



**DİPİRİN-ÇİNKO KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI**

Yüksek Lisans Tezi

Leyla ÇALIKUŞU

Eskişehir 2019

Dipirin-Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları

Leyla Çalıkuşu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KANİ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Leyla ÇALIKUŞU'nun “Dipirin-Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları” başlıklı tezi 29/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)	:	Prof. Dr. İbrahim KANİ	
Üye	:	Doc. Dr. İlker AVAN	
Üye	:	Doc. Dr. Hakan ERER	

Prof.Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Dipirin-Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları

Leyla ÇALIKUŞU

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2019

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KANİ

Bu çalışmada, çift dişli 1,3,7,9-tetrametil-5-fenildipirometen (DPM) ve 1,3,7,9-tetrametil-5-(4-etoksifenil) dipirometen (EDPM) ligantları ve bu ligantların bazik ortamda Zn(II) ile tepkimesi sonucu bis(1,3,7,9-tetrametil-5-fenildipirinato)-çinko (II) (**DPM**)₂-Zn ve bis(1,3,7,9-tetrametil-5-(4-etoksi) fenildipirinato)-çinko (II) (**EDPM**)₂-Zn kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapıları; NMR, FTIR, UV-vis spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen dipirin-Zn(II) komplekslerinin, çeşitli alkollerin (1-fenil etanol, benzil alkol, sikloheksanol, sinamil alkol) yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Homojen katalizleme ile gerçekleştirilen yükseltgenme tepkimelerinde *t*-bütil hidroperoksit (TBHP) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) oksijen kaynağı olarak kullanılmış ve sentezlenen komplekslerin, çalışılan alkollerin yükseltgenmeleri için oldukça etkin katalizörler olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Dipirometen, Bis(dipirinato) Çinko (II) Kompleksi, Alkol yükseltgenmesi

ABSTRACT

Synthesis and Catalytic activity of Dipyrin-Zinc Complex

Leyla ÇALIKUŞU

Department of Chemistry

Programme in Inorganic Chemistry

Eskişehir Technical University, Graduate Institute of Education, July 2019

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim KANİ

In this study, 1,3,7,9-tetramethyl-5-phenyldipyrromethene (DPM) and 1,3,7,9-tetramethyl-5-(4-ethoxyphenyl)dipyrromethene (EDPM) bidentate ligands and their complexes with Zn(II) in basic media, bis(1,3,7,9-tetramethyl-5-phenyldipyrinato)-zinc(II) (**(DPM)₂-Zn**) and bis(1,3,7,9-tetramethyl-5-(4-ethoxy)phenyldipyrinato)-zinc(II) (**(EDPM)₂-Zn**) have been synthesized. The structures of the ligands and the complexes were characterized by NMR, FTIR, UV-vis spectroscopy and X-ray crystallography. The catalytic activities of synthesized dipyrin-Zn (II) complexes on oxidation of various alcohols (1-phenyl ethanol, benzyl alcohol, cyclohexanol, cinnamyl alcohol) have been investigated. The oxidation reactions were carried out by homogeneous catalysis and t-butyl hydroperoxide (TBHP) and hydrogen peroxide (H₂O₂) used as oxygen sources. The synthesized complexes have found to be highly effective catalysts for the oxidation of the studied alcohols.

Keywords: Dipyrromethene, Bis(dipyrinato) Zinc (II) Complex, Alcohol Oxidation

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

.....
Leyla ÇALIKUŞU

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi sırasında bilgi birikiminden yararlandığım, bana her zaman hoşgörülü olan çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim KANİ'ye;

Tez çalışmamda jüri olma nezaketini gösteren, kıymetli vakitlerini bana ayıran değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. İlker AVAN ve Sayın Doç. Dr. Hakan ERER'e;

Laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. İlker AVAN'a;

Laboratuvarda bazı deneysel prosedürlerde bana yardımcı olan çalışma arkadaşım Demokrat NUHA ve doktora öğrencisi olan Yalçın KILIÇ'a;

Tez yazım sürecimde yanımda olan, birlikte güzel vakit geçirdiğim ve bana yardımcı olan arkadaşlarım Ramazan ÜNLÜ, Tuğba YAKUT, Ayşegül ÖZBAL, İlbilge Merve ŞENOL, Kader ÇITAK, Harun BAŞ, Aybüke AKDENİZ, Selin KARADAĞ, 'a;

Hayatımın her anında benden hiç bir zaman desteğini esirgemeyen, maddi manevi her şekilde yanımda olan, beni bugüne getiren canım AİLEM'e tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Leyla ÇALIKUŞU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Kimyası	1
1.1.1. Koordinasyon Bileşikleri ile İlgili Bazı Kavramlar	2
1.2. Kataliz	3
1.3. Yükseltgenme	8
1.3.1. Metal Katalizörlü Yükseltgenme Tepkimeleri	9
1.3.2. Alkollerin Metal Katalizli Yükseltgenmesi.....	10
1.4. Bis(dipirinato)-Metal Kompleksi.....	13
1.4.1. Dipirometan.....	13
1.4.2. Dipirometen (Dipirin).....	13
1.4.2.1. Dipirometenlerin sentez yöntemleri.....	14
1.4.3. Dipirometen-Metal Kompleksi	16
1.4.4. Bis(dipirinato)-Zn(II) Kompleksi	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
2.1. Materyal.....	19
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler	19
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	19
2.2. Yöntem	20
2.2.1. Ligand sentezi.....	20
2.2.1.1. 5-süstitüe dipirometen ligandının genel sentez yöntemi	20
2.2.1.1.1. 1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirometen ligandı	21

2.2.1.1.2. 1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirometen ligandı .21	
2.2.2. Kompleks Sentezi	21
2.2.2.1. Bis(5-sübstitüe) dipirinato çinko kompleksi genel sentez yöntemi.....	21
2.2.2.1.1. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi	22
2.2.2.1.2. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi	23
2.2.3. Katalitik Çalışmaların Yapılışı	23
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
3.1. Karakterizasyon	24
3.1.1. Kristalografik Çalışmalar	24
3.1.2. Komplekslerin FT-IR Analizleri.....	32
3.1.3. Komplekslerin ve ligandların NMR Analizleri	33
3.1.4. Komplekslerin UV-vis Analizleri.....	34
3.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	38
3.2.1. 1b-Zn ve 2b-Zn kompleksi ile yapılan katalitik çalışmalar	39
3.2.1.1. Farklı substratlar üzerindeki etkisi	39
3.2.1.2. Sinamilalkol optimizasyon çalışmaları	41
3.2.1.2.1. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; subs/kat oranının değişim etkisi	41
3.2.1.2.2. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; Sıcaklık etkisi	43
3.2.1.2.3. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; Çözücü etkisi	45
3.2.1.2.4. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; Oksidant etkisi	47
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	49
KAYNAKLAR	55
EKLER DİZİNİ	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Koordinasyon bileşiği oluşumunun genel gösterimi	2
Şekil 1.2. Koordinasyon bileşikler terimlerinin gösterimi	3
Şekil 1.3. Basit katalitik döngü gösterimi.....	4
Şekil 1.4. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	5
Şekil 1.5. Katalizör eklenmesiyle tepkimenin çok adımlı ve daha düşük aktivasyon enerjisi ile gerçekleşmesinin gösterilmesi	5
Şekil 1.6. Homojen kataliz sistemleri	6
Şekil 1.7. Heterojen kataliz sistemleri	7
Şekil 1.8. Yükseltgenme basamakları genel reaksiyonu	8
Şekil 1.9. TBHP ile olefin ve asetilenlerin dönüşümleri	9
Şekil 1.10. Pirimer, sekonder ve tersiyer alkollerin yükseltgenme reaksiyonları genel gösterimi	10
Şekil 1.11. Benzilalkol yükseltgenme ürünleri.....	11
Şekil 1.12. Sikloheksanol yükseltgenme ürünleri	12
Şekil 1.13. 1-fenil etanol yükseltgenme ürünleri.....	12
Şekil 1.14. Sinamil alkol yükseltgenme ürünleri[51]	12
Şekil 1.15. Dipirometan için IUPAC numaralandırma sistemi ve bağlanma şekilleri.....	13
Şekil 1.16. Dipirometen ve üç olası yapısı için IUPAC numaralandırma sistemi ve geometrik izomerler.	13
Şekil 1.17. Dipirometenin N-H - -N bağı gösterimi.....	14
Şekil 1.18. Dipirometen tautomerizasyonu	14
Şekil 1.19. Asit katalizli asimetric dipirometenlerin sentez yöntemi.....	15
Şekil 1.20. Dipirometanların yükseltgenmesi ile simetrik dipirometen sentez yöntemi.....	15
Şekil 1.21. Dipirometan yükseltgenmesi için yükseltgeyiciler	16
Şekil 1.22. Dipirometen-metal bağlanması genel gösterimi.....	16
Şekil 1.23. Ae-Ran Hyun ve arkadaşlarının geliştirdiği OLED metaryeli olarak kullanılan kompleksler	17
Şekil 2.1. Yükseltgenme analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı	20

Şekil 2.2. Dipirometen ligandı için genel sentez yöntemi	20
Şekil 2.3. Bis (dipirinato)- Zn (II) Kompleksi genel sentez yöntemi	22
Şekil 3.1. 1b-Zn Kompleksinin yapısı((i) 2-x, 2-y, 1-z).....	26
Şekil 3.2. 1b-Zn kompleksinin brim hücre yapısı (c eksen).....	28
Şekil 3.3. 1b-Zn kompleksinin N1-Zn1-N2 ve N3-Zn1-N4 bağ açıları	28
Şekil 3.4. 2b-Zn Kompleksinin yapısı((i) 2-x, 2-y, 1-z).....	29
Şekil 3.5. 2b-Zn kompleksinin birim hücre yapısı (a eksen).....	31
Şekil 3.6. 2b-Zn kompleksinin N3-Zn1-N4 ve N1-Zn1-N2 bağ açıları	31
Şekil 3.7. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) (1b-Zn) Katalizörüne ait FT-IR Spektrumu	32
Şekil 3.8. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) (2b-Zn) Katalizörüne ait FT-IR Spektrumu	32
Şekil 3.9. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) (1b-Zn) kompleksi UV-VIS spektrumu	35
Şekil 3.10. 1b-Zn kompleksi + Sinamilalkol (asetonitril) UV-VIS spektrumu.....	35
Şekil 3.11. 1b-Zn kompleksinin sinamilalkol yükseltgenme katalitik aktivitesi UV-VIS spektrumu	36
Şekil 3.12. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) (2b-Zn) kompleksi UV-VIS spektrumu	36
Şekil 3.13. 2b-Zn kompleksi+ sinamilalkol UV-VIS spektrumu	37
Şekil 3.14. 2b-Zn kompleksinin sinamilalkol yükseltgenme katalitik aktivitesi UV-VIS spektrumu	37
Şekil 3.15. Çalışılan alkollerin, yükseltgenme tepkimeleri ve ürünleri.....	38
Şekil 3.16. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine farklı substratların etkisi.....	39
Şekil 3.17. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine farklı substratların etkisi.....	40
Şekil 3.18. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine subs/kat oranının değişiminin etkisi.....	41
Şekil 3.19. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine subs/cat oranının değişiminin etkisi.....	42
Şekil 3.20. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine sıcaklık etkisi.....	43
Şekil 3.21. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine sıcaklık etkisi.....	44
Şekil 3.22. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine çözücü etkisi	45

Sayfa

Şekil 3.23. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine çözücü etkisi	46
Şekil 3.24. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine oksidant etkisi.....	47
Şekil 3.25. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine oksidant etkisi.....	48
Şekil 4.1. Dipirometan için önerilen sentez mekanizması.....	49
Şekil 4.2. Her dipirometen için önerilen sentez mekanizması	50
Şekil 4.3. Her kompleks için önerilen sentez mekanizması	50
Şekil 4.4. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	51
Şekil 4.5. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	52
Şekil 4.6. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	52
Şekil 4.7. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	53
Şekil 4.8. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	54

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Hoojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırması.....	8
Tablo 3.1. Kopleks 1b-Zn ve 2b-Zn kristal verileri	24
Tablo 3.2. Kopleks 1b-Zn'nun bağ uzunlukları (Å).	26
Tablo 3.3. Kopleks 1b-Zn'nun bağ açıları (°).....	27
Tablo 3.4. Kopleks 2b-Zn'nun bağ uzunlukları (Å),	29
Tablo 3.5. Kopleks 2b-Zn'nun bağ açıları (°).	30
Tablo 3.6. 1b-Zn ve 2b-Zn komplekslerine ait maksimum absorbands değerleri ve derişimleri	34
Tablo 3.7. 1b-Zn kompleksi ile farklı substratların yükseltgenme etkisi.....	39
Tablo 3.8. 2b-Zn kompleksi ile farklı substratların yükseltgenme etkisi.....	40
Tablo 3.9. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine subs/kat Etkisi.....	41
Tablo 3.10. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine subs/kat etkisi.....	42
Tablo 3.11. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine sıcaklık etkisi.....	43
Tablo 3.12. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine sıcaklık etkisi.....	44
Tablo 3.13. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine çözücü Etkisi.....	45
Tablo 3.14. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine çözücü etkisi.....	46
Tablo 3.15. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine oksidant etkisi.....	47
Tablo 3.16. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine oksidant etkisi.....	48

EKLER DİZİNİ

Sayfa

Ek 1. 1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirometen (1b) Ligandına ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu.....	1
Ek 2. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirino) Zn(II) (1b-Zn) Katalizörüne ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu	2
Ek 3. 1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirometen (2b) Ligandına ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu	3
Ek 4. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirino) Zn(II) (2b-Zn) Katalizörüne ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu	4
Ek 5. Benzil alkol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı	5
Ek 6. Sinamilalkol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı.....	6
Ek 7. Sikloheksanol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı	7
Ek 8. 1-fenil etanol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı	8

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alfa
β	: Beta
C	: Karbon
CO	: Karbonmonooksit
cm^{-1}	: Dalga Sayısı
CH_3	: Metil
CH_2CH_3	: Etil
CN	: Siyanür
CaO_2	: Kalsiyum peroksit
CH_3CN	: Asetonitril
$^{\circ}\text{C}$	: Selsiyus
^{13}C NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
d	: Dublet
dd	: Dublet'in dublet'i
DDQ	: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DCM	: Diklorometan
E.N.	: Erime Noktası
FTIR	: Fourirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Fe_2O_3	: Demir (III) Oksit
GC	: Gaz kromatografisi
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
H_2	: Hidrojen gazı
Hz	: Hertz
^1H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
J	: Eşleşme Sabiti
L	: Ligant
M	: Metal
m	: Multiplet
Me	: Metil
Me-OH	: Metil alkol
MHz	: Megahertz
mg	: Miligram

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NaOH	: Sodyum hidrosit
NaHCO ₃	: Sodyum bi karbonat
O ₂	: Oksijen gazı
OLED	: Organik ışık yayan diyot
Ph	: Fenil
ppm	: Milyonda bir birim
R	: Alkil grup
s	: Singlet
�	: Kimyasal Kayma Değeri
TBHP	: Tersiyer b�til hidrojen peroksit
TON	: �evrim sayısı
TOF	: �evrim frekansı
TFA	: Trifloroasetikasit
t	: Triplet
Uv-Vis	: Ultraviyole-Görünür bölge
ZnO	: Çinko Oksit
�H	: Tepkime ısısı

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşikler, bir metal atomu ve bu metal atomuna elektron çifti sunan ligandlardan oluşan bir veya daha fazla koordine kovalent bağı içeren yapılardır (**Şekil 1.1**). Koordine kovalent bağı, bağı oluşturacak olan her iki elektronunun da aynı atom tarafından sağlandığı bağlardır [1]. Böyle oluşan kompleksler genelde yüklü ya da nötraldir. Lewis asit-baz tanımına göre elektron çifti alan maddeler asit, elektron çifti veren maddeler bazdır. Bu tanımdan yola çıkılarak koordinasyon bileşiğinde metal atomuna elektron çifti vererek bağ yapan liganda baz, liganddan elektron çifti alan metal atomuna da asit denilmektedir.

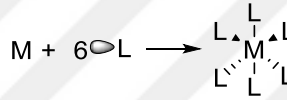
Koordinasyon kimyası modern kimyanın başlangıcı olarak görülmektedir. On beşinci yüzyıldan önce bilinen ilk kompleks, parlak kırmızı renkli 1,2 dioksi, 9,10-antrokinon yapısında olan alizarin boyalarının kalsiyum ve alüminyum tuzlarıdır. On altıncı yüzyılda tetraaminbakır iyonu ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) bileşiği oluşturulmuştur. Prusya mavisi olarak bilinen demir tris[hekzasiyanoferrat(II)] ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) pigment olarak kullanılması koordinasyon bileşiklerinin boya uygulamalarında kullanılmasının öncüsü olmuştur [2].

Koordinasyon kimyasında yapının ve bağlanmanın sistematik olarak incelenmesi 1798 yılında Tassaert tarafından yapılmaya başlanmıştır ve bu çalışmalar Wilhelm Blomstrand, Jorgensen ve Alfred Werner gibi tanınmış kimyagerler tarafından on dokuzuncu yüzyılın sonlarına kadar devam etmiştir [3] [4]. Alfred Wener'in 1893 yılında yapmış olduğu koordinasyon teorisi modern koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuştur [5]. Koordinasyon kimyası zamanla günümüze kadar organik ve endüstriyel kimyada katalizör, tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, suların sertliğinin giderilmesi, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör maddelerin sentezi gibi endüstriyel ve akademik alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir. Koordinasyon bileşikler gaz depolama, gaz ayırımı, manyetik materyal, lüminesans gibi uygulama alanlarında da oldukça sık kullanılmaktadır.

1.1.1. Koordinasyon Bileşikleri ile İlgili Bazı Kavramlar

Merkez Atomu veya Merkez İyonu: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde bulunan, diğer yan gruplara bağlı olan ve elektron kabul eden katyon veya geçiş metalidir. Bilinen elektrostatik kurallara göre koordinasyon bileşiğinin merkezinde negatif yüklü iyon yer alamaz.

Ligand: Merkez atoma en az bir çift elektron verebilen ve ikincil değerlik ile merkezi metal iyonuna veya atomuna bağlanan herhangi bir atom, iyon veya yüksüz moleküllere denir. NH_3 , H_2O , CO gibi nötr moleküller ve Cl^- , OH^- , CN^- gibi anyonlar ligantlara örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.1. Koordinasyon bileşiği oluşumunun genel gösterimi

Birincil Koordinasyon Küresi: Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlanan ligandların oluşturduğu bölgedir. Birincil koordinasyon küresi pozitif yüklü, yüksüz ve negatif yüklü olabilir (Şekil 1.2.).

Koordinasyon sayısı: Doğrudan merkez atomuna bağlanan toplam donör atom sayısını belirten metal iyonunun bir özelliğidir.

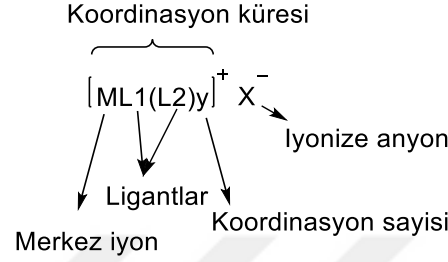
Tek dişli ve çok dişli Ligandlar: Ligandlarda bir veya daha fazla sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandların sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanmasına tek dişli ligantlar denir. Bazı ligandlar daha fazla donör atom bulundurur, donör atomlarının metal atomuna bağlanmasına çok dişli ligand denir. Çok dişli ligandların geçiş metalleri ile yaptıkları koordinasyon bileşikler ligandın metalle birden fazla koordine bağ yapma özelliğinden dolayı güçlü ve kararlı bileşikler oluştururlar.

Birincil değerlik: metal iyonu üzerindeki yükü dengeleyebilen bileşiklerdir. Örneğin -2 yük taşıyan bileşikler dengeleyen +2 yüklü metal bulunur. Birincil değer iyoniktir ve ikincil koordinasyon alanındadır.

İkincil değerlik: Boş orbital sayısını ve koordine kovalent değerliğini gösterir. Metal iyonunun kaç boş orbitali var olduğunu gösterir ve ilk koordinasyon alanında bulunur.

Kompleks: Belirli sayıda ligand ile çevrili merkezi bir metal atom ya da iyon içeren koordine kovalent bağları tarafından bir arada tutulan bir molekül ya da iyondur.

Çok çekirdekli kompleks: Birden fazla metal atom veya iyon içeren bir komplekslerdir. Bu metal iyonları bazen uygun köprü ligandlar ile birbirine bağlanarak çok çekirdekli polimerik yapılar oluştururlar.



Şekil 1.2. Koordinasyon bileşikleri terimlerinin gösterimi

1.2. Kataliz

Birçok endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyon katalizörler sayesinde ilerlemektedir [6]. Termodinamik olarak istemli ilerleyen bir kimyasal reaksiyona, reaksiyon sırasında tüketilmeyen bir madde eklenmesiyle reaksiyonun hızlandırılması işlemine *kataliz* denir. Kataliz işleminde kullanılan ve reaksiyon sırasında tüketilmeyen maddelere ise *katalizör* adı verilmektedir. Katalizörler, kısa zamanda ve daha az çaba ile ürünlerin oluşmasını sağladığı için endüstriyel sentezlerde vazgeçilmez unsurlardır.

Katalizör terimi ilk defa 1835 yılında İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır [7]. Katalizör kullanımı fermantasyon ile alkollü içeceklerin üretimi ya da sirke üretimi ile etanol yükseltgenmesi gibi tepkimelerde kullanılmaktadır. Yağ hidrolizi ve dietil eter ile sabun üretimi, etanolün dehidrasyonu 16. ve 17. yy.'larda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlara örnek verilebilir [8].

19.yy'ın başlarında Gattlieb Sigismund Constantin Kirchhoff tarafından nişastanın asit katalizörlüğünde şekere dönüşümü incelenmiş. Sir Humphry Dovyin ise platin varlığında alkolün asetik asite yükseltgenmesini gözlemlemiştir [9].

1890'larda Wilhelm Ostwald kimyasal reaksiyonun hızını değiştiren maddeleri katalizör olarak tanımlamıştır ve bu tanım ile katalizörlerin reaksiyondaki dengenin konumunu değiştirmediğini ifade etmiştir [10], [11].

1879 da Fransız kimyacı Berthelot, karboksilik asit ve alkollerin reaksiyonu ile esterlerin üretilmesi için reaksiyonun katalitik miktarda bir inorganik aside ihtiyaç

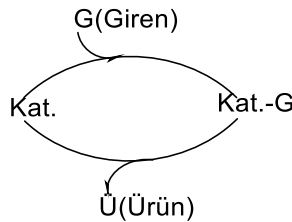
duyduğu kadar, tersi reaksiyonda yani esterlerin hidrolizi için de inorganik bir aside ihtiyaç olduğunu belirlemiştir [12]–[14].

1912 yılında Sabatier, etilen ve karbonmonoksit gazlarını Ni ve Co metalleri varlığında hidrojenlendirmeyi başarmış ve ağırlıklı olarak bu çalışmaları nedeniyle Nobel ödülü almaya hak kazanmıştır. Fransız kimyacı Paul Sabatier, sıvı doymamış yağları nikel katalizörlüğünde hidrojenlendirerek katı doymuş yağları elde etmiştir [15]–[17].

II. Dünya Savaşı öncesi endüstriyel katalizin öne çıkan noktalarından biri, Roelen tarafından alifatik aldehitler, karbonillerin varlığında olefinlere CO ve H₂ eklenmesiyle sentezlenmesidir [17], [18]. Bu homojen olarak katalize edilen reaksiyon, 1942'de Ruhr-Chemie tarafından ticarileştirilmiştir ve 'Oxo Synthesis' olarak bilinmektedir. II. Dünya Savaşı sırasında ve sonrasında (1970 yılına kadar) endüstriyel ölçekte çok sayıda katalitik reaksiyon gerçekleştirilmiştir [19].

Katalizörler, termodinamik olarak tepkimenin hızını artırabilir, fakat termodinamik dengenin pozisyonunda değişiklik meydana getiremezler [20]. Katalizörler reaksiyona giren maddelerle daha düşük enerjili aktifleşmiş kompleksler oluşturur. Böylece aktifleşme enerjisi küçülür ve reaksiyonun hızı artar.

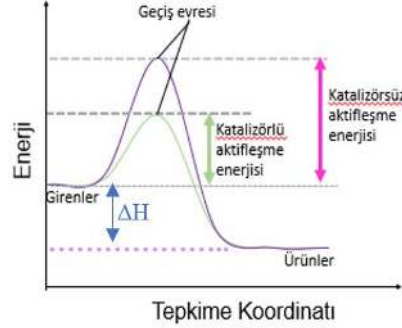
Katalizör ve reaktant-ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olan reaksiyonlara *katalitik reaksiyonlar* denir. Katalitik reaksiyon döngüsel bir işlemdir. Substrata bağlanan katalizör, çeşitli basamaklardan geçip substratın ürüne dönüştürülmesini sağlar ve reaksiyon bitiminde kendi yapısında herhangi bir değişiklik olmadan ortamdan ayrılırlar. **Şekil 1.3.**'de görülen basit katalitik döngü gösterimidir [21]. İyi bir katalizör, yapısı bozulmadan birçok kez katalitik döngü gerçekleştirebilmelidir.



Şekil 1.3. Basit katalitik döngü gösterimi

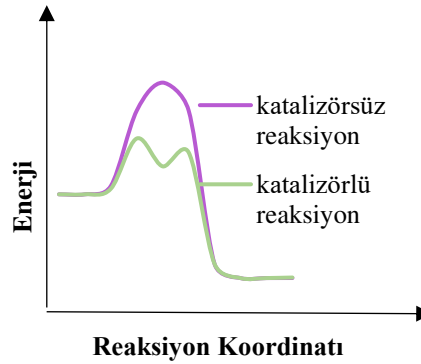
Şekil 1.4.'de görüldüğü üzere, katalizör kullanıldığında, yeşil renk ile gösterilen yeni bir tepkime yolu açılır. Ancak girenlerin ve ürünlerin enerji durumları değişmediği için, ΔH 'da değişmemektedir. Bu tepkimenin tersi olan tepkimenin aktifleşme enerjisinin

azalması, ileri tepkimenin aktifleşme enerjisindeki azalmasına eşittir. Böylece katalizörlerin ileri ve geri tepkimelerinin hızlarını aynı oranda değiştirdiği anlaşılır.



Şekil 1.4. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi

Bir tepkime yavaş olarak bir adımda gerçekleşirken, katalizör kullanıldığında adım sayısı Şekil 1.5.'de görüldüğü gibi artabilir, bu ara adımlarda substratla katalizör çeşitli şekillerde etkileşimler gerçekleştirir. Bu adımların aktifleşme enerjilerinin en büyüğü bile katalizörsüz tepkimenin aktifleşme enerjisinden çok daha küçüktür. Burada önemli olan substrat ve katalizörün bağlanma gücünün orta kuvvette olmasıdır. Katalizör substrata çok güçlü bağlanırsa ara ürün kararlı olur ve substratı bırakamaz ya da katalizör substrata çok zayıf bağlanırsa katalitik aktivite gösteremez.



Şekil 1.5. Katalizör eklenmesiyle tepkimenin çok adımlı ve daha düşük aktivasyon enerjisi ile gerçekleşmesinin gösterilmesi

Her katalizör her reaksiyonu katalizleyemez. Reaksiyon için en uygun katalizör deneysel yollardan bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, yürümesi olası olan iki reaksiyondan yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası

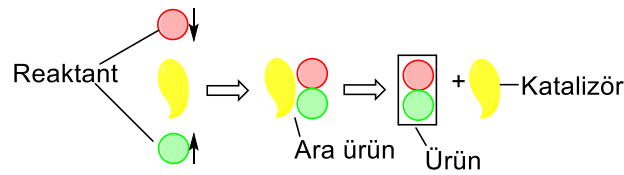
reaksiyonlardan sadece birisini katalizlemesine *seçicilik* denir. Bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne de *katalizör aktifliği* adı verilir [22]. Katalizörün aktifliği ve seçiciliğini belirtmek için TON (turnover number, çevrim sayısı) ve TOF (turnover frequency, çevrim sıklığı) değerlerine bakılmaktadır [23]. Çevrim sayısı anlamına gelen TON değeri; bir katalizörün mol başına dönüştürdüğü moleküllerinin toplam mol sayısını ifade eder. TOF değeri ise çevrim frekansı anlamına gelmektedir ve birim zamandaki çevrim sayısını verir.

$$\text{TON} = \frac{\text{Oluşan ürünün mol sayısı}}{\text{Katalizörün mol sayısı}}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{Oluşan ürünün mol sayısı}}{(\text{Katalizörün mol sayısı} \times \text{Zaman})}$$

Literatürde sentezlenen ve kullanılmakta olan, Lewis asitleri, organometalik kompleksler, organik ve anorganik polimerler, enzimler gibi çok sayıda katalizör türü vardır. Ayrıca reaksiyon ortamlarında katalitik sistemler homojen ve heterojen olarak kullanılabilirler. Bu iki katalizör türlerinin işleyiş koşulları farklılık göstermektedir fakat kataliz esasları aynıdır. *Homojen kataliz*, katalizörün reaktiflerle aynı fazda moleküler olarak dağılmasıdır. *Heterojen kataliz*, katalizörün ve reaktiflerin faz sınırı ile ayrılan farklı fazlardadır.

Homojen katalizde, gaz veya sıvı olarak bulunan katalizör ve tepkimeye giren maddeler ile aynı fazdadır [24]. Homojen kataliz kinetiği ve mekanizmalarından dolayı kimyada önemli alanlardan biridir (**Şekil 1.6.**).

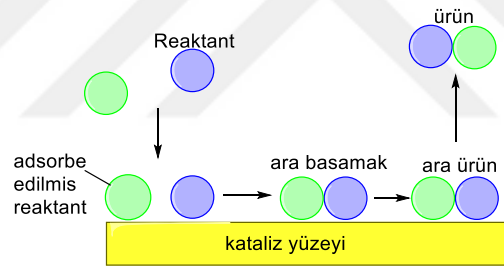


Şekil 1.6. Homojen kataliz sistemleri

Homojen katalizlemenin önemli avantajlarından biri yüksek seçicilik sağlayabilmesidir. Genel olarak homojen katalizörler endüstriyel uygulamada geri kazanımının sağlanması için katı destek üzerine tutturularak heterojen katalizör haline dönüştürülür. Teknik olarak heterojen olmasına karşın katalizör homojen formun karakteristik işlevini devam ettirir. Heterojenleştirilmiş katalizörler genelde tek tip aktif alana sahiptir. Homojen kataliz heterojenleştirilmiş katalizöre göre daha yüksek seçiciliğe

sahiptir. Ayrıca homojen katalizörler ligand değişikliğine ve modifikasyon işlemine daha uygundur [25]–[27]. Homojen katalizde, katalizörün reaksiyona doğrudan karışması ve reaktiflerle moleküler arası etkileşimin yüksek olması ve sıcaklığı artırılmadan reaksiyon hızında artış göstermesi bir avantajdır. Ancak reaksiyon tamamlandıktan sonra geri dönüşümünün zor olması ya da reaksiyondan uzaklaştırmak için özel tekniklere ihtiyaç duyulması dezavantajdır [28], [29].

Reaksiyona giren maddelerin ve katalizörlerin aynı fazda bulunmadığı katalitik tepkimelere *heterojen kataliz*, kullanılan katalizörlere *heterojen katalizör* denir. Genellikle heterojen katalizörler katıdır ve reaktifler sıvı veya gaz fazı çözeltileri içerisindedir (**Şekil 1.7.**) [30]. Heterojen katalizörler reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilme avantajına sahip olmasına rağmen yüksek enerjili (yüksek basınç ve sıcaklık) reaksiyon şartları gerektirmektedirler [31]. Ancak heterojen katalizörler ayırım kolaylığı, tekrar tekrar kullanılabilmeleri, kararlı yapıda olmalarından dolayı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir.



Şekil 1.7. Heterojen kataliz sistemleri

Heterojen katalizörler, difüzyon güçlüklerinden ve belirli bir katalitik yüzeyin katalizlenmesinde kullanıldıklarından homojen katalizörlere göre daha düşük aktivite göstermektedirler. Heterojen katalizörler genellikle polimer destekler, metal ve metal-oksitlerdir. Metalik katalizörlerin çoğunda d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler.

Heterojen ve homojen kataliz reaksiyonları arasındaki farklar **Tablo 1.1.**'de verilmiştir.

Tablo 1.1. *Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırması*

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon Koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün Ömrü	Kolayca zehirlenebilir	Uzun
Karalılık	Kararsız	Çok Kararlı
Çözücü Sınırlaması	Yok	Var
Hazırlanması	Zor	Kolay
Katalizör Geri Kazanımı	Zor	Kolay

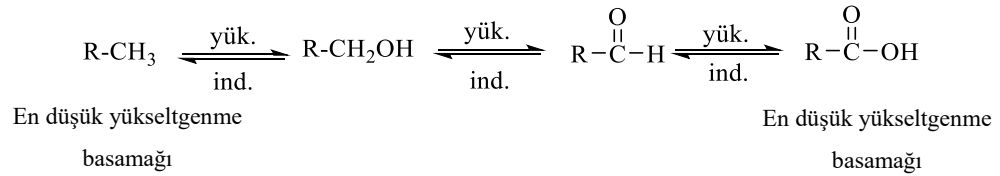
1.3. Yükseltgenme

Yükseltgenme, bir atom ya da bir kimyasal türünden elektron kaybının gerçekleştiği bir reaksiyon olarak tanımlanır.

Yükseltgenme ilk zamanlar tanımlaması oksijenin bir bileşiğe katılması olarak tanımlanmıştır [32]. Bu durumda bir atomun oksijen ile bileşik oluşturması, birleştiği atomdan elektron kaybını ve böylece onun yükseltgenmesini sağlamaktaydı. Ancak yükseltgenmenin tanımlaması diğer kimyasal reaksiyon türlerini içerecek şekilde tekrardan yapılmış ve genişletilmiştir [33]. Eski yükseltgenme tanımının klasik bir örneği, pas oluşturmak için demirin oksijenle birleşmesi tepkimesidir.



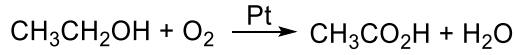
Elektron keşfedildikten ve kimyasal reaksiyonlar açıklandıktan sonra, bilim adamları elektron kaybeden bir tür ve elektron kazanan bir başka türün olduğunu ve bu iki olayında (yükseltgenme ve indirgeme) birlikte meydana geldiğini bulmuştur. Yükseltgenme ve indirgemenin meydana geldiği kimyasal tepkimeye redoks tepkimesi adı verilmektedir (Şekil 1.8.).

**Şekil 1.8.** *Yükseltgenme basamakları genel reaksiyonu*

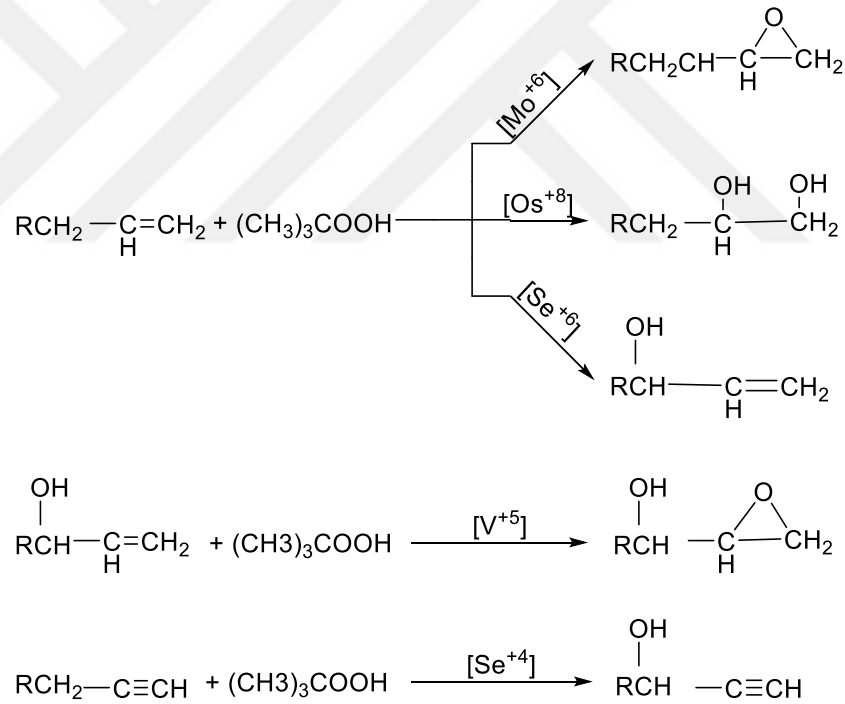
Bir metalin oksijen gazı ile yükseltgenmesi daha sonra şöyle açıklanabilir; metal atomu katyon oluşturmak için elektronları kaybeder (okside olur) oksijen molekülü ile oksijen anyonları oluşturmak için elektronlar kazanır [32], [33].

1.3.1. Metal Katalizörlü Yükseltgenme Tepkimeleri

Katalitik yükseltgenmenin ilk gözlemi, 1820'de Davy'ye tarafından etanolün platin varlığında asetik aside oksitlendiğini göstermesiyle yapılmıştır [34].



1933'te keşfedilen etilenin gümüş katalizli yükseltgenmesi sonucu etilen oksidi oluşması gibi bazı endüstriyel işlemler olmasına rağmen, metal katalizli yükseltgeyici alanı 1940'larda önem kazanmıştır [35]. Laboratuvar ölçekli sentezlerde seçici yükseltgenme gerçekleşmesi için çeşitli metal katalizli yükseltgenmeler geliştirilmiş ve metal katalizörlerin önemi *t*-bütil hidrojen peroksit (TBHP) ile olefinlerin ve asetilenlerin dönüşümlerinde **Şekil 1.9.**'da gösterilmiştir [36].



Şekil 1.9. TBHP ile olefin ve asetilenlerin dönüşümleri

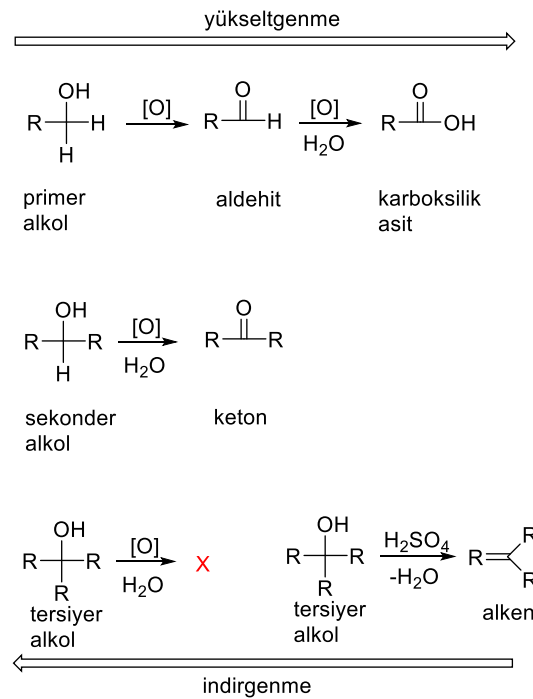
Katalitik yükseltgenme reaksiyonları endüstride su ve çevre kirliliği önlenmesinde polimer kimyasında sülfürik asit üretimi, amonyak sentezi, petrol endüstrisinin ilerlemesinde, ve hidrokarbonların oksijen içeren ürünlere dönüşümü gibi kullanım alanları bulunmaktadır [37].

1.3.2. Alkollerin Metal Katalizli Yükseltgenmesi

Alkollerin yükseltgenmesi sentetik organik kimyada temel bir dönüşüm reaksiyonudur ve aynı zamanda alkollerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesi ile önem taşımaktadır [38], [39]. Alkollerin katalitik yükseltgenme reaksiyonları aldehitler, ketonlar ve diğer karbonil türevlerine dönüştürür [40], [41].

Alkollerin yükseltgenmelerinde O₂, H₂O₂, TEMPO, TBHP gibi oksidantlar en çok kullanılan oksijen kaynaklarıdır. Pt, Pd, Ru, Ir ve Rh gibi nadir metallerin komplekslerinin alkol yükseltgenmesi için katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır [42]. Ekonomik değeri yüksek bu metallerin yerine daha etkili ve daha ucuz metal-ligant komplekslerinin geliştirilmesi organometalik kimyanın güncel araştırma alanlarından biridir [43].

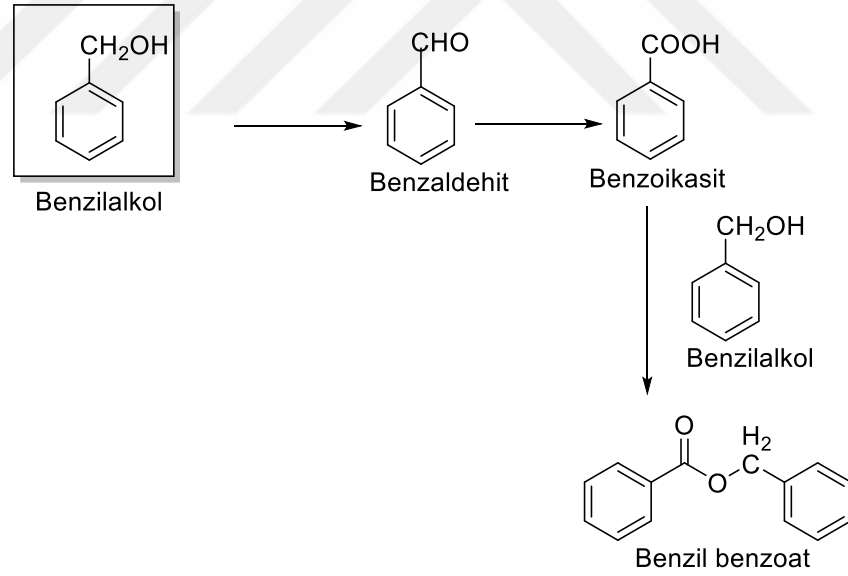
Yükseltgenme ürünleri, ilk olarak alkolün derecesine yani hidroksil grubunun bağlı olduğu karbonun süstitüsyonuna bağlıdır. Primer, sekonder ve tersiyer alkollerin yükseltgenme ürünleri birbirlerinden farklıdır. Birincil alkollerin yükseltgenme reaksiyonları sonucunda aldehitler ve karboksilik asitler oluşurken ikincil alkollerin yükseltgenmesinde ketonlar oluşur. İkincil alkollerde ürün ketondur ve daha fazla okside olmazlar. Tersiyer alkoller yükseltgenmeye karşı dayanıklıdır. Fakat asidik bir yükseltgen kullanıldığında alkenlere dönüşmektedir ve alkenin yükseltgenmesi gerçekleşmektedir (Şekil 1.10.) [44] .



Şekil 1.10. Primer, sekonder ve tersiyer alkollerin yükseltgenme reaksiyonları genel gösterimi

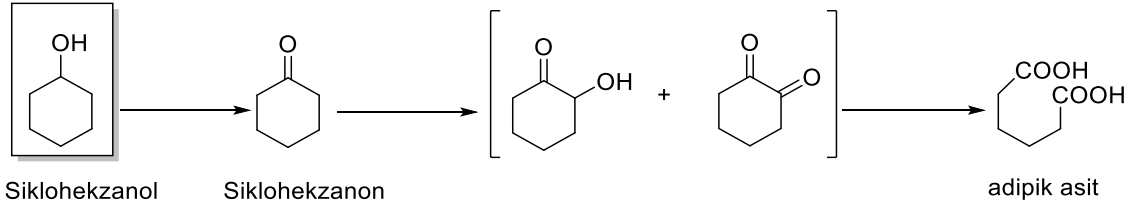
Pirimer alkoller uygun yükseltgeyici reaktif kullanıldığında aldehit ya da aside dönüşümü belirlenebilir. Örneğin piridinyum klorokromat (PCC) reaktifi kullanıldığında ürün aldehit olur ve karboksilli asite dönüşüm gerçekleşmez. Potasyum permanganat (KMnO_4) kullanıldığında ise karboksilli asitlere kadar dönüşüm gerçekleşir. Sekonder alkollerde, standart yükseltgeyiciler kullanılarak ketonlara kadar yükseltgenebilir. Ketonların bir sonraki yükseltgenme basamağında karbon-karbon bağının kopmasının yüksek enerji gerektiren bir tepkime olması nedeniyle geleneksel yükseltgeyiciler ile yapılan yükseltgeme reaksiyonları ilerlemez [45]. Ancak, ketonların peroksi asitler gibi güçlü yükseltgeyiciler ile yükseltgenmesi sonucunda ester ve diğer karboksilik asit bileşikleri elde edilebilir [46].

Primer alkol olan benzil alkolün yükseltgenmesi reaksiyon koşullarına bağlı olarak **Şekil 1.11.**'de gösterildiği gibi yükseltgenme ana ürünü olan Benzaldehit ve aşırı yükseltgenme ile benzoik asite ve benzil benzoata dönüşebilmektedir [47].

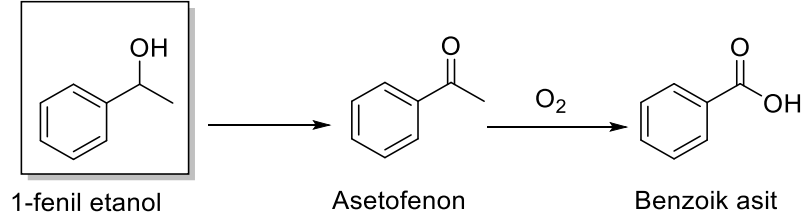


Şekil 1.11. Benzilalkol yükseltgenme ürünleri

İkincil alkol olan sikloheksanolün [48] ve 1-fenil etanolün [49] yükseltgenme reaksiyon ürünleri sırasıyla sırasıyla adipik asit (**Şekil 1.12.**) ve benzoik asittir (**Şekil 1.13.**).

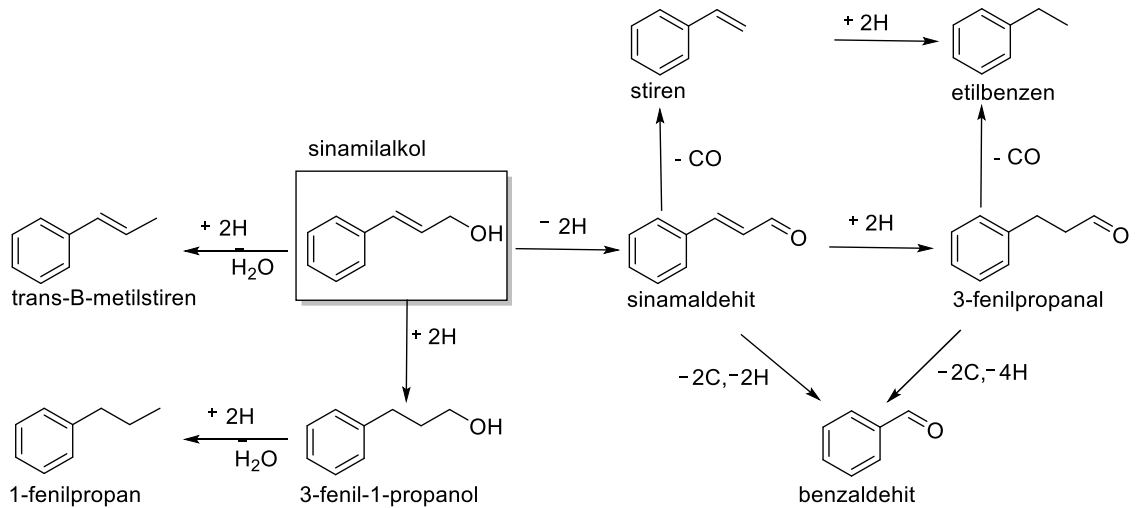


Şekil 1.12. Sikloheksanol yükseltgenme ürünleri



Şekil 1.13. 1-fenil etanol yükseltgenme ürünleri

Sinamil alkol benzen sübstitüye alil alkoldür. Hidroksil ve alkenil olmak üzere iki fonksiyonel gruba sahiptir. Sinamil alkolün hidrojeninin uzaklaşması ile sinamaldehyitten farklı olarak, hidrojenasyon ve hidrojenoliz reaksiyonlarıyla 3-fenil-1-propanol ve trans- β -metilstiren oluşabilmektedir. Oluşan üç ürününde, 1-fenilpropan, stiren, 3-fenil-1-propanal, etilbenzen ve benzaldehit gibi farklı ürünlere dönüşebilmektedir (Şekil 1.14.). Sinamil alkolün yükseltgenmesi sonucu oluşan sinamaldehyit gıda ve parfüm endüstrisinde kullanılan önemli endüstriyel ürünlerden birisidir [50].



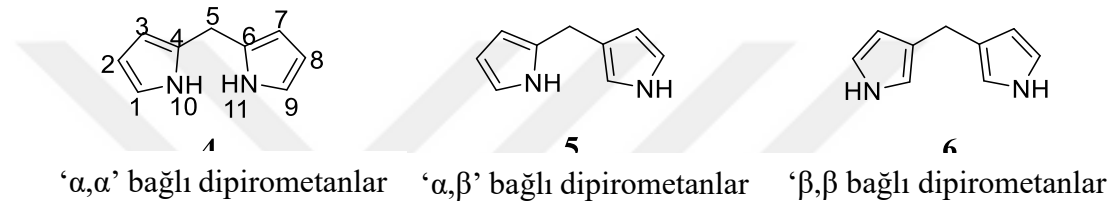
Şekil 1.14. Sinamil alkol yükseltgenme ürünleri[51]

1.4. Bis(dipirinato)-Metal Kompleksi

1.4.1. Dipirometan

Dipirometanlar, iki pirolik halkanın bir metilen köprüsü ile bağlanması sonucunda oluşan yapıdır [52].

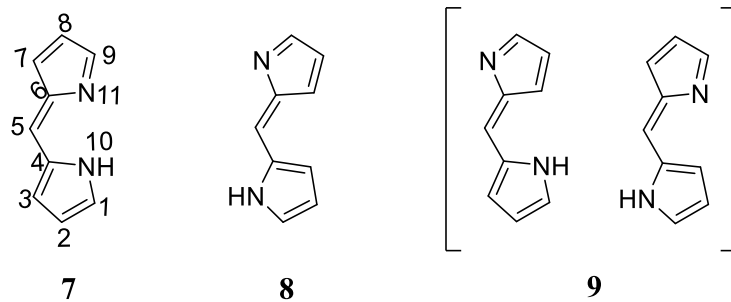
Dipirometanların, 1-, 4-, 6- ve 9-pozisyonları α -pozisyonu, 2-, 3-, 7- ve 8-pozisyonları β -pozisyonu olarak gösterilmiştir. 5-pozisyonu ise meso-pozisyon olarak belirlenmiştir. Metilen köprüsünün konumuna bağlı olarak, dipirometanlar üç kategoriye ayrılabilir: ' α,α ' bağlı dipirometanlar **4**; ' α,β ' bağlantılı dipirometanlar **5**, ' β,β ' bağlantılı dipirometanlar **6** [53].



Şekil 1.15. Dipirometan için IUPAC numaralandırma sistemi ve bağlanma şekilleri

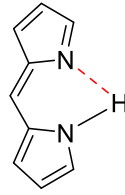
1.4.2. Dipirometen (Dipirin)

Dipirometenler dipirometanlara göre bir fazla doymamışlığa sahip olan yapılardır [54]. Dipirometanlar ile yapısal benzerlik gösterirler ancak dipirometenlerin iki pirolik üniteleri tamamen konjuge olmuş ve düzlemsel haldedir [55]. İlk olarak Ploty tarafından 1914'te bulunmuştur [56]. Dipirometen pirol gruplarının merkezi metin karbonu etrafında dönmesinden dolayı üç farklı geometride bulunabilirler (Şekil 1.16.) [57].



Şekil 1.16. Dipirometen ve üç olası yapısı için IUPAC numaralandırma sistemi ve geometrik izomerler.

Bu üç farklı geometri arasında, Şekil 1.18.'de gösterilen yapı molekül içi hidrojen bağı (N-H $\cdots$ N) nedeniyle en kararlı ve konformasyonu en yaygın olanıdır (Şekil 1.17.) [58].



7

Şekil 1.17. *Dipirometenin N-H - - N bağı gösterimi*

Bir dipirometen molekülünde, iki pirolik halka ve metin köprüsü, maksimum π konjugasyonuna ulaşmak için eş düzlemindedir ve iki azot atomu arasındaki proton transferi ile dipirometenin tautomerizasyonu sağlanabilir (**Şekil 1.18.**) [59].



Şekil 1.18. *Dipirometen tautomerizasyonu*

Dipirometenlerin kararlılıklarını sübstitüent gruplara bağlıdır. Sübstitüe edilmemiş dipirometenler; sübstitüe edilmemiş halkanın elektrofilik ve nükleofilik saldırıya karşı güçsüz olmaları nedeniyle kararlılığı azdır. Mezopozisyonuna aril gruplarının bağlanması ile dipirometenlerin kararlılığının arttığı bilinmektedir [60].

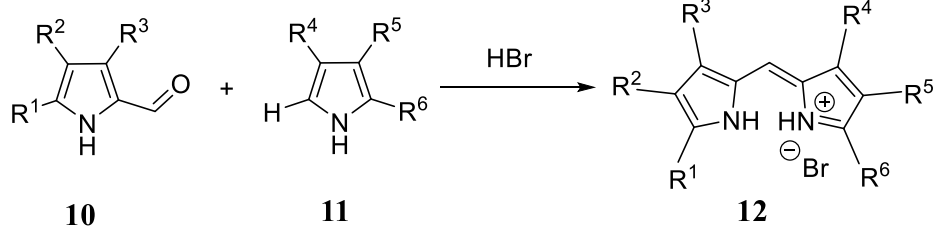
Dipirometenler sentez kolaylığı, sağlamlıkları, fotofiziksel özellikleri ve değişken geometrileri açısından oldukça fazla araştırılan bileşikler arasında yer almaktadır [61].

1.4.2.1. Dipirometenlerin sentez yöntemleri

Dipirinlerin sentez yöntemi iki farklı şekilde gerçekleşir. Bunlardan biri asimetrik 5 konumunda sübstitüe edilmemiş dipirometenlerin sentezi diğeri ise simetrik 5 konumunda sübstitüe edilmiş dipirometenlerin sentezidir [62].

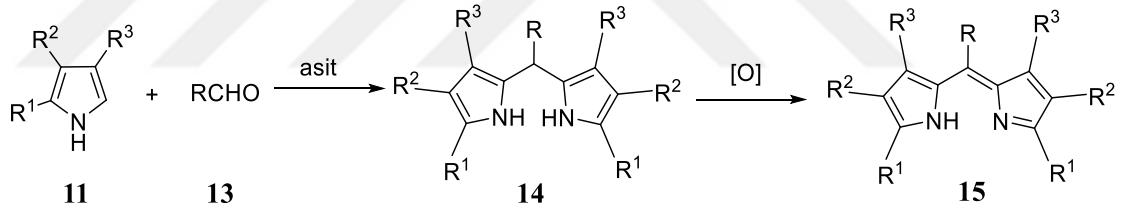
Asimetrik 5 konumunda sübstitüe edilmemiş dipirometenler (**12**) 2-formilpirol (**10**) ve 2 konumunda sübstitüe olmamış pirolün (**11**) güçlü bir asit varlığında kondenzasyonu ile elde edilir (**Şekil 1.19.**). Bu asit genellikle hidrobromik asittir [62], [63]. Bu durumda elde edilen dipirometenler genellikle hidrobromür tuzları şeklinde kullanılmaktadır. Bu yöntem asimetrik 5 konumunda sübstitüe olmamış dipirometenlerin sentezi için uygun bir yöntemdir. Ayrıca bir pirol karbonil katyon öncüsü ile 2-konumunda sübstitüe olmamış pirolün kondenzasyonu ile da asimetrik 5 konumunda sübstitüe olmamış

dipirometanlerin sentezi gerekleŖebilir daha sonra yükseltgenme ile dipirometenler elde edilebilir [64].



Ŗekil 1.19. Asit katalizli asimetrik dipirometenlerin sentez yöntemi

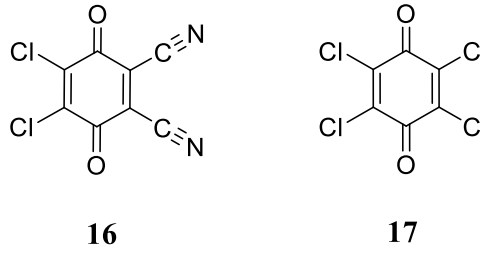
Diğeri bir yöntem olan simetrik 5 konumunda sübstitüe olmuŖ dipirometenlerin **15** sentezi dipirometanların yükseltgenmesi ile gerekleŖmektedir. Bu yöntemde aldehytlerin **13** pirol **11** ile asit katalizli oda sıcaklığındaki kondenzasyonundan dipirometanları **14** ardından dipirometanların yükseltgenmesi ile dipirometenlerin oluŖması Ŗeklinde iki basamaktan oluŖmaktadır (**Ŗekil 1.20.**) [65].



Ŗekil 1.20. Dipirometanların yükseltgenmesi ile simetrik dipirometen sentez yöntemi

Dipirometan sentez aŖamasında asit katalizi kullanılmasının nedeni yan ürün oluŖumunu en aza indirmektir. Lindsev ve Prostat dipirometan oluŖumunu elde ederken katalitik miktarda bir lewis asidi (TFA veya InCl_3 gibi) kullanarak ve ayrıca hem reaktant hemde çözücü olarak pirolu kullanarak bu yöntemin uygun bir hale gelmesini saėlamıŖtır [66], [67].

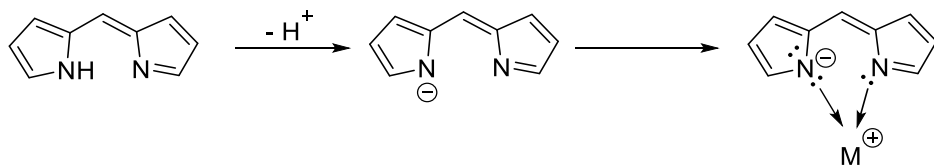
Dipirometanların yükseltgenmesi için en yaygın kullanılan yükseltgeyiciler; 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) **16** ve p-kloranil **17**'dir (**Ŗekil 1.21.**). Bu reaksiyon oda sıcaklığında gerekleŖir ancak verimi çok yüksek olmamaktadır [68], [69].



Şekil 1.21. *Dipirometan yükseltgenmesi için yükseltgeyiciler*

1.4.3. Dipirometen-Metal Kompleksi

Dipirometenler çeşitli metal iyonları ile dışlı ligand olacak şekilde birçok kompleksler oluşturmuştur (Şekil 1.22.) [70]. Dipirometen kompleksleri, periyodik cetvelin 2. grup elementlerin yanı sıra bir çok geçiş metaliyle kompleks oluşturmuştur [71]. Geçiş metallerinin ilk dipirrinato kompleksleri 1929'ların sonlarında bulunmuştur [56]. Betley daha önce Li, Fe, Co, Ni, Mn ve Zn'ye koordine edilmiş dipirometen ligandlarıyla kompleks sentezini gerçekleştirmiştir [72]. Ayrıca dipirometen demir komplekslerinin, C – H bağlarını aminleme yeteneğini göstermiştir. Mason grubu daha önce Zn, Rh, Ni ve Cr de dahil olmak üzere geçiş metallerinin yanı sıra grup 13 elementleri Al, Ga ve In ile dipirometen komplekslerini sentezlemiştir [73], [74]. Son zamanlarda da bu komplekslerin metal-organik çevreleri, floresan etiketleme, koordinasyon polimerleri ve kataliz kimyasındaki uygulamalarından dolayı yeniden güncel hale gelmiştir [75]–[78].



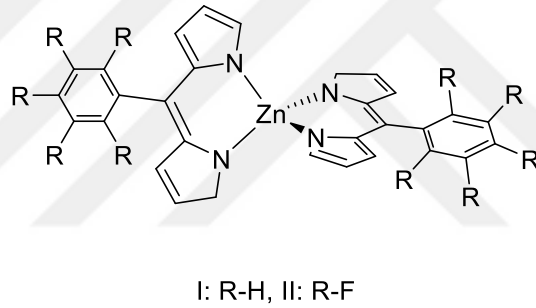
Şekil 1.22. *Dipirometen-metal bağlanması genel gösterimi*

1.4.4. Bis(dipirrinato)-Zn(II) Kompleksi

Bis(dipirrinato) metal kompleksi ilk olarak 1924 yılında Fischer tarafından sentezlenmiştir [79]. Dipirrinato bileşikleri, Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) gibi metal atomları ile birçok kompleks oluşturmuştur. Sentezlenen bis(dipirrinato)-metal komplekslerinin birçoğu floresans özellik göstermektedir.

Literatürde bis(dipirinato)-Zn (II) kompleksi ile ilgili araştırmalar oldukça çok yapılmıştır. Stéphane A. Baudron; dipirinlere farklı türevlendirmeler yaparak, bu yapıların fotofiziksel özelliklerini ve uygulama alanlarını incelemiş ve metal katyonu koordinasyon küresindeki farklı ligandlar Zn(II) ve Sn(II) kompleksleri üzerinde oldukça güçlü etkiye sahip olduğu çalışma sonunda belirlenmiştir. Ayrıca bis(dipirinato)-metal kompleksleri metal katyon sensörü olarak biyolojik ortamda, OLED (Organic Light Emitting Diode(Organik ışık yayan diyet))’ lerde ve koordinasyon polimerik mimari yapılarda kullanımı konusunda çalışmalar yapılmıştır [80].

Ae-Ran Hyun ve arkadaşları; Zn metal komplekslerini OLED yapılarda kullanmışlardır. Sentezlenen kompleksin enerji transferi ve lüminesans veriminin fazla olduğu gözlenmiştir (**Şekil 1.23.**). Çinko kompleksinin materyal olarak kullanıldığı bir cihaz yapılmıştır ve yapılan cihazın yüksek verimli olduğu rapor edilmiştir [81].



Şekil 1.23. Ae-Ran Hyun ve arkadaşlarının geliştirdiği OLED materyeli olarak kullanılan kompleksler

Risa Aoki ve arkadaşları; Bis-(dipirinato) Zn(II) kompleks motifini içeren kiral 1D-koordinasyon polimerleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu polimerlerin fonksiyonel nanomalzemeler olarak bir boyutlu koordinasyon polimer uygulamalarını genişlettiği belirtilmiştir [82].

Mizuho Tsuchiya ve arkadaşları; Bis-(dipirinato)-Zn(II) komplekslerinin katı hal fotolumines özelliklerinin araştırmışlar ve komplekslerin kristal yapıları ve spektroskopik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Mezo-aril gruplarının katı halde spektroskopik özelliklerde önemli roller oynadığı ve katı hal kompleks ile çözelti içindeki emisyon arasında farklar olduğu belirtilmiştir [83].

Bis(dipirinato)-Zn kompleksleri OLED uygulamalarında, lüminesans, fotoluminesans, emisyon, gibi elektrokimyasal özellikleri ve kataliz çalışmaları yapılmıştır. Ancak kataliz çalışmaları literatürde yeterli miktarda bulunmamaktadır.

Bis(dipirinato)-metal kompleksinde, Zn metali kullanılmasının nedeni: nükleer yük, polarizasyon gücü ve koordinasyon kimyasının olması nedeniyle hem geçiş metali hem de bileşiklerinde +2 değerlik olan yükseltgenme sayısını bulundurduğu ve d-kabuğunu bulundurması ile ana grup metali olması gibi çok yönlülüğündendir.

Zn grup 12 ve d-blok elementidir. Zn, periyodik tablodaki konumu açısından d-blok element olmasına rağmen, kimyasal özelliklerinden bazıları, tüm bileşiklerde +2 yükseltgenme sayısını taşıması ve elektropozitif karakterlerinin olmasından dolayı alkalin toprak metallerinin özelliklerine benzerlik göstermektedir. Zn 0,763 voltluk standart bir potansiyele sahip olmasından dolayı, bakır ve kadmiyumdan çok daha fazla elektropozitiftir. Çinkonun elektronegatifliği, toprak alkali metaller ile birinci sıra geçiş metalleri arasında orta düzeydedir. Zn'dan bir elektronun koparılması ekzotermik bir olaydır.

Değişken yükseltgenme seviyelerinden dolayı geçiş metalleri ile oluşturulan kompleksler katalitik özellik göstermektedir. Geçiş metallerinde bulunan d-orbitallerinin varlığı diğer reaksiyonlara karşı aktifliğinin ana sebeplerindendir. Geçiş metal kompleksleri kullanılarak alkollerin yükseltgenmesi ile organik bileşiklerin dönüştürülmesi sentetik kimyanın önemli tepkimelerindendir. Zn enzimi bazı yapıların sentetik olarak hazırlanması ve alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılması üzerine çalışmalarını literatüre kazandırmak için azot donörlü kelat bağlanma yapan bis(dipirinato)-Zn kompleksleri sentezlenerek alkollerin yükseltgenmesi üzerine etkileri incelenmiştir.

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentez çalışmaları sırasında kullanılan ve ticari alınan kimyasalların bazıları (2,4-dimetil pirol, benzaldehit) saflaştırma işlemi (basit damıtma) uygulanarak kullanılmıştır. Kompleks sentezi için gerekli benzaldehit, 4-hidroksi benzaldehit, iyodoetan, 2,4-dimetil pirol, TFA, DDQ, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ satın alınarak kullanılmıştır. 4-etoksi benzaldehit; 4-hidroksi benzaldehit ve iyodoetan ile reaksiyonu sonucu elde edilerek kullanılmıştır. Bileşiklerin sentezi ve saflaştırılması sırasında kullanılan ticari olarak alınan çözücüler gerekli kurutma işlemlerinden geçirilerek kullanılmıştır. DCM, CaH_2 üzerinden damıtılarak kullanılmıştır. Ticari olarak alınan MeOH herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır.

Katalitik aktivite sırasında kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar ve çözücüler saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Kataliz tipi aktivite çalışmalarında benzilalkol, sinamilalkol, sikloheksanol, 1-fenil etanol, ACN, aseton, DCM, THF, MeOH, TBHP, H_2O_2 , peroksiasetik asit kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen ürünlerin NMR spektrumları $CDCl_3-d_1$, Methanol- d_4 veya dimethyl sulfoxide (DMSO- d_6) içinde 9,39 Tesla manyetik alan üreten Agilent DDR2 NMR spektrometresi ile 1H için 400 MHz ve ^{13}C için 100 MHz’de alınmıştır. Erime noktası Mettler Toledo MP90 cihazı ile belirlenmiştir. UV-Vis spektrumları UV-2450 UV-Vis Bölge Taramalı Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. FT-IR spektrumları Perkin Elmer 100 FTIR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Kompleksin X-ışını difraksiyon verileri Bruker SMART APEX CCD difraktometresi ile kaydedildi. Katalitik aktivite deneylerindeki ürün dağılımları Thermo Finnigan Trace GC ile FID dedektörde ve SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32 mm i.d. kolon kullanılarak kaydedilmiştir. GC analizinde **Şekil 2.1.**’de verilmiştir.

Enjeksiyon ünite sıcaklığı	:200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı	:250 °C
Sıcaklık programı	:
$60\text{ °C} \xrightarrow{1\text{ dk}} 60\text{ °C} \xrightarrow{20\text{ °C/dk}} 120\text{ °C} \xrightarrow{1\text{ dk}} 120\text{ °C} \xrightarrow{40\text{ °C/dk}} 280\text{ °C} \xrightarrow{1\text{ dk}} 280\text{ °C}$	
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 30ml/dk
Örnek hacmi	: 5 ul
Split oranı	: 1/20

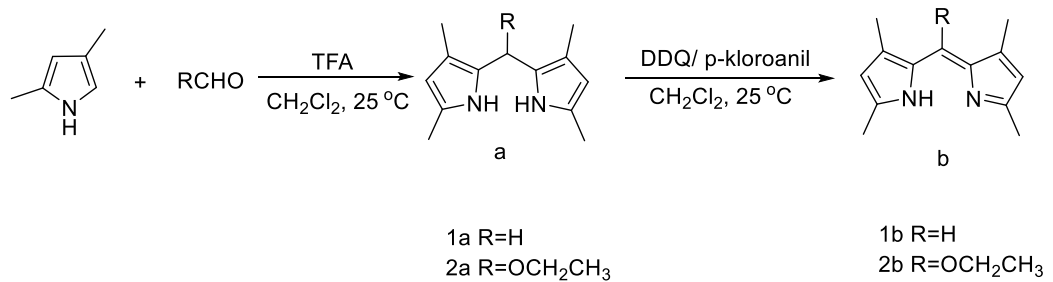
Şekil 2.1. Yükseltgenme analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

2.2. Yöntem

2.2.1. Ligand sentezi

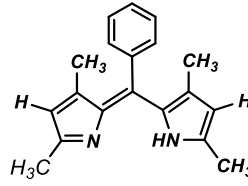
2.2.1.1. 5-sübstitüe dipirometen ligandının genel sentez yöntemi

Aldehit (0,5 mmol), sübnstitüye pirol (1 mmol) ve TFA (0,01 mmol) kuru DCM içinde karanlıkta gece boyunca oda sıcaklığında ve argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon bittikten sonra 0,1 N NaOH doygun tuzlu su ve saf su ile ekstraksiyon yapıldı ve çözücüsü döner buharlaştırıcıyla uçuruldu. Ardından DDQ (0,51 mmol) ile kuru DCM içerisinde 30 dk karanlık ortamda argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 0,1 N NaHCO₃ ve saf su ile yıkandı, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü rotary evapotarde uzaklaştırıldı.



Şekil 2.2. Dipirometen ligandı için genel sentez yöntemi

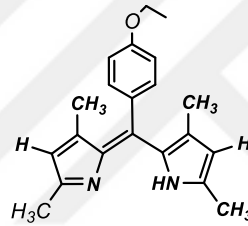
2.2.1.1.1. 1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirometen ligandı



1b

Açık kırmızı katı (60 mg %54); EN: 115–118 °C (lit 113–115 °C). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.56 – 7.08 (m, 5H), 5.89 (s, 2H), 2.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 9H), 1.17 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 151.40, 139.64, 139.64, 138.53, 137.73, 136.12, 136.12, 129.20, 129.20, 129.15, 128.82, 120.08, 120.08, 16.17, 14.55, 14.55.

2.2.1.1.2. 1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirometen ligandı



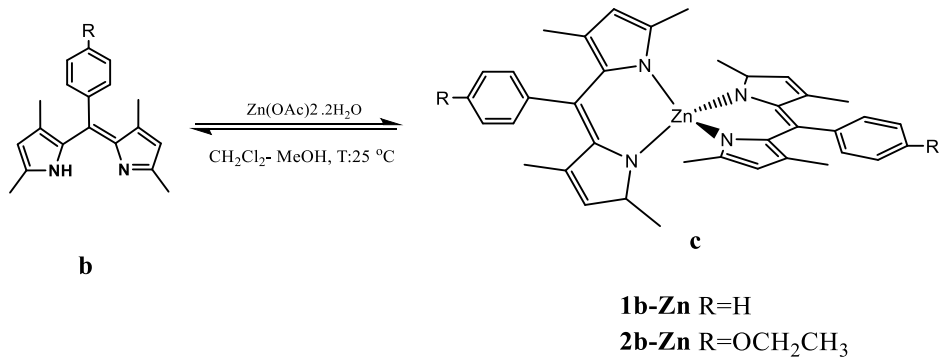
2b

Kırmızı katı (28 mg %30); EN:120–122 °C (lit 119–121 °C). ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.18 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.94 (t, 2H), 5.90 (s, 1H), 4.08 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.38 – 2.31 (s, 3H), 1.50 – 1.38 (s, 9H), 1.37 (t, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 159.12, 151.53, 144.90, 140.63, 140.54, 140.35, 136.70, 130.52, 119.57, 114.52, 113.45, 112.64, 108.86, 63.42, 30.96, 15.98, 14.80, 14.70, 14.65.

2.2.2. Kompleks Sentezi

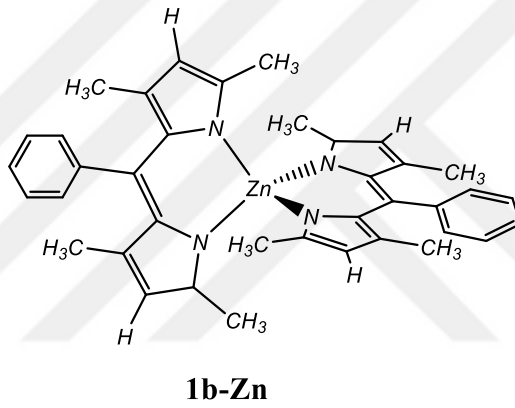
2.2.2.1. Bis(5-sübstitüe) dipirinato çinko kompleksi genel sentez yöntemi

(4-etoksifenil) dipirometen ligandı (0,5 mmol) DCM (20 ml) içinde çözöldü, Zn(OAc)₂·2H₂O (10 mmol) MeOH (2 mL) içinde çözölerek yavaş yavaş içersisine eklenildi. Bir saat argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırdıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücüsü rotary evaportarde uzaklaştırıldı. Tekrar DCM içersisinde çözölüp saf su ile yıkandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu ve sonra kristallendirmeye bırakıldı.



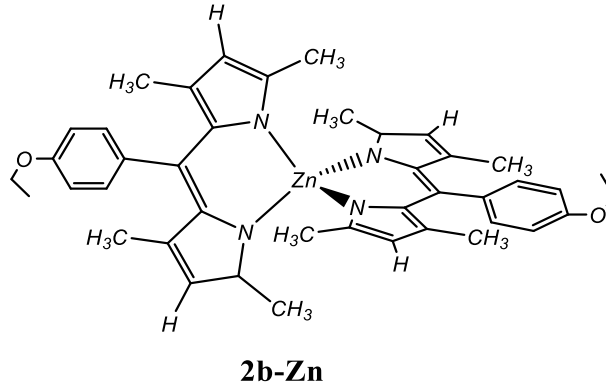
Şekil 2.3. Bis (dipirinato)- Zn (II) Kompleksi genel sentez yöntemi

2.2.2.1.1. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi



Yeşil katı (30mg, %45); EN: 295–297 °C (lit 296–298 °C). FTIR ν_{max} (KBr): 2934, 2865, 1280, 1143 cm⁻¹. Uv-Vis abs_{max} (ACN): 193, 484 nm. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.56 – 7.03 (m, 10H), 5.97 (s, 2H), 5.73 (d, J = 1.0 Hz, 2H), 2.47 (p, J = 1.8 Hz, 1H), 1.93 (s, 18H), 1.19 (d, J = 10.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, cdcl₃) δ 156.32, 144.11, 135.43, 129.22, 128.45, 128.45, 127.81, 127.19, 127.19, 121.60, 121.60, 119.92, 29.34, 14.77, 14.77, 14.50, 14.50.

2.2.2.1.2. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi



Yeşil katı (35 mg %48); EN: 297–299 °C. FTIR $\nu_{\max}$ (KBr): 2941, 2865, 1615, 1272, 1150 cm^{-1} . UV-Vis $\text{ab}_{\max}$ (ACN): 190, 273 nm. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ 7.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 6.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 5.94 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 4.10 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 2.88 (s, 2H), 2.02 (s, 6H), 1.25 (s, 18H), 0.89 – 0.84 (t, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156.67, 156.66, 144.27, 136.06, 136.06, 130.46, 120.08, 116.38, 114.54, 114.54, 29.70, 29.37, 22.70, 16.19, 15.91, 14.84, 14.14.

2.2.3. Katalitik Çalışmaların Yapılışı

Sentezlenen komplekslerin katalitik aktivite çalışmaları yükseltgenme tepkimeleri üzerine yapılmıştır. Genel olarak katalitik tepkime deneyleri balona (50 ml’lik) asetonitril (10 ml), katalizör (2.8×10^{-7} mol) ve substrat eklenerek tepkime sıcaklığına gelene kadar geri soğutucu altında ısıtılır ve oksidant (0.02 mol) ilave edilerek oksidasyon tepkimesi başlatılır. Belirli aralıklarla (1dk, 60dk, 120dk...) GC kromatografisinde dönüşüm oranları takip edilerek veriler kaydedilir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında sentezlenen maddeler tablo 'da verilmiştir. Ligandların karakterizasyonu ^1H , ^{13}C NMR analiz yöntemi ile yapılmıştır. Komplekslerin yapılarının karakterizasyonu FT-IR, ^1H , ^{13}C NMR ve X- ışınları kırınımı yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Kristalografik Çalışmalar

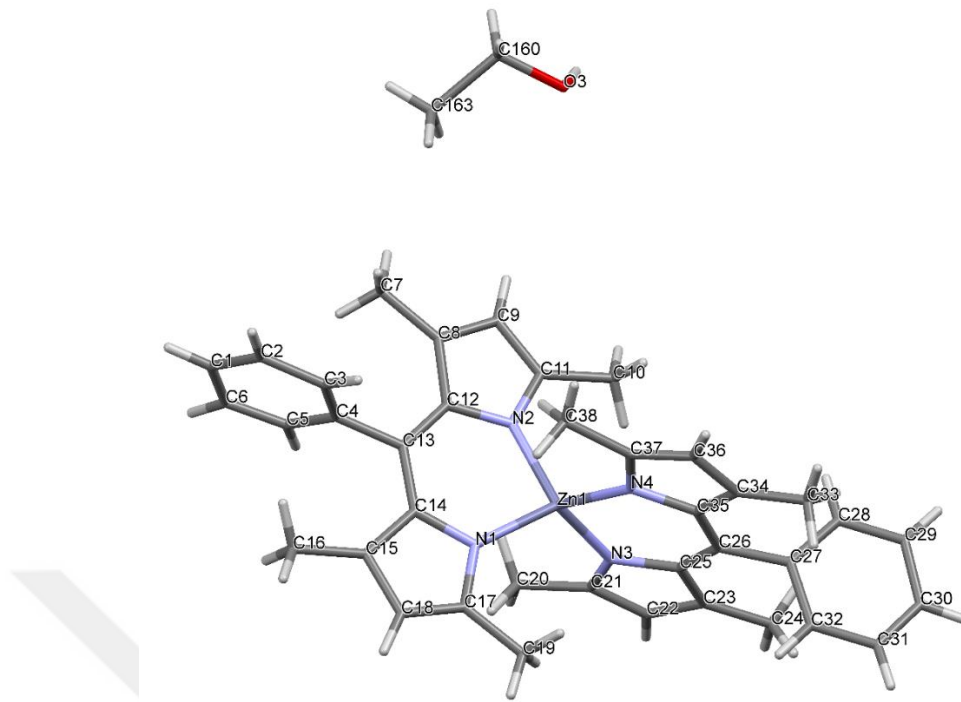
Bruker Smart Apex II cihazı ile toplanan verilerden yapıları çözümlenen bütün kristallerin veri toplama ve değerlendirme parametreleri **Tablo 3.1.**'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kompleks 1b-Zn ve 2b-Zn kristal verileri

Complex	1b-Zn	2b-Zn
Ampirik formül	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{O}_{1,50}\text{Zn}$
MA (g mol^{-1})	471,80	429,24
Difraktometre	Bruker Smart Apex II	
Aritım yöntemi	Full-matrix least-squares on F^2	
Sıcaklık (K)	296(2)	296(2) K
Dalga boyu(Å)	0,71073	0,71073
Renk	Yellow	Yellow
Kristal sistem	Triclinic	triclinic
Uzay grubu	P -1	P -1
a (Å)	14,7585(17)	10,5938(18)
b (Å)	19,014(2)	13,186(2)
c (Å)	26,553(3)	16,176(3)
α (°)	80,260(7)	108,533(10)
β (°)	75,606(6)	95,949(11)
γ (°)	72,532(6)	113,326(10)
Hacim, V (Å ³)	6848,4(14)	1897,8(6)
Z	12	4
Yogunluk(mg/m^3)	1,3733	1,502
Emilim Katsayısı (mm^{-1})	1.110	1.451

Teta menzil veri toplama	0.80 to 28.85	1.81 to 28,65
(F²'ye uygunluk)	0.988	1.508
R endeksleri(bütün veriler)	R1 = 0.3008 wR2 = 0.1977	R1 = 0.1522 wR2 = 0.2444
En büyük fark pik ve delik (e.A⁻³)	1.144 and -0.383	1.703 and -0.597
Son R endeksleri [I>2σ(I)]	R1 = 0.0676 wR2 = 0.1672	R1 = 0.00803 wR2 = 0.2244





Şekil 3.1. 1b-Zn Kompleksinin yapısı((i) 2-x, 2-y, 1-z)

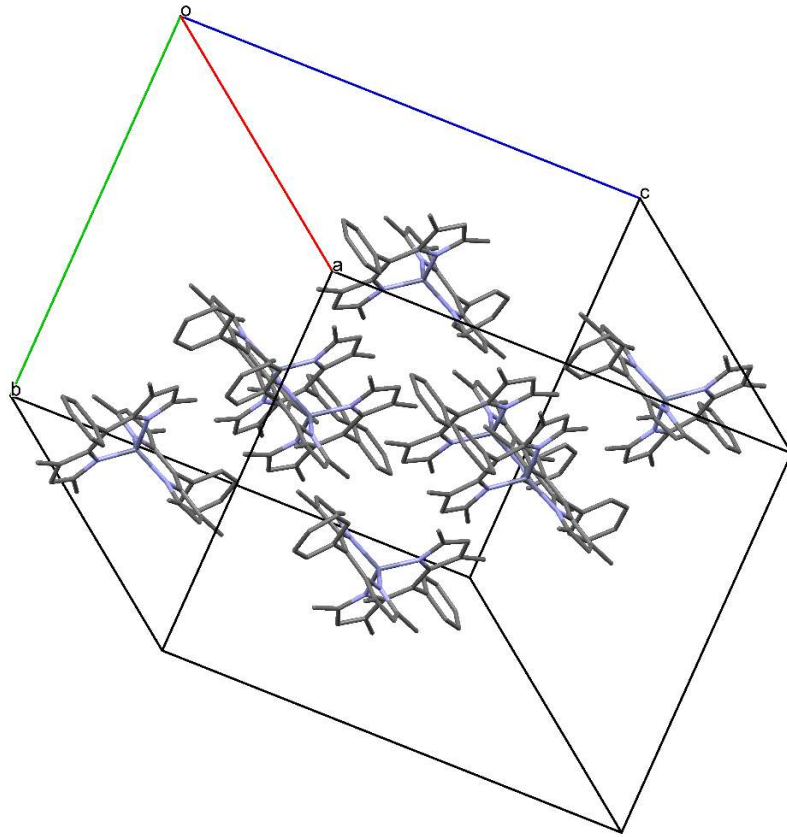
Kompleks 1b-Zn'nun monomerik yapısı, bir adet Zn (II) iyonu, 2 adet koordine olmuş dipirometen ligandından oluşmaktadır. Kristal yapıda bağlanmamış bir adet etanol bulunmaktadır (**Şekil 3.1.**). Dipirometen ligantları azot atomlarının ikisi ile koordine olarak kelat kompleksi oluşturmuştur. **Şekil 3.2.**'de kompleksin birim hücre yapısı görülmektedir. Kompleks bozunmuş tetrahedral geometridedir. N1-Zn1-N2 ve N3-Zn1-N4 bağları arasındaki açılar sırası ile 93,5° ve 94,8° olarak tespit edilmiştir (**Şekil 3.3.**).

Tablo 3.2. Kompleks 1b-Zn'nun bağ uzunlukları (Å).

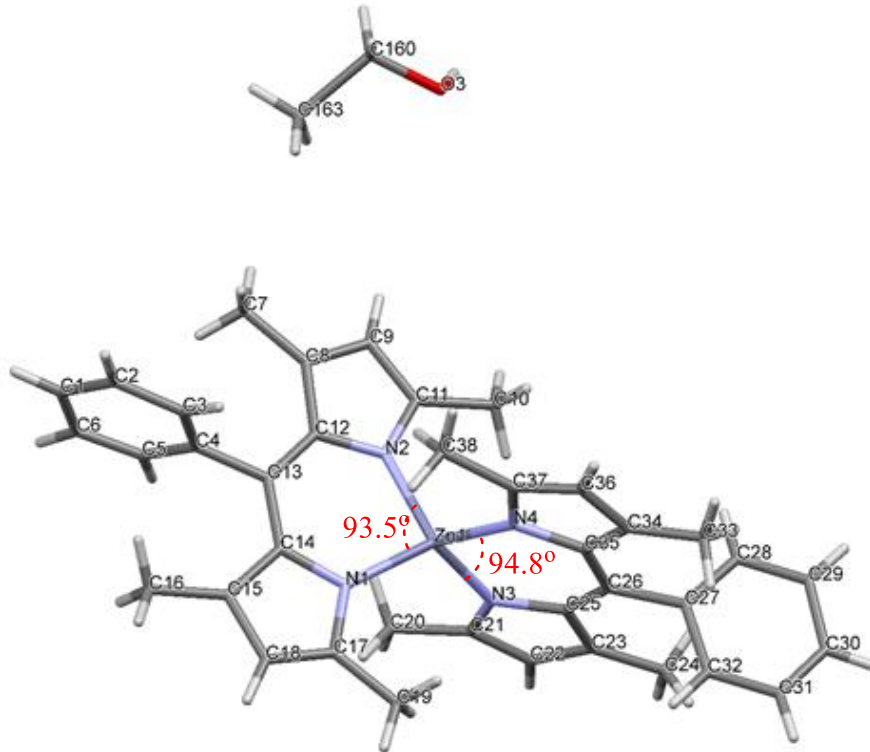
Bağ uzunluğu (Å)			
Zn3-N11	1,940(9)	Zn3-N9	1,964(9)
Zn3-N10	1,961(9)	Zn3-N12	1,971(9)
Zn1-N3	1,946(8)	Zn1-N1	1,953(9)
Zn1-N4	1,962(9)	Zn1-N2	1,973(9)
Zn2-C101	1,923(11)	Zn2-N5	1,959(9)
Zn2-N8	1,965(10)	Zn2-N7	1,966(9)
Zn4-N13	1,943(10)	Zn4-N15	1,958(9)
Zn4-N16	1,955(9)	Zn4-N14	1,966(10)

Tablo 3.3. *Kompleks 1b-Zn'nun bağ açıları (°).*

Bağ açıları (°)			
N11-Zn3-N9	118,4(4)	N11-Zn3-N10	113,8(4)
N9-Zn3-N10	94,1(4)	N11-Zn3-N12	93,0(4)
N9-Zn3-N12	116,6(4)	N10-Zn3-N12	123,1(4)
N3-Zn1-N1	117,3(4)	N3-Zn1-N4	94,8(4)
N1-Zn1-N4	118,3(4)	N3-Zn1-N2	119,7(4)
N1-Zn1-N2	93,8(4)	N4-Zn1-N2	114,9(4)
C101-Zn2-N5	90,4(4)	C101-Zn2-N8	120,8(5)
N5-Zn2-N8	115,9(4)	C101-Zn2-N7	120,0(5)
N5-Zn2-N7	119,7(4)	N8-Zn2-N7	92,8(4)
N13-Zn4-N15	114,1(4)	N13-Zn4-N16	122,8(4)
N15-Zn4-N16	93,4(4)	N13-Zn4-N14	94,1(5)
N15-Zn4-N14	118,7(4)	N16-Zn4-N14	115,9(4)
C103-N8-C107	106,6(11)	C103-N8-Zn2	127,7(10)
C107-N8-Zn2	124,5(9)	C91-N5-C93	109,7(10)
C91-N5-Zn2	122,6(8)	C93-N5-Zn2	127,6(8)
C138-N9-C136	109,1(11)	C138-N9-Zn3	125,8(9)
C136-N9-Zn3	125,0(9)	C21-N3-C25	107,5(9)
C21-N3-Zn1	128,1(8)	C25-N3-Zn1	124,1(7)
C119-N7-C116	108,6(11)	C119-N7-Zn2	123,1(10)
C116-N7-Zn2	128,1(9)	C141-N12-C145	110,2(11)
C141-N12-Zn3	123,3(9)	C145-N12-Zn3	126,5(9)
C131-N10-C130	108,5(11)	C131-N10-Zn3	124,5(10)
C130-N10-Zn3	127,0(8)	C11-N2-C12	109,4(11)
C11-N2-Zn1	125,7(10)	C12-N2-Zn1	124,0(9)
C99-C101-C95	105,2(11)	C99-C101-Zn2	122,4(10)
C95-C101-Zn2	131,9(8)	C58-N14-C62	108,0(11)
C58-N14-Zn4	127,1(10)	C62-N14-Zn4	124,9(9)
C157-N11-C153	106,9(9)	C157-N11-Zn3	127,6(8)
C153-N11-Zn3	125,5(8)	C37-N4-C35	105,9(10)
C37-N4-Zn1	129,2(9)	C35-N4-Zn1	124,9(8)
C45-N16-C77	104,5(10)	C45-N16-Zn4	125,7(9)
C77-N16-Zn4	129,9(9)	C17-N1-C14	105,4(11)
C17-N1-Zn1	129,7(10)	C14-N1-Zn1	124,8(9)
C55-N15-C51	109,4(10)	C55-N15-Zn4	123,7(9)
C51-N15-Zn4	126,8(8)	C74-N13-C70	106,7(11)



Şekil 3.2. 1b-Zn kompleksinin brim hücre yapısı (c eksen)

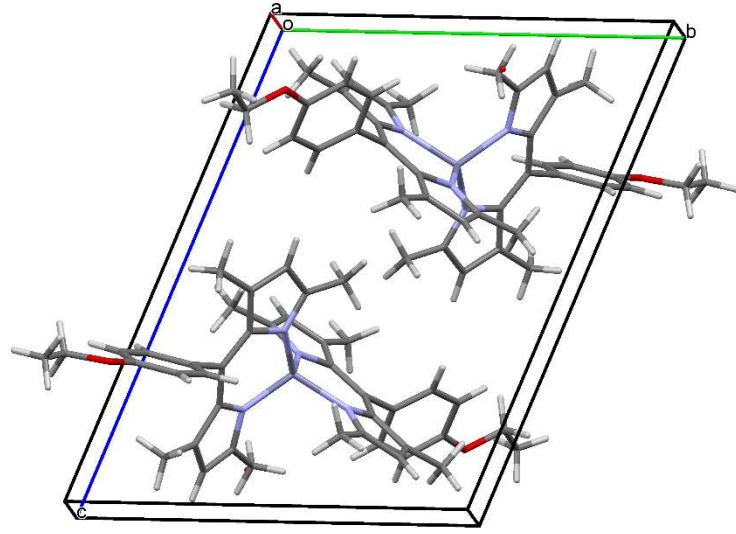


Şekil 3.3. 1b-Zn kompleksinin N1-Zn1-N2 ve N3-Zn1-N4 bağ açıları

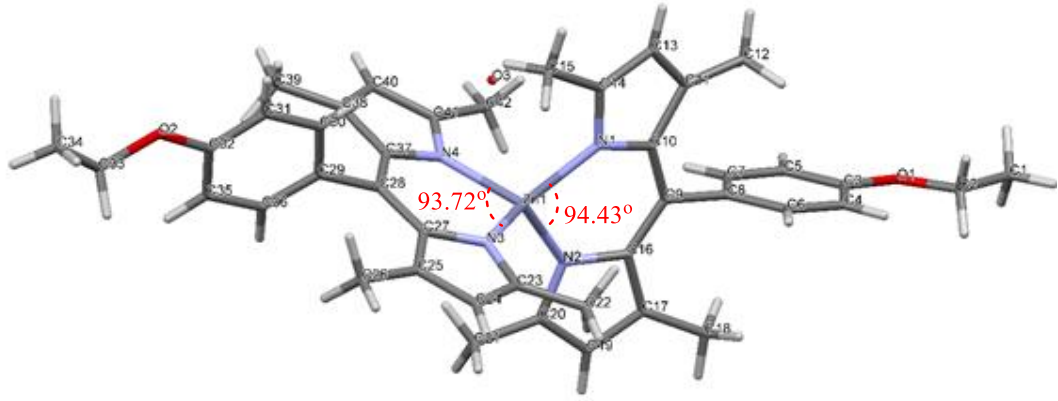
C17-C19	1,384(6)	C17-C16	1,441(6)
C17-C18	1,493(6)	C16-C9	1,381(6)
C20-C19	1,404(6)	C20-C21	1,479(7)
C9-C10	1,406(6)	C38-C40	1,369(7)
C38-C39	1,488(7)	C36-C35	1,385(7)
C36-H36	0,93	C3-C4	1,355(7)

Tablo 3.5. Kompleks 2b-Zn'nun bağ açıları (°).

Bağ Açıları (°)			
N3-Zn1-N1	119,66(18)	N3-Zn1-N2	118,64(16)
N1-Zn1-N2	94,43(16)	N3-Zn1-N4	93,72(16)
N1-Zn1-N4	112,12(18)	N2-Zn1-N4	120,17(16)
C3-O1-C2	117,9(4)	C32-O2-C33	119,4(5)
C20-N2-C16	108,2(4)	C20-N2-Zn1	126,7(3)
C16-N2-Zn1	124,6(3)	C41-N4-C37	108,6(4)
C41-N4-Zn1	125,3(3)	C37-N4-Zn1	125,5(3)
C23-N3-C27	108,2(4)	C23-N3-Zn1	126,0(3)
C27-N3-Zn1	125,8(3)	C14-N1-C10	106,4(4)
C14-N1-Zn1	126,5(4)	C10-N1-Zn1	124,3(3)
C36-C29-C30	117,6(4)	C36-C29-C28	122,9(4)
C30-C29-C28	119,6(4)	C28-C27-N3	123,1(4)
C28-C27-C25	129,9(4)	N3-C27-C25	107,0(4)
N4-C37-C38	107,0(4)	C28-C37-C38	129,8(4)
C37-C28-C27	128,2(4)	C37-C28-C29	115,9(4)
C27-C28-C29	115,8(4)	C19-C17-C16	106,1(4)
C19-C17-C18	122,3(4)	C16-C17-C18	131,4(4)
C9-C16-N2	123,4(4)	C9-C16-C17	128,9(4)
N2-C16-C17	107,6(4)	N2-C20-C19	109,9(4)
N2-C20-C21	121,9(4)	C19-C20-C21	128,1(5)



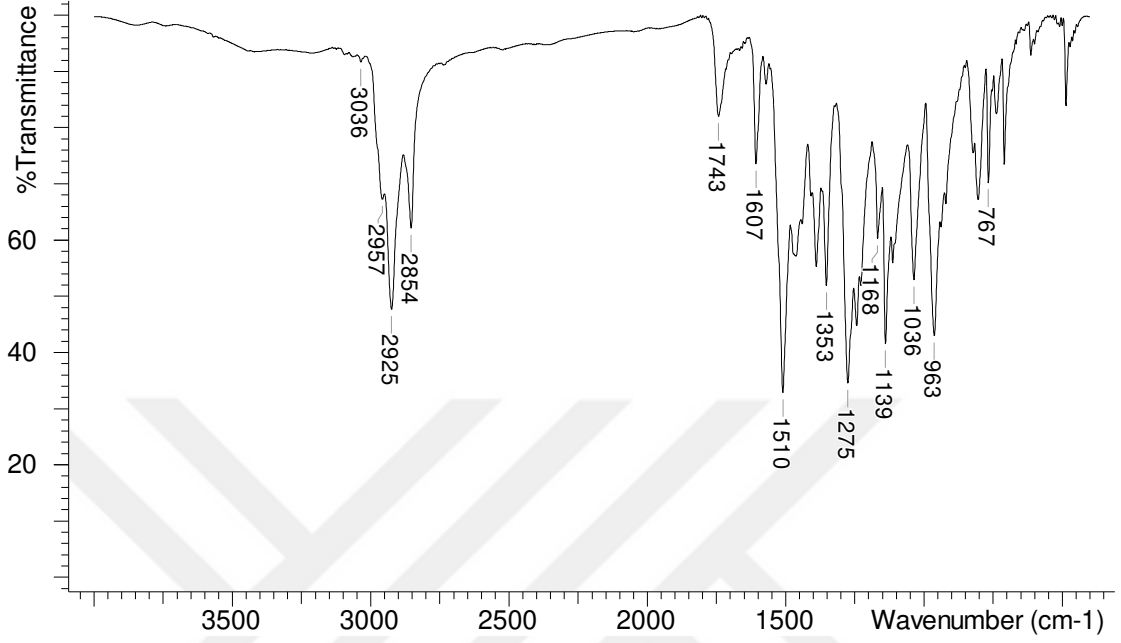
Şekil 3.5. 2b-Zn kompleksinin birim hücre yapısı (a eksen)



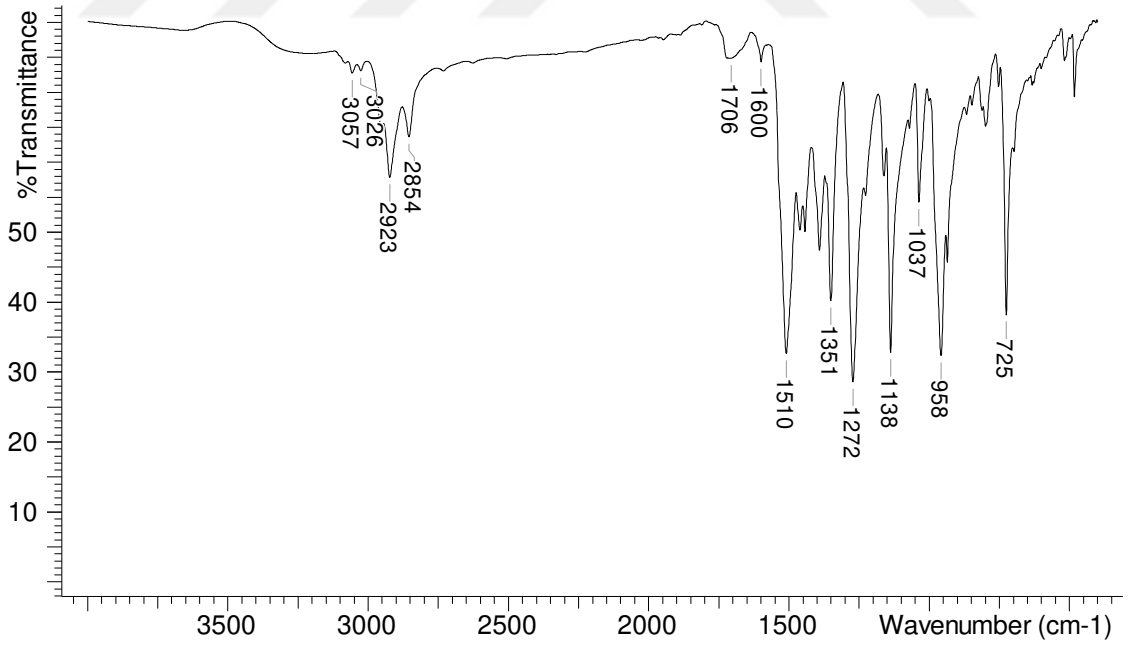
Şekil 3.6. 2b-Zn kompleksinin N3-Zn1-N4 ve N1-Zn1-N2 bağ açıları

3.1.2. Komplekslerin FT-IR Analizleri

Komplekslerin IR spektrumları KBr ile pelletleri hazırlanarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) (1b-Zn) Katalizörüne ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.8. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) (2b-Zn) Katalizörüne ait FT-IR Spektrumu

Komplekslerin oluşumuyla dipirometenin N-H gruplarına ait piklerin uzaklaştığı ve metal atomlarına koordine olduğunu göstermektedir. Kompleks **1b-Zn**'nin IR spektrumunda 3036 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli pik aromatik halkada bulunan C-H gerilme titreşimidir. Etanol molekülüne ait alifatik C-H gerilme titreşimi 2957 cm^{-1} 'de gelmektedir. Pirol üzerindeki metil gruplarına ait alifatik C-H gerilme titreşimi $2925 - 2854\text{ cm}^{-1}$ 'de gelmektedir. Dipirometen ligandındaki alifatik C=C gerilimi 1607 cm^{-1} 'de gelmektedir. 1510 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C=C gerilme titreşimidir. 1275 cm^{-1} 'de görülen keskin pik C-N gerilme titreşimidir. Aromatik C=C eğilimi, $960-750\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1036 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik ise C-O eğilme titreşimidir. (Şekil 3.7.)

2b-Zn'nin IR spektrumunda $3057-3026\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen düşük şiddetli pik aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimine aittir. Pirol üzerindeki metil gruplarına ait alifatik C-H gerilme titreşimi $2927 - 2854\text{ cm}^{-1}$ 'de gelmektedir. Dipirometen ligandına ait alifatik C=C gerilimi 1600 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1510 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C=C gerilme titreşimidir. 1272 cm^{-1} 'de görülen keskin pik C-N gerilme titreşimine aittir. $960-750\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C eğilimi görülmektedir. 1037 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik ise C-O eğilme titreşimine aittir. (Şekil 3.8.)

3.1.3. Komplekslerin ve ligandların NMR Analizleri

EK 1-4 arasında 1b-Zn ve 2b-Zn bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları verilmiştir.

1b ligandının ^1H NMR spektrumuna bakıldığında (**EK 1**) kimyasal kayma değeri $13,22\text{ ppm}$ olan ^1H integrasyonlu singlet (s) sinyal azot üzerindeki protona (N-H) aittir. Kimyasal kayma değeri $7,46-7,43\text{ ppm}$ aralığında olan sinyal aromatik halka içindeki protonlarıdır ve 3 bağ öteden komşulukları nedeni ile yarılmaya gerçekleşmiştir. Pirol üzerindeki N atomuna yakın olan metil ($-\text{CH}_3$) grubunun N-H'a yakın olan metil gruplarına göre yüksek ppm düşük alanda rezonansa geldiği görülmüştür. Bunun nedeni N atomunun elektronegatifliğinin yüksek olması ve $-\text{CH}_3$ üzerindeki elektron yoğunluğunun azaltmasındandır. Diğer metil gruplarının özdeş proton gibi davranması ile 9H integrasyonlu singlet (s) sinyali gelmiştir. ^{13}C spektrumlarına bakıldığında (**EK 1**) ise aromatik halkaya ait karbonların çözücü sinyalinden önce yüksek ppm düşük alanda $120-150\text{ ppm}$ arasında gelmiştir.

1b-Zn kompleksine ait ^1H spektrumuna bakıldığında (**EK 2**), simetrik bir yapı olmasından dolayı sinyallerin integrasyonları iki katı olarak gelmektedir. Ligand için

karakteristik sinyal olan 13 ppm civarında gelen N-H sinyali gözlenmiştir. 7,5-7,2 arasında gelen 10 H integrasyonlu multiplet (m) sinyal aromatik halka üzerindeki protonlara aittir. 2,48-2,26 ppm arasında gelen 18 H integrasyonlu s sinyalin ve 1,20 ppm’de gelen 6H integrasyonlu sinyaller pirol üzerindeki metil grubuna aittir.

2b ligandının ^1H NMR spektrumuna bakıldığında (**EK 3**), 1b ligandından farklı olarak etoksi grubuna ait sinyallerin olmasıdır. 4,09–4,06 ppm arasındaki kimyasal kaymanın etoksi grubunda bulunan $-\text{CH}_2$ olduğu ve komşusunda CH_3 ’ün protonları olması nedeniyle quartet (q) yarıma göstermiştir. 1,40-1,37 ppm arasındaki kayma değerinde etoksi grubundaki $-\text{CH}_3$ sinyalidir ve $-\text{CH}_2$ protonlarının komşuluğu nedeniyle triplet (t) yarıma göstermiştir. Bu iki sinyalin daha yüksek ppm’de gelmesinin nedeni ise oksijenin elektronegativitesinin yüksek olmasıdır. ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında çözücü sinyalinden önce pirol ve benzen’deki aromatik karbonları görürken çözücü sinyanlinden sonra alifatik pirol üzerindeki metil gruplarının karbonu ve benzene bağlı etoksi grubunun karbon sinyallerini görüyoruz.

2b-Zn kompleksi için verilen ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları (**EK 4**) incelendiğinde Zn metalinin simetrik olarak liganda bağlanmasından dolayı sinyaller iki katı integrasyonda görülmektedir.

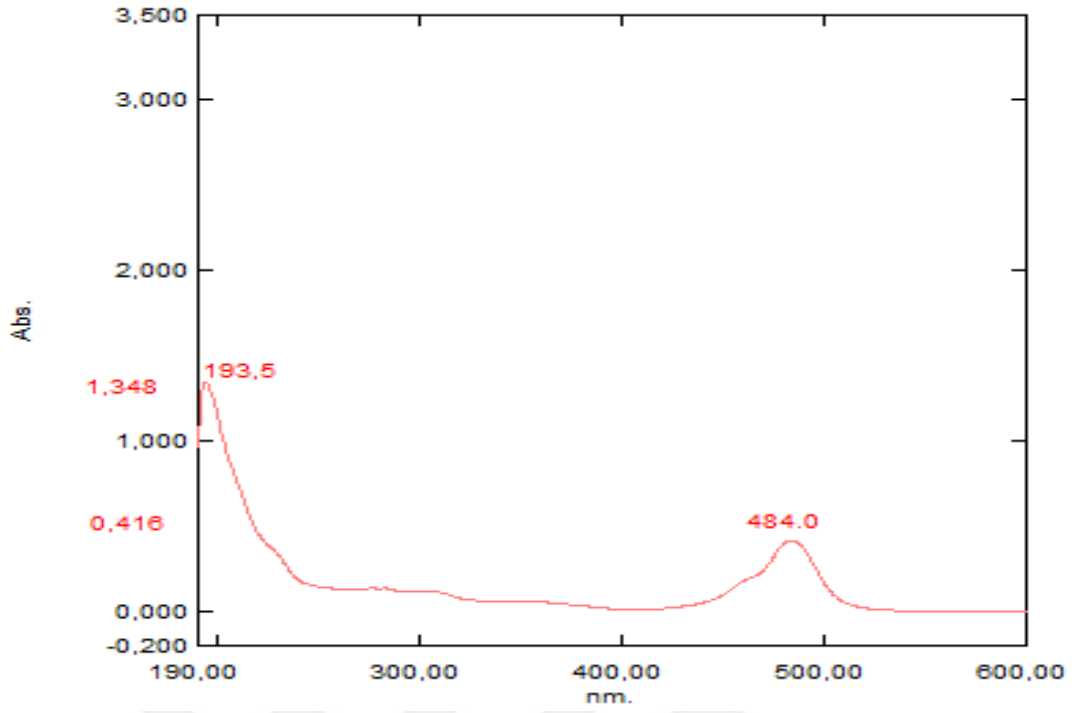
1b-Zn ve 2b-Zn kompleksleri için ^1H ve ^{13}C spektrumları (**EK 3-4**), sentezlenen bileşikleri doğrular niteliktedir. Sinyallerin gürültülü olmasının nedeni DDQ ve bunun yanı sıra Zn metalinde bu duruma neden olmasıdır.

3.1.4. Komplekslerin UV-vis Analizleri

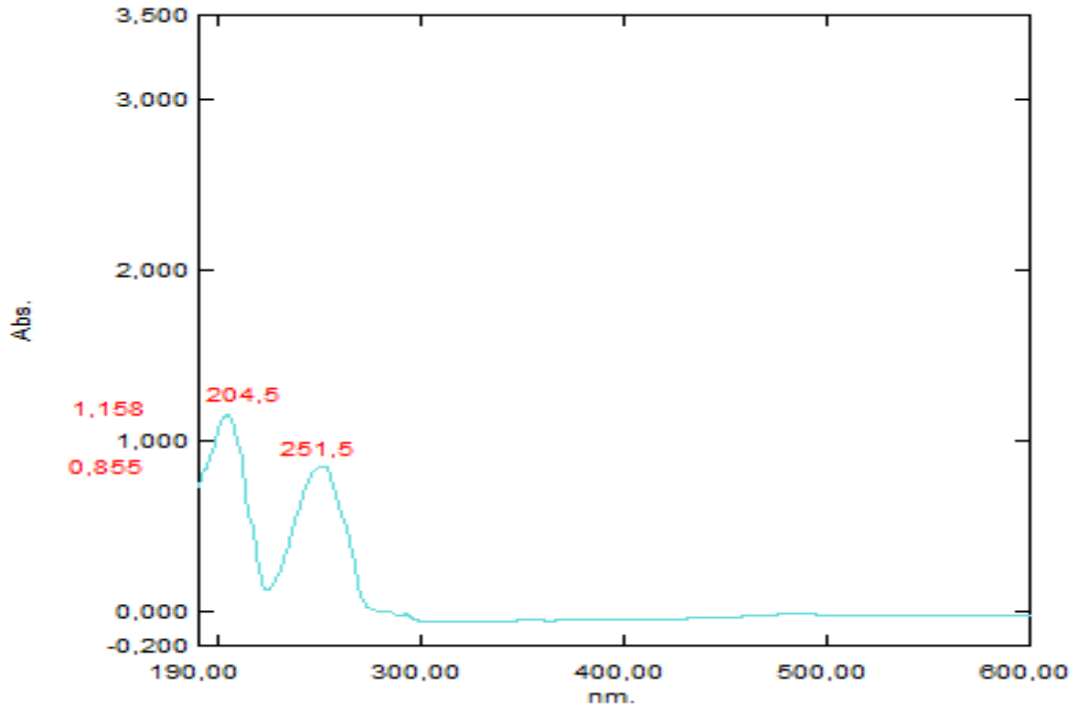
Komplekslerin UV-vis spektrumları asetonitrilde hazırlanan çözeltileri kullanılarak kaydedilmiştir. Spektrumda görülen kuvvetli soğurma bandları ligandtan metale yük aktarımının sonucunda oluşmuştur.

Tablo 3.6. 1b-Zn ve 2b-Zn komplekslerine ait maksimum absorbans değerleri ve derişimleri

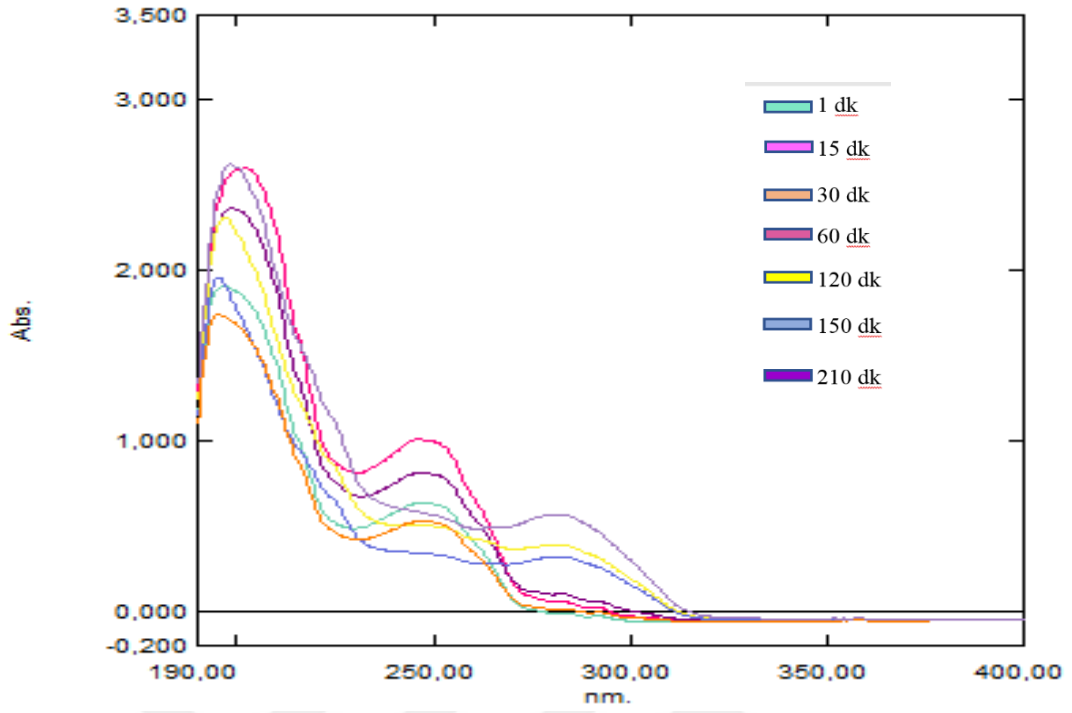
Derişimler		Maksimum Absorbans Değerleri (nm)		
1b-Zn	1×10^{-5} M	193	298	484
2b-Zn	1×10^{-5} M	191	273	437



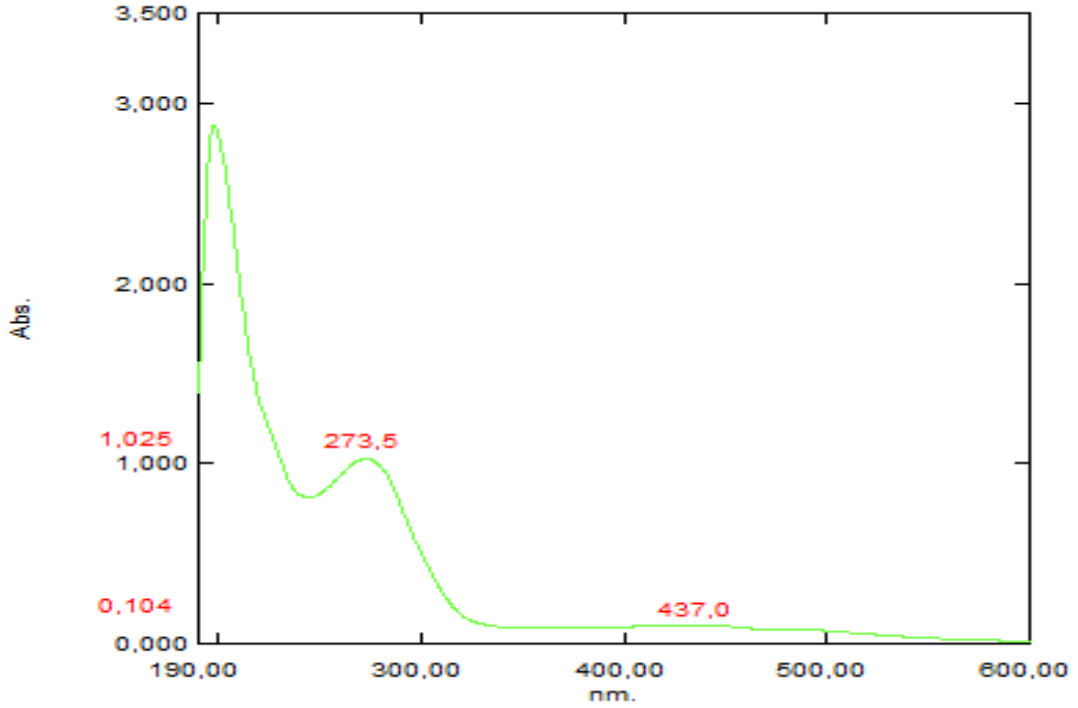
Şekil 3.9. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) (1b-Zn) kompleksi UV-VIS spektrumu
[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]



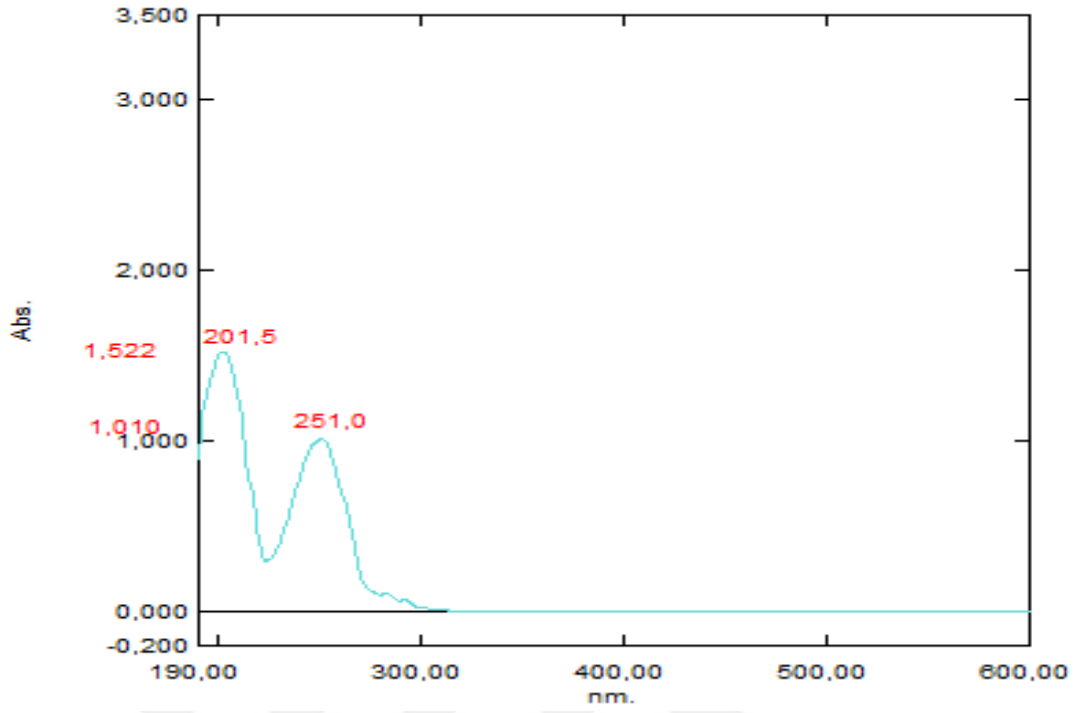
Şekil 3.10. 1b-Zn kompleksi + Sinamilalkol (asetonitril) UV-VIS spektrumu
[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 mL asetonitril]



Şekil 3.11. 1b-Zn kompleksinin sinamilalkol yükseltgenme katalitik aktivitesi UV-VIS spektrumu
 [Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466,
 T: 70 °C, Vçözücü: 10 mL asetonitril]

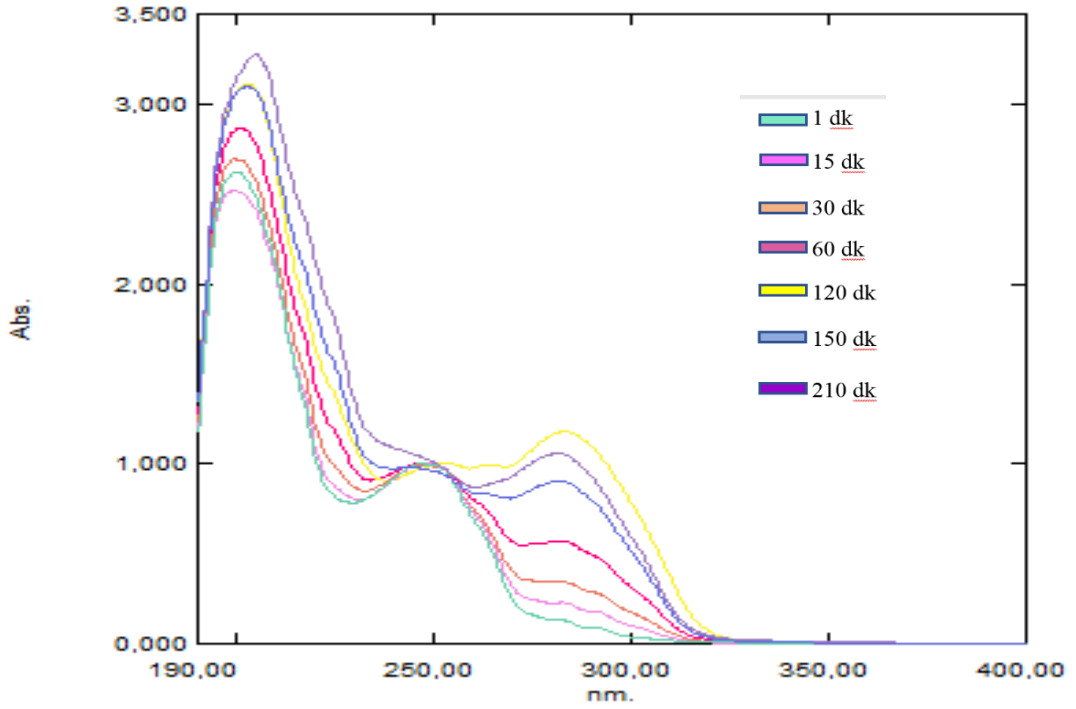


Şekil 3.12. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) (2b-Zn) kompleksi UV-VIS spektrumu
 [Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 mL asetonitril]



Şekil 3.13. 2b-Zn kompleksi+ sinamilalcohol UV-VIS spektrumu

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]



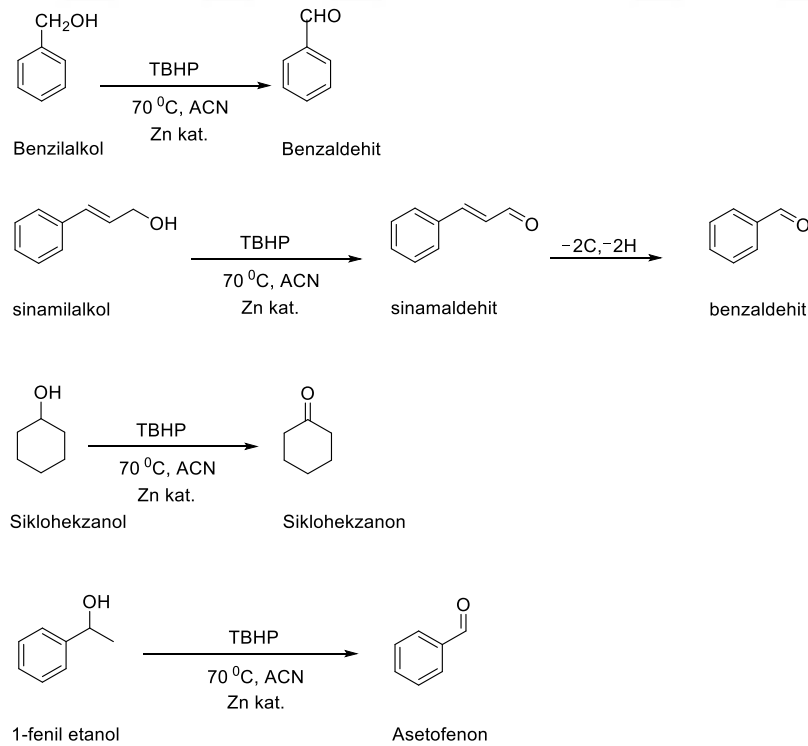
Şekil 3.14. 2b-Zn kompleksinin sinamilalcohol yükseltgenme katalitik aktivitesi UV-VIS spektrumu

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]

Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'de verilen 1b-Zn ve 2b-Zn kompleksleri için UV-Vis spektrumları incelendiğinde sırası ile 484 nm ve 453 nm'de gelen sinyallerin $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonuna ait olduğu ve kompleksde bulunan C=C bağının varlığını göstermektedir. Diğer yandan 298 nm ve 273nm'de gözlenen sinyallerin C=N bağlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu tahmin edilmektedir. 193 nm ve 190 nm civarında gelen sinyallerin $\sigma \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonuna ait olduğunu ve C-C, C-H bağlarının varlığını göstermektedir. Burada gelen sinyalin güçlü olmasının nedeni $n \rightarrow \sigma^*$ bağlarının absorpsiyon vermesidir ve C-N, bağlarının varlığını göstermektedir. 190 nm'de gelen sinyalin aynı zamanda C-O bağlarının varlığını ifade etmektedir. Bütün UV-VIS spektrumu sinyalleri değerlendirildiğinde yapıdaki bağların beklenen dalga boyunda gelmesi 1b-Zn ve 2b-Zn komplekslerin XRD sonuçlarını destekler niteliktedir.

3.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen 1b-Zn ve 2b-Zn komplekslerinin katalitik yükseltgenme tepkimeleri üzerindeki etkileri benzilalkol, sinamilalkol, sikloheksanol, 1-fenil etanol'ün farklı organik çözücü ortamlarında test edildi ve dönüşüm ürünleri **Şekil 3.7.**'de verilmiştir.

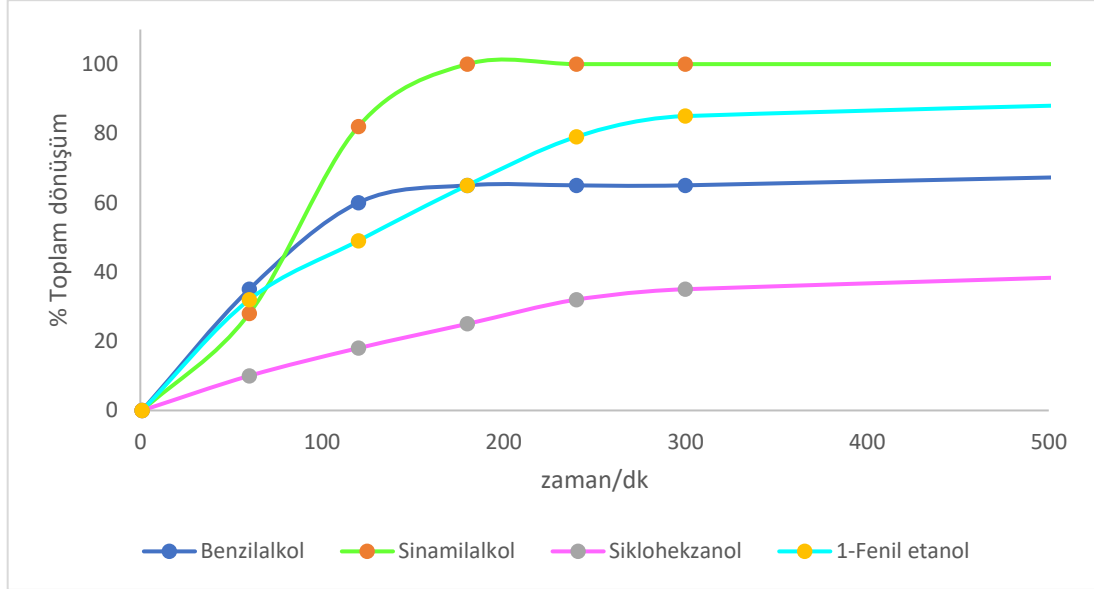


Şekil 3.15. Çalışılan alkollerin, yükseltgenme tepkimeleri ve ürünleri

3.2.1. 1b-Zn ve 2b-Zn kompleksi ile yapılan katalitik çalışmalar

3.2.1.1. Farklı substratlar üzerindeki etkisi

1b-Zn için;



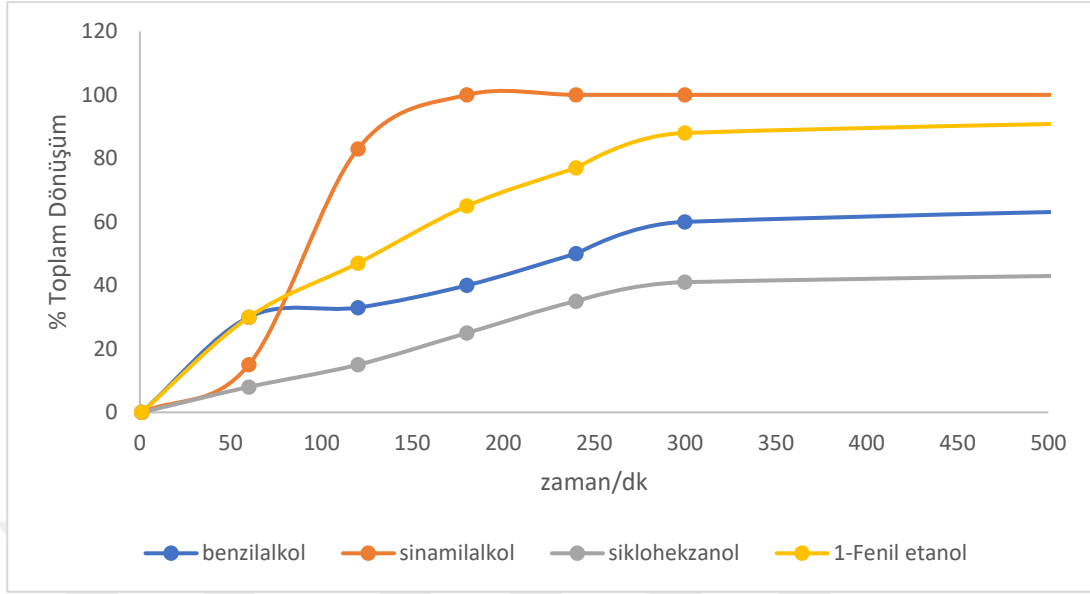
Şekil 3.16. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine farklı substratların etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466,
T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]

Tablo 3.7. 1b-Zn kompleksi ile farklı substratların yükseltgenme etkisi

Substrat	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
Benzilalkol	3	78	Benzaldehit	2703	901
Sinamil alkol	3	74	Sinamaldehyit	3466	1155
		26	Benzaldehit		
Sikloheksanol	5	53	Sikloheksanon	1836	367,2
1-fenil etanol	4	100	Asetofenon	3466	866,5

2b-Zn için;



Şekil 3.17. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine farklı substratların etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]

Tablo 3.8. 2b-Zn kompleksi ile farklı substratların yükseltgenme etkisi

Substrat	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s^{-1})
Benzilalkol	5	75	Benzaldehit	2599	519,8
Sinamil alkol	3	77	Sinamaldehyit	3466	1155
		23	Benzaldehit		
Sikloheksanol	5	49	Sikloheksanon	1698	339,7
1-fenil etanol	5	100	Asetofenon	3466	693

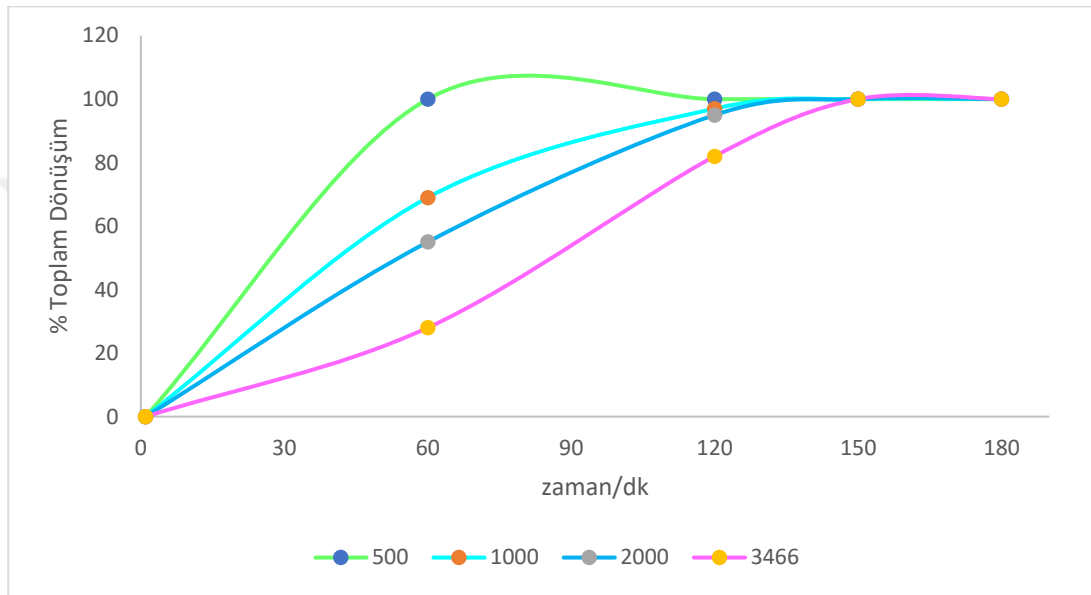
Asetonitril ortamında 70 °C’de geri soğutucu altında TBHP oksidantı ile homojen katalizleme yöntemiyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışılan alkoller için sıcaklık (70 °C), subs/kat oranı (3466), kullanılan oksidant miktarları (0,02 mol) sabit tutuldu. Elde edilen sonuçların toplam dönüşüm oranları ve ürün dağılımları **Şekil 3.14.**, **Şekil 3.15.**’da ve **Tablo 3.7.**, **Tablo 3.8.**’de verilmiştir. Deneyisel sonuçlar yüksek çevrim frekansı ile ($TOF_{(1b-Zn)}: 1155 \text{ s}^{-1}$, $TOF_{(2b-Zn)}: 1155 \text{ s}^{-1}$) her iki katalizöründe sinamilalkol yükseltgenmesinde etkinliği oldukça yüksektir.

3.2.1.2. Sinamilalkol optimizasyon çalışmaları

Optimum deney koşullarını belirlemek için sinamilalkol örnek substrat olarak seçildi ve farklı tepkime parametrelerinde çalışmalar yapıldı. Diğer tepkime değişkenleri sıcaklık (70 °C), çözücü (asetonitril), oksidant (TBHP) ve subs/kat oranı (3466)'dır.

3.2.1.2.1. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; subs/kat oranının değişim etkisi

Ib-Zn için;



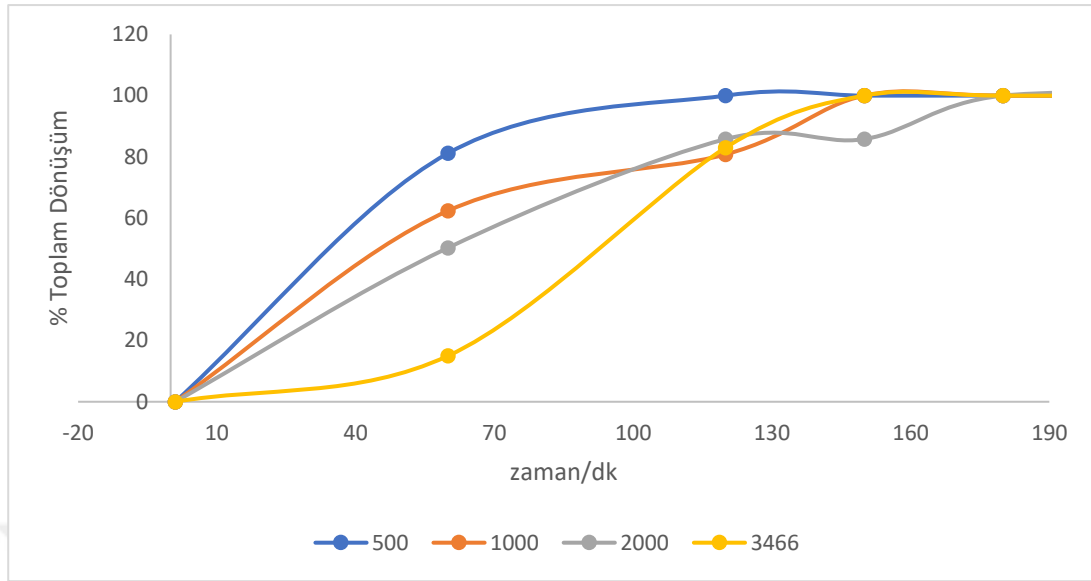
Şekil 3.18. *Ib-Zn* kompleksinin katalitik aktivitesine subs/kat oranının değişiminin etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril, TBHP: 0,02 mol]

Tablo 3.9. *Ib-Zn* kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine subs/kat etkisi

Subs /Kat	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
500	0,5	68	Sinamaldehit	500	250
		32	Benzaldehit		
1000	1	63	Sinamaldehit	1000	750
		37	Benzaldehit		
2000	1	65	Sinamaldehit	2000	2000
		35	Benzaldehit		
3466	3	74	Sinamaldehit	3466	1155
		26	Benzaldehit		

2b-Zn için;



Şekil 3.19. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine subs/cat oranının değişiminin etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril, TBHP: 0,02 mol]

Tablo 3.10. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine subs/kat etkisi

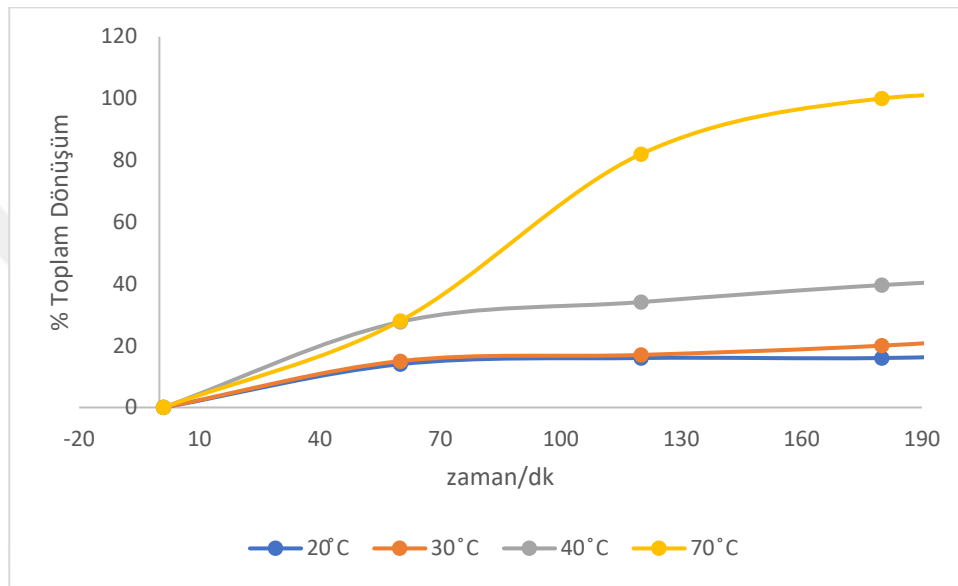
Subs/Kat	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
500	0,5	70	Sinamaldehit	500	250
		30	Benzaldehit		
1000	1	73	Sinamaldehit	1000	750
		27	Benzaldehit		
2000	1,20	75	Sinamaldehit	2000	1666
		25	Benzaldehit		
3466	3	77	Sinamaldehit	3466	1155
		23	Benzaldehit		

Her iki katalizör için farklı subs/kat oranlarında (500, 1000, 2000, 3466) katalitik deneyler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.9.** ve **Tablo 3.10.**'da toplu halde verilmiştir. Katalizörlerin miktarının azalışı ile tepkimesinin azaldığı gözlenmiştir. Subs/kat oranı 500'de yarım saat sonunda subs/kat oranı 3466'da ise 3 saatlik süre sonunda yüzde yüz aldehit dönüşümü tepkime ürünü olarak tespit edilmiştir. Tepkime yüzde yüz seçicilik ile sinamaldehit ve benzaldehide dönüşmüştür. Tepkime sürelerinin

uzaması durumunda düşük katalizör oranında sinamaldehit oranının %68'den %74'e(1b-Zn) ve %70'den %77'e(2b-Zn) yükseldiği gözlenmiştir. 1b-Zn ve 2b-Zn komplekslerinin TOF değerleri kıyaslandığında subs/kat oranı 500'de 250 s^{-1} iken bu değer katalizör miktarının düşüşü (3466) ile 1155 s^{-1} değerine ulaşmıştır.

3.2.1.2.2. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; Sıcaklık etkisi

1b-Zn için;



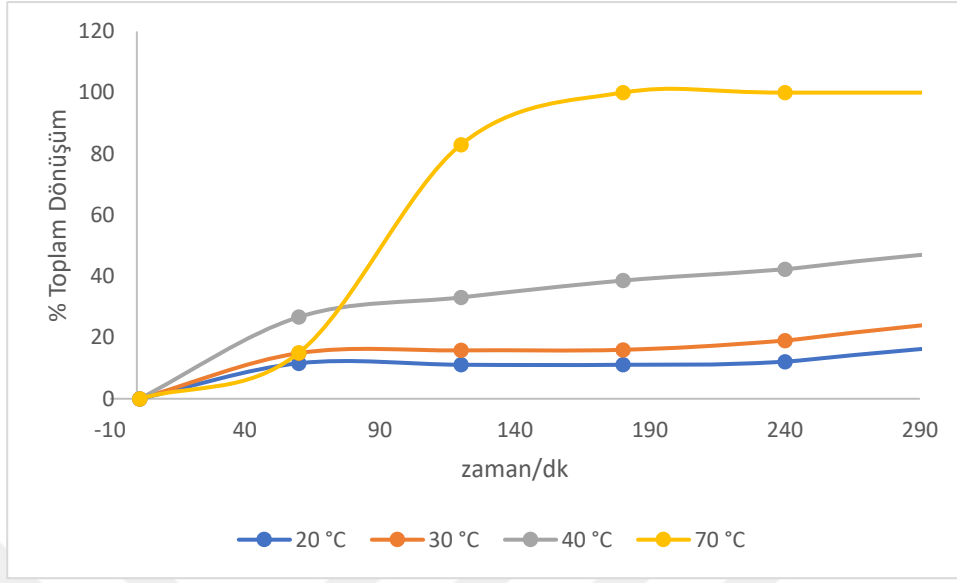
Şekil 3.20. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine sıcaklık etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, Vçözücü: 10 ml asetonitril, TBHP: 0,02 mol]

Tablo 3.11. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine sıcaklık etkisi

Substrat	Reaksiyon süresi (s)	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s^{-1})
Sinamilalkol	6	20	36,4	Sinamaldehit	1733	288
			13,6	Benzaldehit		
Sinamilalkol	6	30	53,3	Sinamaldehit	2426	404
			16,7	Benzaldehit		
Sinamilalkol	5	40	55	Sinamaldehit	2530	506
			18	Benzaldehit		
Sinamilalkol	3	70	74	Sinamaldehit	3466	1155
			26	Benzaldehit		

2b-Zn için;



Şekil 3.21. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine sıcaklık etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, Vçözücü: 10 ml asetonitril, TBHP: mol]

Tablo 3.12. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine sıcaklık etkisi

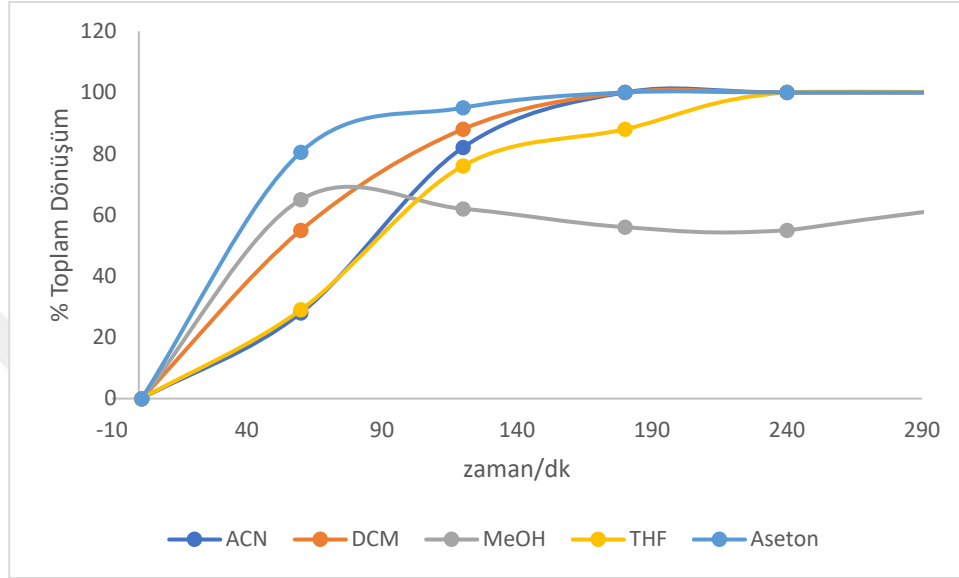
Substrat	Reaksiyon süresi (s)	Sıcaklık (C)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
Sinamilalkol	6	20	30	Sinamaldehit	1455	243
			12	Benzaldehit		
Sinamilalkol	6	30	42	Sinamaldehit	2010	335
			16	Benzaldehit		
Sinamilalkol	5	40	61,5	Sinamaldehit	2460	492
			19,5	Benzaldehit		
Sinamilalkol	3	70	77	Sinamaldehit	3466	1155
			23	Benzaldehit		

Farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 70 °C) katalitik reaksiyonlar 1b-Zn ve 2b-Zn kompleksleri ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.11.** ve **Tablo 3.12.**'de toplu halde verilmiştir. Her iki katalizörde sıcaklığın azalması ile tepkime dönüşüm oranının azaldığı gözlenmiştir. 1b-Zn ve 2b-Zn komplekslerinde sırasıyla sıcaklık 20 °C'de 6 saatte %50 ve %42, 70 °C'de 2 saatte %100 tepkime ürünleri tespit edilmiştir. Sıcaklığın düşük olması sinamaldehit [%36,4 (1b-Zn) ve %30 (2b-Zn)] ve benzaldehit [%13,6 (1b-Zn) ve %12 (2b-Zn)] oranlarının düştüğü gözlenmiştir. İki

kompleks için TOF değerleri kıyaslandığında sıcaklığın 70 °C’de iken 1155 s⁻¹ değeri elde edilmesi ile diğer sıcaklıklara göre en aktif olduğu gözlenmiştir.

3.2.1.2.3. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; Çözücü etkisi

1b-Zn için;



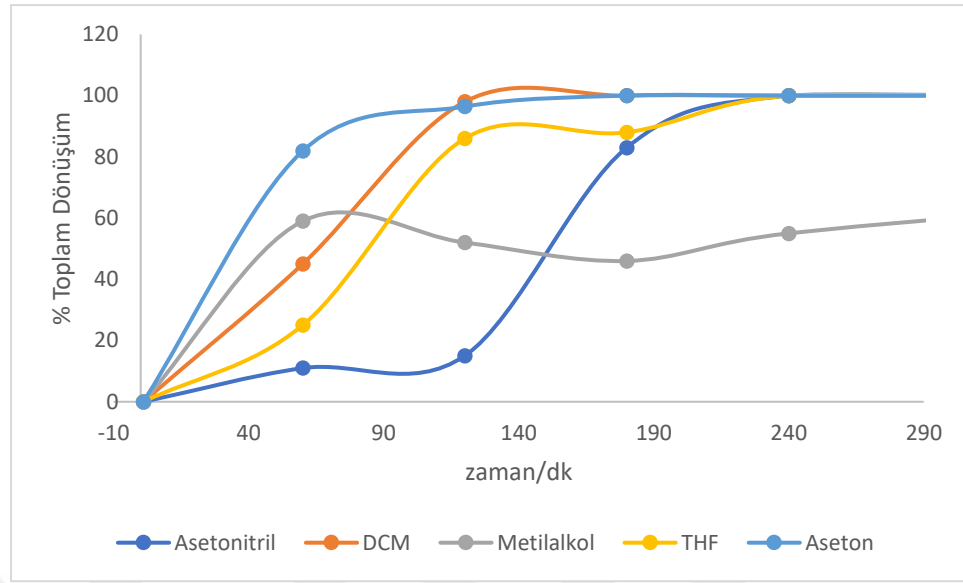
Şekil 3.22. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine çözücü etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, TBHP: 0,02 mol]

Tablo 3.13. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine çözücü etkisi

Çözücü	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
ACN	3	74	Sinamaldehit	3466	1155
		26	Benzaldehit		
DCM	3	70	Sinamaldehit	3466	1155
		30	Benzaldehit		
MeOH	2	68	Sinamaldehit	3466	1733
		32	Benzaldehit		
THF	2	72	Sinamaldehit	3466	1733
		28	Benzaldehit		
Aseton	3	78	Sinamaldehit	3466	1155
		22	Benzaldehit		

2b-Zn için;



Şekil 3.23. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine çözücü etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, TBHP: mol]

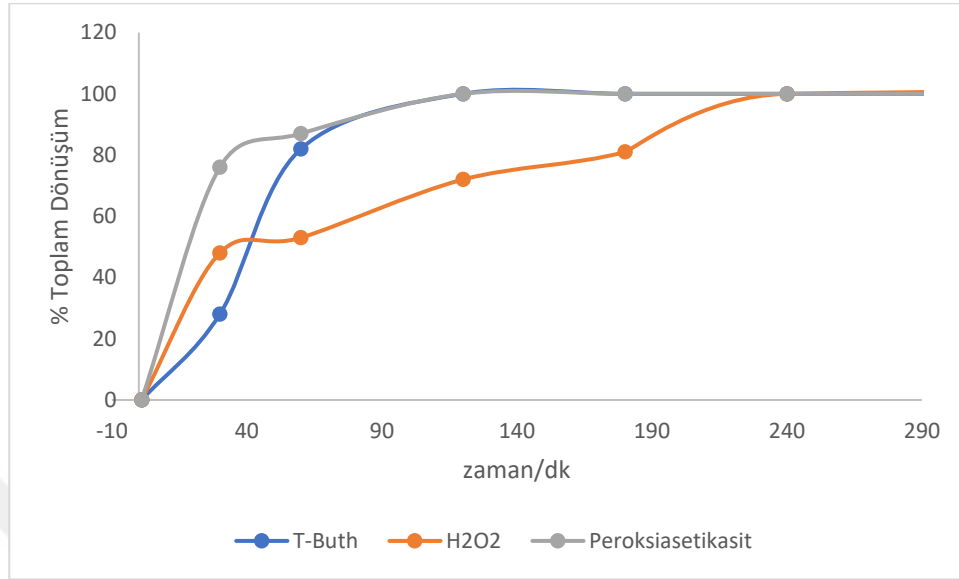
Tablo 3.14. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine çözücü etkisi

Çözücü	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
ACN	3	77	Sinamaldehit	3466	1155
		23	Benzaldehit		
DCM	2	67	Sinamaldehit	3466	1733
		33	Benzaldehit		
MeOH	4	65,6	Sinamaldehit	3466	867
		34,4	Benzaldehit		
THF	3	75	Sinamaldehit	3466	1155
		25	Benzaldehit		
Aseton	2	80	Sinamaldehit	3466	1733
		20	Benzaldehit		

İki kompleks için farklı çözücü ortamlarında 70 °C'de geri soğutucu altında, subs/kat oranının 3466 olduğu ve TBHP oksidantı kullanılarak homojen katalizleme yöntemiyle deneyler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçların zamana bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.20. ve Şekil 3.21.'de ve katalitik aktivite verileri Tablo 3.13. ve Tablo 3.14.'de verilmiştir.

3.2.1.2.4. Sinamilalkol yükseltgenmesinde; Oksidant etkisi

1b-Zn için;



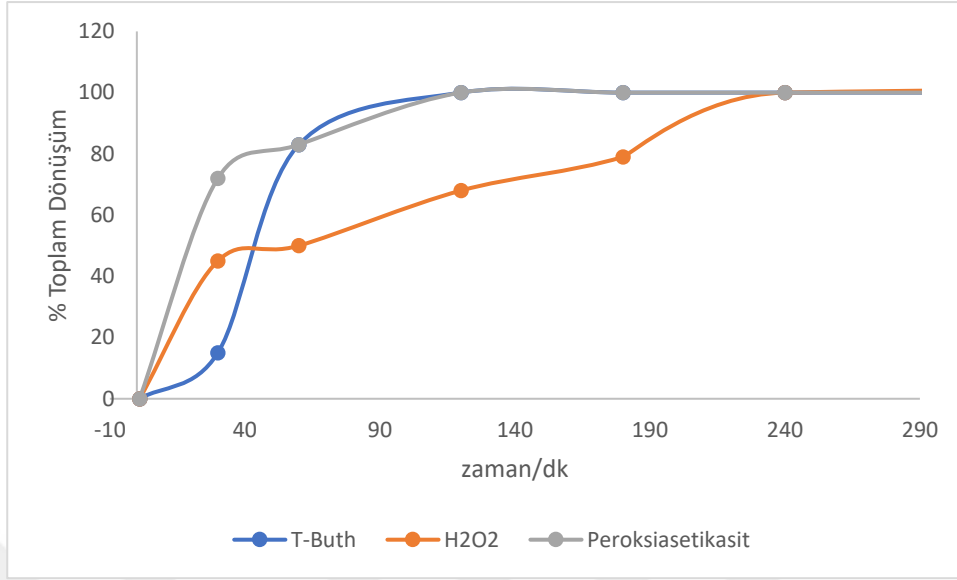
Şekil 3.24. 1b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine oksidant etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonyitril]

Tablo 3.15. 1b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine oksidant etkisi

Oksidant	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
TBHP	3	74	Sinamaldehyt	3466	1155
		26	Benzaldehyt		
H ₂ O ₂	2	72	Sinamaldehyt	3466	1733
		28	Benzaldehyt		
Peroksiasetik asit	1	100	Benzaldehyt	3466	3466

2b-Zn için;



Şekil 3.25. 2b-Zn kompleksinin katalitik aktivitesine oksidant etkisi

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]

Tablo 3.16. 2b-Zn kompleksi ile sinamilalkol yükseltgenmesine oksidant etkisi

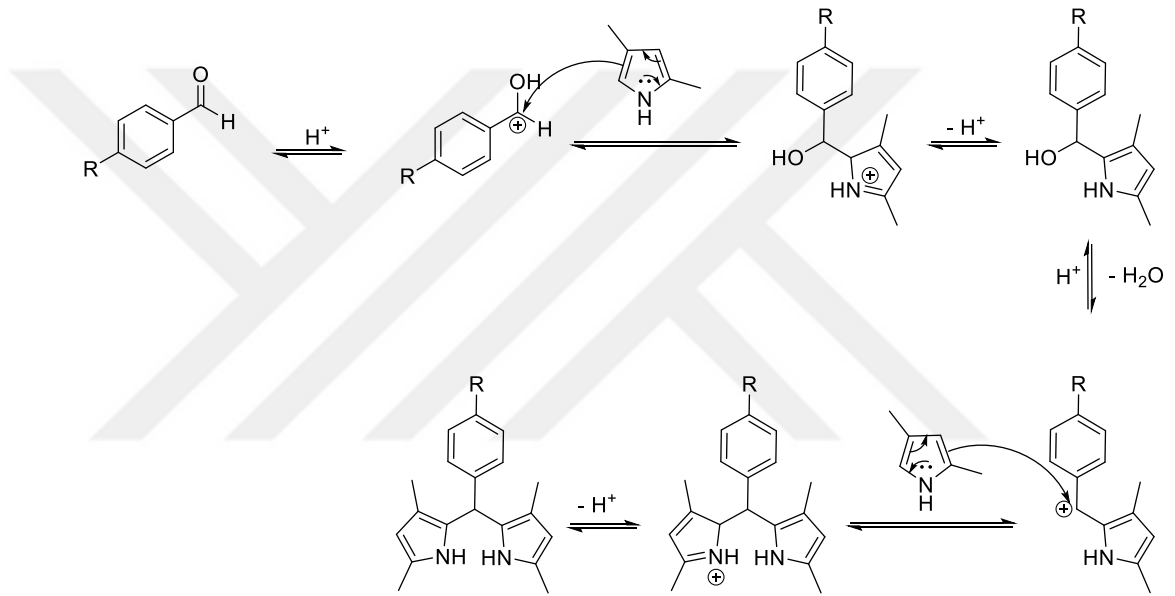
Oksidant	Reaksiyon süresi (s)	Dönüşüm (%)	Ürün	TON	TOF (s ⁻¹)
TBHP	3	77	Sinamaldehit	3466	1155
		23	Benzaldehit		
H ₂ O ₂	3	79	Sinamaldehit	3466	1155
		21	Benzaldehit		
Peroksiasetik asit	1	100	Benzaldehit	3466	3466

Farklı oksidantlarla (TBHP, H₂O₂, peroksiasetik asit) 1b-Zn ve 2b-Zn kompleksleriyle yapılan katalitik deneyler parametreler (T; 70 °C, subs/kat.; 3466, çözücü; ACN) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler **Tablo 3.15.** ve **Tablo 3.16.**'da verilmiştir. Katalizör kullanılmadan kör deneme yapıldığında H₂O₂ ve TBHP oksidantları ile hiçbir dönüşüm elde edilmedi. Ancak peroksiasetik asit %100 sinamaldehit dönüşümü gözlemlendi. Aynı oksidant 1b-Zn ve 2b-Zn kompleksleri ile kullanıldığında ürün %100 benzaldehite dönüşmektedir. Çalışılan deney koşullarında H₂O₂ ve TBHP oksidantları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. TBHP oksidantının kolay bulunması, yan ürün oluşumunun az olması ve alkollerin seçici olarak oksitleyebilmesi gibi özelliklerinden dolayı katalitik çalışmalarımızda tercih edilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Zn (II) metali içeren iki farklı koordinasyon bileşiği (1b-Zn) ve (2b-Zn) sentezlenip yapıları aydınlatılarak, çeşitli alkollere karşı homojen katalizleme ile aktiviteleri araştırılmıştır.

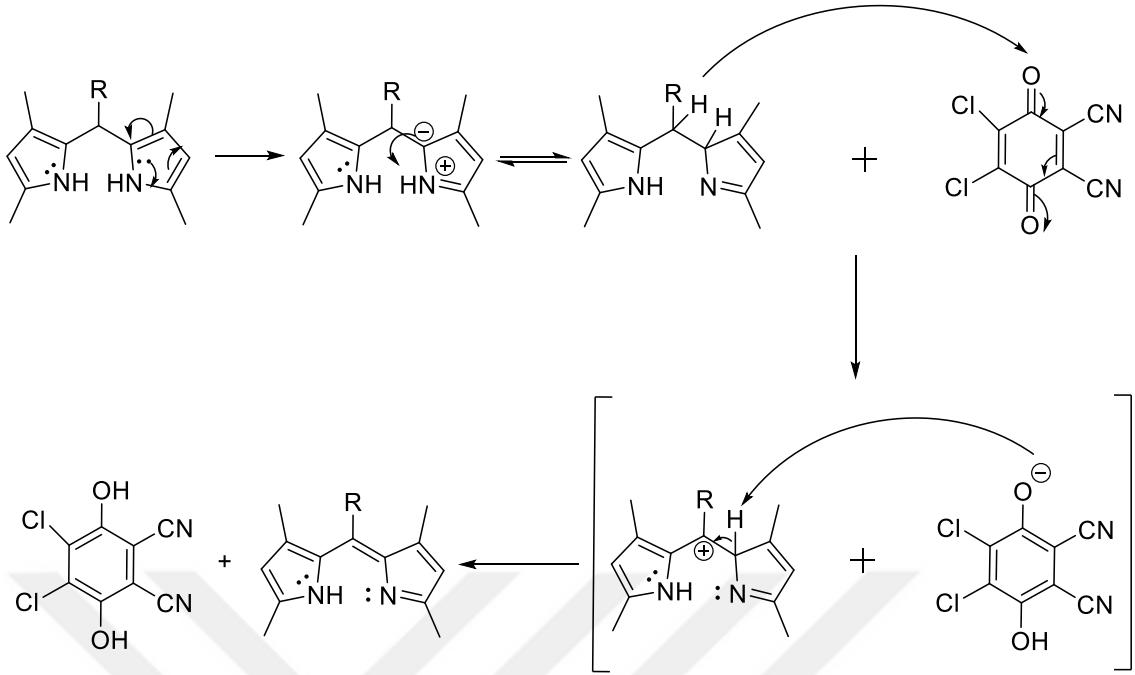
Birinci basamakta dipirometen ligandları sentezlenmiştir. Dipirometen için önerilen sentez mekanizması **Şekil 4.1.**'de verilmiştir. Aldehitin (1 mol), pirolün (2 mol) ve katalitik miktarda TFA'nın proton kaynağı olarak kullanıldığı, gaz altında ve karanlık ortamda tepkimeler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Dipirometen için önerilen sentez mekanizması

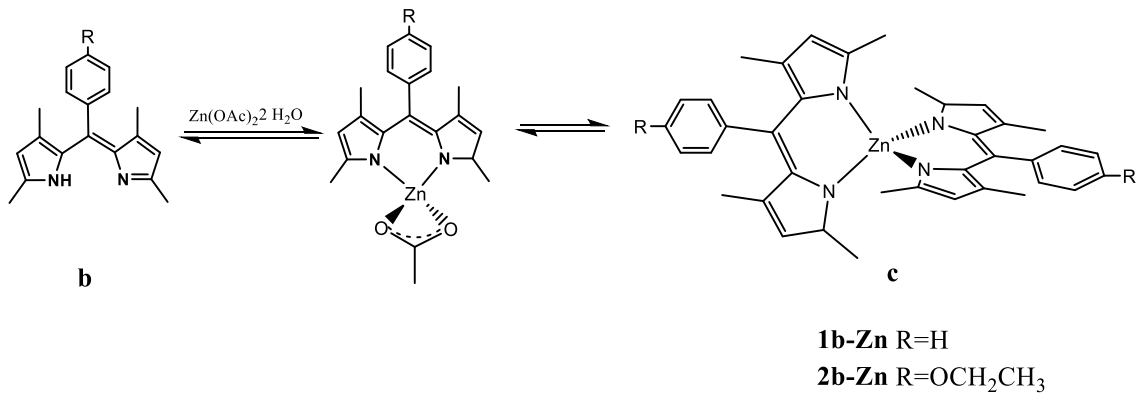
Dipirometen yükseltgenmesi için DDQ kullanılmıştır. *p*-kloroanil ile aynı işlevi görmektedir. Ancak DDQ zamandan kazanç sağlaması nedeni ile reaksiyon sırasında tercih edilmiştir. DDQ çok fazla ara ürün oluşturması ve pirolünde polimerleşme eğiliminden dolayı reaksiyon verimi düşüktür. Ayrıca ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında gürültülü olmasına neden olan DDQ'nun yan ürün oluşturma, polimerleştirme gibi istenmeyen durumlarından dolayı olduğu belirlenmiştir.

DDQ ile oksidasyon için önerilen sentez mekanizması **Şekil 4.2.**'de verilmiştir. Reaksiyon mekanizması kararsız ara ürün oluşturarak gerçekleşmektedir.

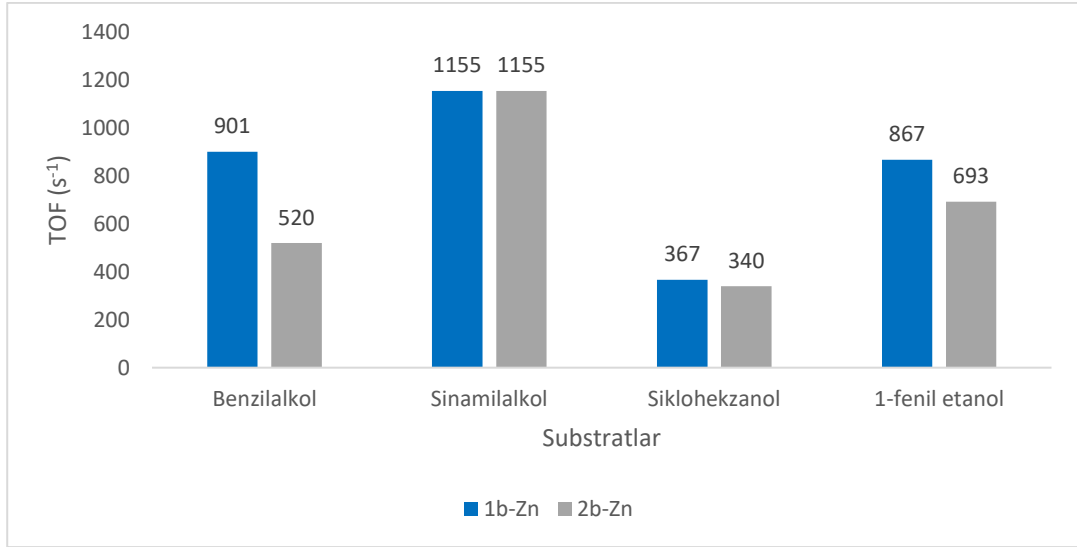


Şekil 4.2. Her dipirometen için önerilen sentez mekanizması

Ligand sentezi gerçekleştirildikten sonra kompleks oluşturmak için $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu kullanılmıştır. Şekil 4.3.'deki gibi sentez yöntemi kullanılmıştır. Zn metali metilalkolde daha iyi çözündüğü için reaksiyon çözünüsü DCM-MeOH olarak belirlenmiştir.



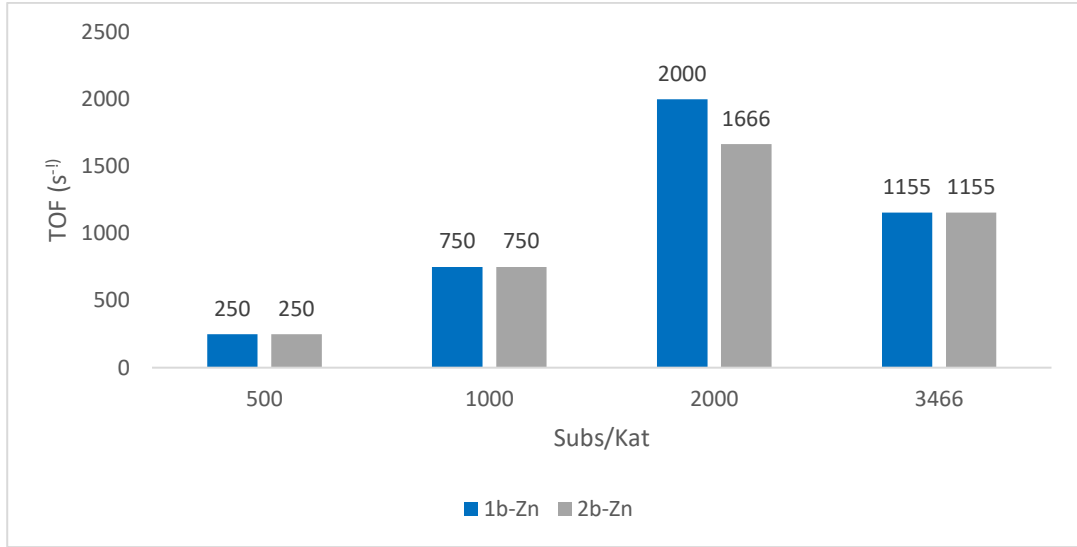
Şekil 4.3. Her kompleks için önerilen sentez mekanizması



Şekil 4.4. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, Subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]

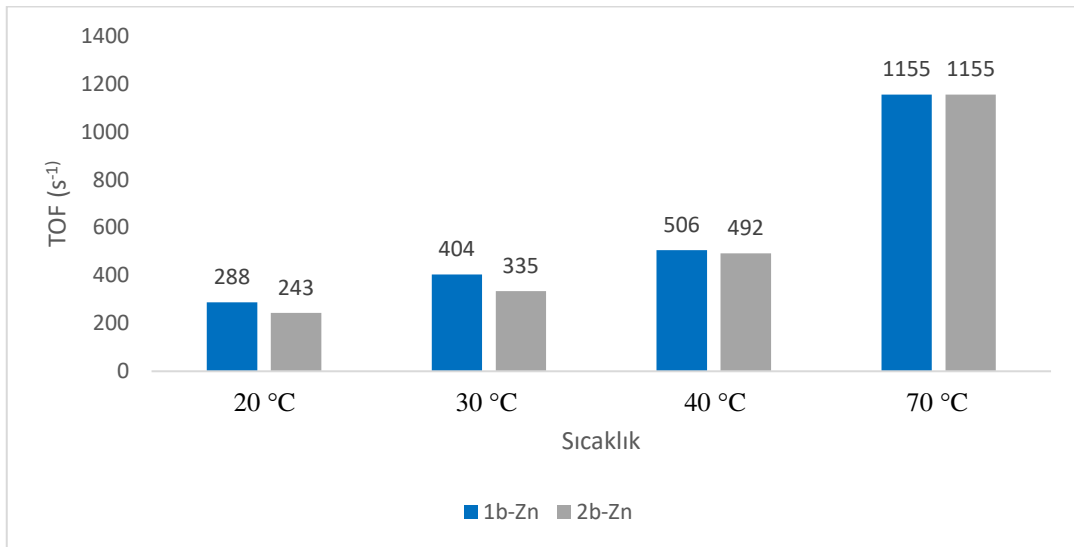
İki kompleksin çalışılan alkoller üzerine etkilerinin kıyaslanması Şekil 4.4.'de verilmiştir. Sinamilalkol ve sikloheksanol için her iki katalizörde aynı deney koşullarında benzer aktivite göstermiştir. Buna karşın benzil alkol oksidasyonunda 1b-Zn katalizörünün etkisi (TOF= 901 s⁻¹) 2b-Zn katalizörünün (TOF= 520 s⁻¹) yaklaşık iki katı kadardır. 1-fenil etanol yükseltgenmesinde yine 1b-Zn katalizörü ile tepkime daha hızlı gerçekleşmektedir. Deneysel veriler iki katalizöründe sinamil alkol yükseltgenmesinde daha aktif olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril, TBHP: 0,02 mol]

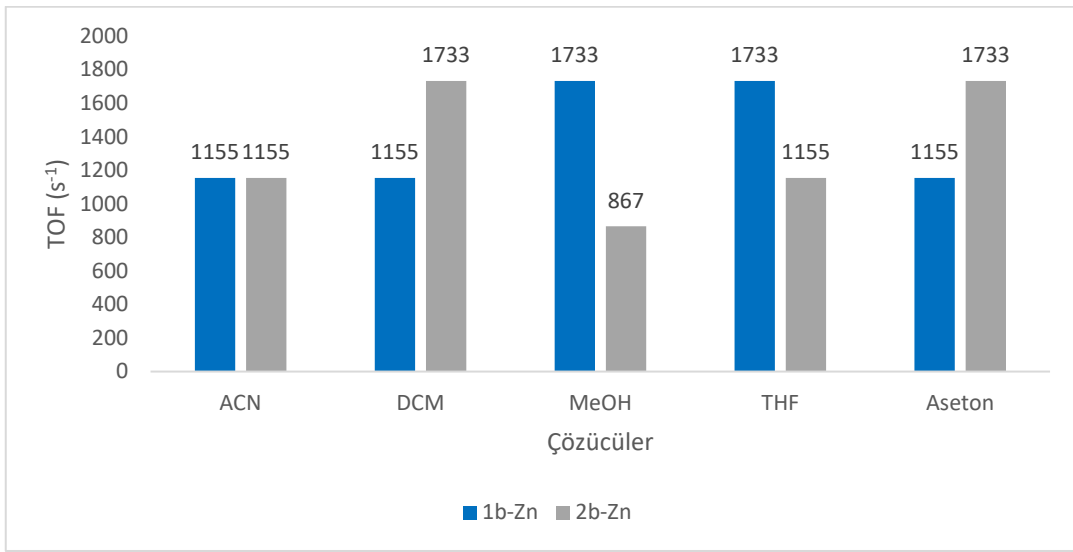
Subs/kat oranlarının değişiminde her iki katalizör için aktivite değişimlerin paralel olduğu gözlemlendi. İki katalizörde subs/kat; 2000 oranında en yüksek TOF (2000 s⁻¹ ve 1667 s⁻¹) değerlerine sahiptirler (Şekil 4.5.).



Şekil 4.6. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, Subs/kat: 3466, Vçözücü: 10 ml asetonitril, TBHP: 0,02 mol]

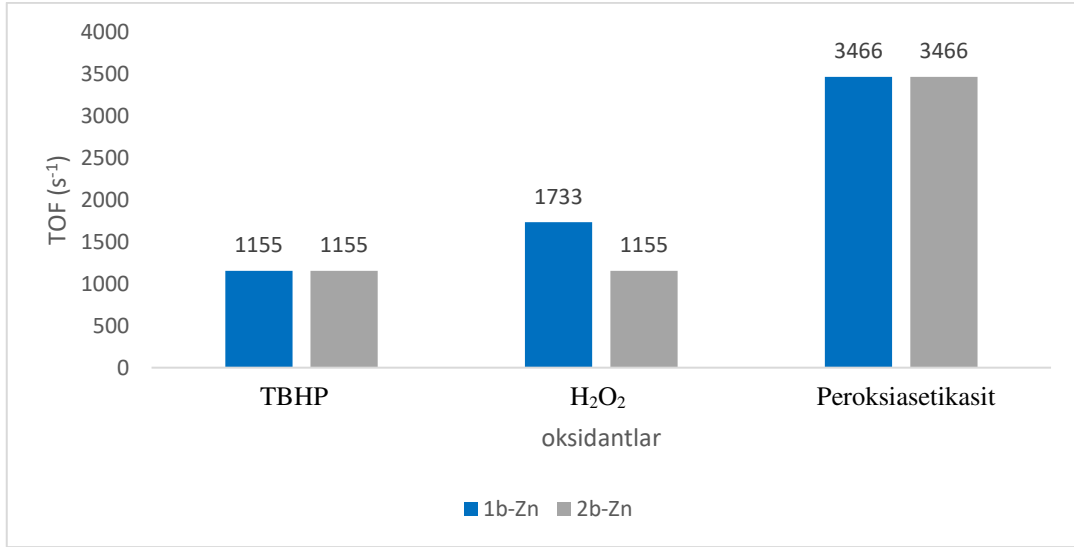
1b-Zn ve 2b-Zn katalizörlerinin sinamilalkol yükseltgenmesinde sıcaklık etkisi incelenmesinde, beklenildiği gibi sıcaklık artışı aktiviteyi olumlu yönde etkileyerek tepkime hızını artırmıştır (**Şekil 4.6.**). 20 °C’de elde edilen TOF [(1b-Zn için 288 s⁻¹, 2b-Zn için 243 s⁻¹)] değerleri, sıcaklık değerini 3,5 katı artmasıyla TOF değeri yaklaşık 5 kat artarak 1155 s⁻¹’e ulaşmıştır. Sıcaklık artışı moleküllerin çarpışma sıklığını artırarak tepkime hızını yükseltmektedir. Sıcaklık azalması ile moleküller arası etkileşim azalmasından dolayı yükseltgenme tepkimesinin yavaş olduğu ve ürün oluşumunun düşük olduğu belirlenmiştir



Şekil 4.7. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, nSubs/nkat: 3466, T: 70 °C, TBHP: 0,02 mol]

Sıcaklık 70 °C, subs/kat; 3466 gibi parametreler sabit tutularak farklı çözücülerde yapılan denemelerde katalizörlerin asetonitril içerisindeki benzer TOF değerleri (1155 s⁻¹) olduğu gözlenmiştir (**Şekil 4.7.**).



Şekil 4.8. 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]

1b-Zn katalizörü H₂O₂ ve TBHP oksidantı kullanıldığında, ürün dağılımının benzer dönüşüm elde edilmesine rağmen tepkime hızı H₂O₂ oksidantı ile daha aktif olduğu tespit edildi. (Şekil 4.8.). Peroksiasetikasit oksidantı 1b-Zn ve 2b-Zn katalizörleri kullanılmadan %100 sinamaldehyde dönüşüm gözlenmiştir. Katalizör ile kullanıldığında aynı oksidant %100 benzaldehite dönüşmektedir.

Azot donörlü kelat bağlanma yapan ve Zn geçiş metali ile oluşturulan **1b-Zn** ve **2b-Zn** komplekslerinin çözücü etkisi, subs/kat oranının değişim etkisi, sıcaklık etkisi, oksidant etkisi gibi optimasyon çalışmaları yapılmıştır. Her iki katalizöründe alkollerin yükseltgenmesinde oldukça aktif olduğu belirlenmiştir ve alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılması üzerine çalışmaları literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*. 2009.
- [2] V. Bhatt, *Basic Coordination Chemistry*. 2016.
- [3] E. C. Constable and C. E. Housecroft, "Coordination chemistry: The scientific legacy of Alfred Werner," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 4, pp. 1429–1439, 2013.
- [4] A. Werner, "Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen," *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, vol. 3, no. 1, pp. 267–330, 1893.
- [5] "E. The," 1928.
- [6] C. D. Baltes, J., Cornils, B., Frohning, "Industrial Catalysis," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 47(12), p. 522, 1975.
- [7] J. J. Berzelius, "Årsberättelsen om framsteg i fysik och kemi," *R. Swedish Acad. Sci.*, 1835.
- [8] S. Green, "Industrial Catalysis," *Macmillan Company, New York*, 1928.
- [9] S. J. G. M. Kirchhoff, "G. M. Kirchhoff, Schweigger's J., 4 (1812) 108.," *Macmillan Company, New York*, vol. 4, p. 108, 1812.
- [10] H. K. and J. W. (Eds. . B. H. Davis, in G. Ertl, "Handbook of Heterogeneous Catalysis," *VCH, Weinheim*, vol. 1, p. 98, 1997.
- [11] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics," *John Wiley Sons*, pp. 78–79, 2017.
- [12] C. Bosch, "C. Bosch, Die Chem. Fabrik, 12 (1933) 127," *Die Chem. Fabrik*, vol. 12, pp. 126–127, 1933.
- [13] A. Mittasch, "A. Mittasch, Geschichte der Ammoniaksynthese, Verlag Chemie, Weinheim, 1951.," *Geschichte der Ammon. Chemie, Weinheim*, 1951.
- [14] A. Mittasch, "A. Mittasch, Adv. Catal., 2 (1950) 81.," *Adv. Catal.*, vol. 2, pp. 81–82, 1950.
- [15] P. Sabatier, J. Gas-, and H. S. Deville, "Comptes Rendus Chimie Paul Sabatier e The father of the chemical theory of catalysis," no. January 1882, 2016.
- [16] H. K. and J. W. (Eds. . B. H. Davis, in G. Ertl, "Development of the Science of Catalysis, Handbook of Heterogeneous Catalysis," vol. 1, p. 13, 1997.
- [17] F.d.C.I.z.F.d.C.u.B. Chemie, "History of Catalysis," *Folienserie des Fonds der Chem. Ind.*, vol. 1, pp. 12–14, 1999.
- [18] Bård Lindströma and Lars J. Pettersson, "A brief history of catalysis," *Cattech*, vol. 7, no. 1597, pp. 135–136, 2003.

- [19] W. Keim and D. homogeneous U. and their industrial application, "Zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung des Kohlendioxids an Übergangsmetallkomplexen," *Chem. Ind.*, vol. 107, pp. 396–397, 1984.
- [20] J. R. Partington, "A short history of chemistry, Macmillan, London, 1939.," *Macmillan Company, New York*, vol. 4, 1939.
- [21] John Wiley & Sons, "IONIC LIQUIDS," *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, vol. 26, pp. 839–843, 2007.
- [22] C. H. L. Patty, I. L. Ten Kate, W. B. Sparks, and F. Snik, *Remote sensing of homochirality: A proxy for the detection of extraterrestrial life*, Second Edi. Elsevier B.V., 2018.
- [23] P. W. N. M. Van Leeuwen, *Understanding the art*, no. March. 2008.
- [24] "Chapter 8 Homogeneous catalysis," *Compr. Chem. Kinet.*, vol. 38, no. C, pp. 195–260, 2001.
- [25] A. Zheng, F. Deng, and S. Bin Liu, *Acidity Characterization of Solid Acid Catalysts by Solid-State ³¹P NMR of Adsorbed Phosphorus-Containing Probe Molecules*, 1st ed., vol. 81. Elsevier Ltd., 2014.
- [26] P. G. Jessop, T. Ikariya, and R. Noyori, *Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids*, vol. 99, no. January. 1999.
- [27] P. S. Pregosin, *Transferring Chirality in Homogeneous Catalysis*. Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [28] A. E. C. Collis and I. T. Horváth, "Heterogenization of homogeneous catalytic systems," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 6, pp. 912–919, 2011.
- [29] A. Comas-Vives, G. Ujaque, and A. Lledós, *Inner- and Outer-Sphere Hydrogenation Mechanisms: A Computational Perspective*, vol. 62, no. C. Elsevier Inc., 2010.
- [30] D. Cole-Hamilton and R. Tooze, "Homogeneous catalysis— advantages and problems," *Catal. Sep. Recover. Recycl.*, pp. 1–8, 2006.
- [31] K. Wenzel, "Chapter 1. Setting the scene 1.1," 1880.
- [32] *ibid.* A., N. Milas, "For historical background," *Chem. Rev.*, vol. 10, p. 295, 1932.
- [33] C. Moureuand, C. Dufraisse, "For historical background," *Chem. Rev.*, vol. 7, p. 113, 1926.
- [34] X. S. Wei, D. G. M. Cruickshank, B. Mulgrew, and F. Riera-Palou, "The Royal Society is collaborating with JSTOR to digitize, preserve, and extend access to

- Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A. ® www.jstor.org,” *Society*, vol. 183, no. 3, pp. 1–79, 2007.
- [35] P. T. Committee and O. Dis-, “General introduction,” pp. 99–100.
- [36] D. Prat, B. Delpach, and R. Lett, “Stereoselective epoxidation of allylic and homoallylic alcohols with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 27, no. 6, pp. 711–714, 1986.
- [37] C. Carcedo, J. C. Knight, S. J. A. Pope, I. A. Fallis, and A. Dervisi, “Chiral silver and gold rings: Synthesis and structural, spectroscopic, and photophysical properties of Ag and Au metallamacrocycles of bridging NHC ligands,” *Organometallics*, vol. 30, no. 9, pp. 2553–2562, 2011.
- [38] J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, and A. S. Goldman, “Dehydrogenation and Related Reactions Catalyzed by Iridium Pincer Complexes,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 3, pp. 1761–1779, 2011.
- [39] C. S. J. Cazin, “N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis,” *Catal. by Met. Complexes*, pp. 237–252, 2011.
- [40] T. M. Jaeger, M. R. Knoll, J. W. Sturm, M. Winkler, and S. Post, “Therapeutische beeinflussung der angiogenese,” *Dtsch. Medizinische Wochenschrift*, vol. 124, no. 5, pp. 121–123, 1999.
- [41] B. L. Ryland and S. S. Stahl, “Practical aerobic oxidations of alcohols and amines with homogeneous copper/TEMPO and related catalyst systems,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 34, pp. 8824–8838, 2014.
- [42] R. . Sheldon, I. W. C. . Arends, and A. Dijkman, “New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis,” *Catal. Today*, vol. 57, no. 1–2, pp. 157–166, 2002.
- [43] J. M. Fraile, J. I. García, and J. A. Mayoral, “Basic solids in the oxidation of organic compounds,” *Catal. Today*, vol. 57, no. 1–2, pp. 3–16, 2000.
- [44] S. Kobayashi *et al.*, *Oxidations and Reductions*. 2013.
- [45] M. Science, F. Vols, and T. T. Publications, “2 4) 2) 2,” vol. 680, pp. 221–224, 2011.
- [46] L. Zhou *et al.*, “Enantioselective baeyer-villiger oxidation: Desymmetrization of meso cyclic ketones and kinetic resolution of racemic 2-arylcyclohexanones,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 41, pp. 17023–17026, 2012.
- [47] E. Nowicka *et al.*, “Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/TiO 2 : computational

- and experimental studies,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 367–378, 2019.
- [48] M. Ghiaci, S. M. Hosseini, A. Shahzeydi, and M. V. Martínez-Huerta, “Oxidation of cyclohexanol to adipic acid with molecular oxygen catalyzed by ZnO nanoparticles immobilized on hydroxyapatite,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, pp. 78487–78495, 2016.
- [49] H. Yamashita, “Science &,” vol. 6, no. 2, 2016.
- [50] S. R. Hall *et al.*, “RSC Advances Biotemplated synthesis of catalytic Au – Pd nanoparticles,” pp. 2217–2220, 2012.
- [51] G. Wu *et al.*, “Catalysis Science & Technology Oxidation of cinnamyl alcohol using bimetallic continuous flow packed bed microreactor,” *Catal. Sci. Technol.*, 2016.
- [52] G. B. Guseva, E. V. Antina, and A. I. Vyugin, “THERMAL OXIDATIVE DESTRUCTION OF ISOMERIC DIPYRROLYL- METHANES,” vol. 92, pp. 735–737, 2008.
- [53] I. Union, O. F. Pure, A. Chemistry, I. Union, and O. F. Biochemistry, “INTERNATIONAL UNION OF PURE JOINT COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE *,” vol. 59, no. 6, 1987.
- [54] E. V. Antina, E. V. Rumyantsev, N. A. Dudina, Y. S. Marfin, and L. A. Antina, “Actual aspects of the chemistry of dipyrin dyes and prospects for their application in molecular sensorics,” *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 86, no. 9, pp. 2209–2225, 2016.
- [55] A. Thompson and D. Dolphin, “Double-helical dinuclear bis(dipyrromethene) complexes formed by self-assembly,” *J. Org. Chem.*, vol. 65, no. 23, pp. 7870–7877, 2000.
- [56] “Die iibrigen Vortrage der Freitagsitzung (Vortriige allgemein physikalischen Znhalts) behandelten den Einflu3 der Kristallgitter-,” p. 2938.
- [57] J. Y. Shin, B. O. Patrick, and D. Dolphin, “Conformational flexibility of dipyrromethenes: Supramolecular assemblies with hydroquinones,” *CrystEngComm*, vol. 10, no. 8, pp. 960–962, 2008.
- [58] M. Artigau, A. Bonnet, S. Ladeira, P. Hoffmann, and A. Vigroux, “A free-base dipyrin capable of forming extended architectures comparable to those of its metal(ii) complex counterparts,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 23, pp. 7149–7152,

2011.

- [59] E. V. Rumyantsev, G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, V. B. Sheinin, and A. I. V'yugin, "Correlation of the basicity of dipyrrolylmethenes biladienes-a,c with the thermal and kinetic stability of their salts," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 76, no. 1, pp. 141–147, 2006.
- [60] P. Bamfield, "I " k Jg," no. V, pp. 7001–7005, 1965.
- [61] Y. S. Marfin and E. V. Rumyantsev, "Analysis of solvation and structural contributions in spectral characteristics of dipyrin Zn(II) complexes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 130, pp. 423–428, 2014.
- [62] T. K. With and T. H. E. Danish, "REVIEW A SHORT HISTORY OF PORPHYRINS THE PORPHYRIAS," no. 1945, 1979.
- [63] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, and A. M. Marguerettaz, "Adler-Longo Method Revisited," vol. 836, pp. 827–836, 1987.
- [64] J. S. Lindsey and R. W. Wagner, "Investigation of the Synthesis of Ortho-Substituted Tetraphenylporphyrins," *J. Org. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 828–836, 1989.
- [65] S. Lee, C. H. Seok, Y. Park, and J. Park, "Synthesis and electrochemical properties of bis(dipyrinato)zinc complex derivatives," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 4 SUPPL., pp. e131–e134, 2010.
- [66] C. H. Lee and J. S. Lindsey, "One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks," *Tetrahedron*, vol. 50, no. 39, pp. 11427–11440, 1994.
- [67] S. J. Hong, M. H. Lee, and C. H. Lee, "Meso-Substituted Dipyrromethanes From Vinylogous Aromatic Heterocycles and Their Utilization To the Synthesis of Meso-Functionalized Porphyrins," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 25, no. 10, pp. 1545–1550, 2004.
- [68] C. Bruckner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, and D. Dolphin, "Synthesis of mesophenyl-4,6-dipyrins, preparation of their Cu(II), Ni(II), and Zn(II) chelates, and structural characterization of bis[meso-phenyl-4,6=dipyrinato]Ni(II)," *Can. J. Chem.*, vol. 74, no. 11, pp. 2182–2193, 1996.
- [69] L. Yu *et al.*, "Excited-State Energy-Transfer Dynamics in Self-Assembled Triads Composed of Two Porphyrins and an Intervening Bis(dipyrinato)metal Complex," *Inorg. Chem.*, 2003.

- [70] T. E. Wood and A. Thompson, "Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes," 2007.
- [71] E. R. King and T. A. Betley, "Unusual electronic structure of first row transition metal complexes featuring redox-active dipyrromethane ligands," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 40, pp. 14374–14380, 2009.
- [72] N. Riaz, S. L. Wolden, D. Y. Gelblum, and J. Eric, "HHS Public Access," vol. 118, no. 24, pp. 6072–6078, 2016.
- [73] N. B. Kingsley, K. Kirschbaum, and M. R. Mason, "Confirmation of bridging N - indolides in 3-methylindole and di- and tri(3-methylindolyl)methane complexes of dimethyl-, diethyl-, and diisobutylaluminum," *Organometallics*, vol. 29, no. 22, pp. 5927–5935, 2010.
- [74] C. G. Gianopoulos, N. Kumar, Y. Zhao, L. Jia, K. Kirschbaum, and M. R. Mason, "Aluminum alkoxide, amide and halide complexes supported by a bulky dipyrromethene ligand: Synthesis, characterization, and preliminary ϵ -caprolactone polymerization activity," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 35, pp. 13787–13797, 2016.
- [75] F. P. A. Fabbiani *et al.*, "Dipyrin based homo- and hetero-metallic infinite architectures," 2010.
- [76] D. L. Murphy, M. R. Malachowski, F. Campana, and S. M. Cohen, "A chiral , heterometallic metal-organic framework derived from a tris (chelate) coordination complex {," pp. 5506–5508, 2005.
- [77] B. Li *et al.*, "Introduction of π - Complexation into Porous Aromatic Framework for Highly Selective Adsorption of Ethylene over Ethane," 2014.
- [78] S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney, and S. M. Cohen, "Heteroleptic Copper Dipyrromethene Complexes: Synthesis, Structure, and Coordination Polymers," *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 1242–1249, 2004.
- [79] D. V. D.- Tripyrrylmethenen, V. A. Treibs, and F. Kreuzer, "Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen," vol. 223, pp. 208–223, 1968.
- [80] S. A. Baudron, "Luminescent dipyrin based metal complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 21, pp. 7498–7509, 2013.
- [81] A. R. Hyun, S. K. Kim, I. N. Kang, J. W. Park, J. Y. Shin, and O. K. Song, "New Zn complex derivatives for red OLEDs host materials," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 463, no. 1, pp. 33–39, 2006.

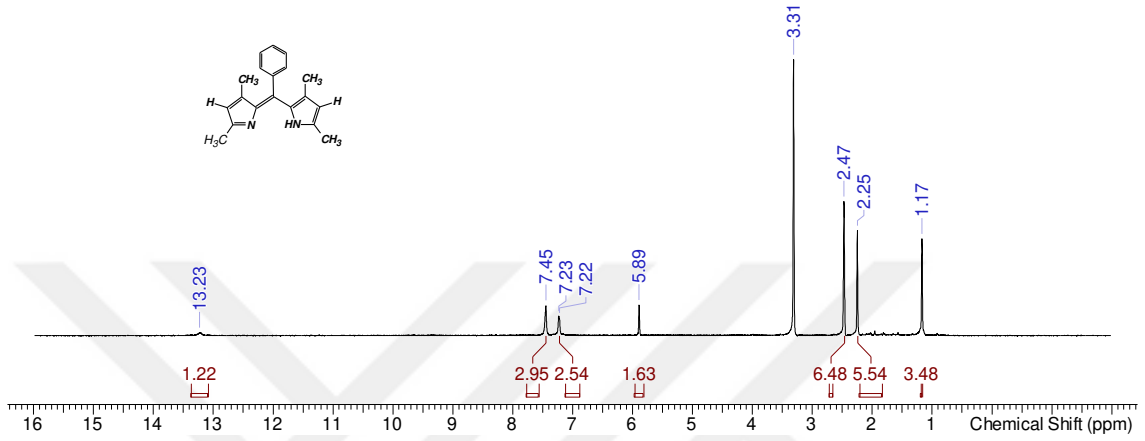
- [82] R. Aoki *et al.*, “Bis(dipyrinato)zinc(II) Complex Chiroptical Wires: Exfoliation into Single Strands and Intensification of Circularly Polarized Luminescence,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 45, pp. 16024–16027, 2017.
- [83] M. Tsuchiya *et al.*, “Bis(dipyrinato)zinc(II) Complexes: Emission in the Solid State,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 12, pp. 5732–5734, 2016.



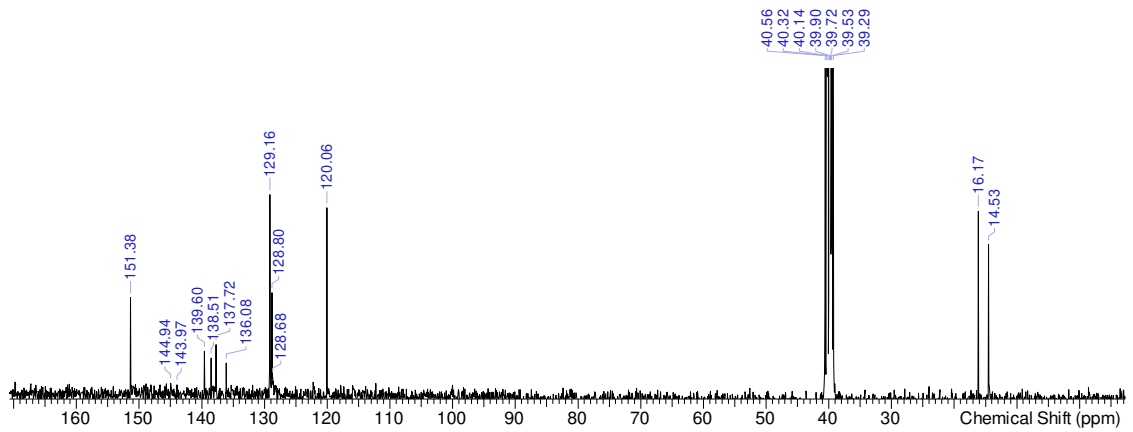
EKLER DİZİNİ

Ek 1. 1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirometen (1b) Ligandına ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu

^1H NMR: 1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirometen (1b)

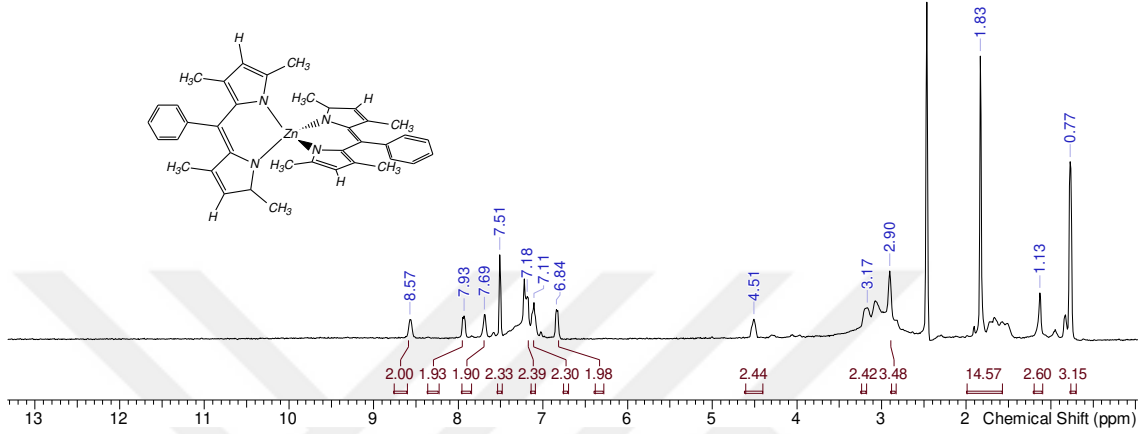


^{13}C NMR: 1,3,7,9-tetramethyl-5-fenil dipirometen (1b)

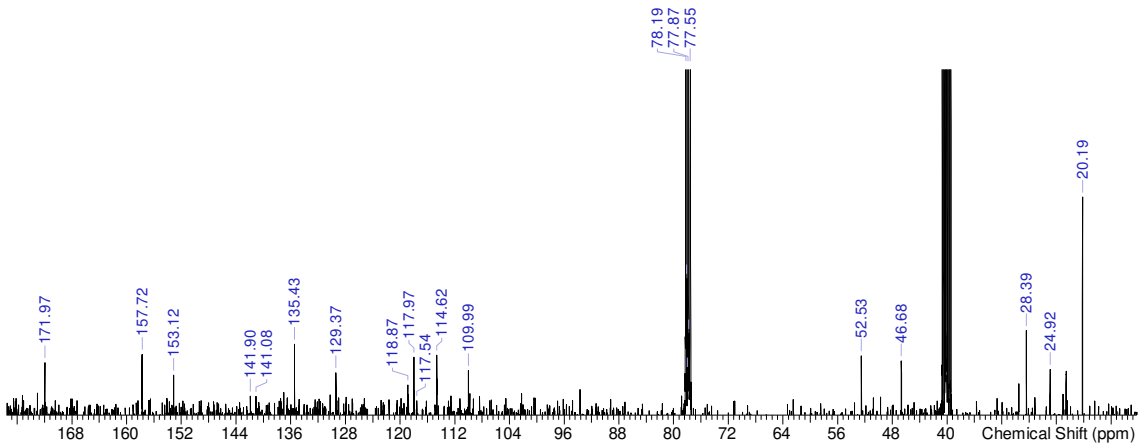


Ek 2. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinoto) Zn(II) (1b-Zn) Katalizörüne ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu

^1H NMR: Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi (**1b-Zn**)

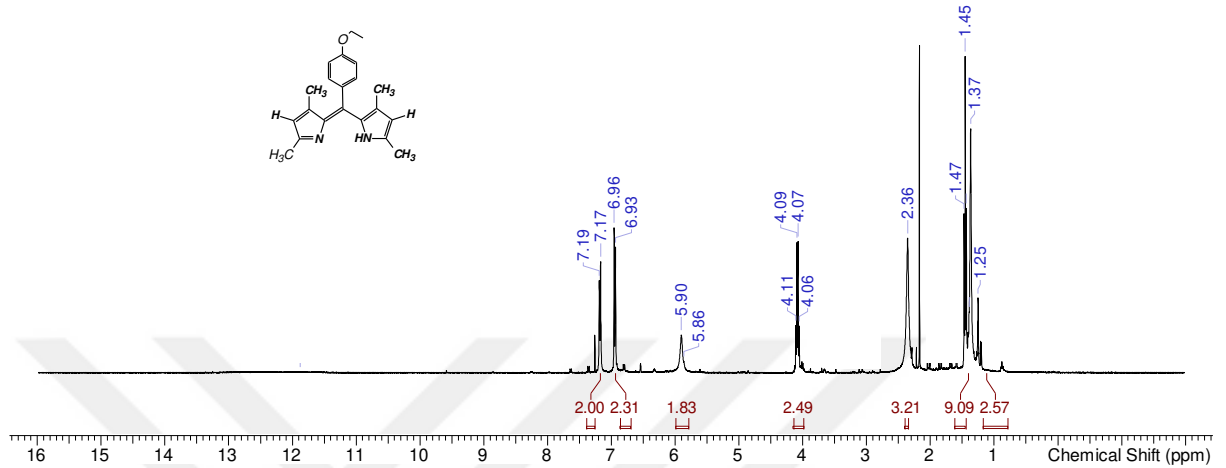


^{13}C NMR: Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-fenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi (**1b-Zn**)

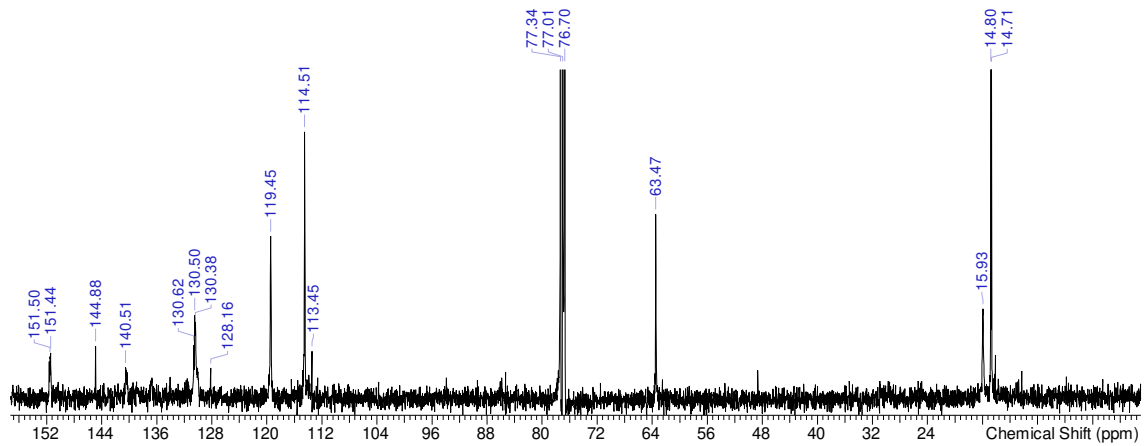


Ek 3. 1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirometen (2b) Ligandına ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu

^1H NMR: 1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirometen (2b)

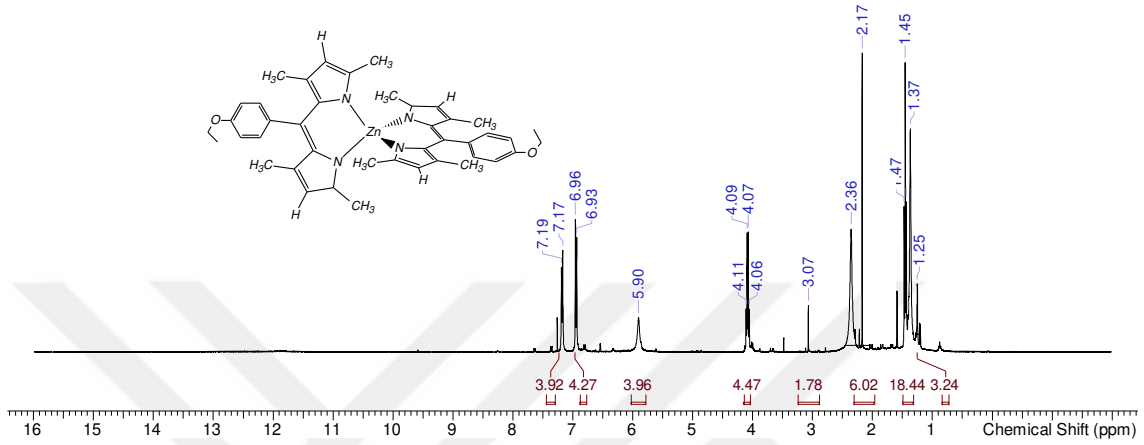


^{13}C NMR: 1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirometen (2b)

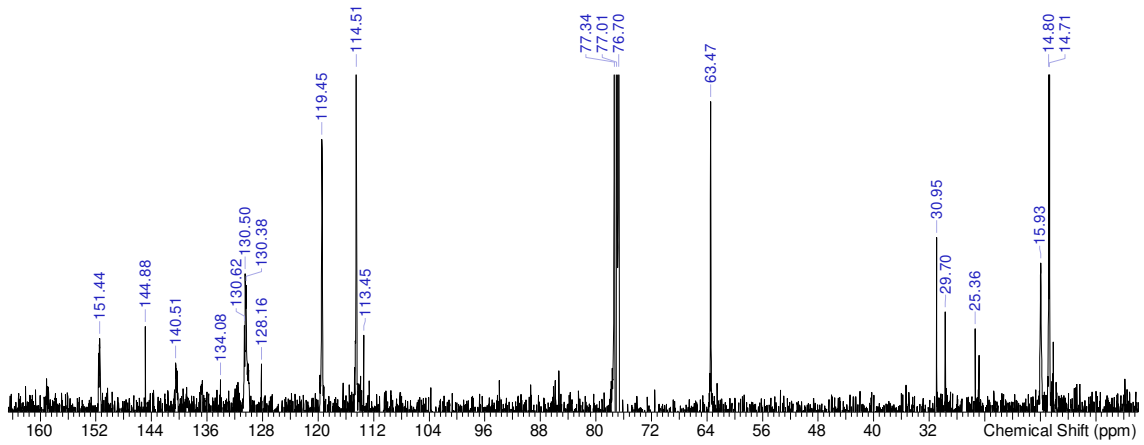


Ek 4. Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinoto) Zn(II) (2b-Zn) Katalizörüne ait ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumu

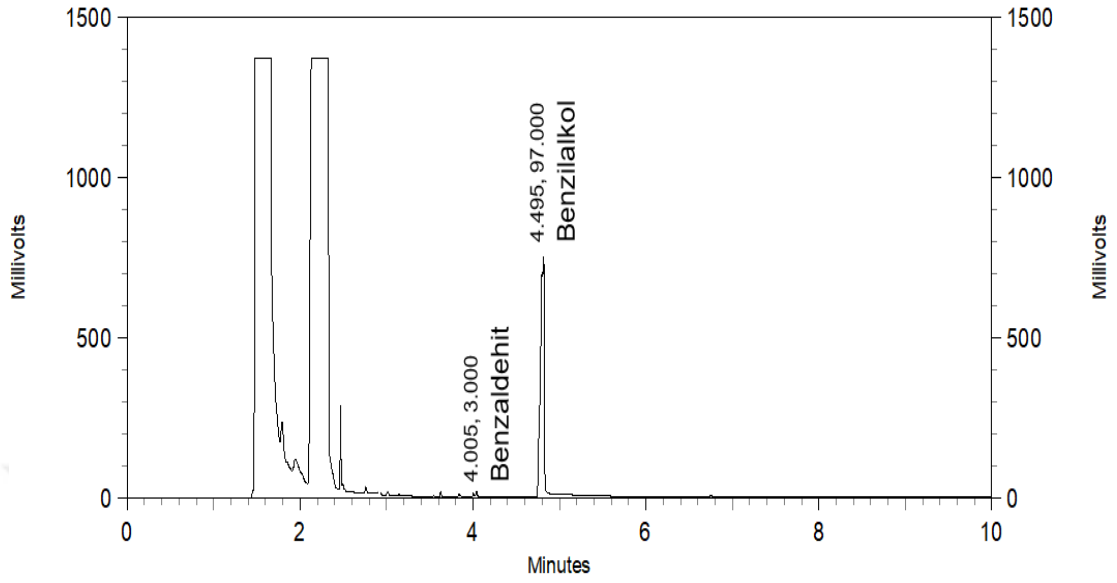
^1H NMR: Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi (**2b-Zn**)



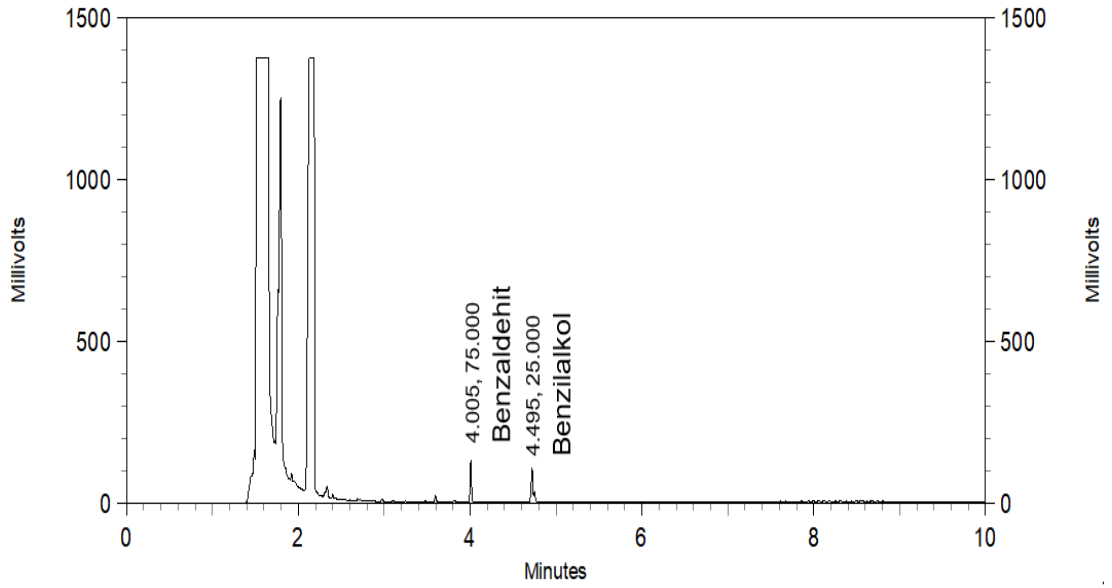
^{13}C NMR: Bis (1,3,7,9-tetrametil-5-etoksifenil dipirinato) Zn(II) Kompleksi (**2b-Zn**)



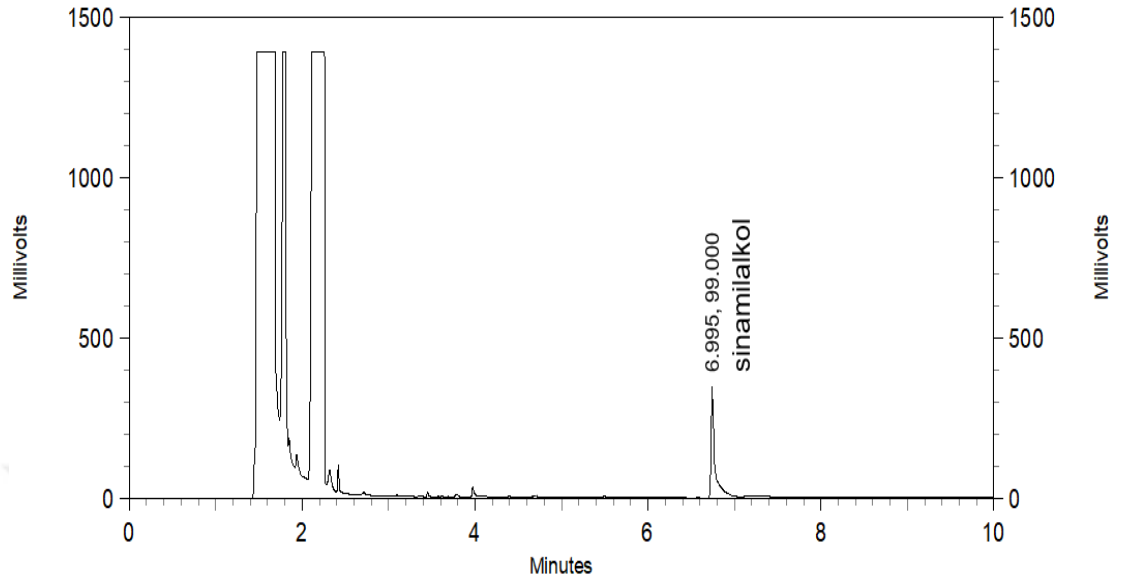
Ek 5. Benzil alkol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı



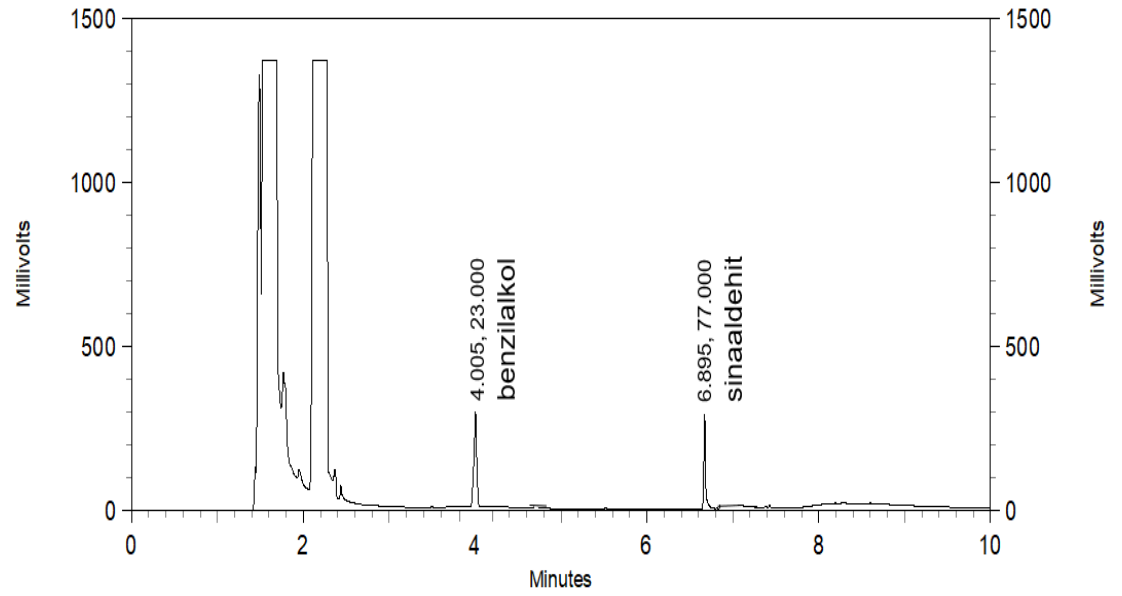
[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]



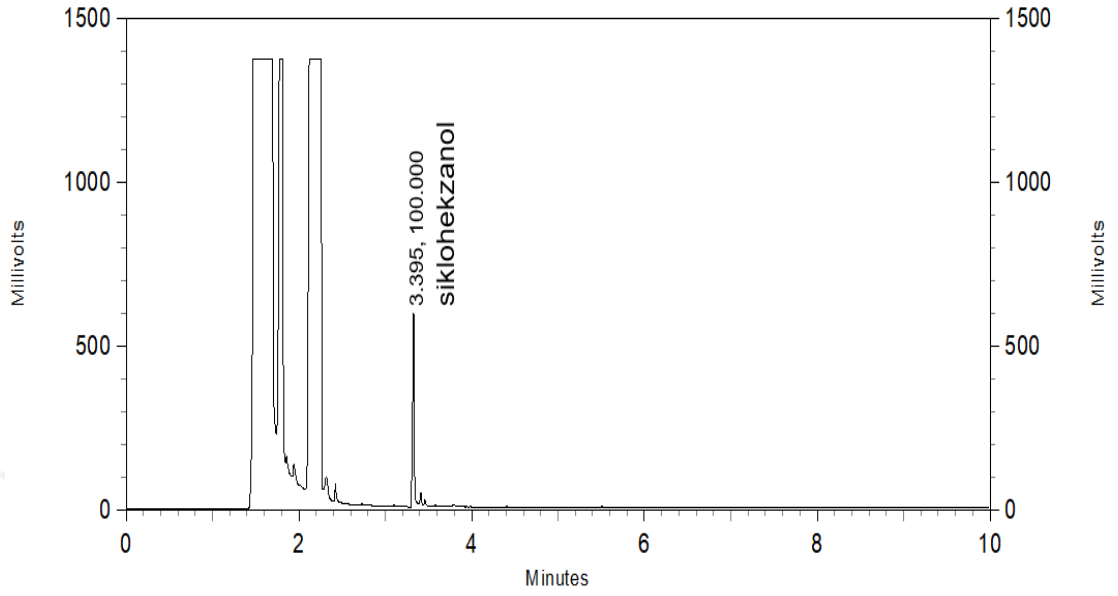
Ek 6. Sinamilalkol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı



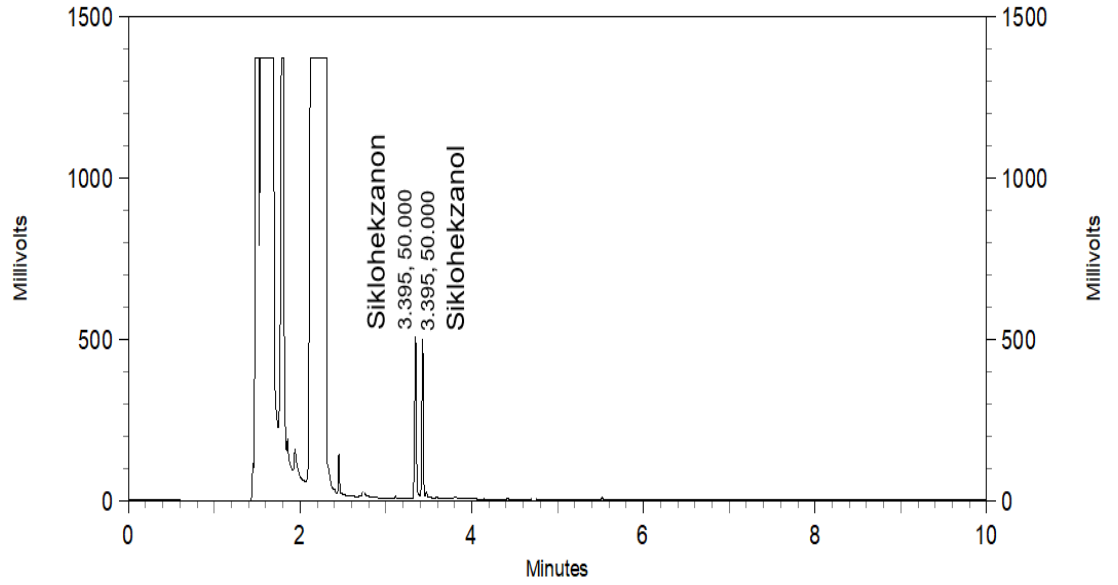
[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]



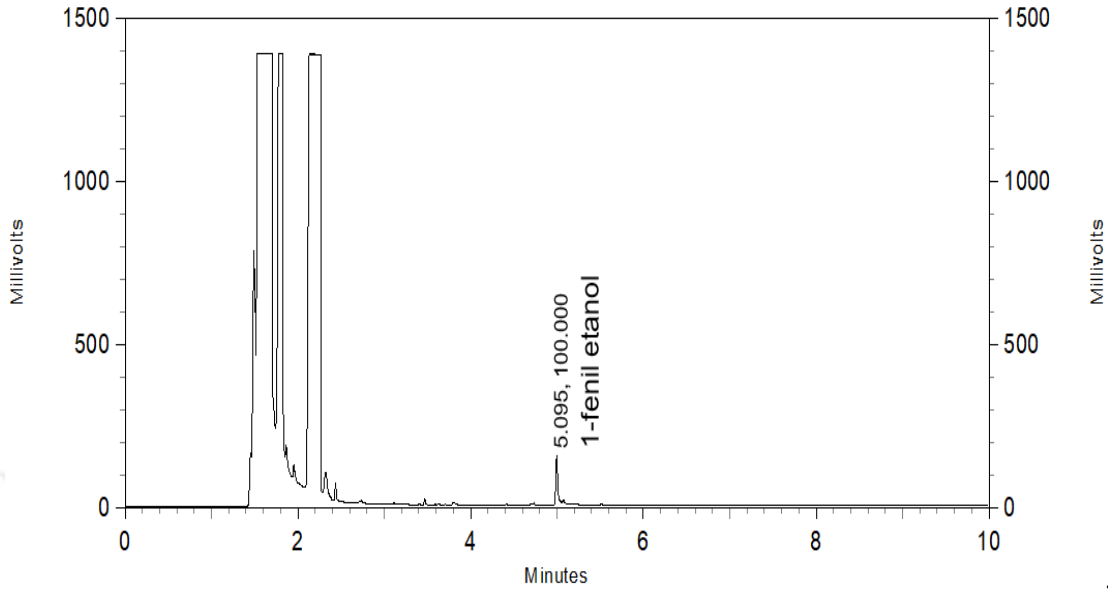
Ek 7. Siklohekzanol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı



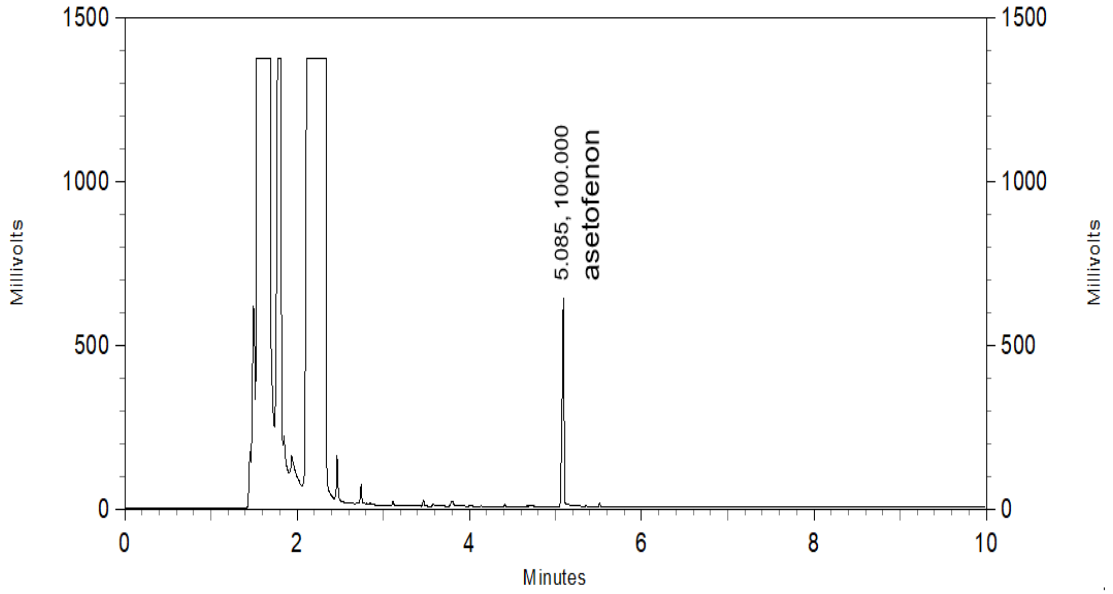
[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]



Ek 8. 1-fenil etanol yükseltgenmesine ait GC kromatogramı



[Reaksiyon koşulları = kat: $2,775 \times 10^{-7}$ mol, subs/kat: 3466, T: 70 °C, Vçözücü: 10 ml asetonitril]



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad Leyla Çalıkuşu
Doğum Tarihi 1994
Doğum Yeri Eskişehir

Seminerler ve Kongreler

2018 4th Organic Chemistry Congress with International Participation, Poster Sunumu, 4–8 Ekim 2018, Side/ANTALYA_TR
2015 6. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Poster Sunumu, 17–19 Mayıs 2015, İZMİR_TR
2015 TS EN ISO/IEC 17025:20 ve Kalibrasyon Dökümantasyon ve Temel uygulamaları

Eğitim Bilgileri

2017-2019 Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Eskişehir/Türkiye
2012-2017 Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Eskişehir/Türkiye
2008-2012 Atatürk Lisesi, Fen Bölümü Odunpazarı/Eskişehir

