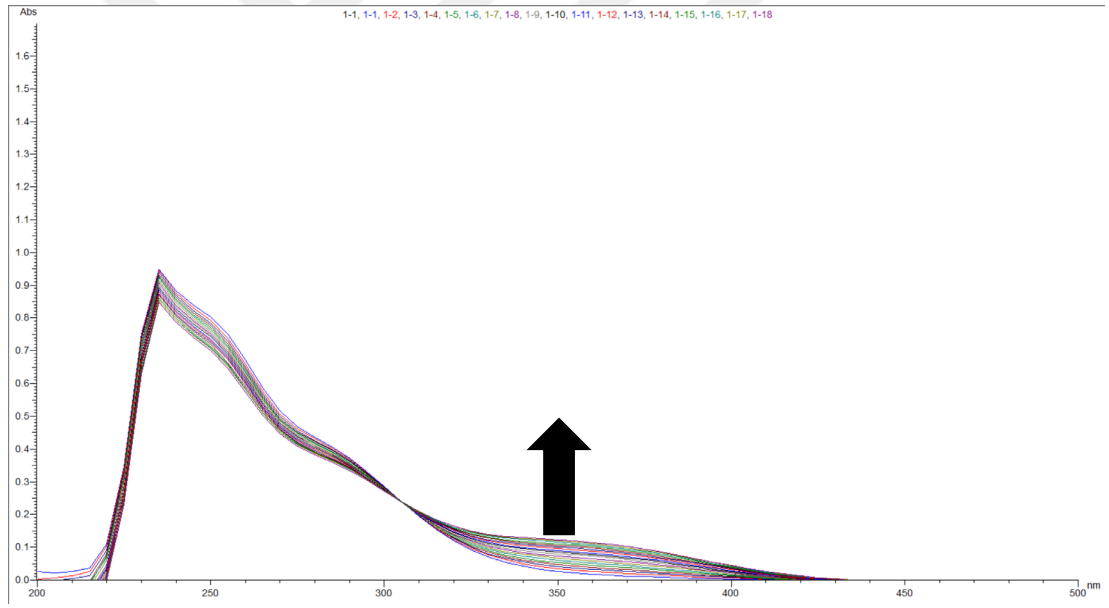
GL1-Mn(III) kompleksinin kinetik olarak aktifliği ve eş zamanlı olarak ClO_2 üretimi sürecinde stabilitesi, bu tür komplekslerin çevre dostu oksidasyon reaksiyonları için umut vaat eden katalizör adayları olduğunu göstermektedir. ClO_2 üretiminin kontrollü bir şekilde sağlanması, su arıtma ve kağıt ağartma gibi endüstriyel uygulamalarda oldukça değerlidir. Literatürde, Mn(III)-Schiff bazı komplekslerinin çevrim boyunca Mn(IV)=O türlerine dönüşerek reaktif oksijen taşıyıcıları olarak davranabileceği belirtilmiştir [99]. Bu sebepten farklı oksidasyon basamaklarına sahip olan geçiş metallerinin reaksiyon ortamında katalizör olarak başarısının ölçülmesi gerektiği saptanmıştır.



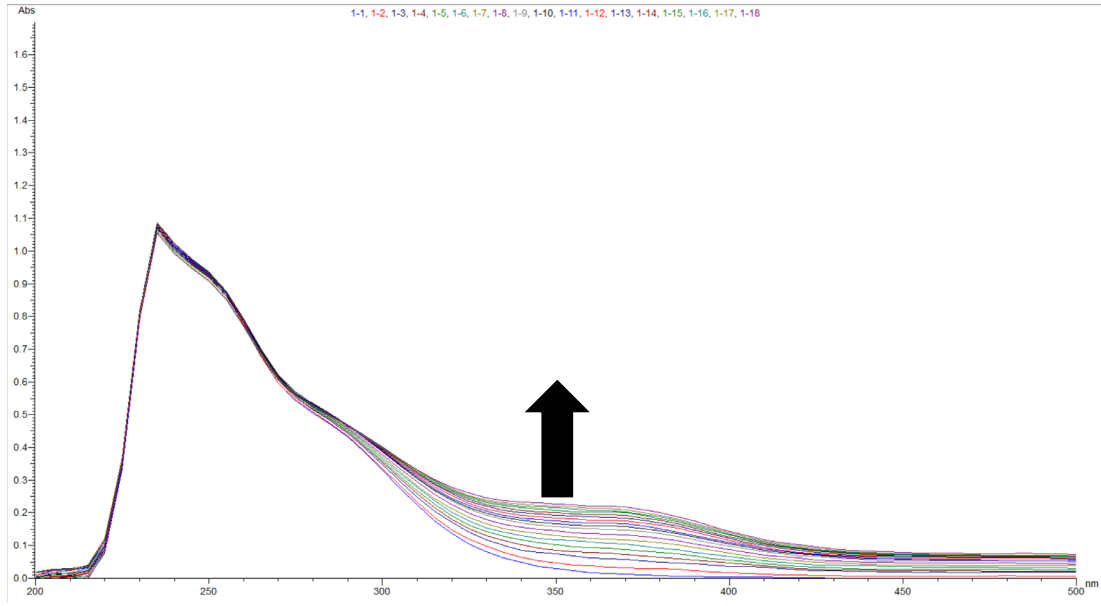
Şekil 5.76. pH=1 Tamponu içerisinde NaClO_2 'nin degradasyonu görülmektedir.



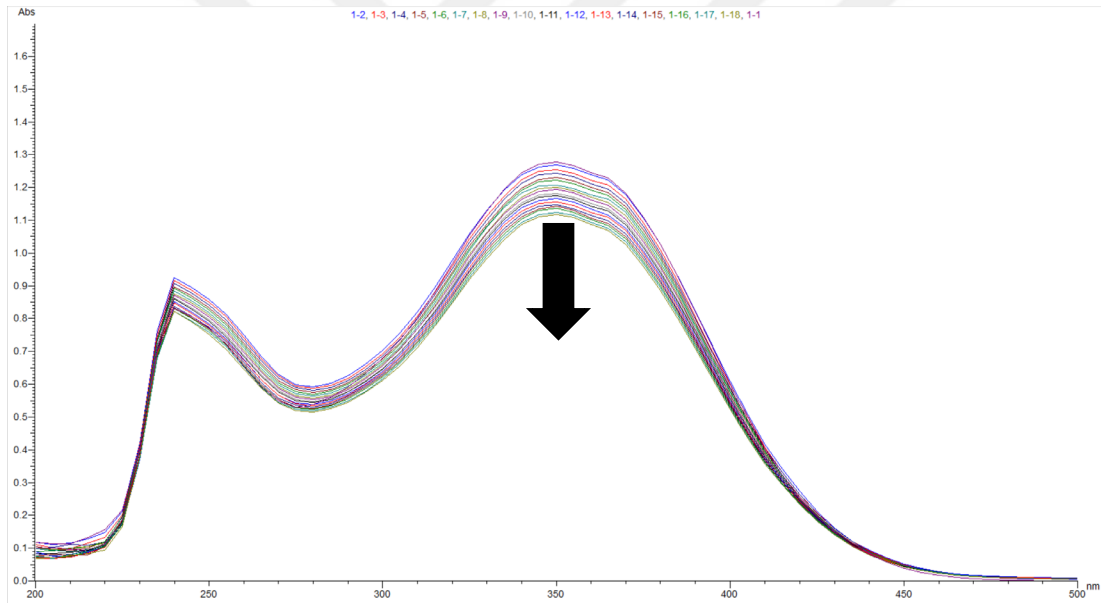
Şekil 5.77. pH=1 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



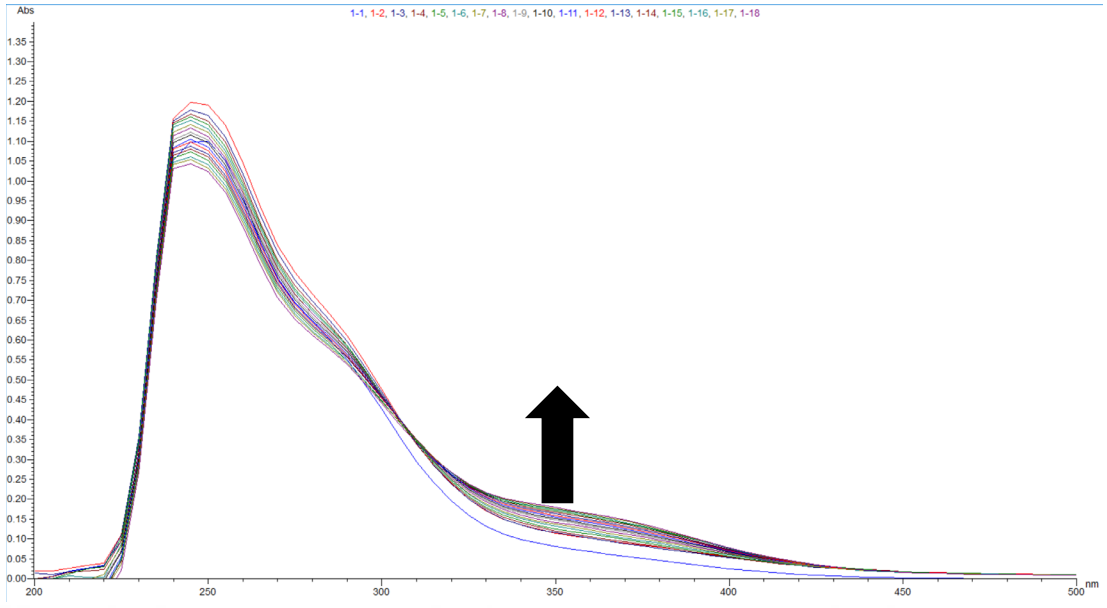
Şekil 5.78. pH=1 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



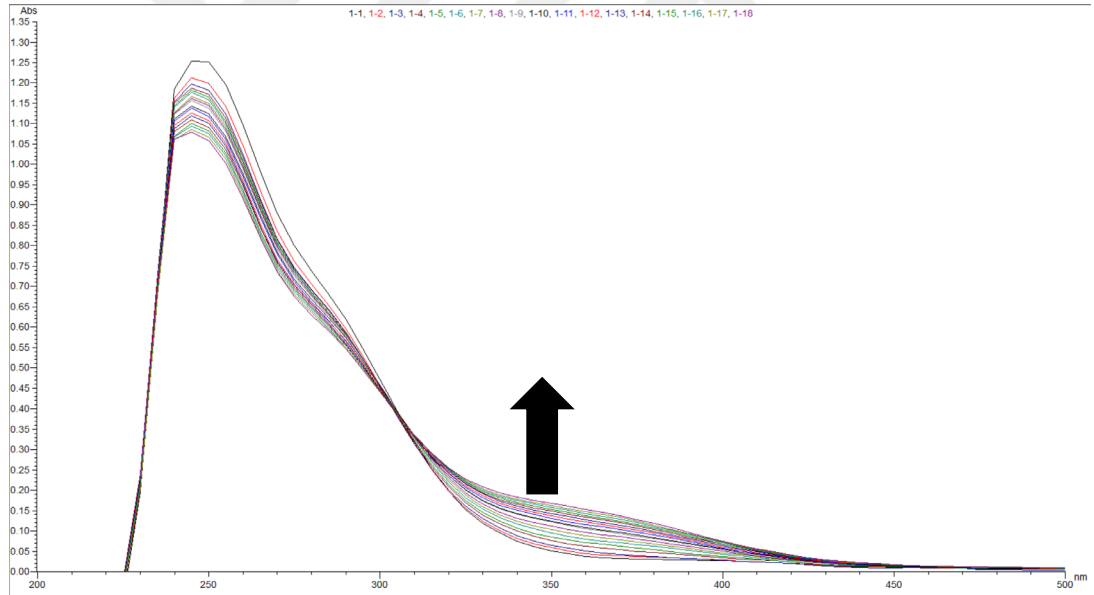
Şekil 5.79. pH=1 Tamponu içerisinde [Zn(II)L] katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



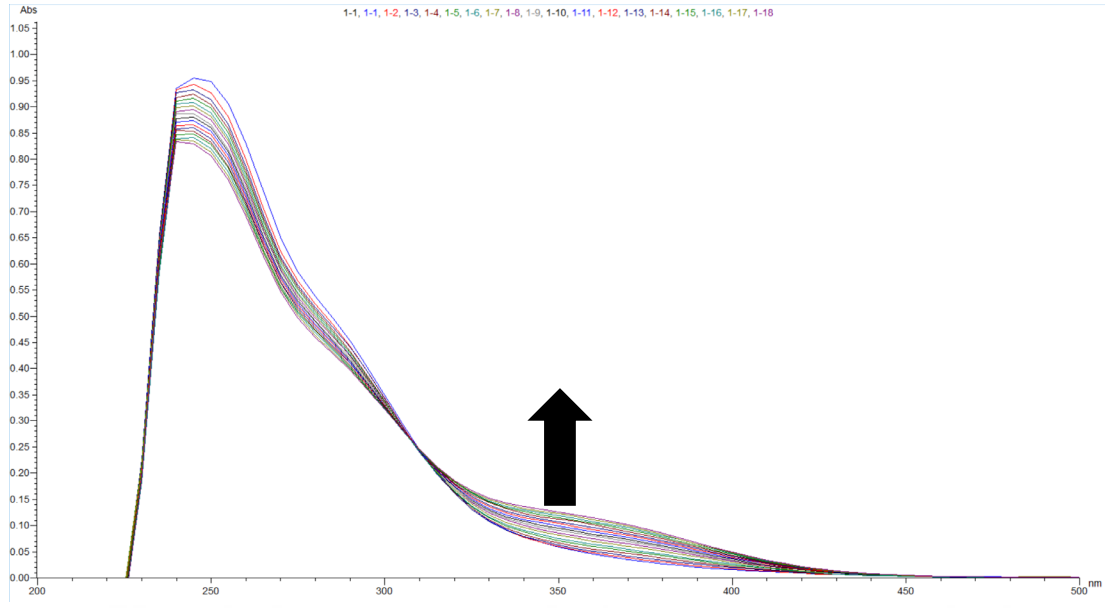
Şekil 5.80. pH=1 Tamponu içerisinde NaClO₂'nin degradasyonu üzerine [Co(II)L] katalizörü ilavesiyle ClO₂ konsantrasyonunda düşüş görülmektedir.



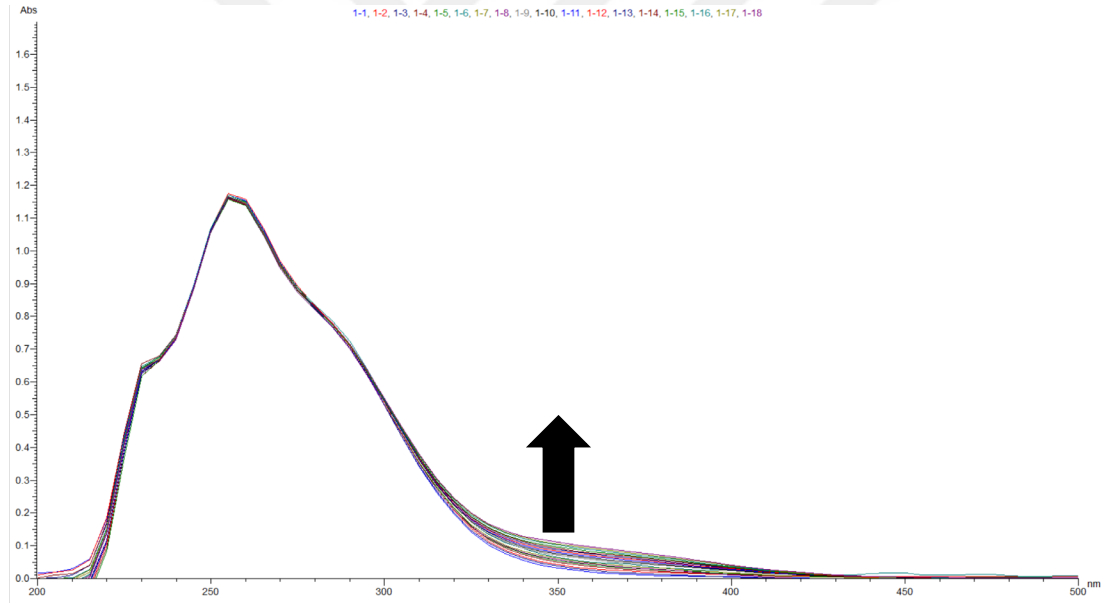
Şekil 5.81. pH=1 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



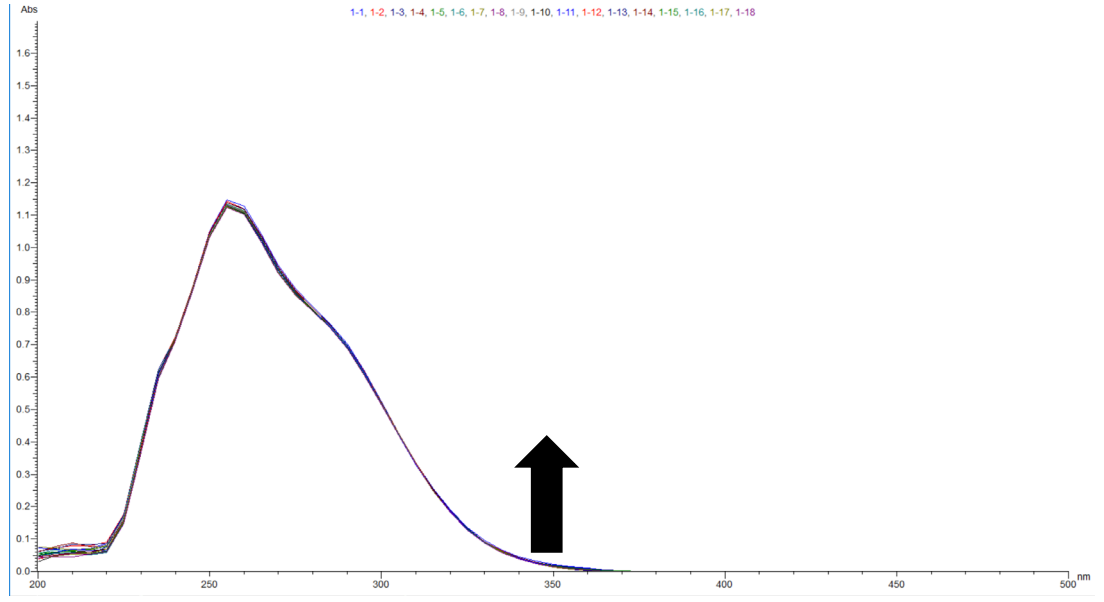
Şekil 5.82. pH=1 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



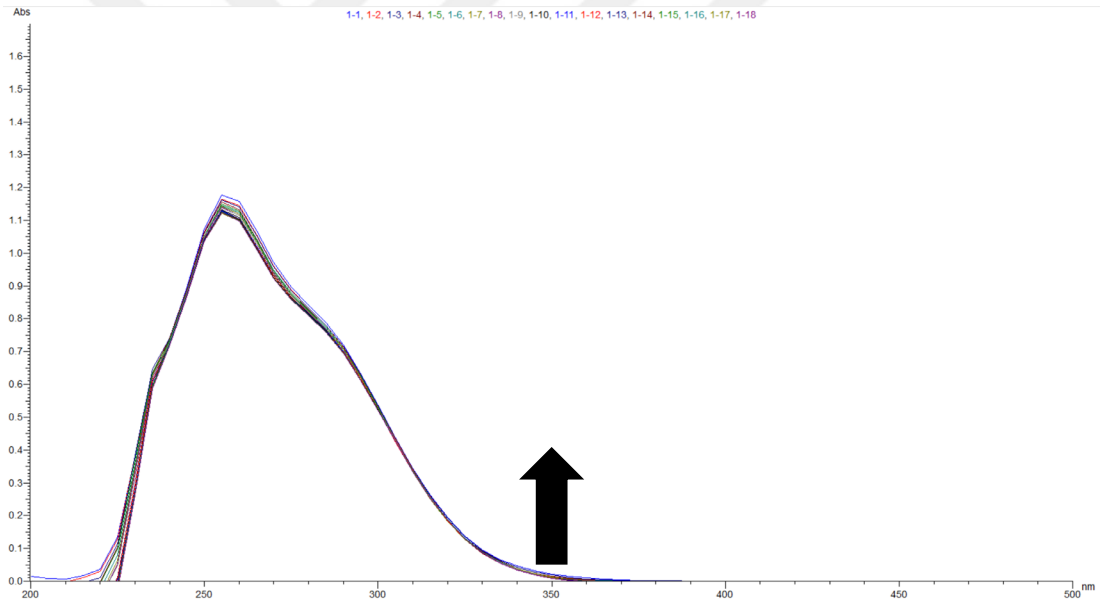
Şekil 5.83. pH=1 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



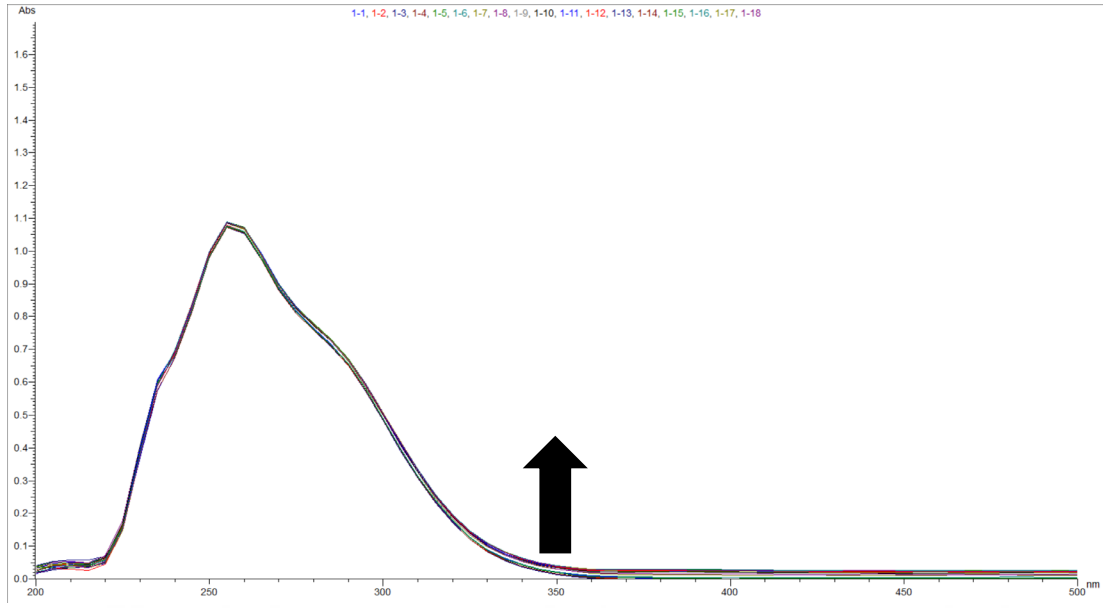
Şekil 5.84. pH=2 Tamponu içerisinde NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



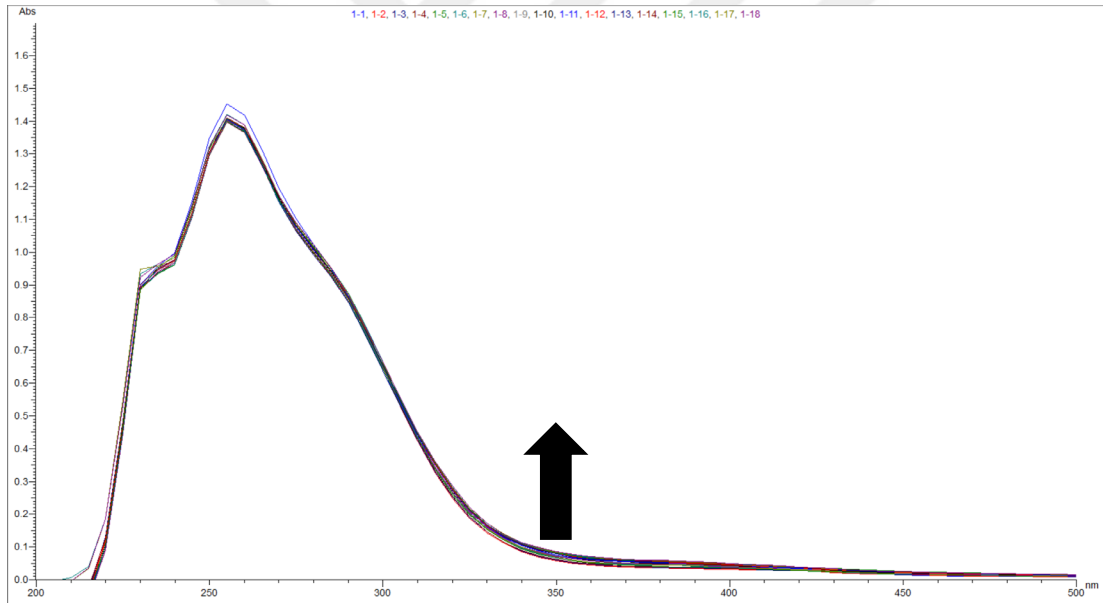
Şekil 5.85. pH=2 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



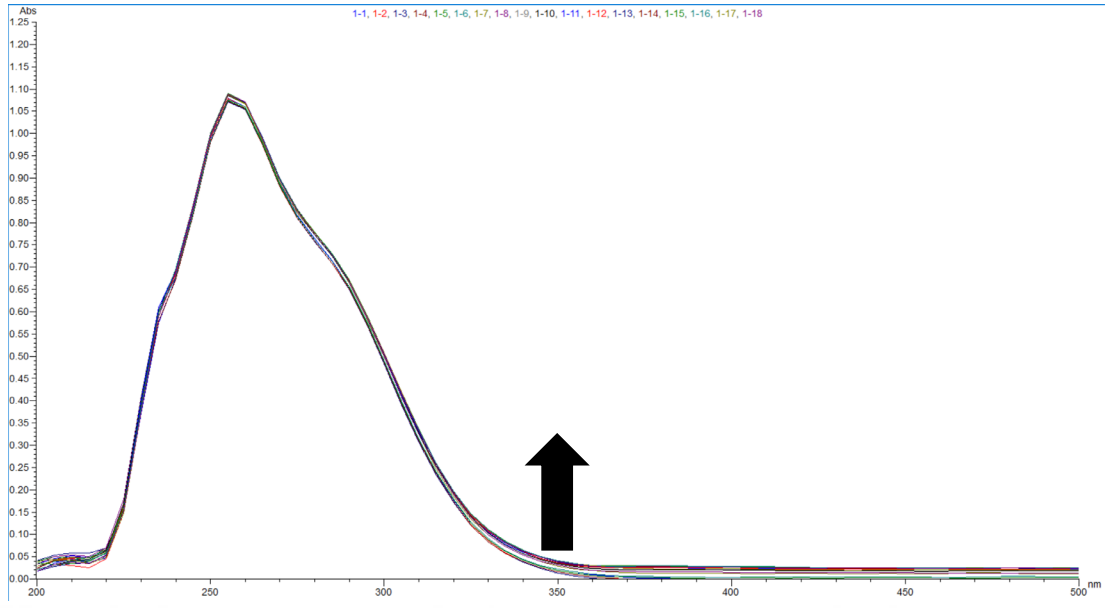
Şekil 5.86. pH=2 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



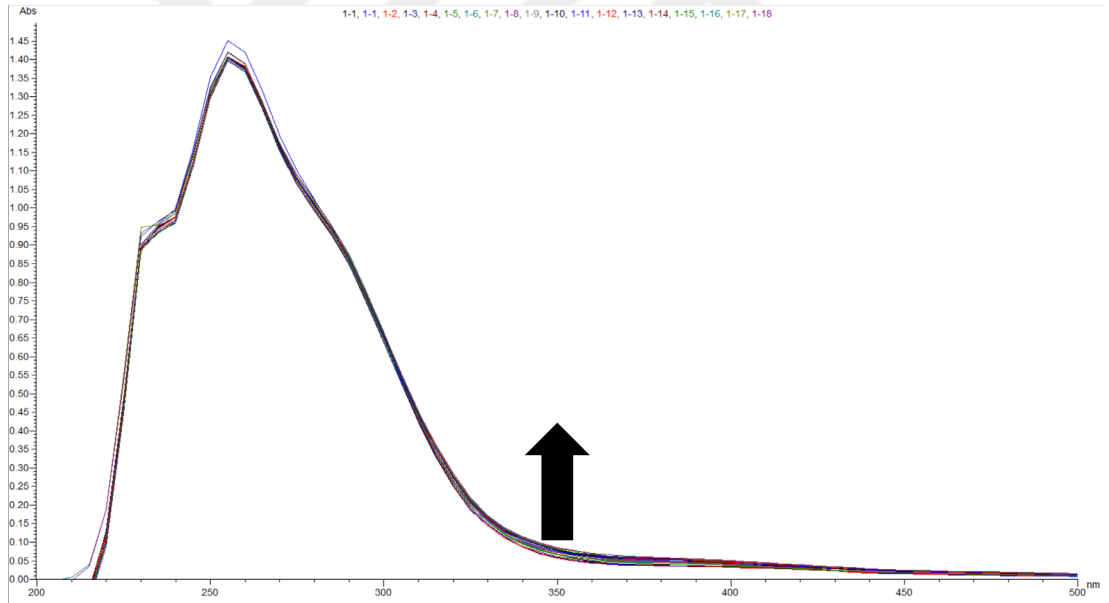
Şekil 5.87. pH=2 Tamponu içerisinde Zn(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



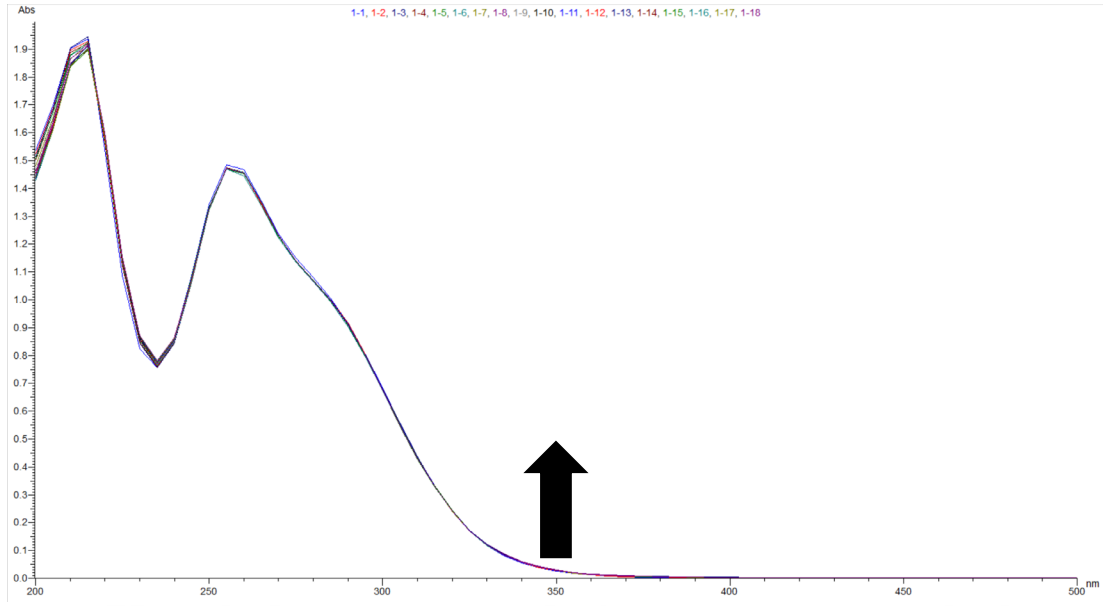
Şekil 5.88. pH=2 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



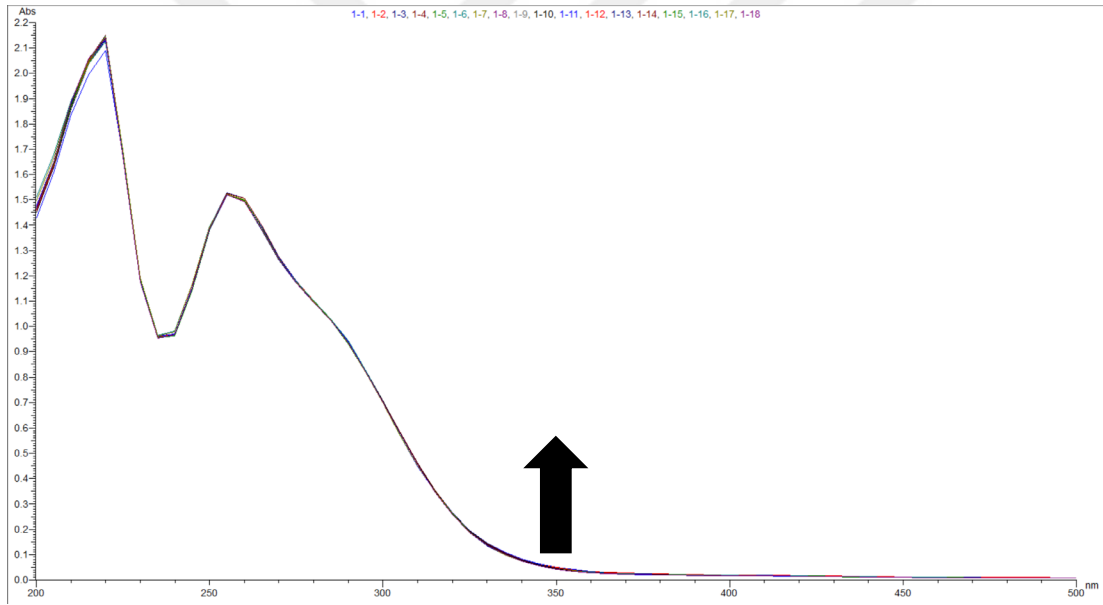
Şekil 5.89. pH=2 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



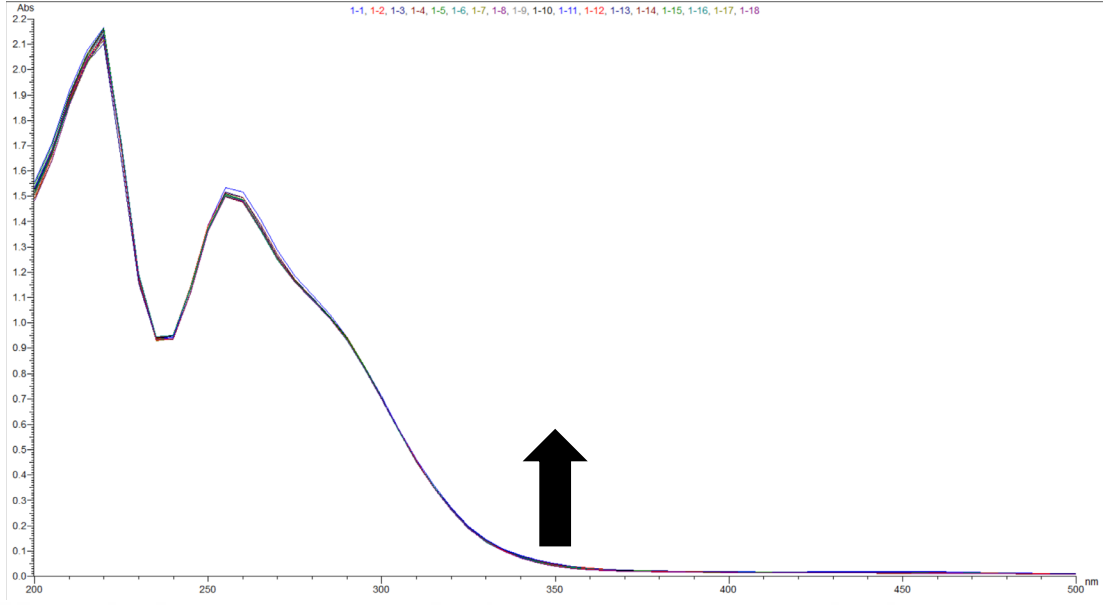
Şekil 5.90. pH=2 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizör varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



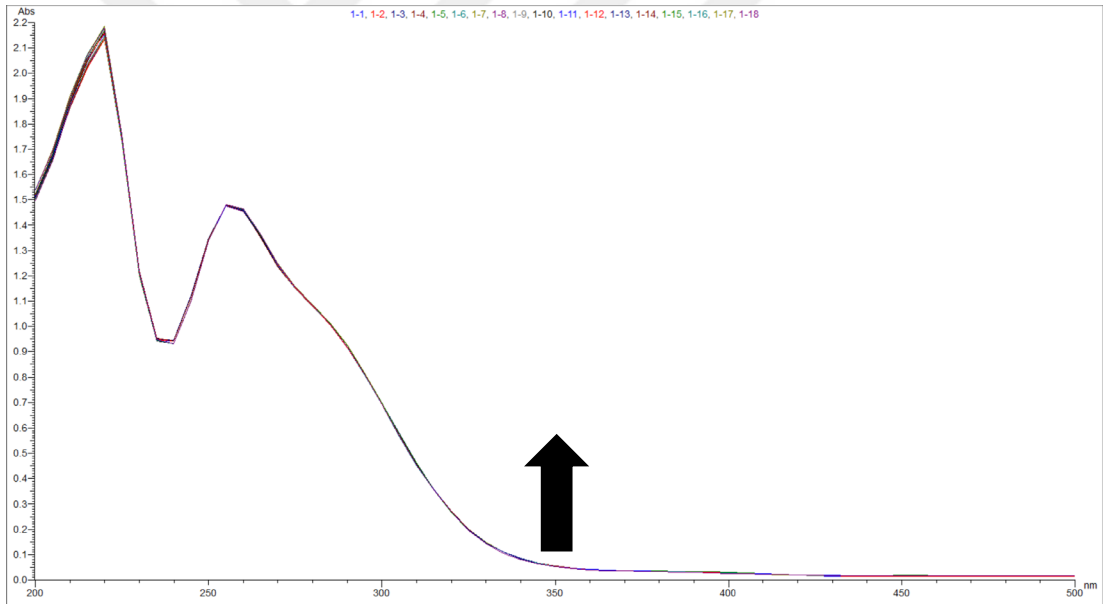
Şekil 5.91. pH=4 Tamponu içerisinde NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



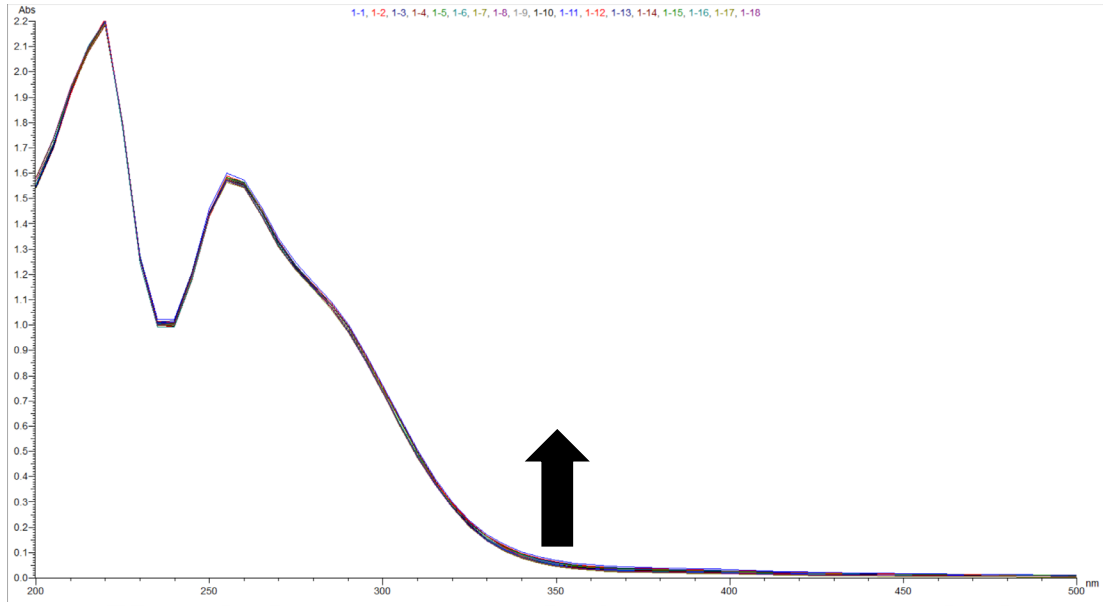
Şekil 5.92. pH=4 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



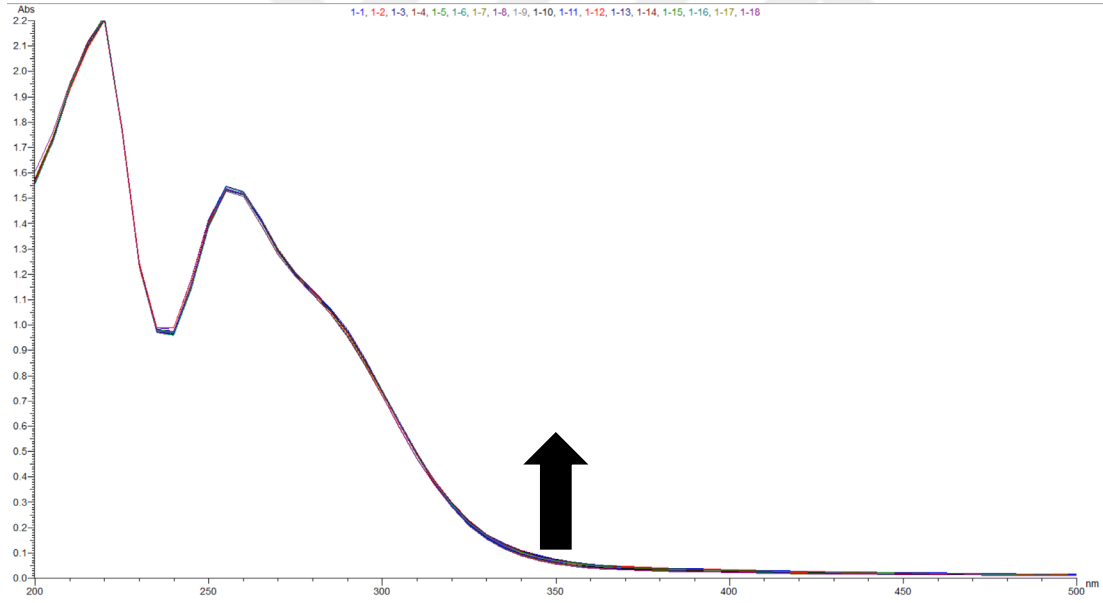
Şekil 5.93. pH=4 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



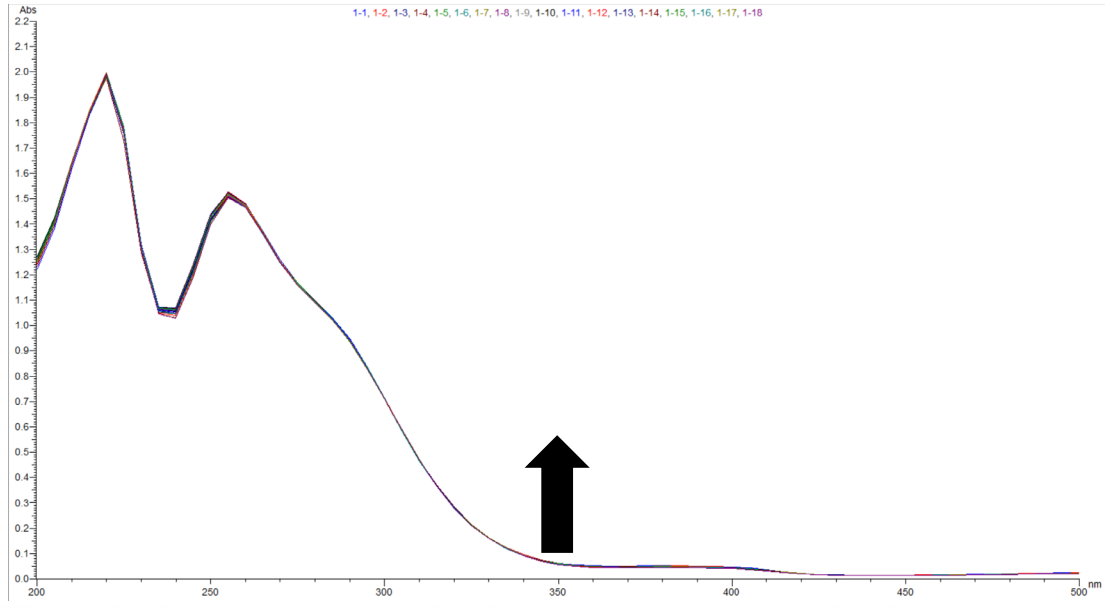
Şekil 5.94. pH=4 Tamponu içerisinde Zn(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



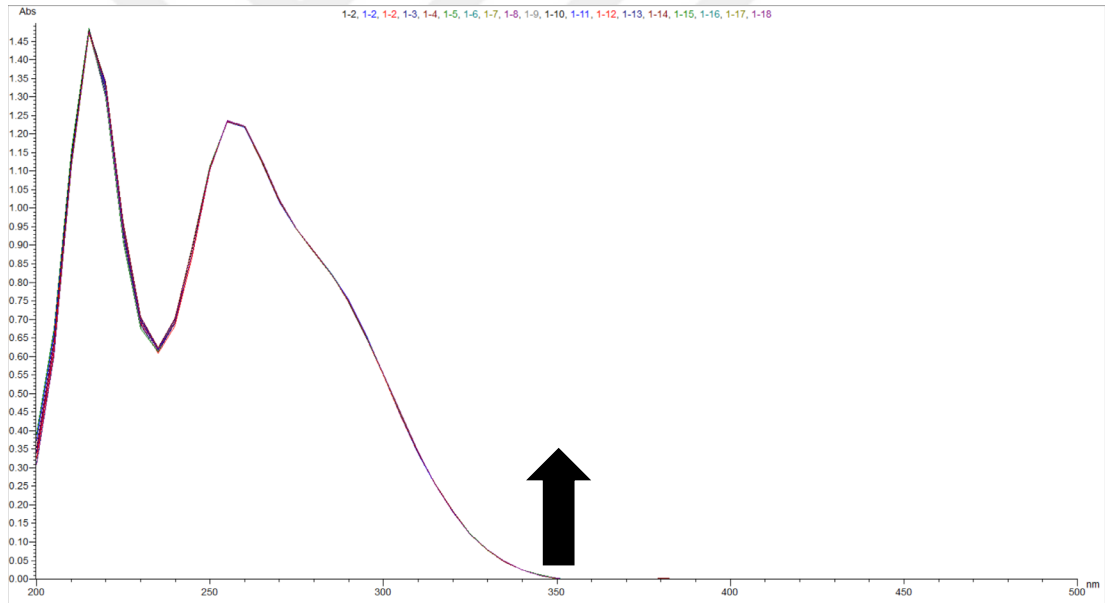
Şekil 5.95. pH=4 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



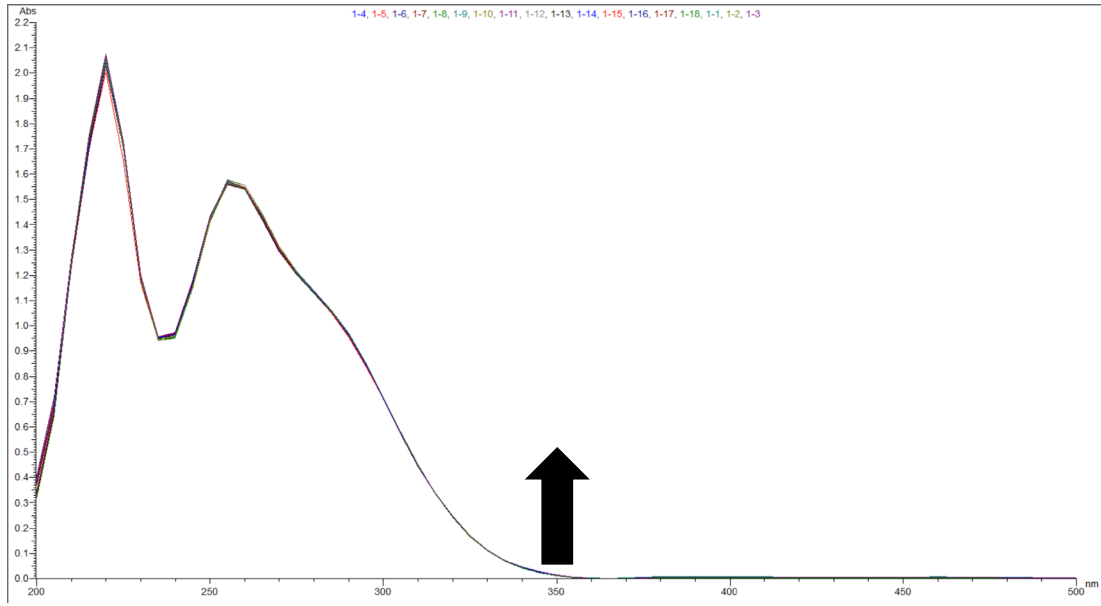
Şekil 5.96. pH=4 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



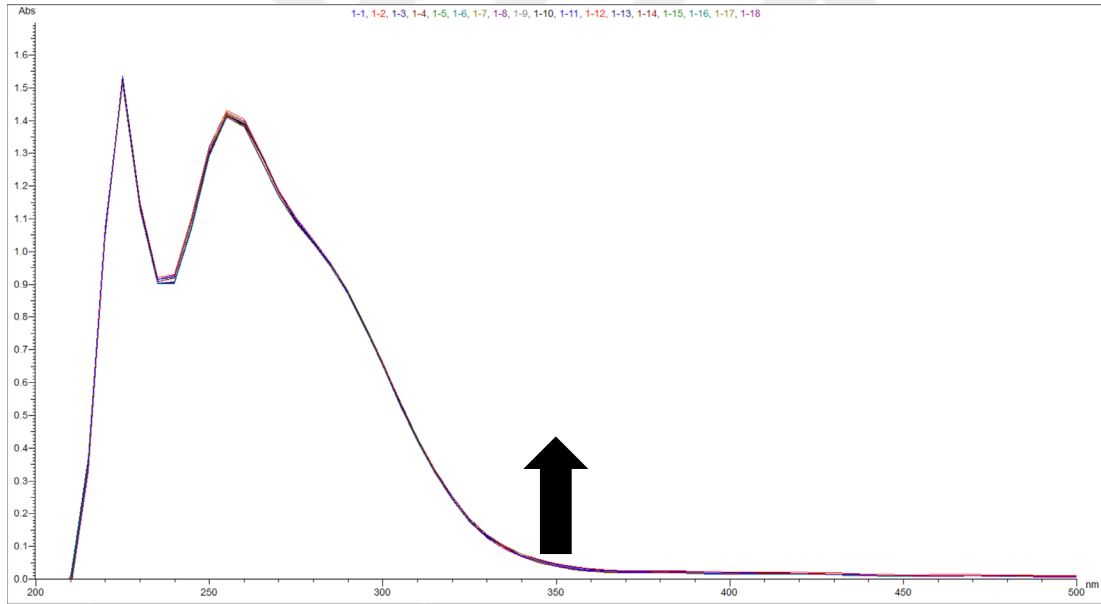
Şekil 5.97. pH=4 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



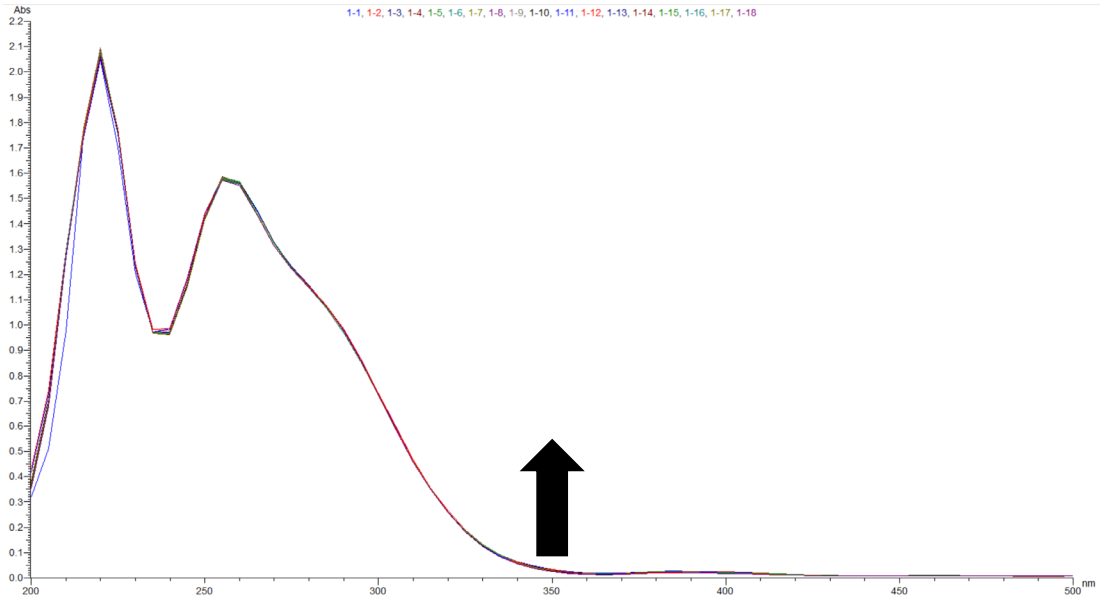
Şekil 5.98. pH=6 Tamponu içerisinde NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



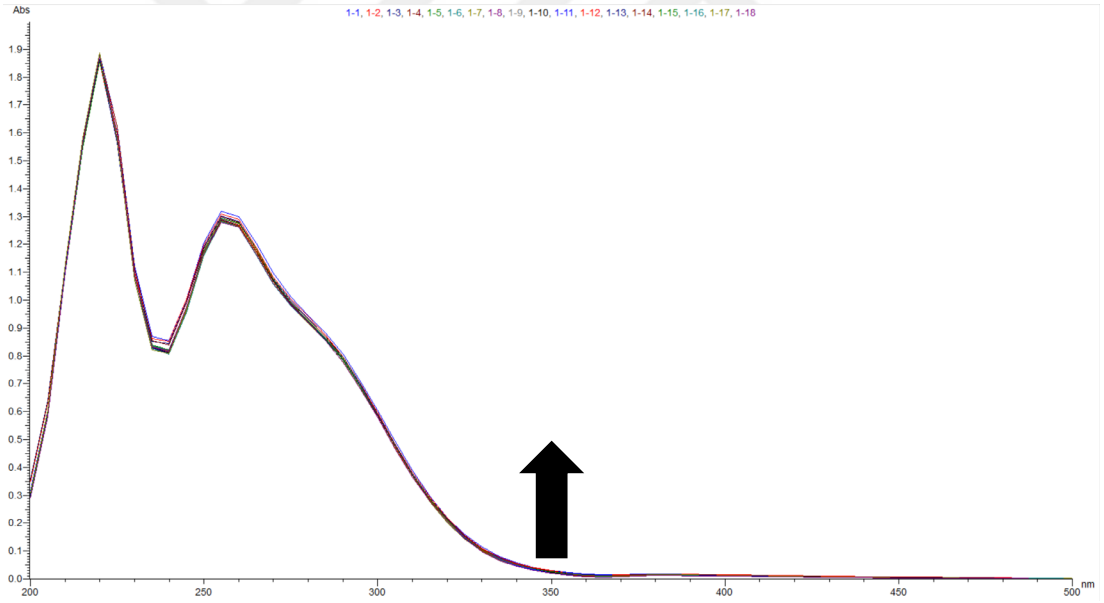
Şekil 5.99. pH=6 Tamponu içerisinde Ni(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



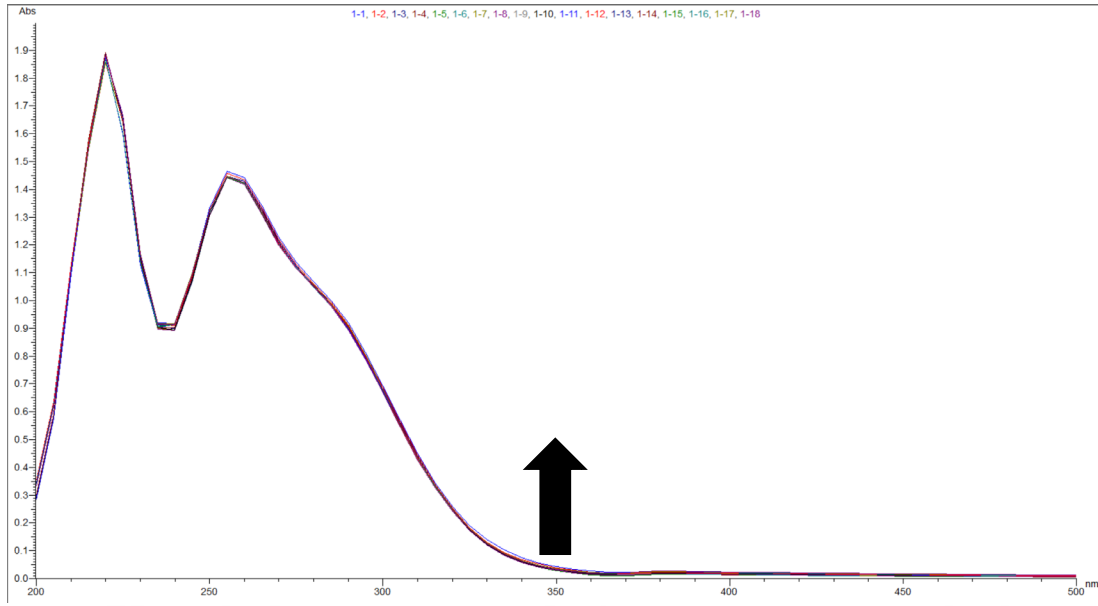
Şekil 5.100. pH=6 Tamponu içerisinde Co(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



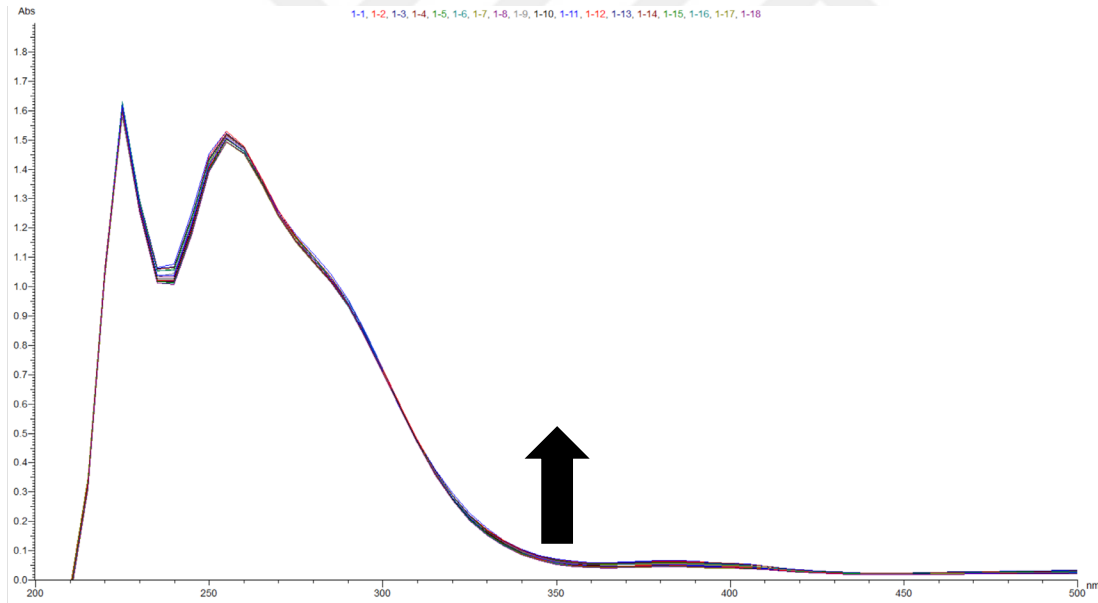
Şekil 5.101. pH=6 Tamponu içerisinde Zn(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



Şekil 5.102. pH=6 Tamponu içerisinde Mn(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



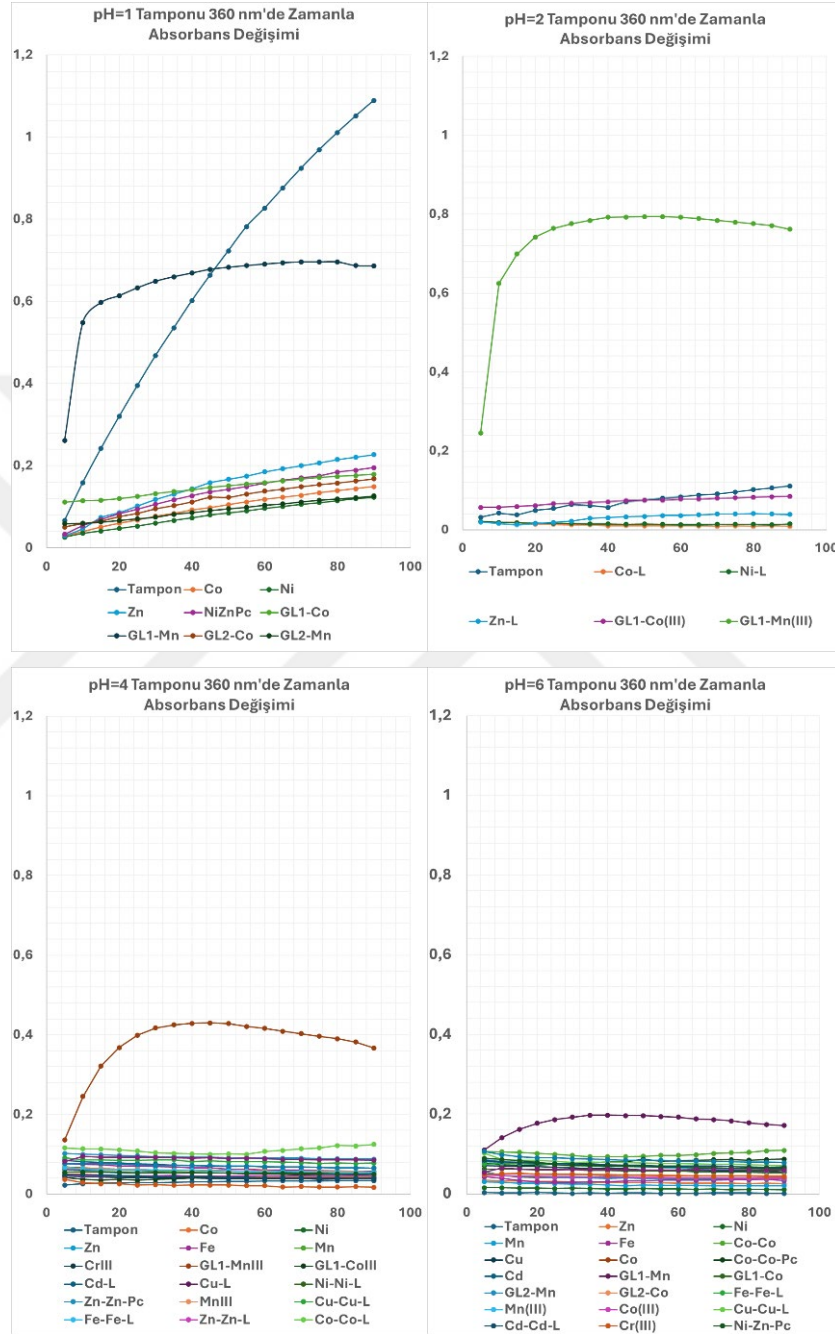
Şekil 5.103. pH=6 Tamponu içerisinde Fe(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.



Şekil 5.104. pH=6 Tamponu içerisinde Cu(II)L katalizörü varlığında NaClO₂'nin degradasyonu görülmektedir.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışma Schiff bazı metal komplekslerinin, özellikle Mn(III) bazlı olanların, klorit bozunması üzerinden ClO₂ üretiminde belirgin katalitik özellikler gösterebileceğini ortaya koymuştur. pH'ın reaksiyon üzerindeki etkisi açıkça belirlenmiş ve bu bulgular literatürle desteklenmiştir. Aynı zamanda stabilizatör davranış gösteren komplekslerin, uygun koşullarda farklı oksidasyon reaksiyonlarında katalitik performanslarının test edilmesi gerektiği de önerilmektedir. Bu durum,

literatürde GL1 ve GL2-Mn(III) komplekslerinin oksidatif dönüşüm mekanizmalarıyla ilgili bilgilerle birlikte değerlendirilmiş ve bu çalışmanın, Schiff bazı komplekslerinin uygulamalı kimya ve çevre dostu kataliz alanlarındaki potansiyelini ortaya koyduğu belirtilmiştir.



Şekil 5.105. İlgili ve bazı katalizör ölçümlerin 360 nm dalga boyunda (ClO_2 'e ait pik) üzerinden takipleri görülmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde yürütülen kapsamlı çalışma, Schiff bazı ligandları esas alınarak tasarlanan geçiş metali komplekslerinin (Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Cu(II)) sodyum klorit (NaClO_2) aracılığıyla klor dioksit (ClO_2) üretimindeki katalitik performanslarını çok yönlü bir yaklaşımla ele almaktadır. Bu değerlendirme, literatürde tanımlı GL1 ve GL2 ligandlarının Mn(III) komplekslerinin sentezlenerek kinetik, spektroskopik ve teorik yöntemlerle incelenmesini içermekte; komplekslerin yalnızca katalitik etkinliği değil, aynı zamanda moleküler yapı-reaktivite ilişkileri bağlamında da detaylı analizlerini kapsamaktadır. Çalışmada kullanılan deneysel ve hesaplamalı teknikler arasında spektroskopi (FTIR, UV-Vis, NMR), kuantum kimyasal modelleme (DFT, TD-DFT) ve çeşitli pH koşullarında kinetik analizler yer almaktadır.

Farklı pH'larda ölçülen kinetik sonuçlar grafiklerde verilmiştir. pH=1 ve pH=2 tamponları, NaClO_2 'nin asidik ortamdaki bozulmasını açıkça gösterirken, pH=4 ve pH=6'da ClO_2 üretiminin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Bu durum, tampon ortamın pH seviyesi ile ClO_2 üretim kapasitesi arasında belirgin bir korelasyon olduğunu ortaya koymakta ve güçlü ya da zayıf asidik şartlar altında yalnızca GL1-Mn(III) kompleksinin katalitik aktivite gösterdiğini, diğer komplekslerin ise stabilizatör veya inhibitör özellikler sergilediğini kanıtlamaktadır.

Elde edilen kinetik veriler, Mn(III) komplekslerinin pH 1 ve pH 2 gibi asidik koşullar altında yüksek düzeyde ClO_2 üretimi gerçekleştirebildiğini göstermiştir. Özellikle GL1-Mn(III) kompleksinin, pH 1 ortamında yaklaşık 90 dakika boyunca ClO_2 üretimini sürdürebilmesi; bu kompleksin yalnızca ilk aktivitesinin değil, aynı zamanda zaman içinde korunan katalitik stabilitesinin de yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Mn(III) merkezinin d^4 konfigürasyonu, Mn(IV)=O türlerine dönüşümünü kolaylaştırmakta; bu türlerin oksijen atom transferi (OAT) yoluyla ClO_2 üretimine aracılık ettiği varsayılmaktadır. Bu durum, söz konusu komplekslerin oksidasyon çevrimlerinde işlevsel reaktif ara türleri oluşturabildiğine işaret etmektedir.

GL1-Mn(III) kompleksinin 90 dakika süresince ClO_2 üretiminin ardından, aynı ortama Co(II)-L kompleksi ilave edilerek kinetik ölçümler 90 dakika daha sürdürülmüş ve 360

nm absorbans değerlerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu bulgu, Co(II)-L kompleksinin ortamda üretilen ClO₂'yi inhibe edici şekilde etkilediğini ortaya koymakta, GL1-Mn(III)'ün ClO₂ üretim kapasitesinin Co(II)-L tarafından baskılandığını göstermektedir.

Buna karşın, Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin ClO₂ üretiminde düşük veya ihmal edilebilir düzeyde aktivite göstermesi, başlangıçta inhibitör özellik taşıdıkları şeklinde yorumlanmıştır. Ancak teorik değerlendirmeler ve literatür karşılaştırmaları doğrultusunda bu komplekslerin substrat bulunmayan koşullarda ClO₂ üretimini baskılamadığı, aksine NaClO₂'yi çözeltide stabil halde tuttuğu ve reaksiyonun başlamasını geciktirdiği belirlenmiştir. GL2-Mn(III) kompleksinin, tampon ortamda ClO₂ üretimi göstermemesi, ancak literatürde aldehitlerin karboksilik asitlere dönüştürüldüğü reaksiyonlarda en yüksek verimi sağlaması bu durumu desteklemektedir. Bu çelişki, kinetik ölçümlerin katalitik performansı değerlendirmede tek başına yeterli olmadığını ve ortam koşulları ile substrat mevcudiyetinin dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

Bu argümanı güçlendiren bir başka bulgu, literatürde GL2-Mn(III) katalizörünün aldehitlerin yükseltgenmesinde en yüksek verime sahip olması, ikinci sırada ise GL1-Mn(III) kompleksinin gelmesidir. Buna karşın bu çalışmadaki kinetik deneylerde GL2-Mn(III) kompleksinin ClO₂ üretimini inhibe ettiği, GL1-Mn(III)'ün ise güçlü katalitik aktivite sergilediği görülmüştür. Bu durum, ClO₂ üretim mekanizmasına ilişkin farklı reaktivite yolları olabileceğini göstermekte ve bu tür çelişkilerin ortaya konulması bu tezi özgün kılmaktadır.

Spektroskopik analizler, komplekslerin yapısal doğrulamasını sağlamış ve koordinasyon davranışlarına ilişkin önemli bilgiler sunmuştur. FTIR verileri, ligandların metal iyonları ile kompleksleşmesi sonucu karakteristik bant kaymaları gösterdiğini ortaya koymuş; UV-Vis analizleri metal merkezli d-d geçişler ve LMCT bantlarıyla desteklenmiştir. NMR analizleri ise ligand düzeyindeki değişiklikleri ve çevresel etkileri yorumlamada etkili olmuştur.

Kuantum kimyasal hesaplamalar ise deneysel verilerin moleküler düzeyde desteklenmesini sağlamıştır. Özellikle HOMO-LUMO enerji farkları, doğal geçiş orbitalleri (NTO) ve yük dağılım analizleri aracılığıyla Mn(IV)=O türlerinin oluşumu hem enerjetik olarak uygun hem de kinetik olarak erişilebilir bulunmuştur. Bu durum,

GL1-Mn(III) kompleksinin oksidatif çevrimlerde yüksek potansiyel taşıdığını kanıtlamaktadır.

Bu kapsamda, ClO_2 üretim mekanizması üzerine elde edilen bulgular, yalnızca bu sistemlerin etkinliğini değerlendirmekle kalmamış, aynı zamanda inhibitör gibi görünen bazı komplekslerin uygun substrat varlığında oldukça etkili katalizörlere dönüşebileceğini göstermiştir. Bu bulgular, gelecek çalışmalarda katalizör tasarımına yön verecek yeni bir perspektif ortaya koymaktadır. ClO_2 ya da NaClO_2 'yi stabilize edebilen bu tür komplekslerin, oksitlenebilir bir molekülün varlığında reaksiyonu başlatabilme kapasiteleri, onları özellikle seçici oksidasyon uygulamaları için cazip hale getirmektedir. Aynı zamanda, kinetik ölçümlerde pasif görünen komplekslerin reaktif sistemlerde aktif olabileceği fikri, literatür kıyaslamaları açısından yeni bir araştırma alanı doğurmaktadır.

ClO_2 , modern oksidatif süreçlerde çevreci nitelikleriyle öne çıkan bir ajan olarak, düşük toksisite, yüksek seçicilik ve klor bazlı yan ürün oluşturmama özellikleri nedeniyle yeşil kimya ilkeleriyle örtüşmektedir. Bu bağlamda, Schiff bazı komplekslerinin ClO_2 üretiminde kullanımı hem sürdürülebilir kataliz açısından hem de çevresel uygulamaların genişletilmesi açısından dikkate değerdir. Bu komplekslerin ligand yapılarında gerçekleştirilebilecek yapısal değişikliklerle hem aktivite hem de seçicilik yönünden özelleştirilebilmesi, onları gelecekteki kataliz stratejileri açısından cazip kılmaktadır. Öneriler;

1. Reaktif ara türlerin doğrudan gözlenmesi: Mn(IV)=O gibi yüksek valentli geçici türlerin, reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında kritik rol oynadığı bilinmektedir (Punniyamurthy et al., 2005). Bu türlerin tespiti için zaman çözünürlüklü spektroskopik tekniklerin (örneğin Bitişped-flow UV-Vis, freeze-quench EPR veya operando XAS) kullanılması, katalitik çevrimlerin ara basamaklarının deneysel olarak doğrulanmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca, bu türlerin oluşumunun ClO_2 üretimiyle korele edilmesi, mekanistik modellemelerin geliştirilmesine olanak tanıyacaktır.
2. Substrat-varlığı temelli reaktivite testleri: Kinetik çalışmalarda inhibitör veya pasif gibi görünen bazı komplekslerin, uygun bir oksitlenebilir substratın varlığında yüksek katalitik performans gösterebildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu tür komplekslerin aldehit, fenol, amin türevleri gibi reaktif organik substratlar ile test

edilmesi, literatürde GL2-Mn(III) kompleksinde gözlemlendiği gibi (da Silva et al., 2011), gizli katalitik kapasitelerin açığa çıkarılmasına yardımcı olacaktır.

3. Yeni ligand tasarımları: Schiff bazı ligandlarının elektronik ve sterik özellikleri, metal merkezdeki elektron yoğunluğu ve redoks davranışı üzerinde doğrudan etkilidir. Literatürde önerilen ligand modifikasyon stratejileri doğrultusunda (More et al., 2013), elektron çekici ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) ve verici ($-\text{OH}$, $-\text{OMe}$) gruplarla fonksiyonelleştirilmiş yeni türevlerin sentezlenmesi hem kompleksin redoks potansiyelini hem de ClO_2 üretimindeki seçiciliğini optimize edebilir.
4. Kinetik modelleme ve aktivasyon parametreleri: Aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi, reaksiyon mekanizmasının termodinamik uygunluğunun değerlendirilmesine katkı sağlar (Nakamoto, 2009). Arrhenius tipi analizler ve sıcaklık değişimine bağlı hız sabiti ölçümleri ile desteklenen matematiksel modelleme, katalitik çevrimlerin hız belirleyici adımlarını ortaya koymada kritik olacaktır.
5. Pilot ölçekli uygulamalar: Laboratuvar ölçeğinde elde edilen pozitif verilerin gerçek proses koşullarına taşınabilmesi için, sürekli akışlı reaktör sistemlerinde bu komplekslerin test edilmesi gerekmektedir. Özellikle ClO_2 'nin kontrollü üretimi gereken endüstriyel su arıtımı gibi uygulamalarda, bu katalizörlerin kararlılık ve geri kazanılabilirlik performanslarının değerlendirilmesi (Sastri et al., 2003), teknolojiye entegrasyon sürecini destekleyecektir.
6. Sürdürülebilirlik analizleri: Schiff bazı komplekslerinin üretimi, kullanımı ve bertaraf süreçleri çevresel açıdan değerlendirilmeli, yaşam döngüsü analizleri (LCA) ile bu katalizörlerin ekolojik ayak izi hesaplanmalıdır. Bu tür değerlendirmeler, yeşil kimya ilkelerine uygun katalizörlerin geliştirilmesi ve tercih edilmesi açısından kritik bir bakış açısı sunmaktadır (Anastas & Warner, 1998).

Sonuç olarak, Schiff bazı geçiş metali kompleksleri, sadece ClO_2 üretiminde değil, oksidasyon temelli çok sayıda reaksiyonun sürdürülebilir şekilde yürütülmesinde de potansiyel katalizörler olarak değerlendirilebilir. Bu çalışma, ilgili komplekslerin katalitik davranışlarının pH, ligand yapısı ve metal iyonu gibi değişkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterebileceğini ortaya koymuş; deneysel ve teorik yöntemlerle

desteklenen çok yönlü bir analiz sunarak hem akademik literatüre hem de uygulamalı kimya alanına anlamlı katkılar sağlamıştır.





KAYNAKLAR

- [1] Da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V., & de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced research*, 2 (1), 1-8.
- [2] Küçükumlu, A. (2010). Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [3] More, M. S., Joshi, P. G., Mishra, Y. K., & Khanna, P. K. (2019). Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*, 14, 100195.
- [4] Baul, T. S. B., Kehie, P., Duthie, A., Wang, R., Englert, U., & Höpfl, H. (2017). Synthesis, characterization, crystal structures and supramolecular features of bicycloazastannoxides derived from Schiff bases with L-tyrosine. *Journal of Organometallic Chemistry*, 828, 96-105.
- [5] Bharti, S., Choudhary, M., Mohan, B., Rawat, S. P., Sharma, S. R., & Ahmad, K. (2018). Syntheses, spectroscopic characterization, SOD-like properties and antibacterial activities of dimer copper (II) and nickel (II) complexes based on imine ligands containing 2-aminothiophenol moiety: X-ray crystal structure determination of disulfide Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 1164, 137-154.
- [6] Taguchi K, Westheimer FH. Catalysis by molecular sieves in the preparation of ketimines and enamines. *The Journal of Organic Chemistry*. 1971;36:5556-5557
- [7] Schiff H. Mittheilungen aus dem universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue reihe organischer basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1864;131:118-119
- [8] Schiff H. Eine neue reihe organischer diamine. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1866;140:92-137
- [9] Schiff U. *Giornale di scienze naturali ed economiche*. Palermo. 1867;II:1-59
- [10] Varma RS, Dahiya R, Kumar S. Clay catalyzed synthesis of imines and enamines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*. 1997;38:2039-2042
- [11] Schmeyers J, Toda F, Boy J, Kaupp G. Quantitative solid-solid synthesis of azomethines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. 1998;2:989-993
- [12] Tanaka K, Shiraishi R. Clean and efficient condensation reactions of aldehydes and amines in a water suspension medium. *Green Chemistry*. 2000;2:272-273

- [13] Andrade CKZ, Takada SCS, Alves LM, Rodrigues JP, Suarez PAZ, Brandao RF, et al. Molecular sieves in ionic liquids as an efficient and recyclable medium for the synthesis of imines. *Synlett*. 2004;12:2135-2138
- [14] Guzen KP, Guarezemini AS, Orfao ATG, Cella R, Pereira CMP, Stefani HA. Eco-friendly synthesis of imines by ultrasound irradiation. *Tetrahedron Letters*. 2007;48:1845-1848
- [15] Xavier A, Srividhya N. Synthesis and study of Schiff base ligands. *IOSR-JAC*. 2014;7:6-15
- [16] Yazici A, Karabağ ET. Aminoasitlerden türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması. Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi. 1988.
- [17] Abdel- Rahman, L.H., Ismail, N.M., Ismael, M., Abu- Dief, A.M., and Ahmed, E.A. 2017. *J. Mol. Struct.* 1134: 851– 862.
- [18] Abu- Dief, A.M. and Mohamed, I.M.A. 2015. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff Bases. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 4: 119– 133.
- [19] Babgi, B.A., Alsayari, J. Alenezi, H.M., Abdellatif, M.H., Eltayeb, N.E., Emwas, A.M., Jaremko, M., and Hussien, M.A. 2021. Alteration of anticancer and protein- binding properties of gold(I) alkynyl by phenolic schiff bases moieties. *Pharmaceutics* 13: 461. doi: 10.3390/ pharmaceutics13040461.
- [20] Bingul, M., Tan, O., Gardner, C.R., Sutton, S.K., Arndt, G.M., Marshall, G.M., Cheung, B.B. Kumar, N., and Black D.S. 2016. Synthesis, characterization and anti- cancer activity of hydrazide derivatives incorporating a quinoline moiety. *Molecules* 21: 916. [https:// doi.org/ 10.3390/ molecu les2 1070 916](https://doi.org/10.3390/molecules21070916).
- [21] Bjelic, S., Nervall, M., Gutiérrez- de- Terán, H., Ersmark, K., Hallberg, A., and Aqvist, J. 2007. Computational inhibitor design against malaria plasmepsins. *Cell Mol. Life Sci.* 64: 2285– 2305.
- [22] Erdemir, S. (2007). Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bil. Enst., Kimya Anabilim Dalı
- [23] Adnan, T. K., Ahmed, K. Y., & Jarullah, A. A. (2024). Synthesis and application of new Co/Cu/Ni/Zn (II) Schiff base complexes in the biological activity and oxidation of alcohols. *Iranian Journal of Catalysis*, 14(3).
- [24] Boyoğlu, G.; Karabina, A.B.; Bellikan, E.; Yıldız, S.Z. (2024). Catalytic oxidation of aromatic aldehydes to carboxylic acids in mild conditions with NaClO₂. *Turk J. Anal. Chem.*, 6(2), 78–90
- [25] Topçakan, M. (2021). Yeni tip İsatın Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması ve ClO₂ katalizörü olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
- [26] Jain, Pallavi, and Prashant Singh, eds. *Structural and Biological Applications of Schiff Base Metal Complexes*. CRC Press, 2023.

- [27] Al Zoubi, Wail, and Young Gun Ko. "Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I." *Applied Organometallic Chemistry* 31.3 (2017): e3574.
- [28] Kaya, Gizem. Oksidasyon katalizörü olarak çeşitli koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve etkinliklerinin ölçülmesi. MS thesis. Sakarya Üniversitesi (Turkey), 2018.
- [29] Juyal, Vijay Kumar, et al. "Schiff base metal complexes as a versatile catalyst: A review." *Journal of Organometallic Chemistry* (2023): 122825.
- [30] Fukuzumi, Shunichi, et al. "Mechanisms of catalytic reduction of CO₂ with heme and nonheme metal complexes." *Chemical science* 9.28 (2018): 6017-6034.
- [31] Xu, M., Wang, Y., Zhou, Y., & Yao, Z.-J. (2022). N,N-Çelatlı Nikel(II) komplekslerinin Schiff bazı ligandlar ile amin sentezi için etkin hidrojenasyon katalizörleri olarak kullanımı. *Journal of Organometallic Chemistry*, 958, 122187. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122187.
- [32] Skrodzki, M., Bocian, A., Gorczyński, A., Kubicki, M., Patroniak, V., & Pawluć, P. (2024). Amonyaboran ile vinil aren ve aril asetilenlerin transfer hidrojenasyonu: Schiff bazı kobalt(II) kompleksleri ile kataliz. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(10), 4363. DOI: 10.3390/ijms25104363.
- [33] Weber, S., Brünig, J., Veiros, L. F., & Kirchner, K. (2021). Hafif ve baza gerek duymayan koşullar altında mangan katalizli keton hidrojenasyonu. *Organometallics*, 40(10), 1615–1625. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00161.
- [34] Stevens, R. E., Celik, M. A., Krewald, V., & Webster, R. L. (2024). Nitro bileşiklerin indirgenmesinde demir(salen) kompleksinin katalitik ve mekanistik incelenmesi. *Journal of the American Chemical Society*, 146(35), 18610–18621. DOI: 10.1021/jacs.4c02797.
- [35] Garba, H. W., Abdullahi, M. S., Jamil, M. S. S., & Endot, N. A. (2021). N,O-Şelatlayıcı Schiff bazı ligandlı bakır(II) komplekslerinin 4-nitrofenolün indirgenmesindeki etkinliği. *Molecules*, 26(19), 5876. DOI: 10.3390/molecules26195876.
- [36] Liu, S., Peng, J., Yang, H., Bai, Y., Li, J., & Lai, G. (2012). Kiral çinko Schiff bazı kompleksleri ile ketonların yüksek verimli ve kullanışlı asimetrik hidrosililasyonu. *Tetrahedron*, 68(5), 1371–1375. DOI: 10.1016/j.tet.2011.12.054.
- [37] Sun, W., Yin, J., & Liu, X. (2020). Schiff base metal complexes as efficient catalysts for olefin epoxidation: A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 408, 213182. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213182>
- [38] Khan, N. S., & Lone, I. H. (2017). Epoxidation of alkenes using transition metal-Schiff base complexes: An overview. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 68–84. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.006>
- [39] Chakraborty, S., & Das, P. (2014). Iron-Schiff base complex catalyzed oxidation of olefins using H₂O₂ in aqueous medium. *Tetrahedron Letters*, 55(9), 1740–1743. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.12.083>

- [40] Manivannan, R., & Thirunarayanan, G. (2016). Epoxidation of styrene using copper(II) Schiff base complexes with TBHP. *Journal of Molecular Structure*, 1114, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.075>
- [41] Rout, L., & Sahoo, M. K. (2012). Highly efficient Mn(III)-Schiff base complex catalyzed epoxidation of styrenes using H₂O₂. *Catalysis Communications*, 17, 153–156. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.026>
- [42] Barman, P., Faponle, A. S., Vardhaman, A. K., Angelone, D., Löhr, A. M., Browne, W. R., ... & de Visser, S. P. (2016). Influence of ligand architecture in tuning reaction bifurcation pathways for chlorite oxidation by non-heme iron complexes. *Inorganic Chemistry*, 55(20), 10170-10181.
- [43] Hicks, S. D., Kim, D., Xiong, S., Medvedev, G. A., Caruthers, J., Hong, S., ... & Abu-Omar, M. M. (2014). Non-heme manganese catalysts for on-demand production of chlorine dioxide in water and under mild conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 136(9), 3680-3686.
- [44] Meng, X. G., Zhu, J., Yan, J., Xie, J. Q., Kou, X. M., Kuang, X. F., ... & Zeng, X. C. (2006). Studies on the oxidation of phenols catalyzed by a copper (II)–Schiff base complex in aqueous solution under mild conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(1), 2-7.
- [45] Kaya, G. (2018). Oksidasyon katalizörü olarak çeşitli koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve etkinliklerinin ölçülmesi (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [46] Bellikan, E., Yıldız, S. Z., Boyoğlu, G., & Karabina, A. B. (2024). Catalytic oxidation of aromatic aldehydes to carboxylic acids in mild conditions with NaClO₂. *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 6(2), 78-90.
- [47] Wikimedia Commons. (2016, September 28). Chlorine dioxide - electrons and angle [SVG image]. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d3/Chlorine_dioxide-electrons_and_angle.svg/1050px-Chlorine_dioxide-electrons_and_angle.svg.png
- [48] Gordon, G., & Rosenblatt, A. A. (2005). Chlorine dioxide: the current state of the art. *Ozone: science & engineering*, 27(3), 203-207.
- [49] Aday, M. S. (2013). Gıda Endüstrisinde Yeni Bir Kimyasal Ajan: Klordioksit. *Akademik Gıda*, 11(1), 76-82.
- [50] Gordon, G., R.G. Kieffer, and D. H. Rosenblatt, “The Chemistry of Chlorine Dioxide,” in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. XV. Lippard S. J., (Editor.) (New York: Wiley & Sons, 1972).
- [51] Richardson, S. D., A. D. Thurston, T. W. Collette, K. S. Patterson, B. W. Lykins, G. Majetich, and Z. Yong, “Multispectral Identification of Chlorine Dioxide Disinfection Byproducts in Drinking Water,” *Environ. Sci. Technol*, 28(4): (1994).
- [52] White, G. C., *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 4th ed., (New York: Wiley Interscience, 1998).
- [53] USEPA, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual Chapter 4 “Chlorine Dioxide” EPA #815-R-99-014* (1999).

- [54] Gordon, G. "Chlorine Dioxide Generation Impurities and By-Products-Is All Chlorine Dioxide Created Equal?" J. Am. Wat. Works Assoc., 93(4):163–173 (2001).
- [55] Gordon, G. and A. Rosenblatt, "Gaseous, Chlorine-Free Chlorine Dioxide for Drinking Water," Chemical Oxidation, Technology for the Nineties, vol. 5. W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers, and J. Roth, (Editors.) (Lancaster, PA: Technomic Publishing Co., 1996).
- [56] J. P. Collman, H. Tanaka, R. T. Hembre and J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 3689.
- [57] Hu, Z., Du, H., Man, W. L., Leung, C. F., Liang, H., & Lau, T. C. (2012). Catalytic reactions of chlorite with a polypyridylruthenium (II) complex: disproportionation, chlorine dioxide formation and alcohol oxidation. Chemical Communications, 48(8), 1102-1104.
- [58] L. M. Slaughter, J. P. Collman, T. A. Eberspacher and J. I. Brauman, Inorg. Chem., 2004, 43, 5198.
- [59] M. Bowker, The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis (1998), Oxford University Press, Oxford.
- [60] Asian J. Chem. / 2019 / 31(9) / pp 1913-1918.
- [61] Dharmaraj, N., Viswanathamurthi, P., & Natarajan, K. (2001). Ruthenium (II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity. Transition Metal Chemistry, 26(1), 105-109.
- [62] Gupta, I. K., & Sutar, A. K. (2008). Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. Coordination Chemistry Reviews, 252(12-14), 1420-1450.
- [63] Umile, T. P., & Groves, J. T. (2011). Catalytic generation of chlorine dioxide from chlorite using a water-soluble manganese porphyrin. Angewandte Chemie International Edition, 50(3), 695-698.
- [64] Uğur, Tuğba, and Murat Tuna. "Investigation of the effects of diaminopyridine and o-vanillin derivative Schiff base complexes of Mn (II), Mn (III), Co (II) and Zn (II) metals on the oxidative bleaching performance of H₂O₂." Sakarya University Journal of Science 25.4 (2021): 984-994.
- [65] a) M. M. Abu-Omar, Chem. Commun. 2003, 2102 – 2111; b) K. D. Hurley, Y. X. Zhang, J. R. Shapley, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14172 – 14173.
- [66] Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids: H. Vogt, J. Balej, J. E. Bennett, P. Wintzer, S. A. Sheikh, P. Gallone, S. Vasudevan, K. Pelin in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, p. 55.
- [67] N. Jin, M. Ibrahim, T. G. Spiro, J. T. Groves, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12416 – 12417.
- [68] Beynon, R., & Easterby, J. (2004). Buffer solutions. Taylor & Francis.
- [69] Merck KGaA. (2005). Merck laboratory manual: A handbook of laboratory reagents, techniques, and safety (2nd ed.). Merck KGaA.
- [70] PERINE, JW., SAUER, JD., SMITH, KR., BORLAND, JE., Process for Preparing Solid Betaines. US5120873 A, Ethyl Corporation, 9 Haz 1992.

- [71] Frisch, M. J., et al. Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
- [72] Parr, R. G., & Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989.
- [73] Koch, W., & Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2001.
- [74] Chai, J. D., & Head-Gordon, M. "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 6615–6620.
- [75] Cramer, C. J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd ed., Wiley, 2004.
- [76] Casida, M. E. "Time-dependent density functional response theory for molecules," in *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, 1995.
- [77] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R., & Pople, J. A. Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley-Interscience, 1986.
- [78] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley-Interscience, 1999.
- [79] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, 1996.
- [80] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 5th ed., Pearson, 2014.
- [81] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., HarperCollins, 1993.
- [82] R. A. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 5th ed., Pearson, 2018.
- [83] Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, 1984.
- [84] Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, 1962.
- [85] Figgis, B. N., & Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, 2000.
- [86] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 6th ed., Wiley, 2009.
- [87] Orgel, L. E. *An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, Methuen & Co., 1960.
- [88] Tanabe, Y., & Sugano, S. "On the absorption spectra of complex ions," *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954, 9(5), 753–766.
- [89] Burns, R. G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1993.
- [90] Cramer, C. J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd ed., Wiley, 2004.
- [91] da Silva, C. M., et al. (2011). "Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities." *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1-8.

- [92] Küçükdumlu, A. (2010). "Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi" (Doktora Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [93] More, M. S., Joshi, P. G., et al. (2013). "Schiff base metal complexes and their applications: A review." *Journal of Coordination Chemistry*, 66(1), 1-21.
- [94] Sastri, V. S., Perumareddi, J. R., et al. (2003). *Modern Inorganic Chemistry*. New Age International.
- [95] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley.
- [96] Punniyamurthy, T., et al. (2005). "Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen." *Chemical Reviews*, 105(6), 2329-2363.
- [97] Seltzer, M. D. (1995). Interpretation of the emission spectra of trivalent chromium-doped garnet crystals using Tanabe-Sugano diagrams. *Journal of chemical education*, 72(10), 886.
- [98] McAfee, L. (2000). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry; Part B: application in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, (Nakamoto, Kazuo).
- [99] Lever, A. B. P., & Rice, S. A. (1969). *Inorganic electronic spectroscopy*.
- [100] Kaufman, G. B. (1993). *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, (huheey, james e.; keiter, ellen a.; keiter, richard l.).
- [101] Chai, J. D., & Head-Gordon, M. (2008). Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics*, 128(8).
- [102] Colson, E., Decroo, C., Cooper-Shepherd, D., Caulier, G., Henoumont, C., Laurent, S., ... & Gerbaux, P. (2019). Discrimination of regioisomeric and stereoisomeric saponins from *Aesculus hippocastanum* seeds by ion mobility mass spectrometry. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 30(11), 2228-2237.
- [103] Long, D. A. (1977). *Raman spectroscopy*. McGraw-Hill Companies.
- [104] Gill, P. M., Johnson, B. G., Pople, J. A., & Frisch, M. J. (1992). The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets. *Chemical Physics Letters*, 197(4-5), 499-505.
- [105] Dey, A., Garai, A., Gude, V., & Biradha, K. (2018). Thermochromic, solvatochromic, and piezochromic Cd (II) and Zn (II) coordination polymers: detection of small molecules by luminescence switching from blue to green. *Crystal Growth & Design*, 18(10), 6070-6077.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Ahmet Berat KARABİNA

EĞİTİM DURUMU :

Lisans : 2018-2022, Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya, Bölüm Birincisi ve Fakülte Derecesi olarak mezun oldu.

Lisans : 2020-Pasif, Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji, Çift Anadal programında öğrenciliği pasif halde devam etmektedir.

Yüksek Lisans : 2022-2025, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Tez teslim sürecindedir.

MESLEKİ GEÇMİŞ :

- NEUTEC İLAÇ firmasında 2021 yılında bir aylık stajını Solid Ürün Kalite Kontrol ve Hammadde Kalite Kontrol Uzman yardımcısı olarak tamamladı.
- SAKARYA ÜNİVERSİTESİ Fen fakültesi 2022-2024 iki sene süreyle Young Research Assistant olarak uygulamalı laboratuvar derslerine (Anorganik Kimya Laboratuvarı, Endüstriyel Kimya Laboratuvarı, Analitik Kimya Laboratuvarı, Organik Kimya Laboratuvarı) ve Mühendislik Fakültesinde Makine Mühendisliği, Endüstri Mühendisliği, Metalurji Malzeme Mühendisliği, Çevre Mühendisliği Bölümlerinin Genel Kimya derslerinin Uygulamalı Laboratuvar derslerini verdi.
- TUBİTAK BİDEP – 2210 A Programı bünyesinde 2022-2024 yılları arasında bölüm birinciliği ile mezuniyet ve ALES başarısı nedeniyle desteklenmeye uygun bulunmuştur. Araştırmacı niteliğinde yüksek lisans programı TUBİTAK tarafından desteklenmiştir.
- ALTINAYAR KİMYA SANAYİ VE TİCARET LTD. Şirketinde R&D / QA&QC Specialist olarak 11.11.2024 tarihinde çalışmaya başlamıştır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER :

- Karabina A.B., Boyoğlu G., Bellikan E., Yıldız S.Z., (2024, Temmuz). Catalytic Oxidation Of Aromatic Aldehydes To Carboxylic Acids In Mild Conditions With NaClO₂, Araştırma Makalesi, Turkish Journal of Analytical Chemistry, DERGİPARK.

DİĞER ESERLER

Kongreler

- Karabina A.B., Yıldız S.Z., Bellikan E., (2023, 9-14, Temmuz). Investigation of The Catalytic Activity and Reaction Kinetics of Some Metallo-Phthalocyanines Bearing Schiff Base Complexes as Oxidation Catalysts for Bleaching Systems, Sözlü Sunum, ASIACHEM 19th Asian Chemical Congress, İstanbul, Turkey.
- Karabina A.B., Yıldız S.Z., Bellikan E., (2023, 16-19, Mayıs). Investigation of The Catalytic Activity and Reaction Kinetics of Some Metallo-Phthalocyanines Bearing Schiff Base Complexes as Oxidation Catalysts for Bleaching Systems, Sözlü Sunum, IX. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Ankara, Turkey.

Projeler

- Young Research Assistant programı kapsamında TUROKSİ KİMYA firmasıyla ortak sodyum klorit ve klor dioksit üzerine çalışmalar yapılmış ve bu kapsamda 2023-2024 yılları arasında destek alınmıştır.
- TÜBİTAK BİDEP kapsamında 2210-A Programı (tez konusu) proje programları gibi iki yıl süre ile burs ve araştırma kaynaklarıyla desteklendi.
- TÜBİTAK ULAKBİM'e bağlı TRUBA yüksek başarılı hesaplama sistemi için kaydolunmuş ve Yüksel Lisans Tez çalışmaları boyunca Süper Bilgisayarlara erişim izni verilerek ve tez çalışmaları bu proje kapsamında desteklenmiştir.

Aldığı Akademik Teşekkürleri

- International Journal Of Materials & Product Technology – Volume 66 – Issue 2 – 2023 - Cihangir Tefik Sezgin.
- Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi – 2024 – Tuğba Uğur Genç.