

**YENİ POST-METALOSEN KATALİZÖRLER OLARAK
BÜTANSÜLFONİLHİDRAZONLARIN Zr (IV), Hf (IV)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE OLEFİN
POLİMERİZASYONUNDA KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Fatma HAMURCU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2012

ANKARA

Fatma HAMURCU tarafından hazırlanan “YENİ POST-METALOLEN KATALİZÖRLERİ OLARAK BÜTANSÜLFONİLHİDRAZONLARIN Zr (IV), Hf (IV) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE OLEFİN POLİMERİZASYONUNDA KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Ümmühan Ö. ÖZMEN

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurcan KARACAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Ümmühan Ö. ÖZMEN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Yüksel TUFAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. İffet ŞAKIYAN

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 12/12/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatma HAMURCU

**YENİ POST-METALOSEN KATALİZÖRLER OLARAK
BÜTANSÜLFONİLHİDRAZONLARIN Zr (IV), Hf (IV)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE OLEFİN POLİMERİZASYONUNDA
KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Fatma HAMURCU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2012**

ÖZET

Bu çalışmada, bütansülfonikasıit hidrazit (L1) ile bundan türetilen salisilaldehit bütansülfonilhidrazon (L2), 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (L3), 5-kloralisilaldehitbütansülfonilhidrazon (L4), 2-hidroksiasetofenon bütansülfonilhidrazon (L5), 5-metil-2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazon (L6) ve 5-klor-2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazon (L7) bileşikleri sentezlendi. Yeni aromatik bütansülfonilhidrazonların yapısı, FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve ESI-MS spektroskopik metotlar kullanılarak belirlendi. Aynı zamanda salisilaldehit bütansülfonilhidrazon (L2) ve 5-klor-2-hidroksiasetofenon bütansülfonilhidrazon (L7) bileşiklerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle desteklendi.

Aromatik bütansülfonilhidrazonların (H₂L) tek proton kopartılmış ve iki proton kopartılmış sodyum tuzları (NaHL ve Na₂L, L = L2-L7) sentezlendi ve yapıları FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edildi.

On iki adet aromatik bütansülfonilhidrazon sodyum tuzunun Zr (IV) ve Hf (IV) metal kompleksleri sentezlendi ve yapıları FT-IR, ¹H-NMR, MALDI-TOF, MS spektroskopik yöntemleriyle ve iletkenlik ölçümleriyle aydınlatıldı.

Sentezlenen bazı komplekslerin olefin polimerizasyonu üzerindeki katalitik etkisi incelendi. Polimerizasyon işlemi için etilen kullanıldı ve ürün olarak polietilen elde edildi. Polietilenin yapısı, ATR-IR spektroskopik metod ve difransiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleriyle incelendi. DSC ölçümleri ürünün genellikle yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olduğunu gösterdi.

Bilim Kodu : 201.1.005

Anahtar Kelimeler : Hidrazit, aromatik bütansülfonilhidrazon, Zr (IV), Hf (IV) kompleksleri, X ray kırınım metodu, post-metalosen katalizörler, olefin polimerizasyonu

Sayfa Adedi : 360

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ümmühan Özdemir Özmen

**SYNTHESIS OF Zr (IV), Hf (IV) COMPLEXES OF
BUTANESULPHONYLHYDRAZONES AS THE NEW POST-
METALLOCENE CATALYSTS AND INVESTIGATION OF THEIR
CATALYST ACTIVITIES IN OLEFIN POLYMERIZATION
(Ph.D. Thesis)**

Fatma Hamurcu

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
December 2012**

ABSTRACT

In this work, butane sulfonic acid hydrazide (L1) and its derivatives; salicylaldehydebuanesulfonylhydrazone (L2), 5-methylsalicylaldehyde butane sulfonylhydrazone (L3), 5Cl-salicylaldehydebuanesulfonylhydrazone (L4), 2-hydroxyacetophenonebuanesulfonylhydrazone (L5), 5-methyl-2-hydroxyacetophenonebuanesulfonylhydrazone (L6) and 5-Cl-2-hydroxyacetophenone buanesulfonylhydrazone (L7) compounds were synthesized. The structures of new aromatic butane sulfonylhydrazone derivatives were investigated by using FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and ESI-MS, spectrophotometric method. Structure of salicylaldehydebuanesulfonylhydrazone (L2) and 5-Cl-2-hydroxyacetophenone buanesulfonyl hydrazone (L7) compounds were also supported by single crystal X-ray diffraction method.

A single deprotonated and two deprotonated sodium salts (NaHL and Na_2L , $\text{L} = \text{L2-L7}$) of aromatic butane sulfonylhydrazones (H_2L) were synthesized and characterized by using FT-IR, ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectroscopic techniques.

The Zr (IV) and Hf (IV) metal complexes were synthesized with obtained 12 buanesulfonylhydrazone sodium salts and their structures were investigated by

using FT-IR, ^1H -NMR, MALDI-TOF MS spectroscopic methods and conductivity measurements. Catalytic Activities of some complexes were investigated for olefin polymerization.

Ethylene was used for polymerization process and polyethylene was obtained as product. The structure of polyethylene was investigated by using spectrophotometric ATR-IR methods and differential scanning calorimetry (DSC) measurements. DSC measurements show that the product is generally high-density polyethylene (HDPE).

Science Code	: 201.1.005
Key Words	: Hydrazide, aromatic butanesulfonyl hydrazone, Zr (IV), Hf (IV) complexes, X ray diffraction method, post-metallocene catalysts, olefin polymerization
Page Number	: 360
Advisor	: Assoc. Prof. Ümmühan Özdemir ÖZMEN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni destekleyen Gazi Üniversitesi'nden danışman hocalarımdan sayın Doç. Dr. Ümmühan Özdemir Özmen'e teşekkür ederim. Bilimsel birikim ve tecrübeleriyle yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Nurcan Karacan'a, değerli arkadaşım Doç. Dr. Ayla B. Gündüzalp'e, kadim dostum Doç. Dr. Hüseyin Çelikkan'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin tamamlanma sürecinde deneysel çalışmaların en verimli şekilde sürdürülebilirliğini sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi'nden çok kıymetli çalışma arkadaşlarım ve dostlarımdan Sibel Kılıç'a, Kerem Kaya'ya, Adil Alkar'a, İsmail Hakkı Yücel'e ve Murat Koçuş'a; SANTEZ Projesi kapsamında bu tezi destekleyen PETKİM Ar-Ge Müdürü Sayın Erol Erbay'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ve bu çalışmayı bilimsel açıdan özgün ve rasyonel formata dönüştüren, sahip olduğu vizyon sayesinde ufkumu açan, bilimsel heyecanımı daima aktive ederek maddi manevi her türlü katkıyı sağlayan, İstanbul Teknik Üniversitesi'nden danışman Hocam Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK'e sonsuz teşekkürler.

Ve hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu zorlu süreçte de daima yanımda olup, maddi manevi desteklerini esirgmeden her koşulda bana şükretmeyi yeniden öğreten canım anneme-babama ve aileme en derin sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxx
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.2. Olefin Polimerizasyon Katalizörlerinin Tarihsel Gelişimi	7
2.2.1. Ziegler-Natta katalizörleri	8
2.2.2. MgCl ₂ destekli TiCl ₄ katalizörleri	9
2.2.3. Metalosen katalizörler	9
2.2.4. Postmetalosen katalizörler	12
2.2.5. Fenoksi-imin (FI) katalizör sistemleri	14
2.3. Katalizör Tasarım Kavramı: Liganda Dayalı Katalizör Tasarımı	16
2.4. Yüksek Aktiviteli Katalizörlerin Keşfi	17
2.5. FI Katalizörleri ve Aktif Türlerin Yapısı	21
2.6. Olefin Polimerizasyonunda Kullanılan Geçiş Metal Komplekslerinin Sentez Yöntemleri	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyaller	27

Sayfa

3.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.3. Çözücülerin Saflaştırılması.....	28
3.4. DMSO'nun Kurutulması	29
3.5. Komplekslerin Öziletkenlik Ölçümleri	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
4.1. Ligandların Sentezi.....	30
4.1.1. Bütan sülfonik asit hidrazit (L1)	30
4.1.2. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H ₂ L2).....	30
4.1.3. 5-Metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H ₂ L3).....	31
4.1.4. 5-kloralisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H ₂ L4)	31
4.1.5. 2- hidroksi asetofenonbütansülfonilhidrazon (H ₂ L5).....	31
4.1.6. 2- hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazon (H ₂ L6)	32
4.1.7. 2-Hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazon Sentezi (H ₂ L7)...	32
4.2. Sodyum Tuzlarının Sentezi.....	33
4.2.1. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL2)	33
4.2.2. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na ₂ L2).....	33
4.2.3. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL3).....	34
4.2.4. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na ₂ L3)	34
4.2.5. 5-kloralisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL4).....	35
4.2.6. 5-kloralisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na ₂ L4)	35

Sayfa

4.2.7. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş tuzu (NaHL5)	36
4.2.8. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na ₂ L5)	36
4.2.9. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL6).....	37
4.2.10. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na ₂ L6)	37
4.2.11. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL7).....	38
4.2.12. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na ₂ L7)	38
4.3. Komplekslerin Sentezi.....	38
4.3.1. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrHL2Cl ₃)	39
4.3.2. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfHL2Cl ₃)	39
4.3.3. Trikloro(5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrHL3Cl ₃)	40
4.3.4. Trikloro(5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfHL3Cl ₃)	40
4.3.5. Trikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrHL4Cl ₃)	41
4.3.6. Trikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfHL4Cl ₃)	41
4.3.7. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum (IV) (ZrHL5Cl ₃).....	42
4.3.8. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum (IV) (HfHL5Cl ₃)	42

Sayfa

4.3.9. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum (IV) (ZrHL6Cl ₃)	43
4.3.10. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfHL6Cl ₃).....	43
4.3.11. Trikloro(2-hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum (IV) (ZrHL7Cl ₃)	44
4.3.12. Trikloro(2-hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfHL7Cl ₃).....	44
4.3.13. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrL2Cl ₂)	45
4.3.14. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfL2Cl ₂).....	45
4.3.15. Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum (IV) (ZrL3Cl ₂).....	46
4.3.16. Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfL3Cl ₂).....	46
4.3.17. Dikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum (IV) (ZrL4Cl ₂)	47
4.3.18. Dikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfL4Cl ₂).....	47
4.3.19. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum (IV) (ZrL5Cl ₂).....	48
4.3.20. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfL5Cl ₂).....	48
4.3.21. Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum (IV) (ZrL6Cl ₂)	49
4.3.22. Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum (IV) (HfL6Cl ₂)	49
4.4. POLİMERİZASYON İŞLEMİ	50
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	51

Sayfa

5.1. Bütan Sülfonik Asit Hidrazit (L1).....	51
5.2. Salisilaldehit Bütansülfonilhidrazon (H_2L_2).....	55
5.3. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($NaHL_2$).....	61
5.4. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (Na_2L_2)	66
5.5. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi ($ZrHL_2Cl_3$).....	70
5.6. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi ($HfHL_2Cl_3$)	76
5.7. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL_2Cl_2)	79
5.8. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfL_2Cl_2)	83
5.9. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H_2L_3).....	86
5.10. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($NaHL_3$).....	90
5.11.5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Tuzu Sodyum (Na_2L_3)	93
5.12.Trikloro(2-hidroksi-5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi ($ZrHL_3Cl_3$).....	98
5.13.Trikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi ($HfHL_3Cl_3$)	102
5.14.Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL_3Cl_2).....	105
5.15.Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfL_3Cl_2)	108
5.16.5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H_2L_4)	111

Sayfa

5.17. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Tuzu Sodyum (NaHL4)	115
5.18.5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (Na ₂ L4)	118
5.19. Trikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum (IV) Kompleksi (ZrHL4Cl ₃)	123
5.20. Trikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfHL4Cl ₃)	126
5.21. Dikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL4Cl ₂)	129
5.22. Dikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfL4Cl ₂)	133
5.23. 5-Hidroksi asetofenon bütansülfonilhidrazon (H ₂ L5)	136
5.24. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL5)	140
5.25. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (Na ₂ L5)	143
5.26. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrHL5Cl ₃)	148
5.27. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfHL5Cl ₃)	150
5.28. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL5Cl ₂)	153
5.29. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfL5Cl ₂)	157
5.30. 5-hidroksi-5-metil-asetofenonbütansülfonilhidrazon (H ₂ L6)	160
5.31. 2-hidroksi-5-metilaseto fenonbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL6)	165
5.32. 2-hidroksi-5-metilaseto fenonbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (Na ₂ L6)	169

Sayfa

5.33. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi ($ZrHL6Cl_3$).....	173
5.34. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum(IV) Kompleksi ($HfHL6Cl_3$)	175
5.35. Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi ($ZrL6Cl_2$)	178
5.36. Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum(IV) Kompleksi ($HfL6Cl_2$)	182
5.37. 5-Hidroksi-5-klor-asetofenonbütansülfonilhidrazon (H_2L7).....	185
5.38. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($NaHL7$)	190
5.39. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (Na_2L7).....	194
5.40. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi ($ZrHL7Cl_3$).....	198
5.41. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum(IV) Kompleksi ($HfHL7Cl_3$)	200
5.42. Bazı Komplekslerin Olefin Polimerizasyonda Katalitik Etkisi	203
5.42.1. Polimer karakterizasyonu	203
5.42.2. Katalizörlerin etilen polimerizasyonu üzerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.....	212
6. SONUÇ.....	212
KAYNAKLAR.....	215
EKLER.....	222
EK-1. L1 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	223
EK-2. L1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	225
EK-3. L1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	226
EK-4. L1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	227
EK-5. H_2L2 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	228
EK-6. H_2L2 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	230

Sayfa

EK-7. H ₂ L ₂ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	231
EK-8. H ₂ L ₂ Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	232
EK-9. NaHL ₂ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	233
EK-10. NaHL ₂ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	235
EK-11. NaHL ₂ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	236
EK-12. Na ₂ L ₂ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	237
EK-13. Na ₂ L ₂ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	239
EK-14. Na ₂ L ₂ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	240
EK-15. H ₂ L ₃ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	241
EK-16. H ₂ L ₃ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	243
EK-17. H ₂ L ₃ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	244
EK-18. H ₂ L ₃ Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	245
EK-19. NaHL ₃ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	246
EK-20. NaHL ₃ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	249
EK-21. Na ₂ L ₃ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	250
EK-22. Na ₂ L ₃ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	252
EK-23. Na ₂ L ₃ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	253
EK-24. H ₂ L ₄ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	254
EK-25. H ₂ L ₄ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	256
EK-26. H ₂ L ₄ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	257
EK-27. H ₂ L ₄ Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	258
EK-28. NaHL ₄ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	259
EK-29. NaHL ₄ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	261
EK-30. NaHL ₄ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	262
EK-31. Na ₂ L ₄ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	263
EK-32. Na ₂ L ₄ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	265
EK-33. Na ₂ L ₄ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	266
EK-34. H ₂ L ₅ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	267
EK-35. H ₂ L ₅ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	269
EK-36. H ₂ L ₅ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	270
EK-37. H ₂ L ₅ Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	271
EK-38. NaHL ₅ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	272
EK-39. NaHL ₅ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	273
EK-40. NaHL ₅ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	274
EK-41. Na ₂ L ₅ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	276
EK-42. Na ₂ L ₅ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	278
EK-43. Na ₂ L ₅ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	279
EK-44. H ₂ L ₆ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	280
EK-45. H ₂ L ₆ Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	282
EK-46. H ₂ L ₆ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	283
EK-47. H ₂ L ₆ bileşiğinin kütle spektrumu.....	284
EK-48. NaHL ₆ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	285
EK-49. NaHL ₆ bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	287
EK-50. NaHL ₆ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	288
EK-51. Na ₂ L ₆ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	289

Sayfa

EK-52. Na ₂ L6 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	290
EK-53. Na ₂ L6 bileşiğinin FT-IR spektrumu	291
EK-54. H ₂ L7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	292
EK-55. H ₂ L7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	294
EK-56. H ₂ L7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	295
EK-57. H ₂ L7 bileşiğinin kütle spektrumu	296
EK-58. NaHL7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	297
EK-59. NaHL7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	300
EK-60. NaHL7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	300
EK-61. Na ₂ L7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	302
EK-62. Na ₂ L7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	304
EK-63. ZrHL2Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	305
EK-64. ZrHL2Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	305
EK-65. ZrHL2Cl ₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	307
EK-66. ZrL2Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	307
EK-67. ZrL2Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	308
EK-68. ZrHL3Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	310
EK-69. ZrHL3Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	311
EK-70. ZrHL3Cl ₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	311
EK-71. ZrL3Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	313
EK-72. ZrL3Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	314
EK-73. ZrHL4Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	315
EK-74. ZrHL4Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	316
EK-75. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	317
EK-76. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	318
EK-77. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	319
EK-78. ZrHL5Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	320
EK-79. ZrHL5Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	321
EK-80. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	322
EK-81. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	323
EK-82. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu.....	324
EK-83. ZrHL6Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	325
EK-84. ZrHL6Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	326
EK-85. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	327
EK-86. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	327
EK-87. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu.....	328
EK-88. ZrHL7Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	330
EK-89. ZrHL7Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	332
EK-90. ZrHL7Cl ₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu.....	333
EK-91. HfHL2Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	334
EK-92. HfHL2Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	336
EK-93. HfL2Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	337
EK-94. HfL2Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	339
EK-95. HfHL3Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	340
EK-96. HfHL3Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	342

Sayfa

EK-97. HfL3Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	343
EK-98. HfL3Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	344
EK-99. HfHL4Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	345
EK-100. HfHL4Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	346
EK-101. HfL4Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	347
EK-102. HfL4Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	348
EK-103. HfHL5Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	349
EK-104. HfHL5Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	350
EK-105. HfL5Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	351
EK-106. HfL5Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	352
EK-107. HfHL6Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	353
EK-108. HfHL6Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	354
EK-109. HfL6Cl ₂ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	355
EK-110. HfL6Cl ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu	356
EK-111. HfHL7Cl ₃ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	357
EK-112. HfHL7Cl ₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu	358
ÖZGEÇMİŞ.....	359

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı FI katalizörlerinin etilen polimerizasyonundaki aktiviteleri.....	18
Çizelge 3.1. Kimyasal maddelerin listesi.....	27
Çizelge 3.2. Bileşiklerin sentezi ve yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar	28
Çizelge 5.1. H ₂ L2 bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	56
Çizelge 5.2. L1, H ₂ L2 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	58
Çizelge 5.3. L1, H ₂ L2 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³ C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	59
Çizelge 5.4. L1, H ₂ L2 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları	60
Çizelge 5.5. Komplekslerin molar iletkenlik değerleri.....	75
Çizelge 5.6. H ₂ L3 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	87
Çizelge 5.7. H ₂ L3 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³ C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	89
Çizelge 5.8. H ₂ L3 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları	89
Çizelge 5.9. H ₂ L4 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	113
Çizelge 5.10. H ₂ L4 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³ C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	114
Çizelge 5.11. H ₂ L4 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları	114
Çizelge 5.12. H ₂ L5 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	138

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.13. H ₂ L5 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³ C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	139
Çizelge 5.14. H ₂ L5 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları	140
Çizelge 5.15. H ₂ L6 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	161
Çizelge 5.16. H ₂ L6 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³ C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	163
Çizelge 5.17. H ₂ L6 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları	164
Çizelge 5.18. H ₂ L7 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	187
Çizelge 5.19. H ₂ L7 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³ C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	188
Çizelge 5.20. H ₂ L7 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları	189
Çizelge 5.21. Zr katalizörlerinden elde edilen PE'in titreşim dalga sayıları	207
Çizelge 5.22. FI katalizörlerinin etilen polimerizasyonundaki katalitik aktiviteleri	212

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Olefin polimerizasyonunda kullanılan homojen metalosen ve non-metalosen katalizörlerinin tarihsel gelişimi.....	2
Şekil 1.2. Sentezlenen bileşikler	6
Şekil 2.1. Ziegler- Natta katalizörleri	8
Şekil 2. 2. Metalosen katalizör örnekleri	10
Şekil 2.3. (MAO) ve metalosen katalizörleri ile olefin polimerizasyonu	11
Şekil 2.4. Postmetalosen katalizör	13
Şekil 2.5. Mono-anyonik çift-dişli imin ligandlarını içeren postmetalosen katalizörler.....	14
Şekil 2.6. Büyük hacimli bis-imin ligandlarının demir kompleksleri.....	14
Şekil 2.7. Ziegler-Natta, metalosen ve post metalosen katalizörler	16
Şekil 2. 8. Ligand-odaklı katalizör tasarımı kavramı.....	16
Şekil 2.9. Ligand-odaklı katalizör tasarımına dayalı yeni kompleks katalizörler	20
Şekil 2. 10. Z-1 bileşiğinin olası izomerlerinin RFE (kJ/mol) değerleri	21
Şekil 2.11. Z-1 ve T-1 komplekslerinin X-ray yapıları	22
Şekil 2.12. Hesaplanan Z-1 aktif türlerin yapısı ve Zr-N bağ uzunluğu değişimi.....	23
Şekil 2. 13. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezinde temel yöntemler	24
Şekil 5.1. L1 bileşiğinin 3D-yapısı	51
Şekil 5.2. L1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 5.3. L1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil 5.4. L1 bileşiğinin spektrumu	54
Şekil 5.5. L1 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu	55

Şekil	Sayfa
Şekil 5.6. H ₂ L2 bileşiğinin kristal yapısı	56
Şekil 5.7. H ₂ L2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.8. H ₂ L2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	59
Şekil 5.9. H ₂ L2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 5.10. H ₂ L2 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu.....	61
Şekil 5.11. NaHL2 bileşiğinin olası 3D-yapıları	61
Şekil 5.12. NaHL2 bileşiğinin H ₂ L2 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.13. NaHL2 bileşiğinin H ₂ L2 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu	64
Şekil 5.14. NaHL2 bileşiğinin H ₂ L2 bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu	65
Şekil 5.15. Na ₂ L2 bileşiğinin 3D-yapısı	66
Şekil 5.16. Na ₂ L2 bileşiğinin NaHL2 ve H ₂ L2 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	67
Şekil 5.17. Na ₂ L2 bileşiğinin NaHL2 ve H ₂ L2 ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu	68
Şekil 5.18. Na ₂ L2 bileşiğinin H ₂ L2 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	69
Şekil 5.19. ZrHL2Cl ₃ kompleksinin olası 3D-yapıları	70
Şekil 5.20. ZrHL2Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L2 ve NaHL2 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 5.21. ZrHL2Cl ₃ bileşiğinin NaHL2 ile karşılaştırmalı spektrumu.....	73
Şekil 5.22. ZrHL2Cl ₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	74
Şekil 5.23. HfHL2Cl ₃ kompleksinin 3D-yapısı.....	76
Şekil 5.24. HfHL2Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L2 ve NaHL2 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 5.25. HfHL2Cl ₃ bileşiğinin NaHL2 ile karşılaştırmalı spektrumu	78

Şekil	Sayfa
Şekil 5.26. ZrL_2Cl_2 kompleksinin 3D-yapısı.....	79
Şekil 5.27. ZrL_2Cl_2 bileşiğinin H_2L_2 ve Na_2L_2 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu	80
Şekil 5.28. ZrL_2Cl_2 bileşiğinin Na_2L_2 bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu	81
Şekil 5.29. HfL_2Cl_2 kompleksinin 3D-yapısı	83
Şekil 5.30. HfL_2Cl_2 bileşiğinin H_2L_2 ve Na_2L_2 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu	84
Şekil 5.31. HfL_2Cl_2 bileşiğinin Na_2L_2 bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu	85
Şekil 5.32. H_2L_3 bileşiğinin 3D-yapısı	86
Şekil 5.33. H_2L_3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	87
Şekil 5.34. H_2L_3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	88
Şekil 5.35. H_2L_3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	89
Şekil 5.36. H_2L_3 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu	90
Şekil 5.37. $NaHL_3$ bileşiğinin olası 3D-yapısı.....	91
Şekil 5.38. $NaHL_3$ bileşiğinin H_2L_3 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu.....	91
Şekil 5.39. $NaHL_3$ bileşiğinin H_2L_3 bileşiği ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu	92
Şekil 5.40. $NaHL_3$ bileşiğinin H_2L_3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	93
Şekil 5.41. Na_2L_3 bileşiğinin 3D-yapısı	94
Şekil 5.42. Na_2L_3 bileşiğinin $NaHL_3$ ve H_2L_3 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil 5.43. Na_2L_3 bileşiğinin $NaHL_3$ ve H_2L_3 ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu	96
Şekil 5.44. Na_2L_3 bileşiğinin H_2L_3 bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu	97
Şekil 5.45. $ZrHL_3Cl_3$ bileşiğinin 3D-yapısı	98

Şekil	Sayfa
Şekil 5.46. ZrHL ₃ Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L ₃ ve NaHL ₃ ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Şekil 5.47. ZrHL ₃ Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L ₃ ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	100
Şekil 5.48. ZrHL ₃ Cl ₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	101
Şekil 5.49. HfHL ₃ Cl ₃ bileşiğinin 3D-yapısı	102
Şekil 5.50. HfHL ₃ Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L ₃ ve NaHL ₃ ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	103
Şekil 5.51. HfHL ₃ Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L ₃ ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	104
Şekil 5.52. ZrL ₃ Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı.....	105
Şekil 5.53. ZrL ₃ Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L ₃ ve Na ₂ L ₃ ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	106
Şekil 5.54. ZrL ₃ Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L ₃ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	107
Şekil 5.55. HfL ₃ Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı	108
Şekil 5.56. HfL ₃ Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L ₃ ve Na ₂ L ₃ ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	109
Şekil 5.57. HfL ₃ Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L ₃ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	110
Şekil 5.58. H ₂ L ₄ bileşiğinin 3D-yapısı	111
Şekil 5.59. H ₂ L ₄ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	112
Şekil 5.60. H ₂ L ₄ bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	113
Şekil 5.61. H ₂ L ₄ bileşiğine ait FT-IR spektrumu	114
Şekil 5.62. H ₂ L ₄ bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu.....	115
Şekil 5.63. NaHL ₄ bileşiğinin 3D-yapısı.....	116
Şekil 5.64. NaHL ₄ bileşiğinin H ₂ L ₄ ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	116
Şekil 5.65. NaHL ₄ bileşiğinin H ₂ L ₄ bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu	117

Şekil	Sayfa
Şekil 5.66. NaHL4 bileşiğinin H ₂ L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu ..	118
Şekil 5.67. Na ₂ L4 bileşiğinin 3D-yapısı	119
Şekil 5.68. Na ₂ L4 bileşiğinin NaHL4 ve H ₂ L4 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	120
Şekil 5.69. Na ₂ L4 bileşiğinin NaHL4 ve H ₂ L4 ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu	121
Şekil 5.70. Na ₂ L4 bileşiğinin H ₂ L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu ...	122
Şekil 5.71. ZrHL4Cl ₃ bileşiğinin 3D-yapısı.....	123
Şekil 5.72. ZrHL4Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L4 ve NaHL4 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	124
Şekil 5.73. ZrHL4Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L4 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	125
Şekil 5.74. HfHL4Cl ₃ bileşiğinin 3D-yapısı	126
Şekil 5.75. HfHL4Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L4 ve NaHL4 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	127
Şekil 5.76. HfHL4Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L4 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	128
Şekil 5.77. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı.....	129
Şekil 5.78. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L4 ve Na ₂ L4 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	130
Şekil 5.79. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	131
Şekil 5.80. ZrL4Cl ₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	132
Şekil 5.81. HfL4Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı	133
Şekil 5.82. HfL4Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L4 ve Na ₂ L4 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	134
Şekil 5.83. HfL4Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	135
Şekil 5.84. H ₂ L5 bileşiğinin 3D-yapısı	136
Şekil 5.85. H ₂ L5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	137

Şekil	Sayfa
Şekil 5.86. H ₂ L5 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	138
Şekil 5.87. H ₂ L5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	139
Şekil 5.88. H ₂ L5 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu	140
Şekil 5.89. NaHL5 bileşiğinin 3D-yapısı	141
Şekil 5.90. NaHL5 bileşiğinin H ₂ L5 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	141
Şekil 5.91. NaHL5 bileşiğinin H ₂ L5 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu	142
Şekil 5.92. NaHL5 bileşiğinin H ₂ L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu ..	143
Şekil 5.93. Na ₂ L5 bileşiğinin 3D-yapısı	144
Şekil 5.94. Na ₂ L5 bileşiğinin NaHL5 ve H ₂ L5 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	145
Şekil 5.95. Na ₂ L5 bileşiğinin H ₂ L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu	146
Şekil 5.96. Na ₂ L5 bileşiğinin H ₂ L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu ...	147
Şekil 5.97. ZrHL5Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	148
Şekil 5.98. ZrHL5Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L5 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	149
Şekil 5.99. HfHL5Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	151
Şekil 5.100. HfHL5Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L5 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	152
Şekil 5.101. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı	153
Şekil 5.102. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L5 ve Na ₂ L5 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	154
Şekil 5.103. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	155
Şekil 5.104. ZrL5Cl ₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	156

Şekil	Sayfa
Şekil 5.105. HfL5Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı.....	157
Şekil 5.106. HfL5Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L5 ve Na ₂ L5 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	158
Şekil 5.107. HfL5Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	159
Şekil 5.108. H ₂ L6 bileşiğinin 3D-yapısı	160
Şekil 5.109. H ₂ L6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	161
Şekil 5.110. H ₂ L6 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	162
Şekil 5.111. H ₂ L6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	163
Şekil 5.112. H ₂ L6 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu	164
Şekil 5.113. NaHL6 bileşiğinin 3D-yapısı	165
Şekil 5.114. NaHL6 bileşiğinin H ₂ L6 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	166
Şekil 5.115. NaHL6 bileşiğinin H ₂ L6 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu.....	167
Şekil 5.116. NaHL6 bileşiğinin H ₂ L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	168
Şekil 5.117. Na ₂ L6 bileşiğinin 3D-yapısı	169
Şekil 5.118. Na ₂ L6 bileşiğinin NaHL6 ve H ₂ L6 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	170
Şekil 5.119. Na ₂ L6 bileşiğinin NaHL6 ve H ₂ L6 ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu.....	171
Şekil 5.120. Na ₂ L6 bileşiğinin H ₂ L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .	172
Şekil 5.121. ZrHL6Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L6 ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	173
Şekil 5.122. ZrHL6Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L6 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	174
Şekil 5.123. HfHL6Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L6 ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	176

Şekil	Sayfa
Şekil 5.124. HfHL6Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L6 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	177
Şekil 5.125. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı.....	178
Şekil 5.126. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L6 ve Na ₂ L6 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	179
Şekil 5.127. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	180
Şekil 5.128. ZrL6Cl ₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	181
Şekil 5.129. HfL6Cl ₂ bileşiğinin 3D-yapısı	182
Şekil 5.130. HfL6Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L6 ve Na ₂ L6 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	183
Şekil 5.131. HfL6Cl ₂ bileşiğinin H ₂ L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	184
Şekil 5.132. H ₂ L7 bileşiğinin 3D-yapısı	185
Şekil 5.133. H ₂ L7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	186
Şekil 5.134. H ₂ L7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	187
Şekil 5.135. H ₂ L7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	188
Şekil 5.136. H ₂ L7 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu	189
Şekil 5.137. NaHL7 bileşiğinin 3D- yapısı	190
Şekil 5.138. NaHL7 bileşiğinin H ₂ L7 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	191
Şekil 5.139. NaHL7 bileşiğinin H ₂ L7 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu.....	192
Şekil 5.140. NaHL7 bileşiğinin H ₂ L7 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	193
Şekil 5.141. Na ₂ L7 bileşiğinin 3D-yapısı	194
Şekil 5.142. Na ₂ L7 bileşiğinin NaHL7 ve H ₂ L7 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	195

Şekil	Sayfa
Şekil 5.143. Na ₂ L7 bileşiğinin NaHL7 ve H ₂ L7 ile karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu.....	196
Şekil 5.144. Na ₂ L7 bileşiğinin H ₂ L7 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .	197
Şekil 5.145. ZrHL7Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L7 ve NaHL7 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	198
Şekil 5.146. ZrHL7Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L7 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	199
Şekil 5.147. ZrHL7Cl ₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu	200
Şekil 5.148. HfHL7Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L7 ve NaHL7 ile karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu.....	201
Şekil 5.149. HfHL7Cl ₃ bileşiğinin H ₂ L7 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	202
Şekil 5.150. Polietine ait IR spektrumu	204
Şekil 5.151. ZrHL2Cl ₃ den elde edilen PE'nin ATR-IR spektrumu.....	205
Şekil 5.152. ZrHL2Cl ₂ den elde edilen PE'nin ATR-IR spektrumu.....	205
Şekil 5.153. ZrHL5Cl ₃ den elde edilen PE'nin ATR-IR spektrumu.....	206
Şekil 5.154. ZrHL5Cl ₂ den elde edilen PE'nin ATR-IR spektrumu.....	206
Şekil 5.155. DYPE (a) ve YYPE (b) nin DSC eğrileri	208
Şekil 5.156. PE (ZrHL2Cl ₃) (a) ve PE (ZrHL2Cl ₂) (b) nin DSC Grafikleri.....	210
Şekil 5.157. PE (ZrHL5Cl ₃) (a) ve PE (ZrHL5Cl ₂) (b) nin DSC Grafikleri	211

SİMGE VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verildi.

Simgeler

Açıklama

ν	Gerilme titreşimi
δ	Düzlem içi bükülme titreşimi
s	Singlet
t	Triplet
m	Multiplet
THF	Tetrahidrofuran
d_6 -DMSO	Dötörodimetilsülfoksit
$CDCl_3$	Dötörokloroform

Kısaltmalar

Açıklama

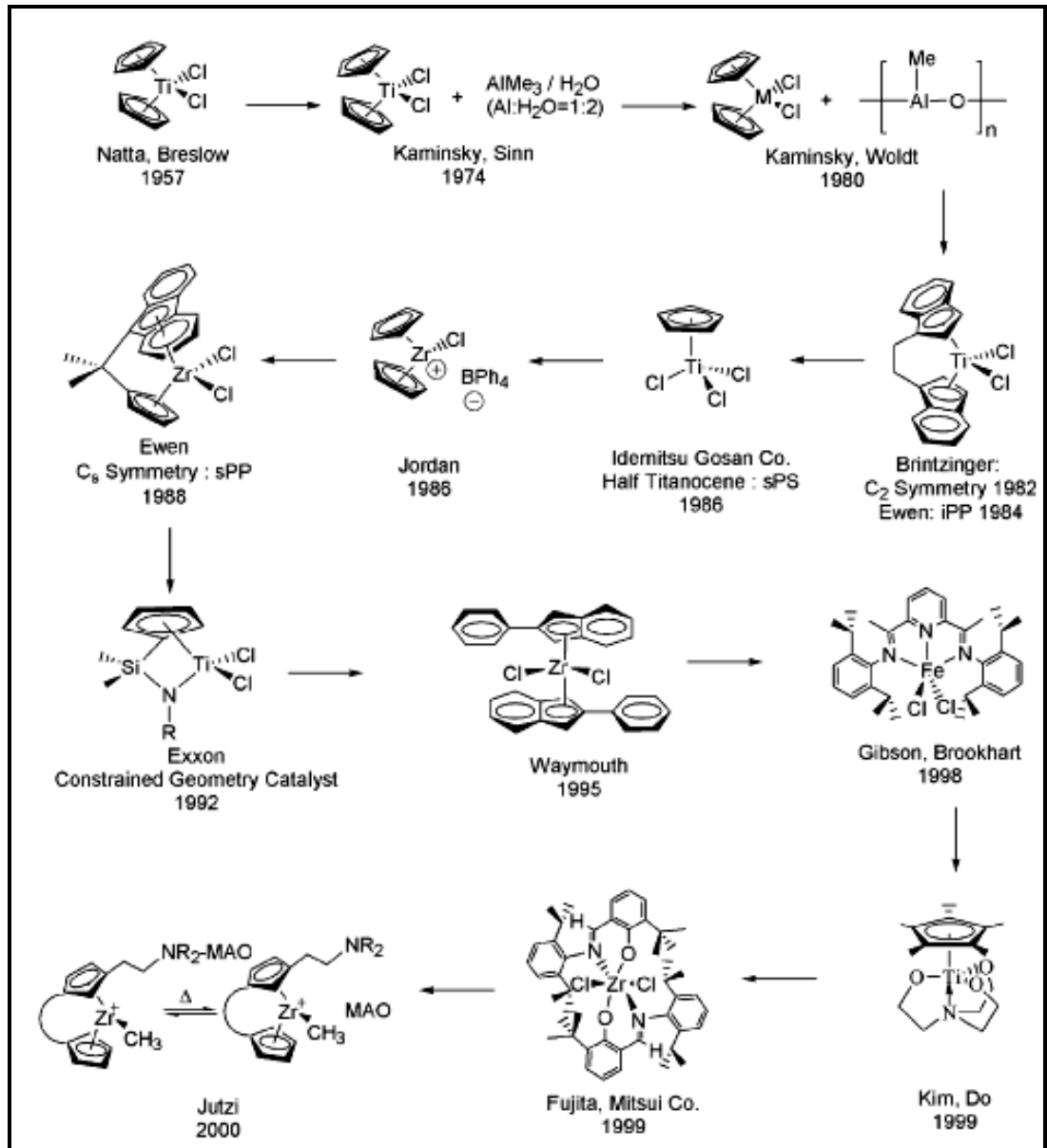
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MALDI-TOF	MS Matriks İle Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektroskopisi
ESI-MS	Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda Schiff bazının Ti, Zr, Hf kompleksleri, ticari açıdan önem taşıyan polimerlerin elde edilmesinde hem homojen hem de heterojen tepkimelerde yüksek katalitik aktivite gösterdi. Özellikle non-metalosen olefin polimerizasyon katalizörleri, yeni polimerizasyon davranışlarının gözlenmesi ve patent alımına yönelik fırsatların artması nedeniyle oldukça yoğun bir şekilde araştırma konusu oldu [1-2]. Bu komplekslerin katalitik aktiviteleri, içerdikleri ligandların cinsine, elektronik ve sterik özelliklerine, koordinasyon mevkilerine ve metal iyonuna göre bir takım farklılıklar sergiledi. Fenoksiimin, bisimido, piridil gibi fragmentler içeren IVB metal kompleksleri ve yakın zamanda furan, tiyofen, ve pirol gibi heterosiklik yapılar içeren Schiff bazı kompleksleri olefin polimerizasyonunda yüksek katalitik aktivite göstermektedirler.

Olefin polimerizasyonunda homojen katalizörlerin tarihsel gelişimi, polietilen üretmek için $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_3$ homojen sistemlerinin kullanılmasıyla Natta ve Breslow tarafından 1957 yılında başlatıldı [3-4]. Ancak etilen ve α -olefinlerin polimerizasyonu için kullanılan metalosen katalizörlerindeki en büyük atılım neredeyse 20 yıl sonra, 1980 yılında sudaki $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_3$ sisteminde suyun öneminin anlaşılmasının ardından, grup 4 metalosenleriyle aktive edilen, kısmen hidroliz olmuş AlMe_3 , MAO (metilaluminoksan) kokatalizörünün Kaminsky ve arkadaşları tarafından keşfedilmesiyle gerçekleştirildi. [5-6]. O zamandan beri, 20 yıl içerisinde olefin polimerizasyonu için yeni homojen katalizörlerinin gelişimine ve bunların kimyasının anlaşılmasına yönelik araştırmalar için olağanüstü çabalar sarfedildi ve konuyla ilgili çok sayıda makale yayımlandı. [7-10]. Olefin polimerizasyonunda bir dizi homojen katalizörde vurgulanmaya değer bulgular kronolojik olarak, İdemitsu Gosan ve arkadaşlarının sindiotaktik polistiren için half-titanosen bileşikler [11-12], Jordan'ın MAO'suz katyonik metalosen sistemi [$\text{Cp}_2\text{ZrCl}](\text{BPh}_4)$ [13], Ewens'in sindiotaktik polipropilen için C_s simetrlili izopropil köprülü ansa-zirkonyum diklorür sistemi [14] Exxon'un çok yönlü olefin polimerizasyonu için çok düşük simetrlili katalizörü [15], Waymouth'un izotaktik-ataktik blok polipropilen için bis(3-fenil) indenil zirkonyum diklorür kompleksi [16],

Brookhard ve Gibson'un etilen polimerizasyonu için single-site (tek siteli) metal katalizörleri [17-18], Kim'in sindiotaktik polistiren için geliştirdiği katalizörü [19], Fujita'nın polietilen için fenoksi-imin ve grup 4 metallerinden oluşan süper aktif FI katalizörleri [20] ve Jutzi'nin polietilenin moleküler ağırlık dağılımının modülasyonu (değişimi) için geliştirdiği dialkil aminoetil fonksiyonlu ansa metaloseni [21] Şekil 1.1 de özetlendi.



Şekil 1.1. Olefin polimerizasyonunda kullanılan homojen metalosen ve non-metalosen katalizörlerinin tarihsel gelişimi

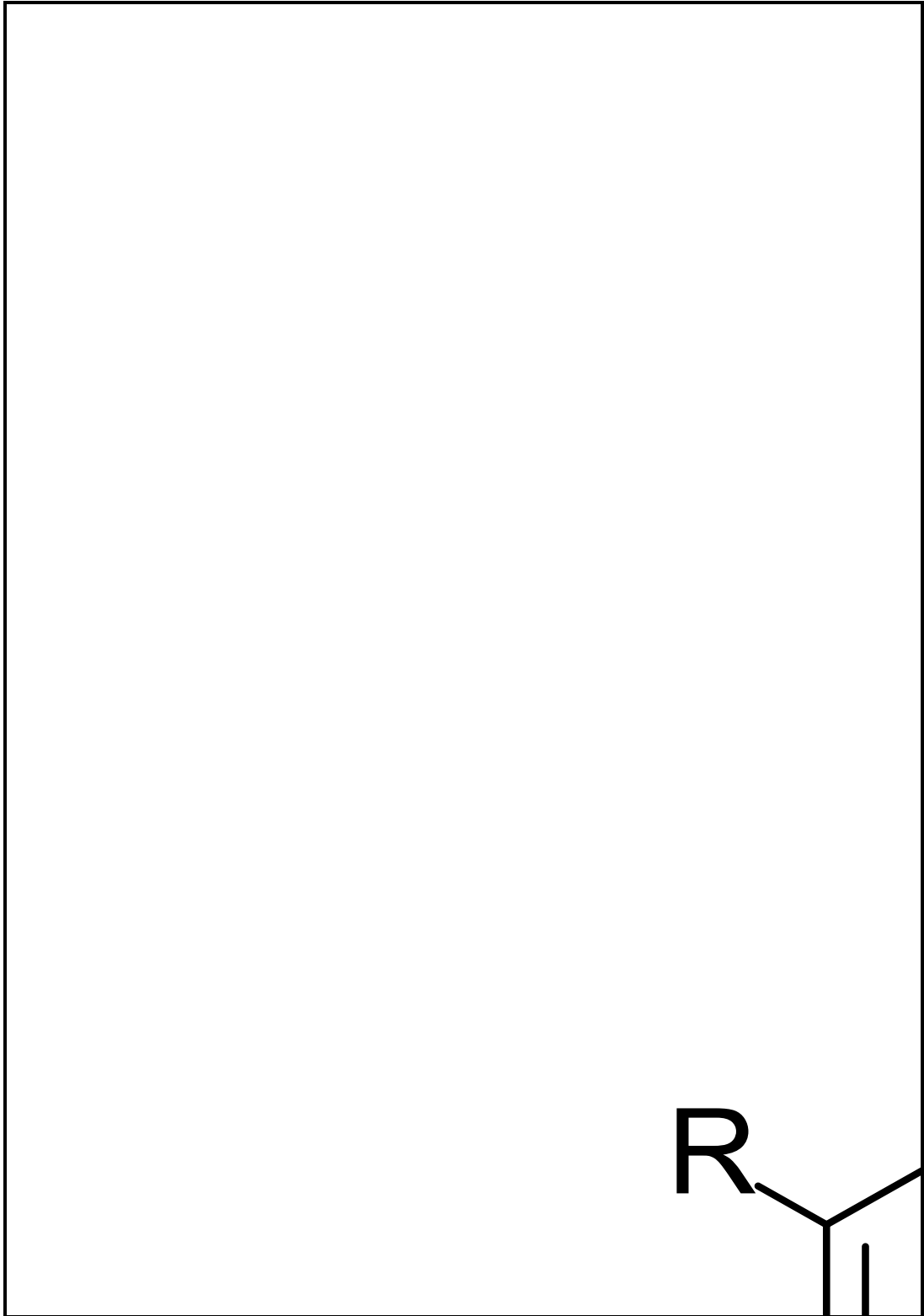
Akademik ve endüstriyel alanlarda zorlu bir çalışmanın sonucu olarak bir dizi erken ve geç geçiş metalleriyle sentezlenen çok sayıda yeni, yüksek aktiviteli, tek siteli katalizörler keşfedildi [22-24]. Bu katalizörlerden bazıları metalosen katalizör kullanarak üretilmesi zor ya da imkansız olan, Fujita grubu tarafından sentezlenen çok dallı (PE), etil/metil akrilat kopolimerler ve α -olefin temelli kopolimerler gibi farklı polimerlerin hazırlanmasını mümkün kıldı. Bu nedenle post-metalosen katalizörler, geçiş metallerine dayalı katalitik teknoloji ile elde edilebilen olefin esaslı malzeme aralığını genişletti. Fujita ve arkadaşları tarafından geliştirilen (şimdi FI katalizörleri olarak bilinen) bis-fenoksi-imin erken geçiş metali kompleksleri, yeni nesil olefin polimerizasyon katalizörlerinin benzersiz bir ailesini oluşturur. FI katalizörleri aktive edildikleri zaman etilen polimerizasyonu için daha önce görülmemiş bir katalitik aktivite gösterir. Aslında önceki yapılan çalışmalara göre metalosen katalizörler etilenin olefin polimerizasyonu için en aktif katalizörlerdi. Ancak günümüzde birçok FI katalizörü metalosen katalizörlere göre oldukça yüksek aktivite gösterdi [25-29].

Bu çalışmada öncelikle başlangıç ürünü olan bütan sülfonik asit hidrazit (L1) bileşiği ile bundan türetilen altı adet aromatik bütan sülfonil hidrazon türevi (L2-L7) ve her birinden iki adet aromatik bütan sülfonil hidrazon sodyum tuzu (NaHL ve Na_2L , $\text{L}=\text{L2-L7}$) sentezlendi ve yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, ve ESI-MS yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bunlardan salisilaldehitbütansülfonilhidrazon (L2) ve 2-hidroksi-5-klor-asetofenonbütansülfonilhidrazon (L7) bileşiklerinin yapıları X ışınları kırınım yöntemiyle belirlendi. Sentezlenen aromatik bütansülfonilhidrazon ligandlarının IVB grubu geçiş metallerinden Zr (IV) ve Hf (IV) metal katyonları ile kompleksleri elde edildi (MHLCl_3 ve MLCl_2 , $\text{M}=\text{Zr,Hf}$, $\text{L}=\text{L2-L3}$) ve yapıları $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, MALDI-TOF MS ve iletkenlik ölçüm yöntemleri ile aydınlatıldı. Son olarak bazı komplekslerin olefin polimerizasyonu üzerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

Sentezlenen bileşiklerin açık formülleri Şekil 1.2 de, isimlendirilmeleri aşağıda verildi.

- 1) Bütan Sülfonik Asit Hidrazit (L1)
- 2) Salisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H_2L_2)
- 3) 5-Metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H_2L_3)
- 4) 5-Klorsalisilaldehit bütansülfonilhidrazon (H_2L_4)
- 5) 2-Hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazon (H_2L_5)
- 6) 2-Hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazon (H_2L_6)
- 7) 2-Hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazon (H_2L_7)
- 8) Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu ($NaHL_2$)
- 9) Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na_2L_2)
- 10) 5-Metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu ($NaHL_3$)
- 11) 5-Metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na_2L_3)
- 12) 5-Klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu ($NaHL_4$)
- 13) 5-Klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na_2L_4)
- 14) 2-Hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş tuzu ($NaHL_5$)
- 15) 2-Hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na_2L_5)
- 16) 2-Hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu ($NaHL_6$)
- 17) 2-Hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na_2L_6)
- 18) 2-Hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu ($NaHL_7$)
- 19) 2-Hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na_2L_7)
- 20) Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) ($ZrHL_2Cl_3$)
- 21) Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) ($HfHL_2Cl_3$)
- 22) Trikloro(5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) ($ZrHL_3Cl_3$)

- 23) Trikloro(5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)(HfHL3Cl₃)
- 24) Trikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)(ZrHL4Cl₃)
- 25) Trikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)(HfHL4Cl₃)
- 26) Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrHL5Cl₃)
- 27) Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfHL5Cl₃)
- 28) Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrHL6Cl₃)
- 29) Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfHL6Cl₃)
- 30) Trikloro(2-hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrHL7Cl₃)
- 31) Trikloro(2-hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfHL7Cl₃)
- 32) Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrL2Cl₂)
- 33) Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfL2Cl₂)
- 34) Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrL3Cl₂)
- 35) Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfL3Cl₂)
- 36) Dikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrL4Cl₂)
- 37) Dikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfL4Cl₂)
- 38) Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)(ZrL5Cl₂)
- 39) Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum(IV) (HfL5Cl₂)
- 40) Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrL6Cl₂)
- 41) Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfL6Cl₂)



Şekil 1.2. Sentezlenen bileşikler

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Olefin Polimerizasyon Katalizörleri

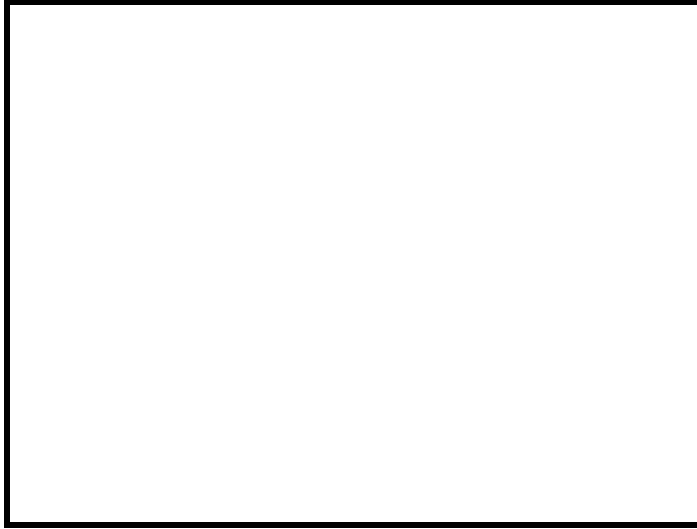
Polietilen (PE), polipropilen (PP), etilen/ α -olefin amorf kopolimerler ile örneklendirilen poliolefinler, hafiflik ve mükemmel mekanik dayanıklılık, esneklik, kimyasal inertlik, geri dönüştürülebilme ve düşük maliyetli olma gibi birçok önemli özelliğe sahip materyallerdir. Bu yüzden bu malzemeler oyuncak, diz üstü bilgisayarlar, deterjan ve şampuan şişeleri, saklama kutuları, tek kullanımlık çocuk bezleri, spor malzemeleri ve ayakkabıları, kurşungeçirmez yelekler, yakıt tankları ve otomobil tamponları gibi çok sayıda ürünün yapımında kullanılırlar [30-31]. Diğer bir deyişle bu malzemeler günlük yaşamda önemli bir rol oynar. Bu nedenle günümüzde poliolefin materyaller en çok kullanılan sentetik malzemelerdir ve bunların dünya çapında tüketimleri 2005 yılında 100 milyon tonu aşmıştır [32].

Yıllık tüketilen malzemelerin miktarına bağlı olarak poliolefin materyaller sentetik polimerlerin en önemli sınıfıdır. Bu malzemelerin tüketiminin önümüzdeki on yıl içerisinde %5 oranında artması beklenmektedir. Bu malzemeler, gıda ambalajları, plastik kaplar, oyuncak, çeşitli ev aletleri, film ve kalıp parçaları gibi pek çok materyalin yapımında kullanılır. Çünkü sentetik polimerler, düşük yoğunluklu, yüksek dayanıklılığa sahip, kimyasal aşınmalara karşı oldukça dirençli ve uygun maliyete sahip oldukları için birçok faydalı özelliğe sahiptir. Ayrıca bu malzemelerin özelliklerindeki kombine edilmiş son iyileştirmelerle, poliolefinler günümüzde yaygın olarak kullanılan cam, kağıt, metal, ahşap ve beton gibi malzemelerin yerine kullanılarak sektördeki yerini aldı. Bu nedenle poliolefinler, modern yaşam için vazgeçilmez bir malzeme haline geldi. Yüksek performanslı katalizörlerin geliştirilmesi, yeni olefinlerin sentezlenmesi ve poliolefin üretiminin artışına önemli ölçüde katkıda bulundu [28].

2.2. Olefin Polimerizasyon Katalizörlerinin Tarihsel Gelişimi

2.2.1. Ziegler-Natta katalizörleri

Tarihsel olarak yüksek aktiviteli katalizörlerin keşfi ve uygulanması, yeni veya iyileştirilmiş performans parametreleri olan yeni poliolefinik malzemelerin üretimi için ilk adım oldu. 1950 yılında Ziegler ve Natta, titanyum (IV) klorür ve alkil alüminyumdan oluşan ikili karışımın ($\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ ve $\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$ gibi), etilenin doğrusal polimerlerinin (yüksek yoğunluklu polietilen, HDPE) ve propilenin izotaktik polimerlerinin (izotaktik polipropilen, iPP) üretimi için, aktivitesi yüksek heterojen katalizör olduğunu gösterdiklerinde, ilk büyük keşfi yaptılar [33]. Ziegler ve Natta'nın yüksek verimle, yüksek performanslı poliolefin üretiminde dönüm noktası olan bu keşifleri, dünya çapında bu alandaki araştırma ve geliştirmeyi teşvik eden bir akım başlattı. 1963 yılında Ziegler ve Natta'ya muhteşem başarılarından dolayı Nobel Kimya Ödülü verildi [28].



Şekil 2.1. Ziegler- Natta katalizörleri

Bu keşiften sonra poliolefinik malzemelerin önemi nedeniyle akademik ve endüstriyel alanlardaki araştırmaların çok büyük bir kısmı yüksek performanslı olefin polimerizasyon katalizörlerinin geliştirilmesine ayrıldı [26].

2.2.2. MgCl_2 destekli TiCl_4 katalizörleri

Ziegler ve Natta'nın titanyum (IV) klorür ve alkil alüminyumdan oluşan ikili karışımına verilen Nobel Ödülünden beş yıl sonra 1968 yılında, ikinci önemli buluş birbirlerinden bağımsız olarak Mitsui Petrokimya ve Montecatini bilim adamları tarafından gerçekleştirildi. Bu, magnezyum klorür destekli titanyum klorür katalizörünün keşfiydi. $MgCl_2$ destekli $TiCl_4$ katalizörleri, Ziegler'in etilen polimerizasyonu için kullandığı katalizörlerden iki kat daha fazla aktiflik gösterdi [34-36].

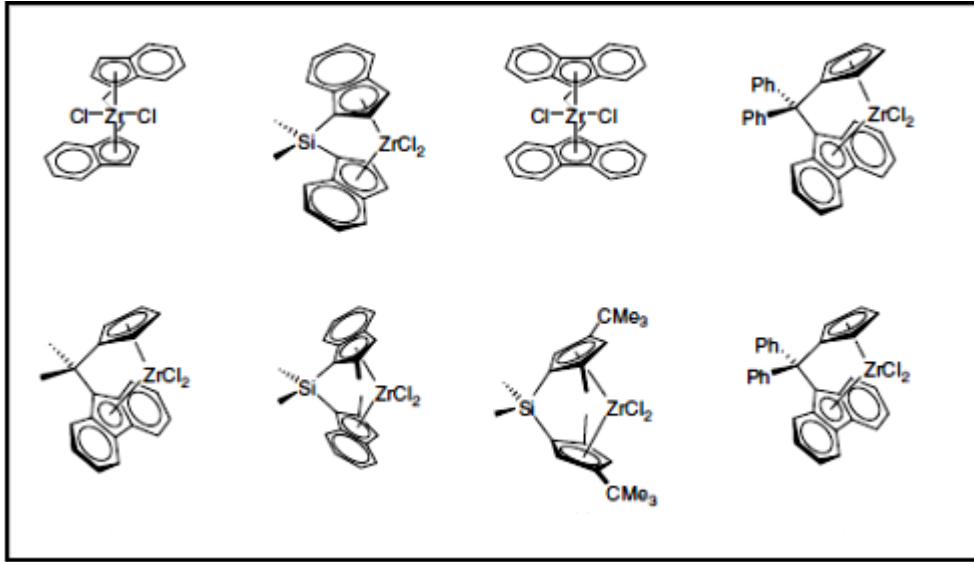
Yukarıda tanımlanan destekli katalizörler, yüksek verimliliğin yanı sıra polimer morfolojisinin kontrolünü önemli derecede kolaylaştırdığı için poliolefin endüstrisinde çarpıcı bir etkiye sahipti. Bu katalizörlerin uygulamaları yüksek kalitede, uygun maliyette, yüksek performanslı HDPE, doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), yüksek izotaktik PP ve poliolefinik elastomerler gibi poliolefinlerin ticari üretiminde zirveye ulaştı [28].

$MgCl_2$ destekli titanyum katalizörleri olağanüstü kullanışlılığa sahip katalizörler olmasına karşın heterojen ve çok siteli katalizörlerdi. Bu nedenle bu katalizörleri kullanarak polimerin mikroyapısını dolayısıyla özelliklerini kontrol etmek zordu. Buna göre en kritik hedef, polimerin morfolojisini kontrol edebilen tek siteli katalizörler olan $MgCl_2$ destekli titanyum katalizörlerinin hayata geçirilmesiydi [28].

$MgCl_2$ destekli heterojen katalizörlerin etki mekanizması hala güncel bir araştırma konusu olsa da kinetik çalışmalar, başlangıçta destek maddesi olarak tanıtılan $MgCl_2$ 'nin sadece aktif türlerin sayısını değil aynı zamanda zincir büyüme (tepkimesinin) hız sabitini de arttırdığını ortaya çıkardı [35-36]. Bu sonuçlar, $MgCl_2$ 'nin hem bir destek maddesi hem de bir kokatalizör olarak davrandığını kanıtladı. $MgCl_2$ 'nin bir destek maddesi olarak mükemmel bir performans ve potansiyele sahip olma özelliği iyi bir şekilde dökümantе edilse de titanyum klorür türleri için uygun kokatalizör olmaları genellikle göz ardı edildi [28].

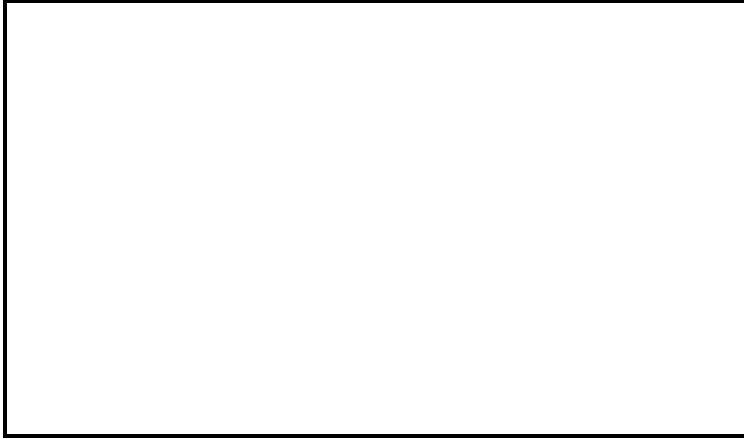
2.2.3. Metalosen katalizörler

MAO (metilaluminoksan) ile kombine edilmiş grup 4 metalosenlerinin etilen polimerizasyonunda son derece aktif, uzun ömürlü ve tek siteli katalizörler olduğunu gösteren üçüncü büyük buluş, 1980 yılında Sinn ve Kaminsky tarafından yapıldı. Grup 4 metalosenleri basit alkil alüminyumla aktive edildiğinde etileni çok düşük verimle polimerleştirdiği için bu keşif metilaluminoksan'ın (MAO) grup 4 metalosenleri için mükemmel bir kokatalizör olarak kullanılacağı anlamına geliyordu. Bunlar içerisinde vanadyum içeren katalizörler, single-site (tek siteli) katalizör olarak bir dizi uygun performans özelliği sergilemesine rağmen termal kararlılığın düşük olması ve kısa ömürlü olmaları nedeniyle teknik süreç sıcaklığında polimerizasyonun düşük verimle sonuçlanmasına neden oldu [28].



Şekil 2. 2. Metalosen katalizör örnekleri

Piyasada bulunan poliolefinik materyallerin çoğu, hala heterojen, multi-site (çok siteli) Ziegler-Natta katalizörleri (MgCl_2 destekli TiCl_4 katalizörleri) ile üretilse de Kaminsky ve arkadaşları tarafından rapor edilen [6] grup (IV) metalosenleri ve metilaluminoksan (MAO) ile kombine edilmiş yüksek aktiviteli, tek siteli metalosen katalizörler günümüzde bu sektörde daha yaygın bir hale geldi [26].



Şekil 2.3. (MAO) ve metalosen katalizörleri ile olefin polimerizasyonu

Geçiş metalleriyle yapılan metalosen katalizörlerin $MgCl_2$ destekli katalizörlerden on kat daha fazla aktiflik göstermelerinin yanı sıra tek siteli özelliğe sahip oldukları gözlemlendi. Dolayısıyla iyi tanımlanabilen aktif sitelere sahip olma özellikleri, polimerin molekül ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımı üzerindeki kontrolü, tek tip komonomer eklenmesi ve polimer stereokimyasının kontrolü gibi avantajlar sağladı [6,37-41]. Bu nedenle daha iyi kokatalizör olabilecek metalosenler için yapılan araştırmalar, metal katalizörlerinin uygun bir şekilde tasarlanması ve uygulanması sonucunda, poliolefin kimyasını tamamen değiştirerek yeni ya da geliştirilmiş materyal özelliklerine sahip çok sayıda tek tip polimerlerin poliolefin kimyasına girmesiyle sonuçlandı [42-45].

$MgCl_2$ destekli $TiCl_4$ katalizörlerinin aksine metalosen katalizörler, farklı poliolefinik malzemelerin yeni ya da geliştirilmiş performans özellikleriyle daha geniş bir yelpazenin oluşumuyla sonuçlanan, polimerin molekül ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımı, komonomer eklenmesi ve polimer stereokimyası üzerinde kontrol sağlayan iyi tanımlanmış aktif sitelere sahiptir [40-49]. Bu yüzden metalosen katalizörler yüksek performanslı, doğrusal düşük yoğunluklu PE, iPP, sindiotaktik sPP, etilen/1-büten amorf kopolimerler, etilen/propilen-dien elastomerler ve diğerlerinin ticari üretimini başlattı. Buna ek olarak ve daha da önemlisi, metalosen katalizörler, moleküler katalizörlerdir ve dolayısıyla kontrollü olefin polimerizasyonu için rasyonel katalizör tasarımının gelişimine önemli ölçüde katkı

sağlayan polimerizasyonun başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarının ve stereoselektif polimerizasyon mekanizmalarının araştırılması için sistematik olanaklar sağladı. Özellikle Britzinger, Ewen ve arkadaşları tarafından stereo mekanizmanın anlaşılmasına dayalı rasyonel katalizör tasarımı ile yüksek izotaktik ve sindiotaktik PP'lerin üretimi, kiral stereorigid ansa metalosenlerin geliştirilmesinde oldukça önemlidir [50,37]. Sonuç olarak metalosen katalizörlerinin gelişiminin kataliz kimyası ve polimer sentezi üzerinde çarpıcı bir etkisi oldu. Bu nedenle yeni olefin tabanlı malzemelerin yanı sıra daha yüksek katalizör verimliliği ve polimer mikroyapısı üzerinde daha fazla kontrol sağlayabilen yeni, tek siteli katalizörlerin gelişimine büyük ilgi gösterildi [26].

Başlangıçta ürün maliyetinin beklenenden daha yüksek olması nedeniyle metalosen katalizörlerinin sektöre girişi tahminlerden daha yavaş olsa da son yıllarda yukarıda bahsedilen çeşitli yüksek performanslı ticari polimer ürünlerindeki başarı keyif vericiydi [28].

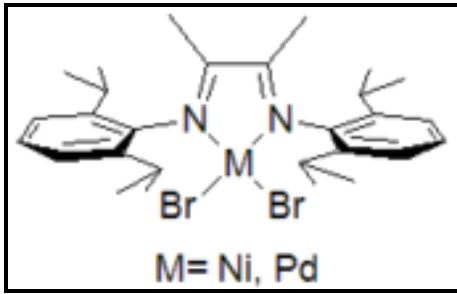
Sonuç olarak oldukça aktif, uzun ömürlü tek siteli metalosen katalizörlerinin keşfi, endüstriyel alandaki ilgiyi hareke geçirdi ve dünya çapında grup 4 metalosenleri ile sentezlenen poliolefin katalizörleri üzerine yapılan araştırmaları tetikledi [28].

2.2.4. Postmetalosen katalizörler

Metalosenlerin büyük başarısının ardından kayda değer çalışmalar yeni, son derece aktif ve tek siteli katalizörler olan “postmetalosen” katalizörlerin keşfi ve uygulanmasına yönelikti [28]. İlk kez Walter Kaminsky tarafından keşfedilen metalosen katalizörlerden sonra gelen yeni nesil katalizörleri tanımlayan "Postmetalosen Katalizörler", metalosende siklopentadienil ligandının iki ya da üç dişli başka ligandlarla yer değiştirmesiyle elde edilen bileşiklerdi [51]. Bu katalizörlere yönelik araştırma çabaları, çeşitli ligand çevrelerine sahip erken ve geç geçiş metallerinin son derece aktif, tek siteli katalizörlerin tanıtımını sağladı [1,2,22,23,52]. Bu katalizörlerin pek çoğu, uygun bir kokatalizör ile birleştiğinde etilen polimerizasyonunda grup 4 metalosen katalizörleri ile karşılaştırılabilen veya

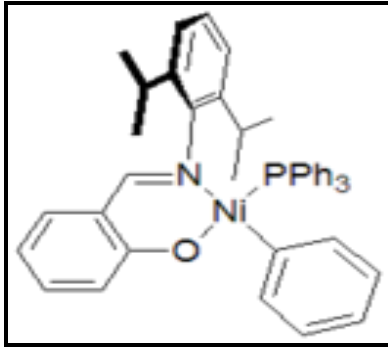
onlardan daha üstün bir aktiflik gösterdi. Ayrıca bu katalizörlerden bazıları α -olefinlerin yaşayan polimerizasyonunda aracı oldu [28].

Metalosen ve postmetalosen katalizörler, homojen ortamda aktivite gösteren tek siteli sistemlerdir. Buna karşılık Ziegler-Natta katalizörleri ise bir dizi katalitik mevki içeren heterojen ortamda aktivite gösteren katalizörlerdir. Tek siteli katalizörlerin katalitik özellikleri, katalizör yapısının modifikasyonu ile kontrol edilebilmektedir. Günümüzde tek siteli yüksek performanslı metalosen ve postmetalosen katalizörleri tasarlamak ve sentezlemek üzere hem akademi hem de sanayi tarafından çalışmalar patent alımına yönelik yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Postmetalosen katalizörler, büyük hacimli, nötral, alfa-diimin (veya diketimin) ligandları içeren kompleks bileşikleridir [53].



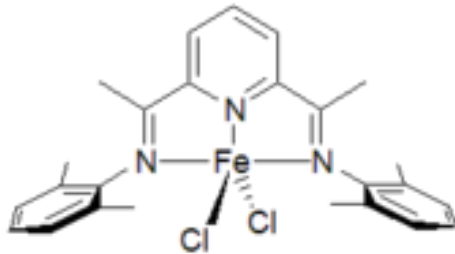
Şekil 2.4. Postmetalosen katalizör

İkinci tür postmetalosen katalizörler eşzamanlı olarak Caltech'ten Robert H. Grubbs [54] ve DuPont Firmasından Lynda Johnson [55] tarafından keşfedildi. İkinci tür postmetalosen katalizörler, mono-anyonik çift-dişli imin ligandlarını içerir. Grubbs salisilaldimin ligandları üzerinde yoğunlaşırken, DuPont daha geniş bir yelpazede çalışmalarını sürdürdü. Bu katalizörlerin ilginç bir özelliği, Lewis asit işlevselliğidir ve polar komonomerlerin birleşmesini doğrudan gerçekleştirebilir. Bu katalizörler genellikle reaktif işlevselliği özelliğine sahip oligomerlerin ve polimerlerin hazırlanması için kullanıldı.



Şekil 2.5. Mono-anyonik çift-dişli imin ligandlarını içeren postmetalosen katalizörler

Büyük hacimli bis-imin ligandlarının demir kompleksleri Vernon Gibson [18], Maurice Brookhart [17] ve Alison Bennett [56] tarafından bildirildi. Bir pridil, iki imin grubu arasına sokularak üç dişli bir ligand elde edildi. Bu katalizörler son derece aktif FT-IR ve bu sistemlerde zincir yürütme gözlenmemektedir. Sonuç olarak, bu komplekslerden sterik etkiye sahip büyük hacimli grup uzaklaştırıldığı zaman doğrusal yüksek yoğunluklu polietilen verirler, doğrusal alfa olefinler ile etilen oligomerizasyonu için çok aktif katalizörlerdir [57].



Şekil 2.6. Büyük hacimli bis-imin ligandlarının demir kompleksleri

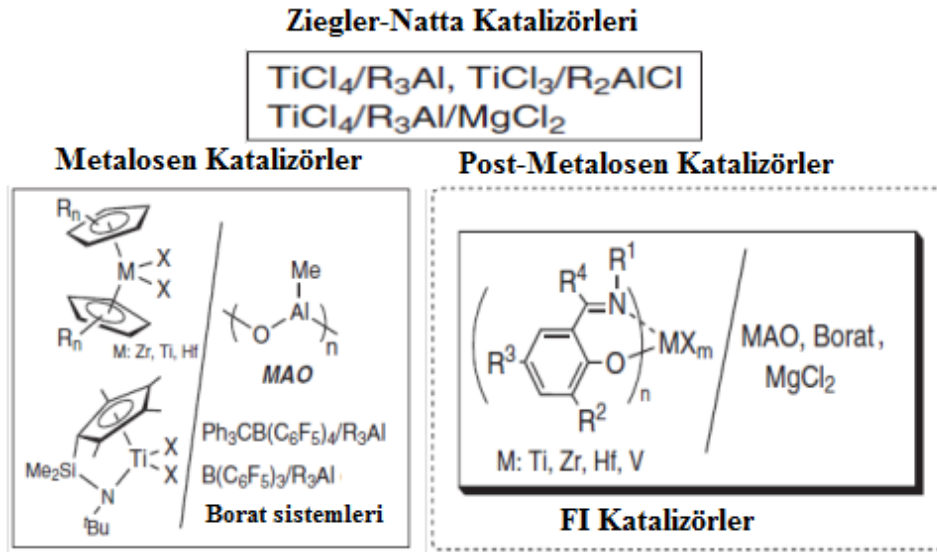
2.2.5. Fenoksi-imin (FI) katalizör sistemleri

Günümüze kadar çok sayıda yüksek performanslı tek siteli katalizör geliştirilmiş olsa da yeni monomer kombinasyonları sunularak hem polimerlerin mikroyapısı hem de genel poliolefinik materyalin uzantısı üzerinde daha fazla kontrol sağlamak için katalitik performans özellikleri ile ilgili (örneğin kararlılık sıcaklığının tam kontrolü, komonomer diziliş dağılımının tam kontrolü, polimer stereokimyasının kontrolü,

sterik engelli ve polar monomerlerin birleşme yetenekleri gibi) hala bir kısım iyileştirmeler gereklidir [28].

1990'ların ortalarından bu yana Mitsui Grubu, olefin polimerizasyonu için fenoksi veya pirolid tabanlı ligandlardan oluşan iyi tanımlanmış geçiş metal komplekslerini inceledi. Bu komplekslerin en önemli özelliği, elektronik olarak esnek, simetrik olmayan iki dişli veya üç dişli (fenoksi-siklopentadienil, fenoksi-imin, fenoksi-eter, fenoksi-piridin, pirolid-imin ve indol-imin gibi) ligandlardan oluşmasıydı. Bu kompleksler genellikle etilen polimerizasyonu için uygun kokatalizörlerle birleştirilebilen son derece aktif katalizörlerdi. Bu yeni kompleksler arasında aktive edildiği zaman özellikle çok yönlü olefin polimerizasyonunda kullanılan FI katalizörleri adı verilen bis(fenoksi-imin) ligandlarının erken geçiş metalleriyle yaptıkları kompleksler vardı [28]. Bu katalizörler MAO, $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)/^i\text{Bu}_3\text{Al}$ ya da $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{H}_n[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]/\text{EtAl}_3$ ile birleştirildiğinde yüksek aktivite gösterebilen tek siteli katalizörlerdir. Bunun yanı sıra $\text{MgCl}_2/\text{R}_m\text{Al}(\text{OEH})_{3-m}$ ($\text{R} = ^i\text{Bu}, \text{Et}, \text{OEH} = 2\text{-etil-1-hegzaoksi}$) ile birlikte FI katalizörleri yüksek oranda aktif MgCl_2 destekli tek siteli katalizör olarak kullanılabilirler [28].

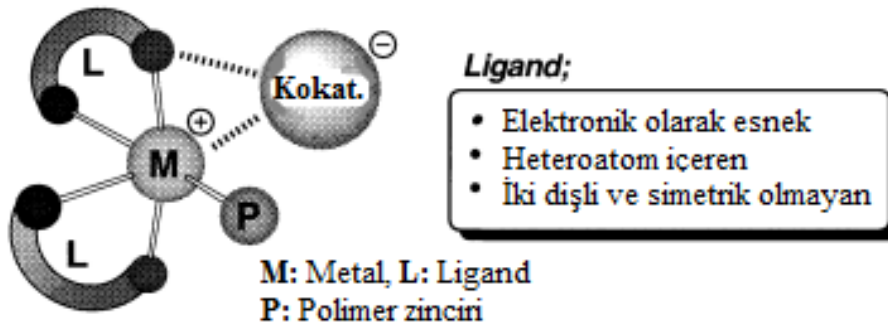
Uygun bir kokatalizör ile kombine edilmiş FI katalizörleri çarpıcı ve yeni yapısal özelliklere sahip polimerik malzemeler oluşturabilirler. Bu sonuçlar FI katalizörleri ve ilgili metal komplekslerinin olefin polimerizasyonundaki teorik ve birleşimsel yaklaşımları içeren araştırmalar için bir esin kaynağı oldu [28].



Şekil 2.7. Ziegler-Natta, metalosen ve post metalosen katalizörler

2.3. Katalizör Tasarım Kavramı: Liganda Dayalı Katalizör Tasarımı

Olefin polimerizasyonu için yeni katalizörlerin bulunması, genelde başarı garantisi olmayan ancak deneme-yanılma yoluyla sonuca ulaşılabilen bir süreç oldu. Bununla birlikte bir metalosen katalizör ile etilen polimerizasyonu üzerine yapılan teorik hesaplamalar oldukça aktif katalizörlerin tasarlanmasıyla ilgili bir takım ipuçları verdi. Şekil 2.8 de gösterildiği gibi bir olefin polimerizasyon katalizörü normal olarak bir metal, ligand(lar), büyüyen bir polimer zinciri, koordine olmuş bir olefin zinciri ve bir kokatalizörden oluşur [28].



Şekil 2.8. Ligand-odaklı katalizör tasarımı kavramı

Katyonik bir metal kompleksinin ($\text{H}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}^+$) DFT hesaplamaları kullanılarak olefin polimerizasyonunda ligand ve metal arasındaki elektron yoğunluğu değişiminin gösterilmesi örnek olarak verilebilir. Bütün geçiş metalleri (Fe ve Mn bile) potansiyel olarak olefin(e) eklenme yeteneğine sahipse o halde yüksek aktivitenin sağlanması için birinci koşul elektronik olarak esnek bir yapıya sahip olan ligand(lar)ın varlığıdır. Bu nedenle bir geçiş metali ve elektronik olarak esnek ligandların uygun bir kombinasyonu, yüksek aktiviteye sahip bir olefin polimerizasyon katalizörünü oluşturabilir. Elektronik olarak esnek özelliğe sahip ligandlar, genellikle dengeli bir elektron verme ve elektron çekme özelliklerine sahip olmalarının yanında HOMO ve LUMO arasında küçük bir enerji farkına sahip olmaları ile tanımlanabilir. Dolayısıyla bu ligandlar, olefinin eklenme sürecini hızlandırmak için gereken serbest elektronları her bir koordine olefinden metal atomu yoluyla alma yeteneğine sahiptir. Bu yüzden polimerizasyon katalizinde tipik bileşenler arasında ligandların önemli bir rol oynadığı ve elektronik olarak esnek ligandların geçiş metalleriyle birleşerek aktive edildikleri takdirde yüksek aktiviteli katalizörler oluşturduğu, potansiyel olarak aktif türlerin uygun elektron eksikliğine sahip olduğu (10-16 elektron) aynı zamanda polimerizasyon için uygun yapıda bir çift cis-pozisyonunun olması gerektiği varsayılır. Bu nedenle son derece aktif katalizörlerin geliştirilmesi için yapılan araştırmalar liganda dayalı katalizör tasarımı üzerinde odaklandı. Sonuç olarak simetrik olmayan ve elektronik olarak esnek özelliklere sahip ligandların olefin polimerizasyonu için uygun katalizörler olabileceği düşünüldü [28].

2.4. Yüksek Aktiviteli Katalizörlerin Keşfi

Ligand odaklı katalizör tasarımı kavramına göre simetrik olmayan ve elektronik olarak esnek ligandlar içeren geçiş metal kompleksleri, yüksek aktiviteli katalizörlere alternatif olarak tasarlandı. Bu kompleksler MAO ile birlikte 25°C 'de, atmosferik basınç altında etilen polimerizasyonu için katalizör olarak incelendi. Bunun sonucunda, bir dizi kompleksin etilen polimerizasyonu için etkin katalizörler olduğu gözlemlendi (Çizelge 2.1). Sentezlenen yüksek aktiviteli kompleksler arasında bis(fenoksi-imin)zirkonyum kompleksi (Z-1) aynı koşullardaki $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 'dan

daha fazla aktiflik gösterdi [58-59]. Buna göre bis(fenoksi-imin)zirkonyum kompleksinin aktifliği 519 kg-PE/mmol-cat/h iken $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ sisteminin aktifliği 20 kg-PE/mmol-cat/h olarak hesaplandı. Ayrıca Ti, Hf, V ve Cr metallerinin aynı ligandla sentezlenen kompleksleri etilen polimerizasyonunda MAO ile birlikte kullanıldığında bu komplekslerin çok yüksek aktiviteye sahip katalizörler olduğu gözlemlendi [28].

Çizelge 2.1. Bazı FI katalizörlerinin etilen polimerizasyonundaki aktiviteleri

Katalizörler	(M: Zr)	(M: Ti)	(M: Hf)	(M: V)	(M: Cr)
Aktivite ^b	519	3	26	4	1
$M_v (\times 10^3)$	10	510	17	581	111

^a koşullar: kokatalizör MAO, 25°C, $p(\text{C}_2\text{H}_4)$ 0.1 MPa. ^bkg-PE/mmol-cat./h

Bu sonuçlar, çeşitli metallerin fenoksi-imin ligandlarıyla kompleksleştğinde son derece aktif katalizörler oluşturduğu, bu ligandların polimerizasyon katalizinde önemli bir rol oynadığı ve dolayısıyla elektronik olarak esnek özelliğe sahip ligandlardan yüksek aktiviteli kompleksler sentezlenebileceği görüşünü destekledi. Erken geçiş metalleriyle bağlanan fenoksi-imin komplekslerinin bir başka önemli özelliği de elektronik ve sterik yönden kolaylıkla hazırlanabilen ligandları içermesi ve katalizör tasarımı açısından geniş bir yelpazedeki olanaklara sahip olmasıydı [28].

Ti, Zr ve Hf FI katalizörlerinin etilen polimerizasyonundaki aktiflikleri ligandların yapıları değiştirilerek artırıldı. Genel olarak yüksek aktivite için fenoksi-oksijenine orto konumda hacimli bir substituentin bağlı olması ayrıca imin karbonu üzerinde de küçük bir substituent olması gerekir [58-59]. Fenoksi-oksijenine orto konumda bağlı olan hacimli substituent, polimerizasyon ortamındaki fenoksi oksijenini Lewis asitleri tarafından yapılacak elektrofilik saldırıya karşı korur ve anyonik kokatalizör ile katyonik türler arasındaki iyonik ayrılmayı kolaylaştırır. Bu sayede aktif türlerin elektrofilik özelliği artar ve polimerizasyon için daha fazla alan sağlanır. Bunun aksine imin karbonu üzerindeki küçük substituentler polimerizasyon için yeterli olan

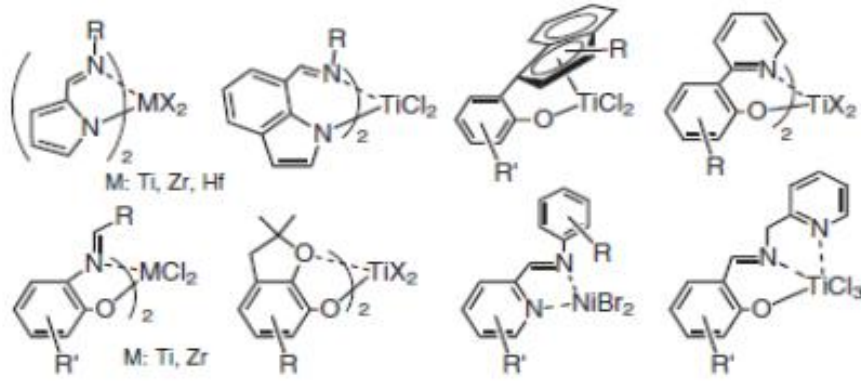
boşluğu korur. FI katalizörleri kullanarak elde edilen PE nin ^{13}C -NMR analizleri incelendiğinde bunların olukça doğrusal bir yapıya sahip oldukları gözlemlendi. [28].

Genel olarak fenoksi-ketimin tipi (imin karbonu üzerinde metil, etil veya fenil bulunan) FI katalizörleri katalitik aktivite açısından zayıf katalizörler olduğu halde fenoksi-oksijenine orto konumda sterik engelli substituent içeren (adamantil, kümil veya 1,1-difenil etil gibi) ve imin karbonu üzerinde hidrojen atomu bulunduran grup 4 metallerinden elde edilen FI katalizörleri son derece yüksek aktivite gösterirler. Ayrıca bu katalizörler, orijinal fenoksi-imin tipi FI katalizörlerle karşılaştırıldığında bunların α -olefinlere katılma yeteneğinin daha fazla olduğu gözlenir [60]. Sterik faktörlerden kaynaklanan substituent etkilerine ek olarak FI katalizörlerindeki elektron çekici substituentlerin varlığından dolayı (özellikle Ti-FI katalizörleri için) katalitik aktivitenin ve α -olefinlerin katılma eğilimin artışıdan da bahsedilebilir [61]. FI katalizörlerinin orto konumuna Flor atomunun girişinin zincir transfer tepkimesi üzerinde olumlu etkileri vardır. Örneğin Ti-FI katalizörleri etilen ve propilenin yaşayan polimerizasyonunu termal olarak son derece kontrollü bir şekilde başlatabilirler [28].

FI katalizörlerinin kokatalizör deaktivasyon sürecinin tam olarak aydınlatılamamış olmasına rağmen diğer taraftan bu katalizörlerin ligand göçünü de içeren bozunmalarının, polimerizasyon ortamındaki alüminyum türleri (trimetil alüminyum gibi) tarafından engellendiği tespit edildi [28].

FI katalizörlerinden Zr-FI (sistemi) ile 25 °C’de elde edilen en yüksek aktivasyon 6.552 kg-PE/mmol-cat/h ile şaşırtıcı bir değere ulaştı. Bu aktivite atmosferik basınç koşulları altında bilinen tüm katalitik tepkimelerin muhtemelen en büyük katalitik devir frekansı (TOF, Catalyst Turn-over Frequency), 64.900/s/atm değerine karşılık gelmektedir. Olefin polimerizasyon katalizörlerinin gelişim tarihi göz önüne alınacak olursa FI katalizörlerinin çok yüksek katalizör verimliliği ve fenoksi-imin ligandlarının kolaylıkla değiştirilebilen sterik ve elektronik özellikleri, çok çeşitli poliolefin tabanlı materyalin hazırlanması için fırsatlar sunar [28].

Ligand odaklı katalizör tasarımı ile ilgili derin araştırmalar sonucunda FI katalizörlerinden başka pirolid-imin [62], indol-imin [63], fenoksi-siklopentadienil [64], fenoksi-piridin [65], imin-fenoksi, fenoksi-eter [24], fenoksi-imin-piridin [66] ve imin-piridin ligandları içeren bir dizi yüksek aktiviteli geçiş metal kompleks katalizörü tanımlandı (Şekil 2.9). Bu bulgular, yüksek aktiviteli geçiş metal kompleks katalizörleri konusundaki kavramları daha da pekiştirdi [28].

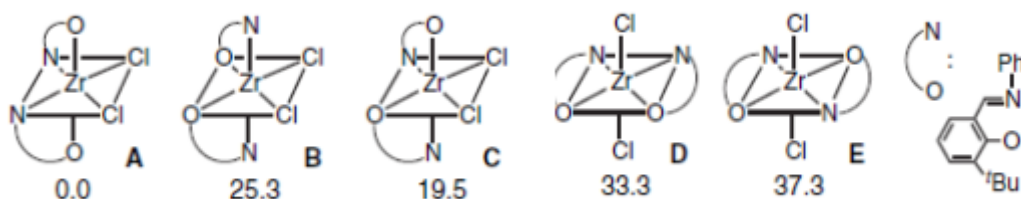


Şekil 2.9. Ligand-odaklı katalizör tasarımına dayalı yeni kompleks katalizörler

Bu komplekslerin çoğu, eşsiz bir polimerizasyon katalizi sergiler ve kendine özgü polimerler oluşturur. Örneğin köprülü fenoksi-siklopentadienil ligandlarını içeren yüksek aktiviteli katalizörlerin ilk örneği olan fenoksi-siklopentadienil ligandının grup (IV) metalosenleriyle sentezlenen kompleksleri, sterik engelli monomerler için oldukça yüksek birleşme özelliği gösterir. Buna ek olarak bis(pirolid-imin)-Ti kompleksleri oda sıcaklığında etilen ve norbornenin yaşayan kopolimerizasyonuna aracılık edebilirler ve yüksek molekül ağırlıklı monodispers (tek dağılımlı) etilen-norbornen kopolimerlerini ve etilen-norbornenden blok kopolimerleri (örneğin PE-b-poli(etilen-co-norbornen) ve poli (etilen-co-norbornen)₁-b-poli(etilen-co-norbornen)₂ gibi) oluşturabilirler [67]. Üstelik bis(indol-imin)-Ti kompleksleri oda sıcaklığında bile yaşayan etilen polimerizasyonu yapma özelliğine sahiptir ve bu komplekslerle yapılan polimerizasyon sonucunda monodispers PE ve PE-b-poli(etilen-co-propilen) polimerleri elde edilebilir [28].

2.5. FI Katalizörleri ve Aktif Türlerin Yapısı

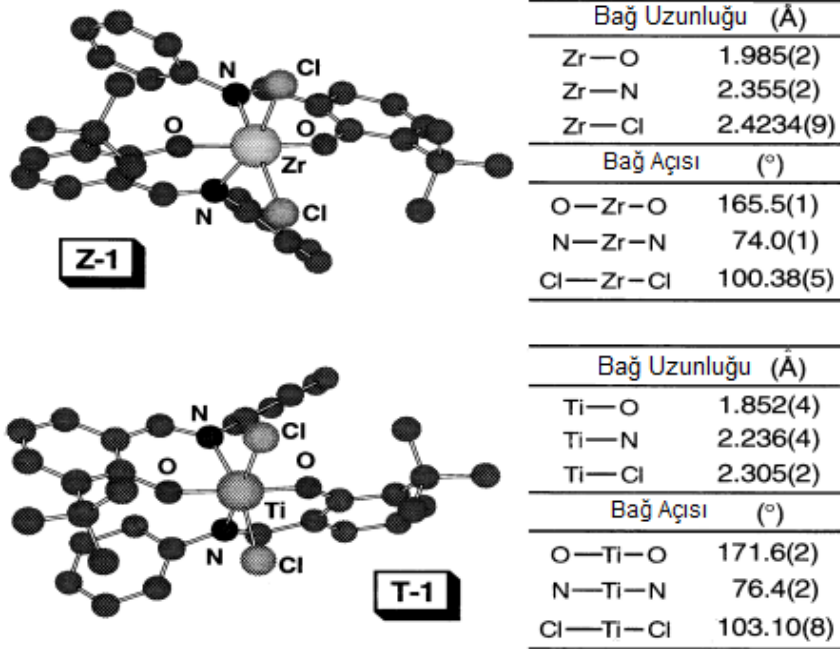
Bir FI katalizörü simetrik olmayan iki dişli ligandları içerdiğinden ligand koordinasyonuna bağlı olarak oktahedral geometride olası beş izomer verebilir. ¹H-NMR çalışmalarına bakılacak olursa titanyum, zirkonyum ve hafniyum FI katalizörleri çözelti içerisinde muhtemelen FI katalizörlerine özgü bir özelliğe sahip olmaları sonucu izomer karışımları halinde bulunur. Olası A-E izomerlerinin (Şekil 2.10.) simetrilerine ve DFT hesaplamalarıyla tahmin edilen izomerlerin birbirlerine göre oluşum enerjilerine (RFE, Relativite Formation Energies) dayanarak, FI katalizörlerinin çözeltide genellikle baskın olan C₂ simetrlili (trans-O, cis-N ve cis-Cl konfigürasyonunda) A izomeri şeklinde ve C₁ simetrlili(cis-O, cis-N ve cis-Cl konfigürasyonunda) B izomeri şeklinde bulunduğu düşünülür. İlginç bir şekilde fenoksi-oksijenine orto ve para konumda iki kümil grubu içeren Zr-FI katalizörü (Z-3), baskın bir şekilde B izomeri formunda bulundu. Bunun aksine, imin azotuna orto konumda flor atomu içeren bir Ti-FI katalizörünün, imin azotuna orto konumdaki flor atomu ile fenoksi oksijenine orto konumdaki ¹Bu grubuna bağlı hidrojen atomu arasındaki sterik engelleme yüzünden B izomer formunun tercih edilmeyip sadece A izomeri şeklinde bulunduğu gözlemlendi. Orto konumda flor atomu içeren Ti-FI katalizörleri MAO ile aktive edildikleri zaman etilen ve propilen için son derece kontrollü yaşayan polimerizasyon gerçekleştirildi [28].



Şekil 2. 10. Z-1 bileşiğinin olası izomerlerinin RFE (kJ/mol) değerleri

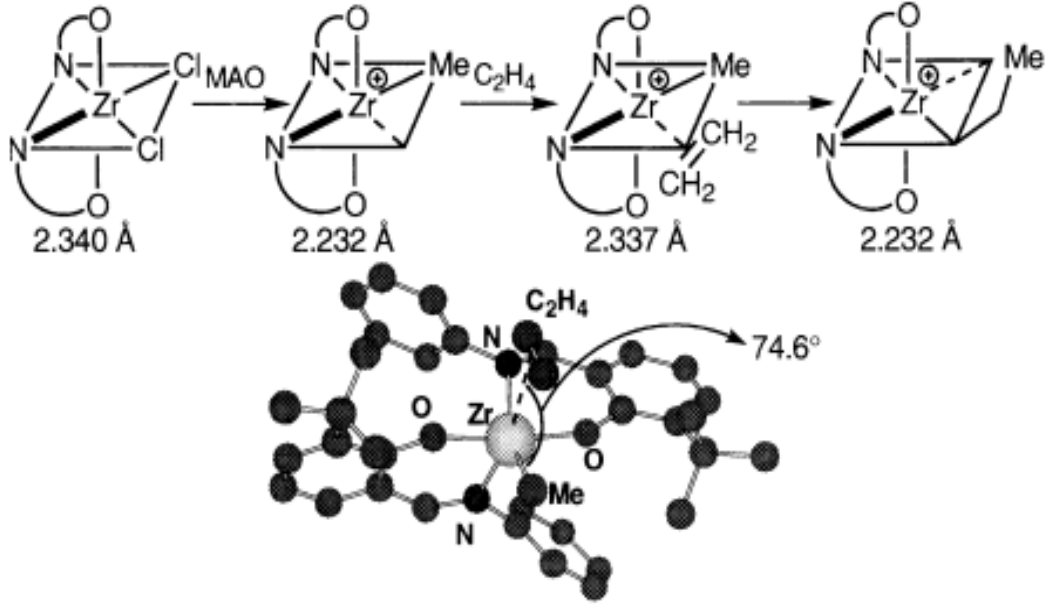
Bir dizi titanyum, zirkonyum ve hafniyum FI katalizörünün X-ray kristalografik analiz sonuçlarına göre katı halde bu komplekslerin genelde yaklaşık olarak oktahedral olarak koordine olmuş bir metal merkezine ve trans-O, cis-N ve cis-Cl

konfigürasyonundaki C_2 simetrisine sahip (A izomeri) katalizörler olduğu tespit edildi (Şekil 2.10).



Şekil 2.11. Z-1 ve T-1 komplekslerinin X-ray yapıları

Aktivite hakkında bilgi edinmek amacıyla, gözlenen en büyük aktiviteye sahip zirkonyum FI katalizörü (Z-1) ile DFT hesaplamaları yapıldı. Sonuçlar, bu katalizör ve MAO'dan elde edilen etilen koordineli metil katyonik kompleksin trans-O, cis-N ve cis-Me/koordine etilen dizilişinde bozunmuş oktahedral geometriye sahip olduğunu gösterdi (Şekil 2.11). Polimerizasyonda yüksek aktivitenin sağlanması için bir çift cis pozisyonuna sahip bir konumun olması yüksek verimli bir katalizör açısından oldukça kritik bir gereksinimdir. İlginç bir şekilde DFT hesaplamaları da göstermektedir ki etilenin eklenme tepkimesi koordinatına göre polimerizasyon mevki ile aynı düzlemde bulunan Zr-N bağları uzayıp kısalırken bunun tersine Zr-O bağ uzunluğu hemen hemen değişmeden kalır. Bu sonuçlara dayanarak, FI katalizörlerinin yüksek polimerizasyon aktivitesi için metal ve ligand arasındaki elektron akışının esnek ve kolay oluşu, cis konumlarının aktif bölgeler olması ve ayrıca fenoksi-imin ligandlarının elektronik olarak esnek bir yapıya sahip olmalarının Zr-N bağ uzunluğundaki değişkenliğe neden olduğu düşünüldü [28].



Şekil 2.12. Hesaplanan Z-1 aktif türlerin yapısı ve Zr-N bağ uzunluğu değişimi

2.6. Olefin Polimerizasyonunda Kullanılan Geçiş Metal Komplekslerinin Sentez Yöntemleri

Birçok katalitik uygulamada kullanılmak üzere kolay hazırlanabilen ve iyi tanımlanmış Schiff baz metal kompleksleri sentezlendi. Bu yaklaşım katalitik uygulamalar için oldukça uygun ve basittir. Schiff bazı metal komplekslerinin hazırlanması için temelde 5 farklı sentez yöntemi vardır [68].

Şekil 2.13. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezinde temel yöntemler

Yöntem 1:

Birinci yöntemde metal alkoksitler kullanılır. Alkoksit türevlerinden özellikle lantanitlerin yüksek nem duyarlılığı nedeniyle kullanımları daha güçken birinci sıra geçiş metallerinin (Ti, Zr) alkoksit türevleri daha kolay elde edilebilir ve ticari olarak temini mümkündür. Schiff bazı ve metal alkoksit arasındaki tepkime bir denge tepkimesidir ve oluşan ürünlerin benzerliği bazen tahmini zorlaştırır. Denge sabitinin bir fonksiyonu olarak farklı derişimlerde farklı kompleksler hazırlanabilir. Ayrıca Schiff bazlarındaki hacimli grupların girişı dengeyi tek tür oluşumuna doğru kaydırarak oluşan kompleksin benzerliğini ve homojenliğini sağlar. Metal alkoksitler kolay hidroliz olurlar ve çok az miktarda bile olsa suyun varlığında μ -oxo türlerine dönüşebilirler. Özellikle Schiff bazlar ve metal alkoksit türevleri arasındaki tepkimelerde suyun varlığının kontrol edilmesi oldukça zordur. μ -oxo türlerinin oluşumu katalitik tepkimelerde çeşitli problemlere sebep olur. [68].

Yöntem 2:

Birinci sıra geçiş metalleriyle Schiff baz komplekslerinin sentezinde uygulanabilen ikinci yöntem, metal amfotlerin kullanılmasıdır. Tepkime Schiff bazının protonunun

koparılmasıyla gerçekleştirilir ve tepkime sonunda uçucu bir bileşik olan NHMe_2 oluşur. Ti(NMe)_2 veya Zr(NMe)_2 bileşiklerinin Schiff bazı ile tepkimesi daha reaktif olan iki bis amido grubu taşıyan metal komplekslerini verir. Bu kompleksler de Me_3SiCl ile tepkimeye girdiğinde bis-klorür kompleksleri elde edilir [68].

Yöntem 3:

Schiff baz metal komplekslerinin sentezi için uygulanan bir diğer yöntem de metal alkollerinin kullanımıdır. Temel grup metal alkollerini ticari olarak kolaylıkla temin edilebilir ve Schiff bazlarıyla direkt tepkimeye sokularak kompleks oluşumu gerçekleşir. Örneğin bazı Schiff bazlarının Fe , Mn , V ve Cu komplekslerinin sentezinde M(Mesitil)_n bileşikleri kullanılır ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cu}$; Mesitil= 2,4,6-trimetilbenzen). Bu bileşikler, söz konusu metal halojenürü ile mesitil Grignard reaktifiyle sentezlenebilirler. Sentez sonrasında oluşan tek yan ürün 3,5,6-trimetilbenzendir. Mesitil metaller, duyarlılıklarından dolayı çalışılması zor olan bileşikler olsa da Schiff baz metal komplekslerinin sentezinde, tanımlanamayan safsızlıkları ve binükleer kompleks oluşumunu engellemelerinden dolayı önemli reaktiflerdir. Bu yöntemde kullanılan diğer metal alkillere Ti ve Zr tetrabenzil alkil de örnek olarak verilebilir [68].

Yöntem 4:

Birçok Schiff bazı metal kompleksi, normal şartlarda geri soğutucu altında metal asetatlarıyla tepkimesi sonucu elde edilebilir. Schiff bazlarının Cu , Ni ve Co kompleksleri bu metallerin asetatları kullanılarak elde edilebilir. Asetat kullanımı yerine aynı metallerin halejenürleri de kullanılabilir. Schiff bazları geçiş metallerinden TiCl_4 veya ZrCl_4 ile direkt tepkimeye girerek kompleks oluşturabilirler [68].

Yöntem 5:

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sentezinde önerilen yöntemlerden en etkin olanı bu yöntemdir. Bu işlem iki aşamadan oluşur. İlk olarak, Schiff bazının asidik protonu koparılır (deprotonasyon). İkinci aşamada ise seçilen uygun bir metal halojenür ile tepkime gerçekleştirilerek metal kompleksi başarılı bir şekilde sentezlenebilir. Asidik fenolik hidrojenin deprotonasyonu lityum bazları (MeLi, n-BuLi) kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ancak lityum alkiler Schiff bazlarının imin gruplarına yönelebilirler. Bu yüzden deprotonasyon için NaH veya KH kullanılabilir. Deprotonasyon işleminin normalde oda sıcaklığında hızlı bir şekilde gerçekleşmesinin yanı sıra geri soğutucu altında yapılması da dekompozisyona sebep olmaz. Sodyum veya potasyum bağlı ligandların tepkime çözücüsünde çözüldüğü tepkimelerde NaH veya KH kullanılması önerilebilir. Bu tür tepkimeler için çözücü olarak genellikle THF kullanılır ve tuz oluşumu tamamlandıktan sonra kullanılan hidrürlerin fazlası filtrasyon işlemiyle ortamdan alınabilir [68].

Schiff bazlarından metal komplekslerinin sentezi için uygulanan temel yöntemler yukarıda kısaca açıklanmıştır. Asidik fenolik OH gruplarının yanı sıra molekül yapısında SO₂ içeren Schiff bazlarının metal komplekslerine dönüştürülmesi için yöntem değişmemekle beraber deprotonasyon işlemi sırasında koparılan protonların sırası önemlidir. Molekül yapısında asidik fenolik OH grubuna ilaveten SO₂ ye bağlı NH grubu bulunursa bazik ortamda ilk önce azot atomuna bağlı proton kopar. Çünkü azota bağlı hidrojen atomu çok kuvvetli elektron çekici sülfonil grubu tarafından oldukça asidik hale gelir [69].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel çalışmaların tamamı Schlenk teknikleri kullanılarak, oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferin sağlandığı glove-box içerisinde gerçekleştirildi. Kullanılan kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılmalarında uygulanan yöntemler aşağıda verildi.

3.1. Materyaller

Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan bazı kimyasal maddelerin listesi, üretici firması ve katalog numarası Çizelge 3.1 de verildi.

Çizelge 3.1. Kimyasal maddelerin listesi

Adı	Üretici Firma	Katalog No
Hidrazinmonohidrat	Fluka	53850
Bütansülfoniklorür	Alfa Aesar	A18295
Salisilaldehit	Alfa Aesar	A13833
5-Metilsalisilaldehit	Acros	AC392630050
2-Hidroksi-5-kloralisilaldehit	Alfa Aesar	A11917
2-Hidroksi asetofenon	Alfa Aesar	A14069
2-Hidroksi-5-metilasetofenon	Acros	AC12093
Zirkonyum tetraklorür	Acros	120930050
Hafniyum tetraklorür	Alfa Aesar	A13136
Diklormetan	Alfa Aesar	L13559
Etanol	Sigma Aldrich	223441
Eter	Sigma Aldrich	208566
Etilasetat	Alfa Aesar	L14891
n-Hekzan	Alfa Aesar	011834
Tetrahidrofuran	Merck	1060442500
d ₆ -DMSO	Merck	1009672500

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar, modelleri ve yeri Çizelge 3.2 de verildi.

Çizelge 3.2. Bileşiklerin sentezi ve yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

Cihazlar	Model	Bulunduğu Yer
Glove-box	Innovative Technology	İ.T.Ü.F.E.F.
Azot Gazı kompresörü	Yığitsan	İ.T.Ü.F.E.F.
Azot Gazı Reaktörü	Dominic Hunter	İ.T.Ü.F.E.F.
Çözücü Saflaştırma Sistemi	Innovative Technology PS-MD-5	İ.T.Ü.F.E.F.
Soğutucu	Thermo EK90 Immersion Cooler	İ.T.Ü.F.E.F.
Erime noktası tayini cihazı	Gallen Kamp	İ.T.Ü.F.E.F.
IR Spektrometresi	Perkin Elmer Clarus 500	İ.T.Ü.F.E.F.
Kütle Spektrometresi	(MALDI-TOF MS) (ESI)	G.Y.T.E
NMR Spektrometresi	Agilent VNMR5 500 MHz (İç standart : TMS)	İ.T.Ü.F.E.F.
İletkenlik	WPA CM 35 Kondüktometri Cihazı	İ.T.Ü.F.E.F.
DSC	Perkin Elmer Pyris 6	G.Ü.F.F.

3.3. Çözücülerin Saflaştırılması

Deneylerde kullanılan tetrahidrofuran, diklorometan, n-hegzan, dietileter ve toluen çözümleri Innovative Technology PS-MD-5 model çözücü saflaştırma cihazıyla saflaştırılarak %100'e yakın kuruluk sağlandı.

3.4. DMSO'nun Kurutulması

Deneysel çalışmalarda kullanılan DMSO, Dean-Stark yöntemi ile kurutuldu. Bu amaçla kurutulacak çözücünün yaklaşık %20 fazlası 250 mL'lik balona alındı. Balon üzerine 10 cm uzunluğunda cam kolon takılarak kolonun üst çıkışı kapatıldı. Kolonun yan çıkışına ise 100 mL'lik Schlenk balon yaklaşık 45°'lik açıyla yerleştirildi. Schlenk balonun musluğu vakuma takılarak 2 saat boyunca yağ banyosunda 200 °C'e ısıtıldı. Bu sürenin sonunda Schlenk balonda yoğunlaşarak toplanan su alındı.

3.5. Komplekslerin Öziletkenlik Ölçümleri

Komplekslerin iletkenlikleri kondüktometri cihazı ile 25 °C de DMSO ortamında 1×10^{-3} M lık çözeltiler kullanılarak yapıldı. Ölçülen öziletkenlik (χ) değerleri kullanılarak molar iletkenlik (Λ_M) değerleri hesaplandı. Referans olarak KCl kullanıldı (Λ_M 45 cm².mol⁻¹Ω⁻¹).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Ligandların Sentezi

4.1.1. Bütan sülfonik asit hidrazit (L1)

0,62 mol hidrazin hidrat 11 mL etanolde çözündü. Su banyosunda ($\sim 10^\circ\text{C}$) karıştırılan hidrazin hidrat çözeltisine 11 mL etanolde çözünmüş 0,12 mol bütansülfoniklorür damla damla 1,5 saat içinde ilave edildi. Tepkime ekzotermik olup aşağıdaki gibidir.

Ürünü eter fazına almak için sürekli ekstraksiyon yöntemi kullanıldı. Bu işlem 6–7 gün süreyle devam ettirildi. Elde edilen çözeltideki eterin fazlası döner buharlaştırıcıda geri alındı. Elde edilen renksiz viskoz çözelti derin dondurucuya bırakılarak birkaç gün bekletildi. Çöken ürün etilasetattan iki kez kristallendirildi. Verim : % 70, E.N: $45-48^\circ\text{C}$.

4.1.2. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H_2L_2)

8 mmol bütansülfonilhidrazin 10 mL etanolde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş olan 12 mmol salisilaldehit çözeltisi ilave edildi, 30 dakika karıştırıldı, çöken ürün derin dondurucuda bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sudan kristallendirildi, süzüldü, eter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 99, E.N: $66-67^\circ\text{C}$.

4.1.3. 5-Metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H₂L3)

8 mmol bütansülfonilhidrazin 10 mL etanolde çözünür, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş olan 12 mmol 5-metilsalisilaldehit çözeltisi ilave edildi, 30 dakika karıştırıldı, çöken ürün derin dondurucuda bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sudan kristallendirildi, süzüldü, eter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 76, E.N: 89-90 °C.

4.1.4. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H₂L4)

8 mmol bütansülfonilhidrazin 10 mL etanolde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş olan 12 mmol 2-hidroksi-5-klorsalisilaldehit çözeltisi damla damla ilave edildi, 30 dakika karıştırıldı, çöken ürün derin dondurucuda bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sudan kristallendirildi, süzüldü, eter ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim : % 72, E.N: 115-116 °C.

4.1.5. 2- hidroksi asetofenonbütansülfonilhidrazon (H₂L5)

8 mmol bütansülfonilhidrazin 10 mL etanolde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş olan 12 mmol 2-hidroksiasetofenon çözeltisi ilave edildi, 30 dakika karıştırıldı, çöken ürün derin dondurucuda bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sudan kristallendirildi, süzüldü, eter ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim : % 80, E.N: 91 °C-92 °C.

4.1.6. 2- hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazon (H₂L6)

8 mmol mol bütansülfonilhidrazin 10 mL etanolde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş olan 12 mmol 2-hidroksi-5-metilasetofenon çözeltisi ilave edildi, 30 dakika karıştırıldı, çöken ürün derin dondurucuda bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sudan kristallendirildi, süzüldü, eter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 71, E.N: 88-90 °C.

4.1.7. 2-Hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazon (H₂L7)

8 mmol bütansülfonilhidrazin 10 mL etanolde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 12 mmol 2-hidroksi-5-klorasetofenon çözeltisi damla damla ilave edildi, 30 dakika karıştırıldı, çöken ürün derin dondurucuda bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sudan kristallendirildi, süzüldü, eter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 85. E.N: 120-122 °C.

4.2. Sodyum Tuzlarının Sentezi

4.2.1. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL2)

0,26 g (1 mmol) H₂L2 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,040 g (1 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden sarıya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 89, E.N: 168-170 °C.

4.2.2. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na₂L2)

0,26 g (1 mmol) H₂L2 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,08 g (2 mmol) NaOH azot atmosferi altında damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden önce sarıya daha sonra turuncuya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 91, E.N: 331 -333 °C.

4.2.3. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL3)

0,27 g (1 mmol) H₂L3 10 mL etanol içinde çözüldü, üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,040 g (1 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden sarıya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 84, E.N: 173 -175°C.

4.2.4. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na₂L3)

0,27 g (1 mmol) H₂L3 10 mL etanol içinde çözüldü, üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,08 g (2 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden önce sarıya daha sonra turuncuya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 86, E.N: 343-345 °C.

4.2.5. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL4)

0,29 g (1 mmol) H₂L4 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,040 g (1 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden sarıya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken sarı renkli ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 81, E.N: 189 -191 °C.

4.2.6. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na₂L4)

0,29 g (1 mmol) H₂L4 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,08 g (2 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden önce sarıya daha sonra turuncuya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken sarı renkli ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 88, E.N: 364-366 °C.

4.2.7. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş tuzu (NaHL5)

0,27 g (1 mmol) H₂L5 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,040 g (1 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden sarıya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken beyaz renkli ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 94, E.N: 180 -183 °C.

4.2.8. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na₂L5)

0,27 g (1 mmol) H₂L5 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,08 g (2 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden önce sarıya daha sonra turuncuya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken sarı beyaz ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 95, E.N: 351-353 °C.

4.2.9. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL6)

0,25 g (1 mmol) H₂L6 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,040 g (1 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden sarıya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken beyaz renkli ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 80, E.N: 171 -173 °C.

4.2.10. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na₂L6)

0,25 g (1 mmol) H₂L6 10 mL etanol içinde çözündü, üzerine 10 mL etanolde çözünmüş 0,08 g (2 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden önce sarıya daha sonra turuncuya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 87, E.N: 338-340 °C.

4.2.11. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun bir proton kopmuş sodyum tuzu (NaHL7)

0,33 g (1 mmol) H₂L7 10 mL etanol içinde çözüldü, üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,040 g (1 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi, çözeltinin renginde değişim olmadı. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi-açık sarı ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. % 82, E.N: 186 -188 °C.

4.2.12. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun iki proton kopmuş sodyum tuzu (Na₂L7)

0,33 g (1 mmol) H₂L7 10 mL etanol içinde çözüldü, üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,08 g (2 mmol) NaOH oda sıcaklığında, azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi, krem renginden önce sarıya daha sonra turuncuya döndü. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldı. Ardından çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çöken krem rengi ürün 3 kez 10 mL n-hegzanla yıkandı ve kurutuldu. Verim : % 82, E.N: 384-386 °C.

4.3. Komplekslerin Sentezi

4.3.1. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrHL₂Cl₃)

15 mL THF de çözülmüş 0,28 g (1 mmol) NaHL₂, 15 mL THF de çözülmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi ve beyaz çökelek oluşumu gözlemlendi. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferi altında karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 53, E.N: 260 -262 °C.

4.3.2. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) hafniyum(IV)
(HfHL₂Cl₃)

15 mL THF de çözülmüş 0,28 g (1 mmol) NaHL₂, 15 mL THF de çözülmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 43, E.N: 256-258 °C.

4.3.3. Trikloro(5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrHL3Cl₃)

15 mL THF de çözülmüş 0,29 g (1 mmol) NaHL3, 15 mL THF de çözülmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 54, E.N: 222-224 °C.

4.3.4. Trikloro(5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfHL3Cl₃)

15 mL THF de çözülmüş 0,29 g (1 mmol) NaHL3, 15 mL THF de çözülmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 55, E.N: 214-216 °C.

4.3.5. Trikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrHL₄Cl₃)

THF de çözünmüş 0,31 g (1 mmol) NaHL₄, 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 50, E.N: 284-287 °C.

4.3.6. Trikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfHL₄Cl₃)

15 mL THF de çözünmüş 0,31 g (1 mmol) NaHL₄, 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 42, E.N: 278-280 °C.

**4.3.7. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrHL5Cl₃)**

15 mL THF de çözünmüş 0,29 g (1 mmol) NaHL5, 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine -35⁰C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 62, E.N: 212-215⁰C.

**4.3.8. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfHL5Cl₃)**

15 mL THF de çözünmüş 0,29 g (1 mmol) NaHL5, 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine -35 ⁰C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 52, E.N: 203-206 ⁰C.

**4.3.9. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)
zirkonyum(IV) (ZrHL_6Cl_3)**

15 mL THF de çözülmüş 0.30 g (1 mmol) NaHL6, 15 mL THF de çözülmüş 0.23 g (1 mmol) ZrCl_4 üzerine $-35\text{ }^\circ\text{C}$ de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 64, E.N: 249-252 $^\circ\text{C}$.

**4.3.10. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)
hafniyum (IV) (HfHL_6Cl_3)**

15 mL THF de çözülmüş 0,31 g (1 mmol) NaHL6, 15 mL THF de çözülmüş 0,32 g (1 mmol) ZrCl_4 üzerine $-35\text{ }^\circ\text{C}$ de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 51, E.N: 235-238 $^\circ\text{C}$.

**4.3.11. Trikloro(2-hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonato)
zirkonyum(IV) (ZrHL7Cl₃)**

15 mL THF de çözünmüş 0,33 g (1 mmol) NaHL7, 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 58, E.N: 256-259 °C.

**4.3.12. Trikloro(2-hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazonato)
hafniyum(IV) (HfHL7Cl₃)**

15 mL THF de çözünmüş 0,33 g (1 mmol) NaHL7, 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine -35 °C de damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 44, E.N: 246-249 °C.

4.3.13. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) (ZrL_2Cl_2)

15 mL THF de çözünmüş 0,30 g (1 mmol) Na_2L_2 , 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl_4 üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 24, E.N: 268-270 °C.

4.3.14. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) (HfL_2Cl_2)

15 mL THF de çözünmüş 0,30 g (1 mmol) Na_2L_2 , 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl_4 üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 28, E.N: 253-255 °C.

4.3.15. Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrL3Cl₂)

15 mL THF de çözünmüş 0,31 g (1 mmol) Na₂L3, 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 34, E.N: 227-229 °C.

4.3.16. Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfL3Cl₂)

15 mL THF de çözünmüş 0,31 g (1 mmol) Na₂L3, 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 29, E.N: 218-220 °C.

4.3.17. Dikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrL4Cl₂)

15 mL THF de çözünmüş 0,33 g (1 mmol) Na₂L4, 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 44, E.N: 276-278 °C.

4.3.18. Dikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfL4Cl₂)

15 mL THF de çözünmüş 0,33 g (1 mmol) Na₂L4, 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 41, E.N: 270-272 °C.

**4.3.19. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
(ZrL5Cl₂)**

15 mL THF de çözünmüş 0,31 g (1 mmol) Na₂L5, 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) ZrCl₄ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 52, E.N: 209-211 °C.

**4.3.20. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
(HfL5Cl₂)**

15 mL THF de çözünmüş 0,31 g (1 mmol) Na₂L5, 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) HfCl₄ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 49, E.N: 200-202 °C.

**4.3.21. Dikloro(2-hidroksi-5-metilaseto fenonbütansülfonilhidrazonato)
zirkonyum (IV) (ZrL_6Cl_2)**

15 mL THF de çözünmüş 0,33 g (1 mmol) Na_2L_6 , 15 mL THF de çözünmüş 0,23 g (1 mmol) $ZrCl_4$ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 64, E.N: 210-212 °C.

**4.3.22. Dikloro(2-hidroksi-5-metilaseto fenonbütansülfonilhidrazonato)
hafniyum(IV) (HfL_6Cl_2)**

15 mL THF de çözünmüş 0,33 g (1 mmol) Na_2L_6 , 15 mL THF de çözünmüş 0,32 g (1 mmol) $HfCl_4$ üzerine damla damla eklendi, krem renkli çözelti bulanıklaştı ve beyaz çökelek oluşumu başladı. Tepkime karışımı oda sıcaklığında 20 saat boyunca oksijen ve nemden uzak inert azot atmosferde karıştırıldı. Çöken NaCl tuzu süzülerek alındı. Sarı renkli çözeltinin yaklaşık 25 mL si vakum altında uzaklaştırıldı ve 10 mL n-hegzan ilave edilerek parlak sarı ürün çöktürüldü, 3 kez 5 mL n-hegzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 59, E.N: 195-197 °C.

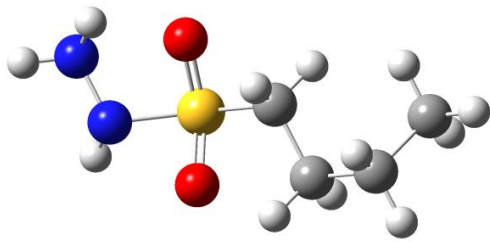
4.4. Polimerizasyon İşlemi

Polimerizasyon işlemi 80 °C de, 8 bar etilen gaz basıncı altında 1 L lik çelik reaktörde gerçekleştirildi. 2 saat boyunca 150 °C de ısıtılıp vakum yapılan reaktörün azot gazıyla temizlenmesi sonucu yapılan pasivasyon işleminin ardından, reaktöre 500 mL çözücü (toluen) alınarak 500 rpm de karıştırma işlemi başlatıldı. Çözücü önceden belirlenmiş polimerizasyon sıcaklığına (80 °C) kadar termostatlı sistem kullanılarak ısıtıldı ve komonomer (1-hegzen) beslemesi başlatıldı. Ardından toluen içerisindeki kokatalizör (MAO) çözeltisi sisteme verildi. Son olarak toluen çözeltisi içindeki katalizörün reaktöre verilmesiyle polimerizasyon işlemi başlatıldı. 2 saat sonunda reaktöre gelen etilen gazı beslemesi kesildi ve polimerizasyonun sonlandırılması amacıyla ortama 10 mL izobütanol eklendi. Reaktör içerisindeki karışım 2 L lik bir behere alındı ve üzerine yaklaşık 1500 mL etanol ilave edilerek oluşan polimer çöktürüldü. Çöken beyaz renkli polietilen süzülerek alındı ve vakum etüvünde 60 °C de 4 saat boyunca kurutuldu.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

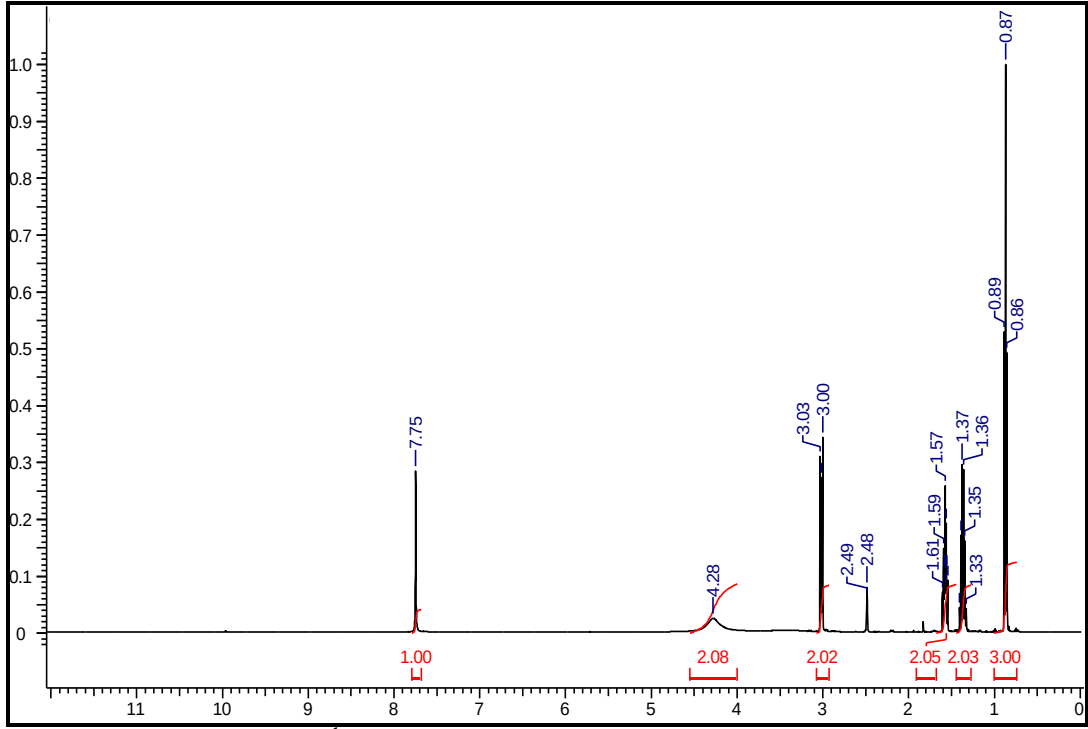
Bu bölümde öncelikle başlangıç ürünü olan bütan sülfonik asit hidrazit bileşiğinin (L1) yapısı aydınlatıldı. Sonra sırasıyla bütan sülfonik asit hidrazit bileşiğinden türetilen bütansülfonilhidrazon ligandları (L2-L7) , her bir ligandın deprotonasyonu ile sodyum tuzları (NaHL ve Na₂L, L=L2-L7) ve bu ligandlar ile IVB grubu geçiş metalleri kullanılarak elde edilen komplekslerin (MHLCl₃ ve MLCI₂, M=Zr, Hf, L=L2-L7) yapıları aydınlatıldı. En son olarak bazı komplekslerin olefin polimerizasyonu üzerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

5.1. Bütan Sülfonik Asit Hidrazit (L1)



Şekil 5.1. L1 bileşiğinin 3D-yapısı

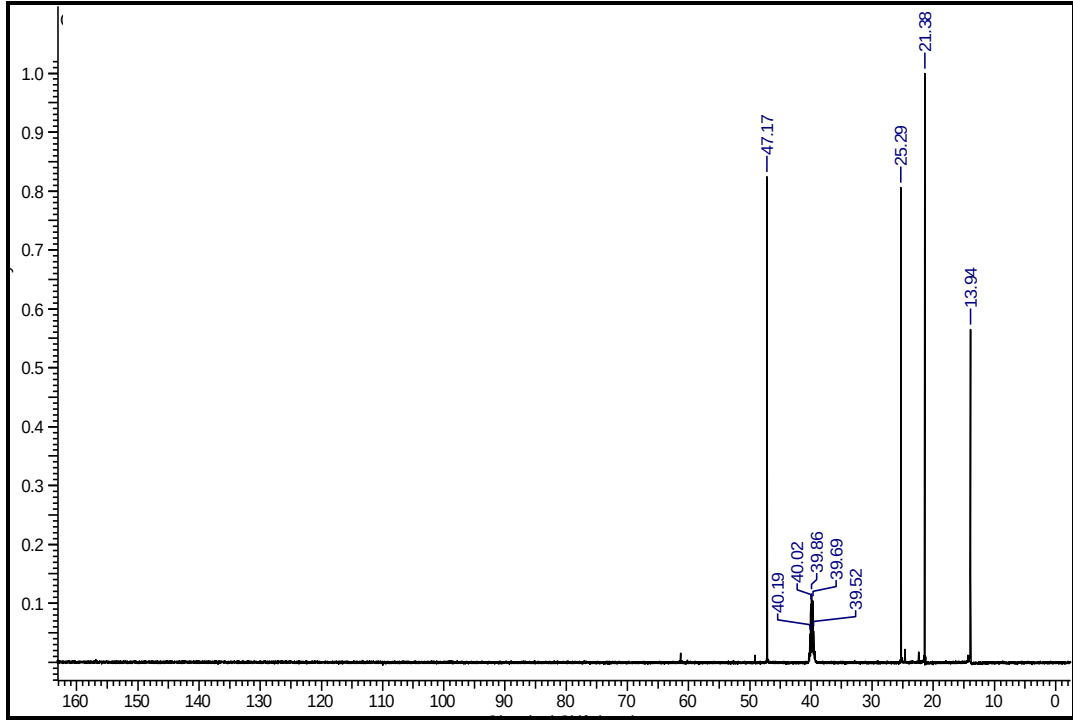
L1 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.2 de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.3 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 de, FT-IR spektrumu Şekil 5.4 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.4 de ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.5 de verildi.



Şekil 5. 2. L1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

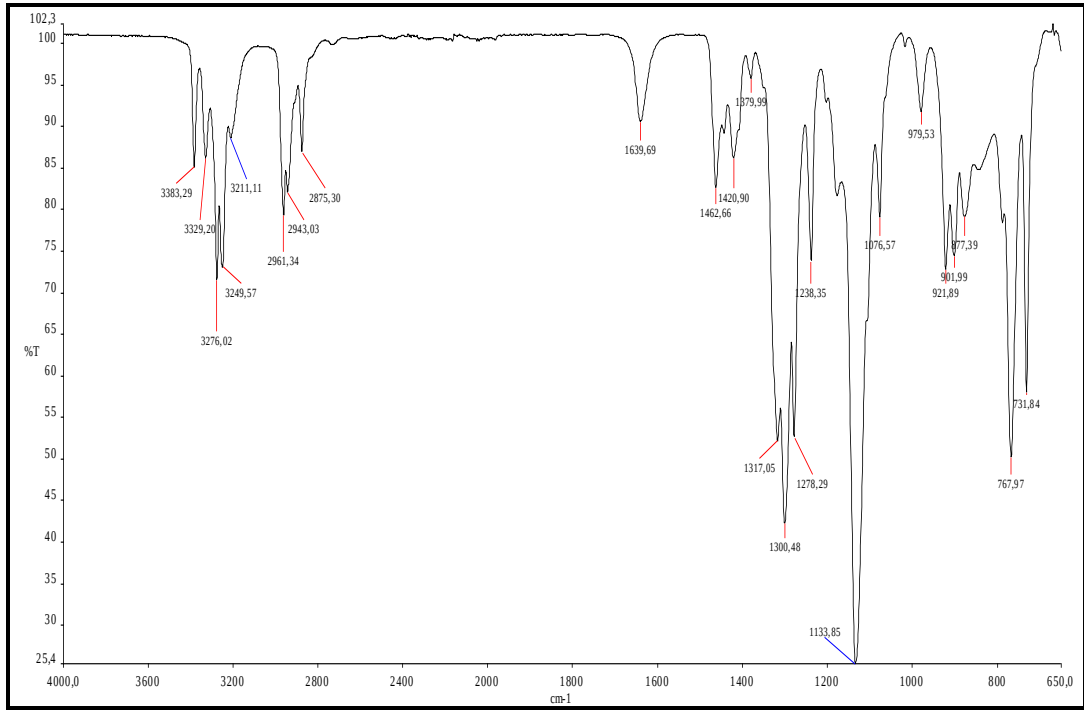
L1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda yorumlanan kimyasal kayma değerleri metan sülfonik asit [70] ve propan sülfonik asit hidrazit bileşikleri [71] referans alınarak yapıldı.

Bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumunda 0,87 ppm deki üç protona karşılık gelen şiddetli pik CH_3 (1) protonlarına, 1,37 ve 1,57 ppm deki iki protona karşılık gelen pikler $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2) ve $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 3,00 ppm deki iki protona karşılık gelen pik $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ (4) protonlarına aittir. 4,28 ppm deki iki protona karşılık gelen tekli pik NH_2 (5) primer amin protonlarına, 7,75 ppm deki tek protona karşılık gelen pik ise NH (6) sekonder amin protonuna aittir. Sekonder amin protonu hem NH_2 hem de SO_2 ile komşu olduğundan primer amin protonuna oranla daha asidiktir ve daha yüksek kimyasal kayma değeri gösterir.



Şekil 5. 3. L1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

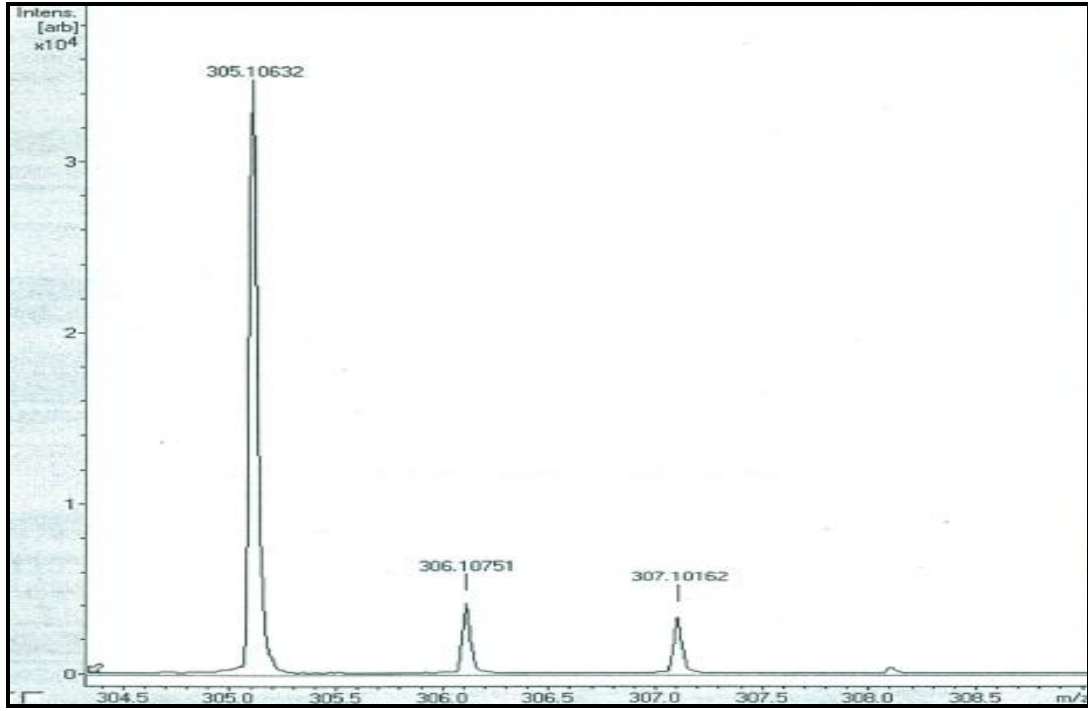
^{13}C -NMR piklerinin kimyasal kayma değerleri, 1-Bütan sülfonilklorür bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu alınarak ve L1 bileşiğinin kimyasal kayma değerleri ile kıyaslanarak belirlendi. 1-Bütansülfonilklorürde görülen karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri en uç karbon atomundan başlayarak sırasıyla, 13,8 ppm, 21,9 ppm, 28,8 ppm ve 68,2 ppm de gözlenirken L1 bileşiğinde 1, 2 ve 3 nolu karbon atomları sırasıyla 13,94 ppm, 21,38 ppm ve 25,29 ppm de gözlemlendi. Elektron çekici sülfonil grubuna bağlı en yakın 4 nolu karbon atomu ise 47,17 ppm de gözlemlendi.



Şekil 5. 4. L1 bileşiğinin FT-IR spektrumu

L1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenen bazı temel titreşimlerin dalga sayıları şöyledir: Bantların işaretlemesinde sülfonamidler [72], sülfonilhidrazinler [73-74], metansülfonil türevlerinin [75] ve metan sülfonik asit hidrazit [70] ve propan sülfonik asit hidrazit bileşiğinin [71] titreşim dalga sayılarından yararlanıldı. Literatürlerde primer aminlerin $\nu_{as}(NH_2)$ asimetrik NH_2 gerilme titreşiminin 3330 cm^{-1} civarında, $\nu_s(NH_2)$ simetrik NH_2 gerilme titreşiminin ise 3250 cm^{-1} civarında gözlemlendiği belirtilmiştir. L1 bileşiğinin spektrumunda 3383 ve 3249 cm^{-1} deki bandların bu gerilmelere ait olduğu söylenebilir. Literatürde $\delta(NH_2)$ NH_2 düzlem içi bükülme titreşimi primer aminlerde $1650\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ de geniş ve kuvvetli bir bant olarak verilmektedir. L1 bileşiğinde bu titreşim 1639 cm^{-1} de orta şiddetli bir bant olarak gözlemlendi. Sülfonamidlerde $\nu_{as}(SO_2)$ asimetrik SO_2 gerilme titreşimleri $1380\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ arasında, $\nu_s(SO_2)$ simetrik SO_2 gerilme titreşimleri ise $1180\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir. L1 bileşiğinde ise bu titreşimler sırasıyla 1317 cm^{-1} ve 1133 cm^{-1} de şiddetli bant olarak gözlemlendi. Literatürde alifatik $\nu_{as}(CH_3)$ asimetrik gerilme titreşimleri $2992\text{-}2955\text{ cm}^{-1}$ ile $\nu_s(CH_3)$ $2897\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ de orta şiddette iki

bant olarak gözleendiği belirtilmiştir. L1 bileşiğinde bu titreşimler 2961 cm^{-1} ve 2875 cm^{-1} de orta şiddette iki bant olarak gözleendi.

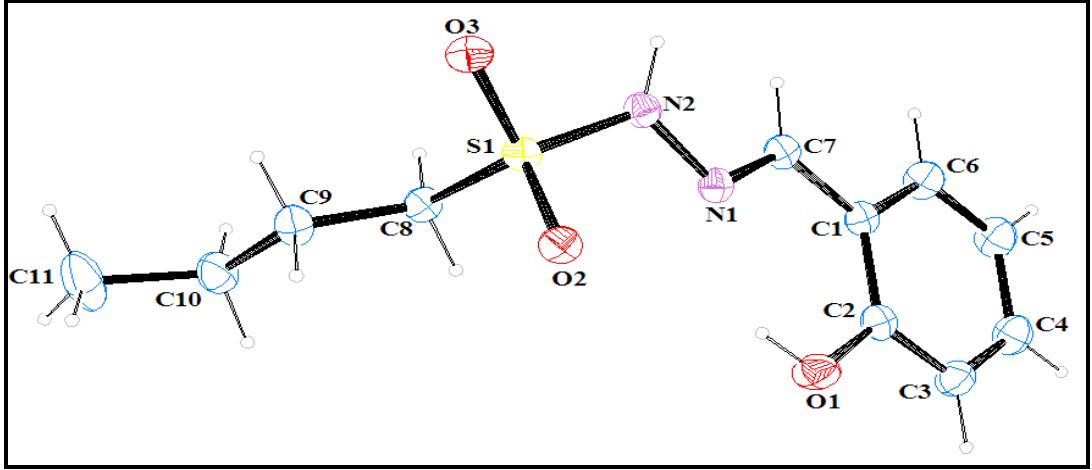


Şekil 5.5. L1 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

ESI-MS (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan L1 bileşiğinin (MA:152,22 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[2M+H]^+ = 305,106$ da temel pik olarak gözleendi.

5.2. Salisilaldehit Bütansülfonilhidrazon (H₂L2)

İlk kez sentezlenen, CH₂Cl₂/n-hegzan çözücü karışımı kullanılarak kristallendirilen ve yapısı X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatılan bileşiğin ORTEP diyagramı Şekil 5.7 de, seçilmiş bağ açıları ve uzunlukları Çizelge 5.1 de verildi.



Şekil 5.6. H₂L2 bileşiğinin kristal yapısı

Bileşiğin, C₁₁ H₁₆ N₂ O₃ S, monoklinik kristal verileri aşağıda verildi.

$$a = 5,5225(5) \text{ \AA}, \quad \alpha = 90^\circ, \beta = 119,479(7)^\circ, \gamma = 90^\circ;$$

$$b = 28,234(2) \text{ \AA}, \quad v = 1307,6(2) \text{ \AA}^3 \text{ ve } Z = 4. R1 = 0,0688$$

$$c = 9,6334(10) \text{ \AA};$$

Çizelge 5.1. H₂L2 bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

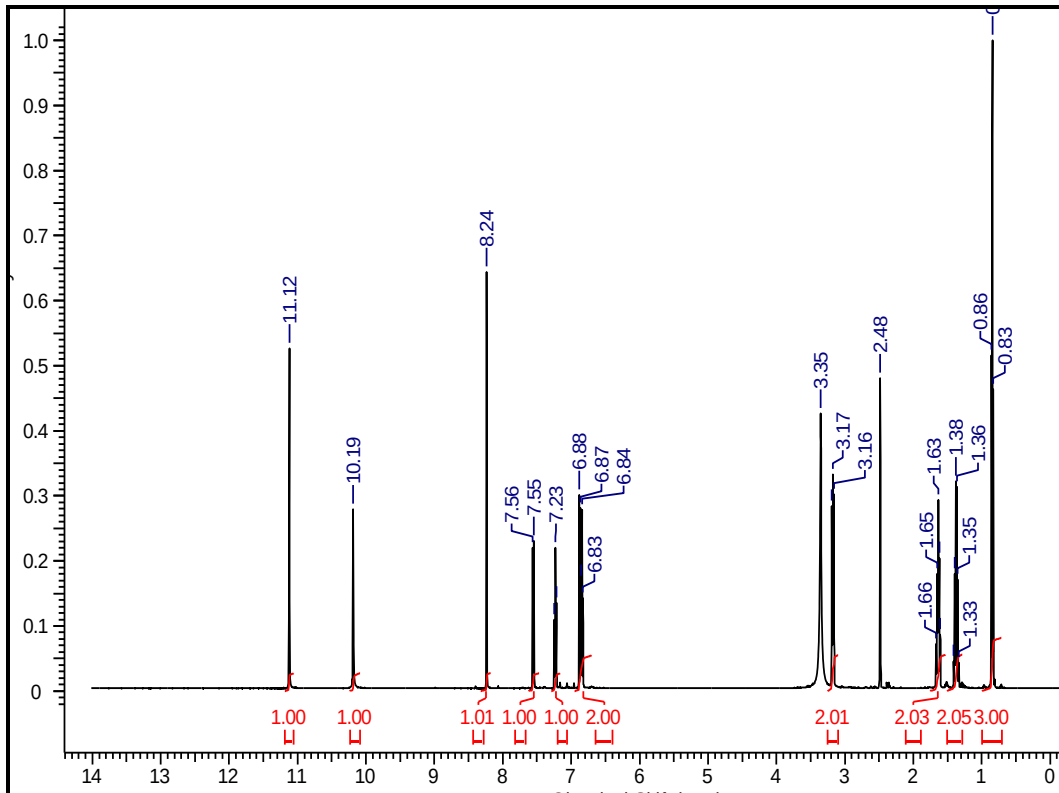
Bağ uzunlukları (Å)			
C2 -O1	1.360(4)	N1- N2	1.383(4)
C7- N1	1.276(4)	N2- S1	1.633(3)
C8 -S1	1.755(3)	O2- S1	1.428(2)
N1- N2	1.383(4)	O3- S1	1.434(3)
Bağ açıları (°)			
C7- N1- N2	116.7(3)	O3- S1 -N2	103.47(16)
N1- N2- S1	117.8(2)	O3 -S1- C8	109.67(16)
O2- S1- O3	119.75(14)	O2 -S1- C8	108.43(16)
O2 -S1- N2	107.78(15)	N2 -S1 -C8	106.98(16)
Torsiyon açıları (°)			
C7 N1 N2 S1	161.6(2)	N1 N2 S1 O3	173.7(2)
N1 N2 S1 O2	45.9(3)	N1 N2 S1 C8	-70.5(3)

Pek çok salisilaldehit Schiff bazının, katı ve çözelti halinde farklı tautomerik dengede bulunduğu bilinmektedir [70,76]. Schiff bazlarına benzer yapıda olan H₂L2

molekölünün ^1H -NMR verileri (11,12 ppm de OH ve 8,24 ppm de $\text{N}=\text{CH}$ protonlarının tekli çıkması) molekülde fenol-imin tautomerik dengesinin baskın olduğunu gösterdi [77-78]. Kristalografik sonuçlar da $\text{H}_2\text{L2}$ bileşiğinin hem fenol-imin formunda hem de moleküller arası $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ hidrojen bağına sahip olduğunu gösterdi.

NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerlerinin tespitinde daha önce sentezlenen salmsh (salisilaldehitmetansülfonilhidrazon) [70], salpsh (salisilaldehit propan sülfonilhidrazon) [71], bileşiklerinin kimyasal kayma değerleri temel alındı [79-80].

$\text{H}_2\text{L2}$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.7 de, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.8. de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 de, FT-IR spektrumu Şekil 5.9 da, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.4 de ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.10 da verildi.

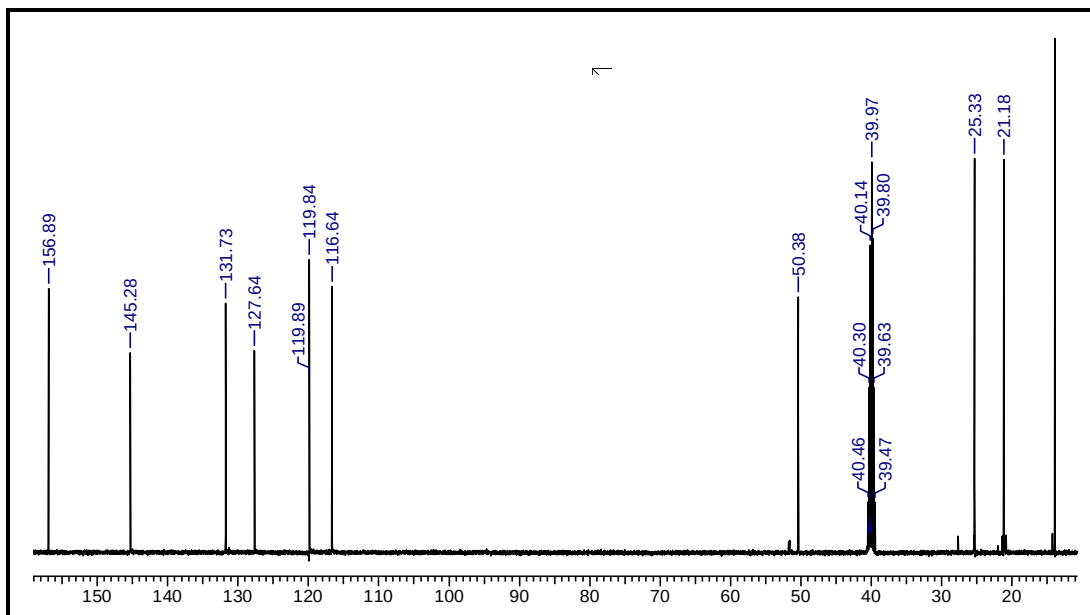


Şekil 5.7. $\text{H}_2\text{L2}$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

H₂L2 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,84 ppm deki 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH₃** (1) protonlarına, 1,38 ppm deki 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH₃-CH₂** (2) protonlarına, 1,63 ppm deki 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH₂-CH₂-CH₂** (3) protonlarına, 3,17 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO₂'ye bağlı **CH₂** (4) protonlarına, 6,83 (d), 6,88 (t), 7,23 (t), 7,55 (d) ppm aralığında görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. **HC=N** imin grubuna bağlı hidrojene ait pik 8,24 ppm de gözlemlendi. L1 bileşiğinde 7,75 ppm'de gözlenen sekonder amine ait pikin H₂L2 bileşiğinde düşük alana kayarak 10,19 ppm de daha yüksek kimyasal kayma değerinde olduğu gözlemlendi. 11,12 ppm deki pik ise fenolik **OH** protonuna aittir.

Çizelge 5.2. L1, H₂L2 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	L1	H ₂ L2	NaHL2	ZrHL2Cl ₃	HfHL2Cl ₃	Na ₂ L2	ZrL2Cl ₂	HfL2Cl ₂
CH ₂ -CH ₃	0,87 (t 3H)	0,84 (t 3H)	0,82 (t 3H)	0,85	0,82	0,82 (t 3H)	0,85	0,91
CH ₂ -CH ₃	1,37 (m 2H)	1,38 (m 2H)	1,30 (m 2H)	1,39	1,34	1,29 (m 2H)	1,43	1,24
-CH ₂ -	1,57 (m 2H)	1,63 (m 2H)	1,54 (m 2H)	1,64	1,62	1,55 (m 2H)	1,79	1,51
SO ₂ -CH ₂	3,06 (t 2H)	3,17 (t 2H)	2,65 (t 2H)	3,13	3,06	2,60 (t 2H)	3,18	3,23
NH ₂	4,82 (s 1H)	-	-	-	-	-	-	-
(C-H)Ar	-	6,83-7,55 (4H)	6,62-6,96 (4H)	6,85-7,55	6,74-7,20	6,61-5,90 (4H)	6,82-7,40	6,91-7,35
HC=N	-	8,24 (s 1H)	7,70 (s 1H)	8,21	7,99	7,61 (s 1H)	8,30	8,03
NH	7,75 (s 1H)	10,19 (s 1H)	-	10,37	10,19	-	-	-
OH	-	11,12 (s 1H)	12,82 (s1H)	-	-	-	-	-

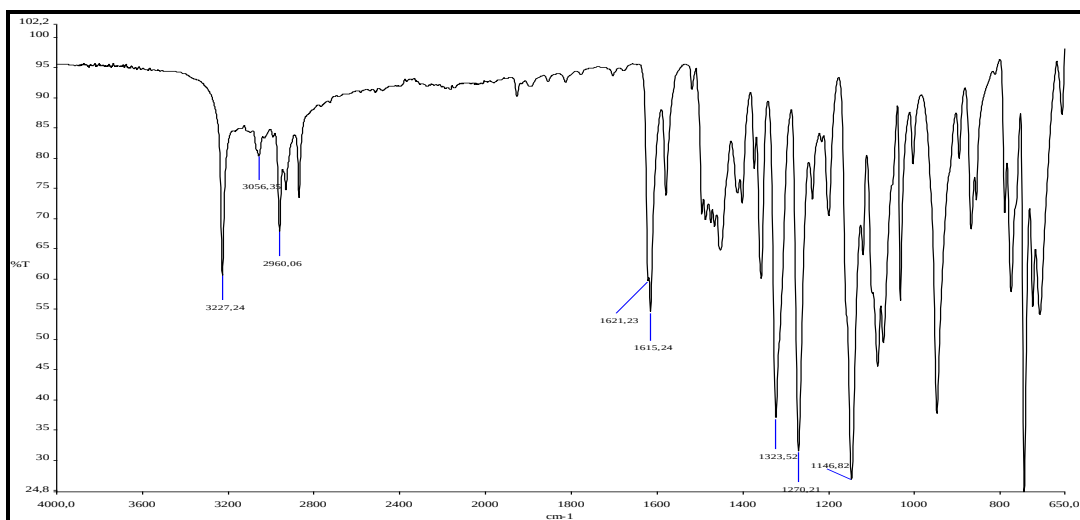


Şekil 5.8. H₂L2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumu için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 13,90 ppm de, (2) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 21,18 ppm de, (3) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 25,33 ppm de, SO₂' ye bağlı (4) nolu CH₂ karbonu 50,38 ppm de, aromatik halkadaki (5-9 nolu) karbon atomları 116,64, 119,84, 119,89, 127,64, 131,73 ppm de gözlemlendi. H₂L2 molekülünün yük yoğunlukları hesaplandığında en elektronegatif karbon atomunun C=N karbonuna ait olduğu görülür. Nitekim en düşük alanda gözlenen (11) nolu pik (156,89 ppm) bu atoma aittir. İkinci en elektronegatif karbon atomu fenolik HO-C grubuna aittir ve kimyasal kayma değeri 145,28 ppm dir. DMSO-d₆ çözücü piki ise 39,47-40,46 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.

Çizelge 5.3. L1, H₂L2 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

işaretleme (ppm)	CH ₂ -CH ₃	CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -	SO ₂ -CH ₂	(C-H)Ar	HC=N	C-OH
(L1)	13,94	21,38	25,29	47,17	-	-	-
(H ₂ L2)	13,90	21,18	25,33	50,38	116,64-131,73	156,89	145,28
NaHL2	14,15	21,85	26,59	50,45	115,66-127,74	138,08	157,26
Na ₂ L	14,29	22,02	26,95	51,77	107,36-131,98	145,41	170,52

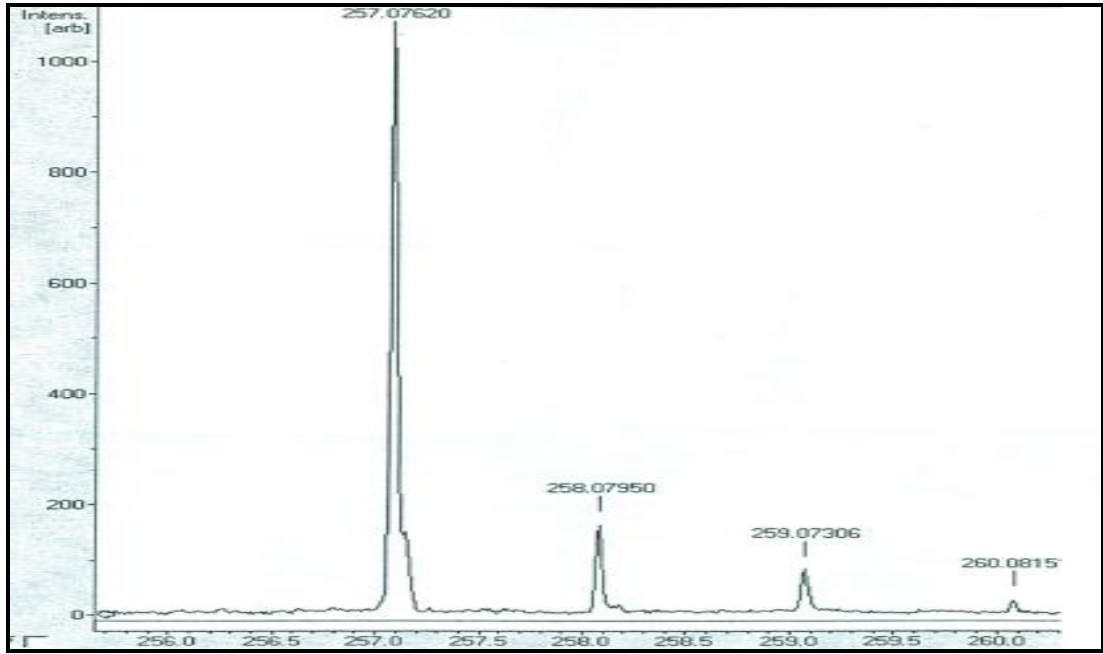


Şekil 5.9. H₂L2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

H₂L2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3227 cm⁻¹ de gözlenen kuvvetli bant sekonder amin ν (NH) gerilme, 2960 cm⁻¹ de ν_{as} (CH₃) asimetrik gerilme, 2870 cm⁻¹ de ν_s (CH₃) simetrik gerilme, 1621 cm⁻¹ de ν (C=N) gerilme, 1615 cm⁻¹ de ν (C=C) aromatik gerilme, 1451-1495 cm⁻¹ de δ (CH) aromatik düzlem içi eğilme, 1323 cm⁻¹ de ν_{as} (SO₂) asimetrik gerilme, 1270 cm⁻¹ de ν (CO) gerilme, 1146 cm⁻¹ de ν_s (SO₂) simetrik gerilme, 868 cm⁻¹ de ν (SN) gerilme, 755 cm⁻¹ de ν (CS) gerilme, titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

Çizelge 5. 4. L1, H₂L2 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları

İşaretleme (cm ⁻¹)	L1	H ₂ L2	NaHL2	ZrHL2Cl ₃	Hf HL2Cl ₃	Na ₂ L2	ZrL2Cl ₂	HfL2Cl ₂
ν (NH)	3221	3227	-	3285	3130	-	-	-
ν (NH ₂)	3300	-	-	-	-	-	-	-
ν (CH) _{Ar}	-	3056	3047	3079	3059	3047	3059	3059
ν_{as} (CH ₃)	2966	2960	2960	2920	2928	2958	2960	2960
ν (C=N)	-	1621	1621	1603	1601	1594	1603	1601
ν (C=C)	-	1615	1595	1565	1550	1541	1575	1571
ν_{as} (SO ₂)	1317	1323	1312	1325	1324	1315	1323	1318
ν (CO)	-	1270	1269	1291	1306	1294	1299	1298
ν_s (SO ₂)	1133	1146	1151	1153	1169	1151	1149	1149



Şekil 5.10. H₂L2 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

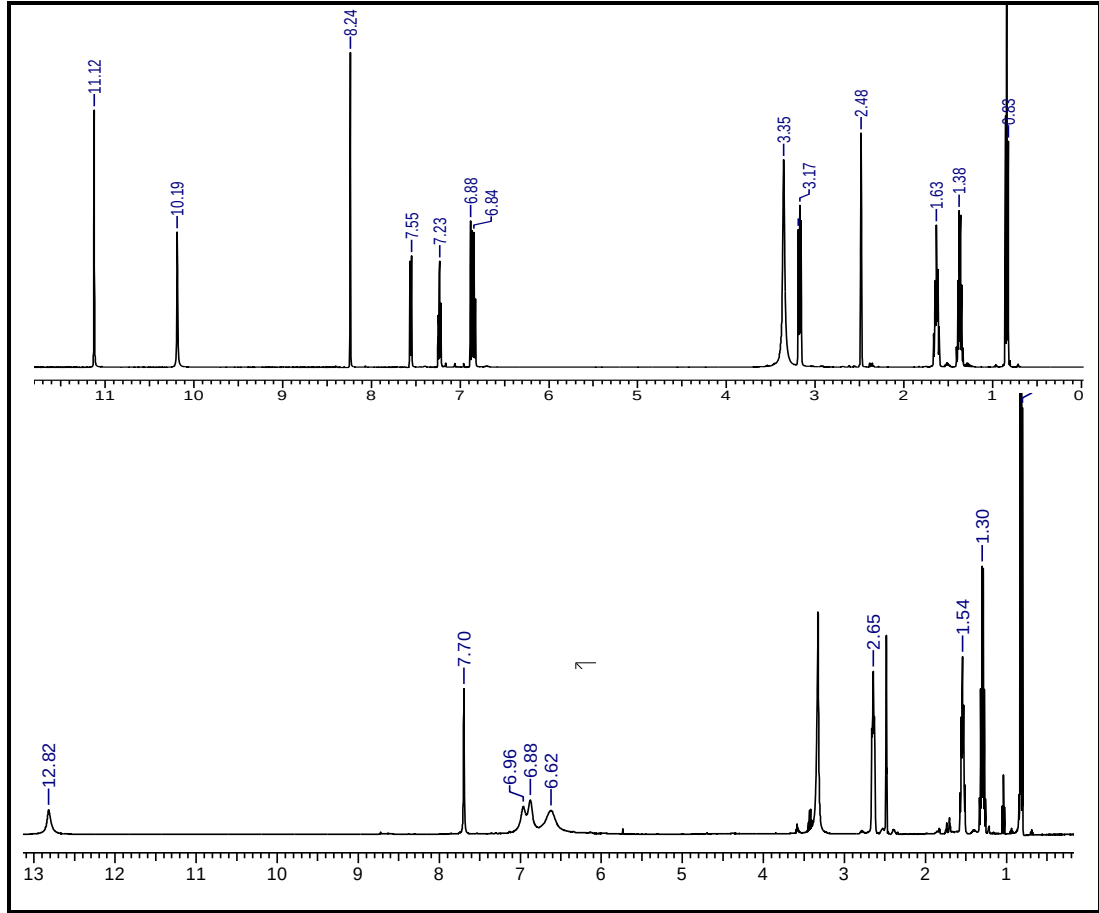
ESI (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan H₂L2 bileşiğinin (MA:256,32 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki temel pik olarak $[M+H]^+ = 257,07$ de gözlemlendi.

5.3. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL2)

Şekil 5.11. NaHL2 bileşiğinin olası 3D-yapıları

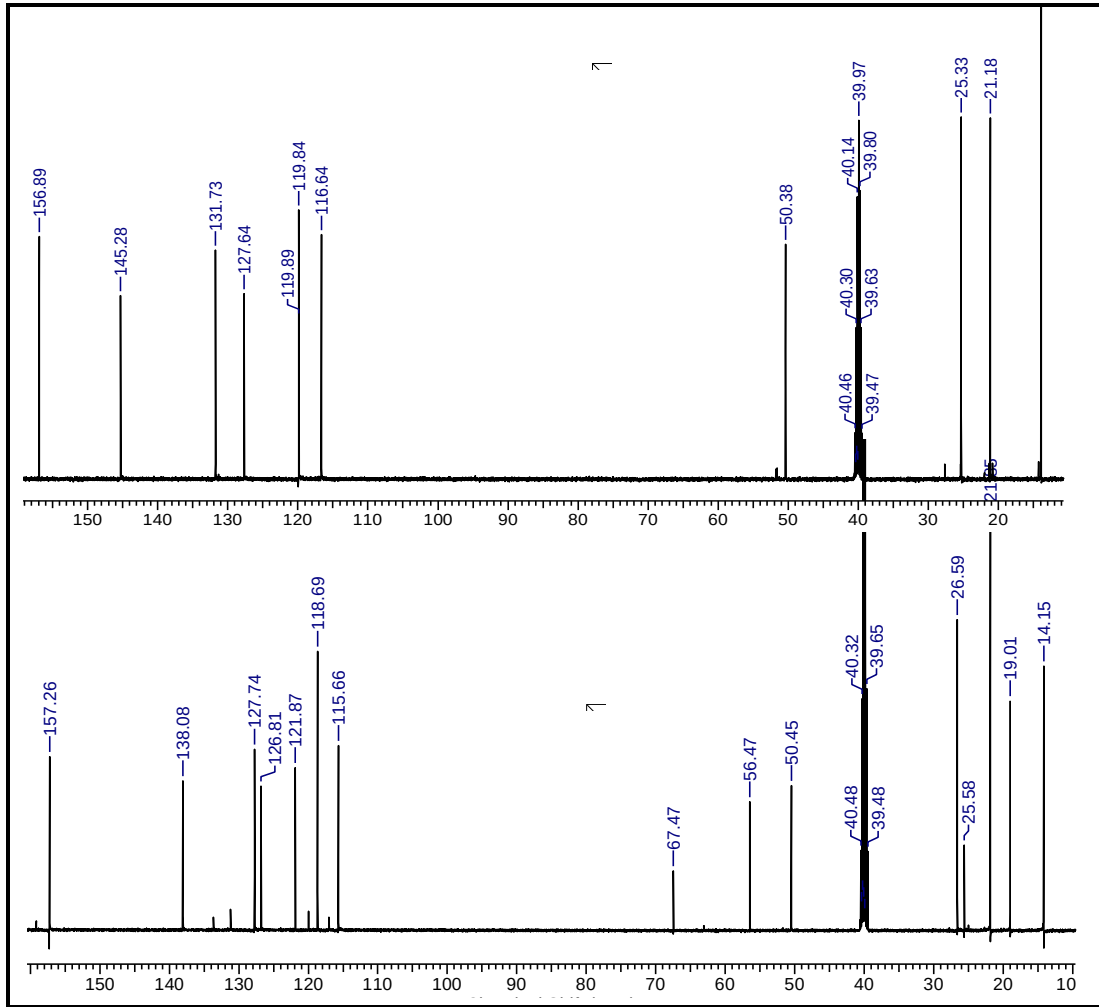
H₂L2 ligandına baz eklenmesi sonucunda deprotonasyona uğrama olasılığına sahip iki asidik proton mevcuttur. Bunlar, fenolik OH protonu ve sülfonil grubuna bağlı sekonder amine ait azot (SO₂-NH) protonudur. Kopan protonun hangi fonksiyonel gruba ait olduğunun belirlenmesi amacıyla bileşik için DFT/B3LYP 6-31G (d,p) ve GIAO yöntemi kullanılarak teorik hesaplama yapıldı. Protonun sekonder amine ait azot atomundan kopması halinde bileşiğin enerjisi E = -728890,377 kcal/mol, fenolik OH grubundan kopması halinde ise E = -728877,963 kcal/mol olarak hesaplandı. Hesaplamaların sonucu protonun sekonder amin azot atomundan kopması halinde enerjisinin ΔE : = -12,41 kcal/mol kadar daha düşük olduğu ve daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterdi. Bu durum NaHL2 bileşiğinde NH protonunun güçlü elektron çekici SO₂ grubuna bağlı olması nedeniyle fenolik OH protonundan daha asidik hale gelerek deprotonasyona uğradığını doğruladı [69]. Yapılan teorik hesaplamalar aşağıda açıklanan deneysel değerlerle uyum içindedir.

NaHL2 bileşiğinin H₂L2 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.12 ve 5.13 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 de verildi. NaHL2 bileşiğinin H₂L2 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.14 de ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.4 de verildi.



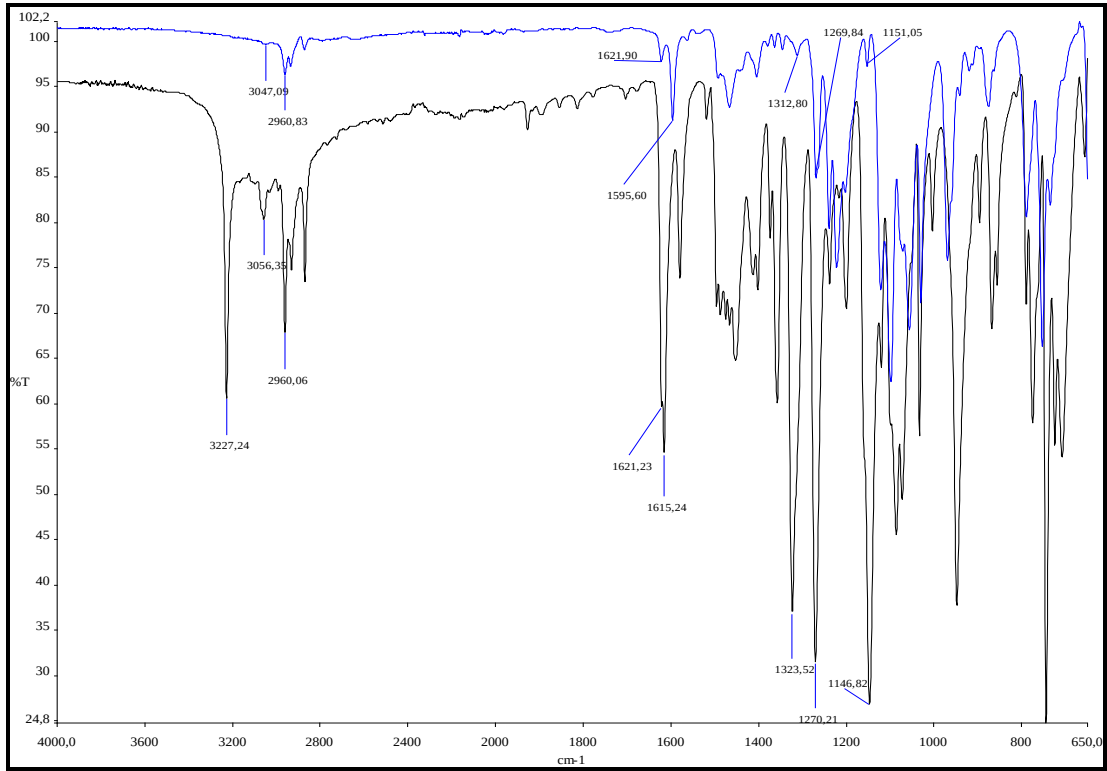
Şekil 5.12. NaHL2 bileşiğinin H₂L2 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

NaHL2 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,82 ppm deki 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,30 ppm deki 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,54 ppm deki 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,65 ppm de 2 protona karşılık gelen **SO**₂'ye bağlı **CH**₂ (4) protonlarına, 6,62-6,96 ppm de pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. 8,24 ppm de gözlenen **HC=N** imin grubuna bağlı hidrojene ait singlet pik, NaHL2 bileşiğinde yüksek alana kayarak 7,70 ppm de gözlemlendi. H₂L2 bileşiğinde 10,19 ppm de gözlenen sekonder amine ait proton pikinin NaHL2 bileşiğinde kaybolması, kopan protonun sekonder amindeki proton olduğunu deneysel olarak gösterdi. 11,12 ppm deki fenolik **OH** protonunun ise 12,82 ppm de daha düşük alana kaydığı gözlemlendi.



Şekil 5.13. NaHL2 bileşiğinin H₂L2 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³C-NMR spektrumu

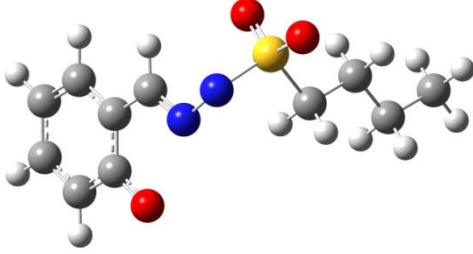
¹³C-NMR için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 14,15 ppm de, (2) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 21,85 ppm de, (3) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 26,59 ppm de, (4) nolu CH₂ karbonu 50,45 ppm de, aromatik halkadaki (5-9 nolu) karbon atomları 115,66, 118,69, 121,87, 126,81, 127,74 ppm de, (10) nolu C=N karbonuna ait pik 138,08 ppm de ve (11) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu (C-O) 157,26 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki 39,48-40,48 ppm arasında gözlemlendi. Spektrumda gözlenen ve işaretlenmeyen diğer piklerin sentez sırasında kullanılan etanol ve THF e ait çözücü piklerinden kaynaklandığı düşünüldü [81].



Şekil 5.14. NaHL2 bileşiğinin H₂L2 bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu

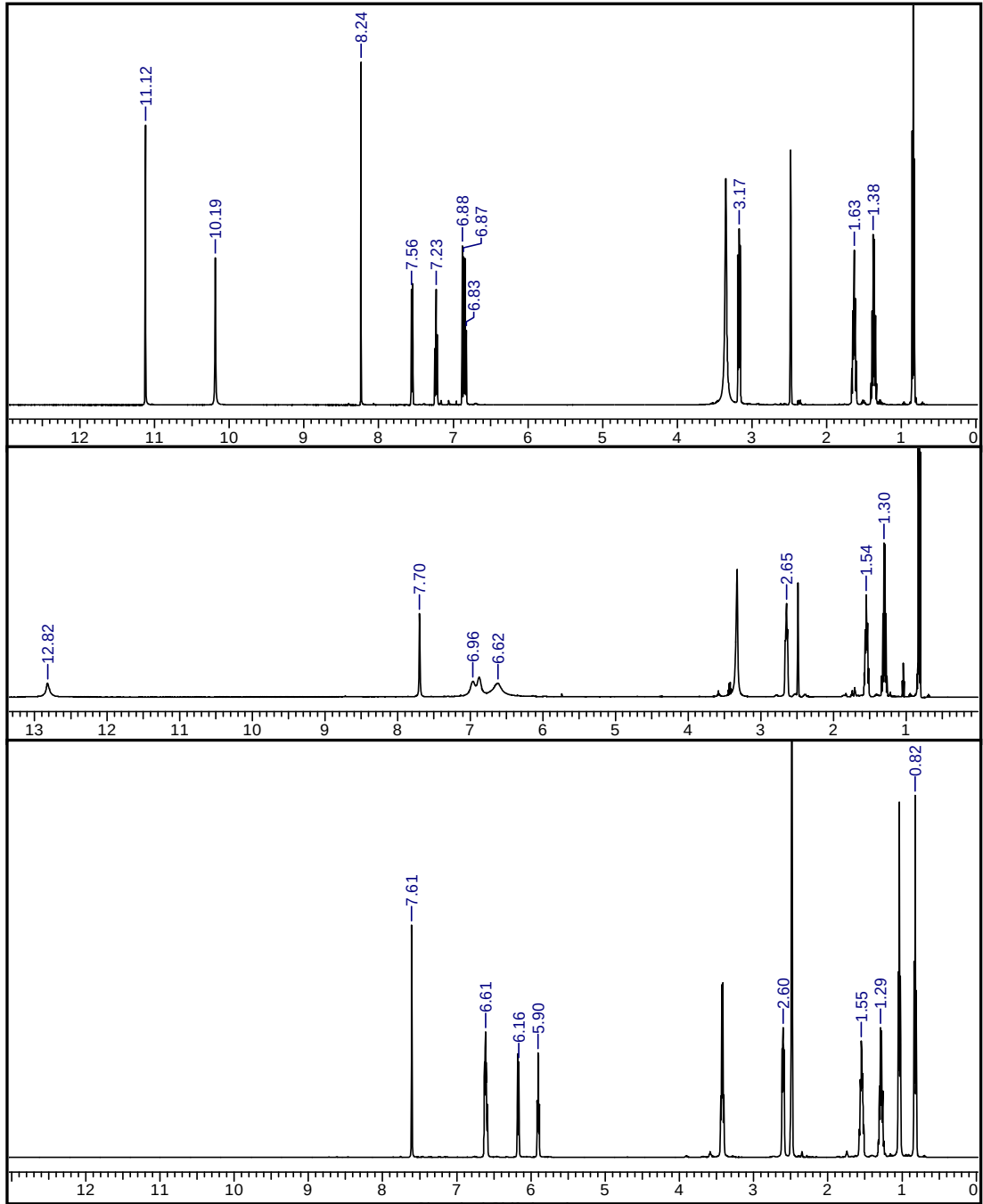
H₂L2 bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3227 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın NaHL2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. NaHL2 bileşiğinde, 3047 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2960 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2869 cm^{-1} de, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1621 cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1595 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1312 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1269 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1151 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 875 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 753 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.4. Salisilaldehitbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($\text{Na}_2\text{L2}$)



Şekil 5.15. $\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğinin 3D-yapısı

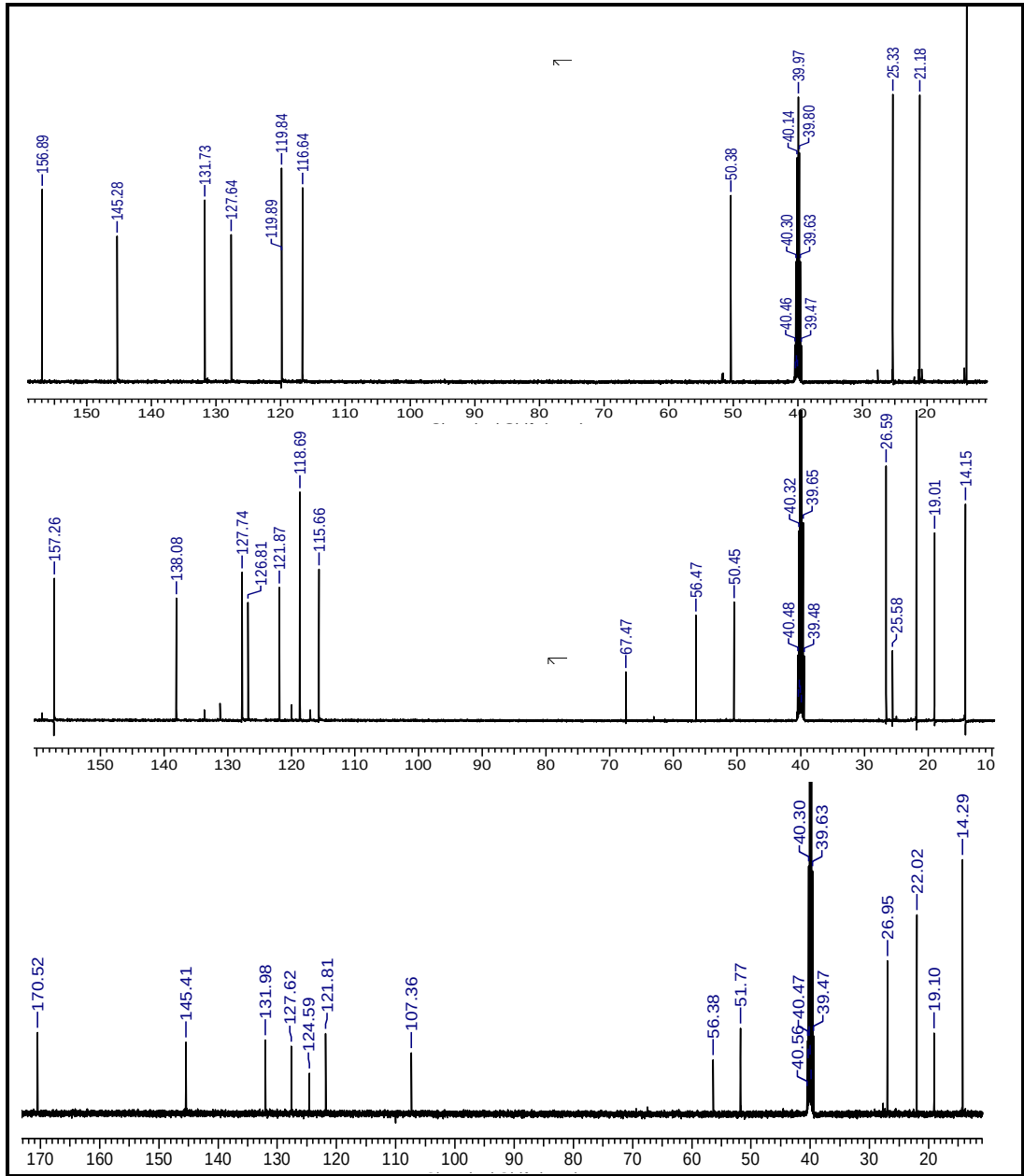
$\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğinin NaHL2 ve $\text{H}_2\text{L2}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.16 da ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.17 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 de, FT-IR spektrumu Şekil 5.18 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.4 de verildi.



Şekil 5.16. Na_2L_2 bileşiğinin NaHL_2 ve H_2L_2 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

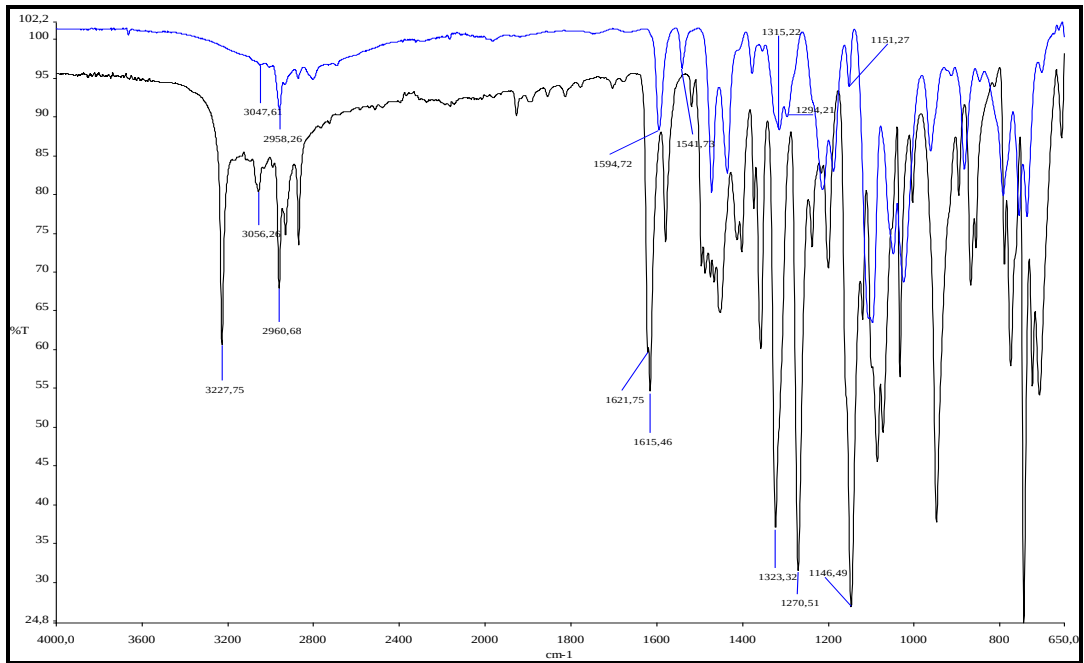
Na_2L_2 bileşiğinin DMSO-d_6 içindeki ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH_3 (1) protonlarına, 1,29 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2) protonlarına, 1,55 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 2,60 ppm de 2 protona karşılık gelen SO_2 'ye bağlı CH_2 (4) protonlarına, 5,90 (d), 6,18 (t), 6,59 (t) ve 6,61 (d) ppm

de (5-8 nolu) pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. NaHL2 de 7,70 ppm de gözlenen $HC=N$ imin grubuna bağlı hidrojene ait tekli pik, Na₂L2 bileşiğinde yüksek alana kayarak 7,61 ppm de gözlemlendi. H₂L2 bileşiğinin spektrumunda sırasıyla 10,19 ppm ve 11,12 ppm de gözlenen NH ve OH protonlarının Na₂L2 bileşiğine ait spektrumda kaybolması, ligandtaki iki asidik protonun koptuğunu deneysel olarak destekledi.



Şekil 5.17. Na₂L2 bileşiğinin NaHL2 ve H₂L2 ile karşılaştırmalı ¹³C-NMR spektrumu

^{13}C -NMR için çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,29 ppm de, (2) nolu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 22,02 ppm de, (3) nolu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 26,95 ppm de, (4) nolu $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 51,77 ppm de, aromatik halkadaki (5-9 nolu) karbon atomlarına ait pikler 107,36, 121,81, 124,59, 127,62, 131,98 ppm de, (10) nolu C=N karbonuna ait pik 145,41 ppm de ve (11) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 170,52 ppm de gözlemlendi. DMSO- d_6 çözücü piki 39,47-40,56 ppm arasında gözlenirken sentez sırasında çözücü olarak kullanılan etanole ait çözücü pikleri sırasıyla 19,10 ve 56,38 ppm de çıktığı gözlemlendi [81].



Şekil 5.18. $\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğinin $\text{H}_2\text{L2}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

$\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3550\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ aralığında herhangi bir gerilme titreşim bandının olmaması her iki asidik protonun koptuğunu destekledi.

$\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğindeki, 3047 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2958 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2801 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1594 cm^{-1} de $\nu(\text{C=N})$ gerilme, 1541 cm^{-1} de $\nu(\text{C=C})$ aromatik gerilme, 1315 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik

gerilme, 1294 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1151 cm^{-1} de $\nu_s(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 882 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 755 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.5. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrHL_2Cl_3)

Bu çalışmada yeni sentezlenen H_2L ligandlarının deprotonasyonu sonucu elde edilen önce bir proton kopmuş NaHL ($\text{L}=\text{L}_2\text{-L}_7$) ardından iki proton kopmuş Na_2L ($\text{L}=\text{L}_2\text{-L}_7$) tuzları ile ZrCl_4 ve HfCl_4 metal tuzları, oksijen ve nemden uzak azot atmosferinde Schlenk teknikleri kullanılarak uygun ortamda etkileştirilip Zr (IV) ve Hf (IV) kompleksleri sentezlendi.

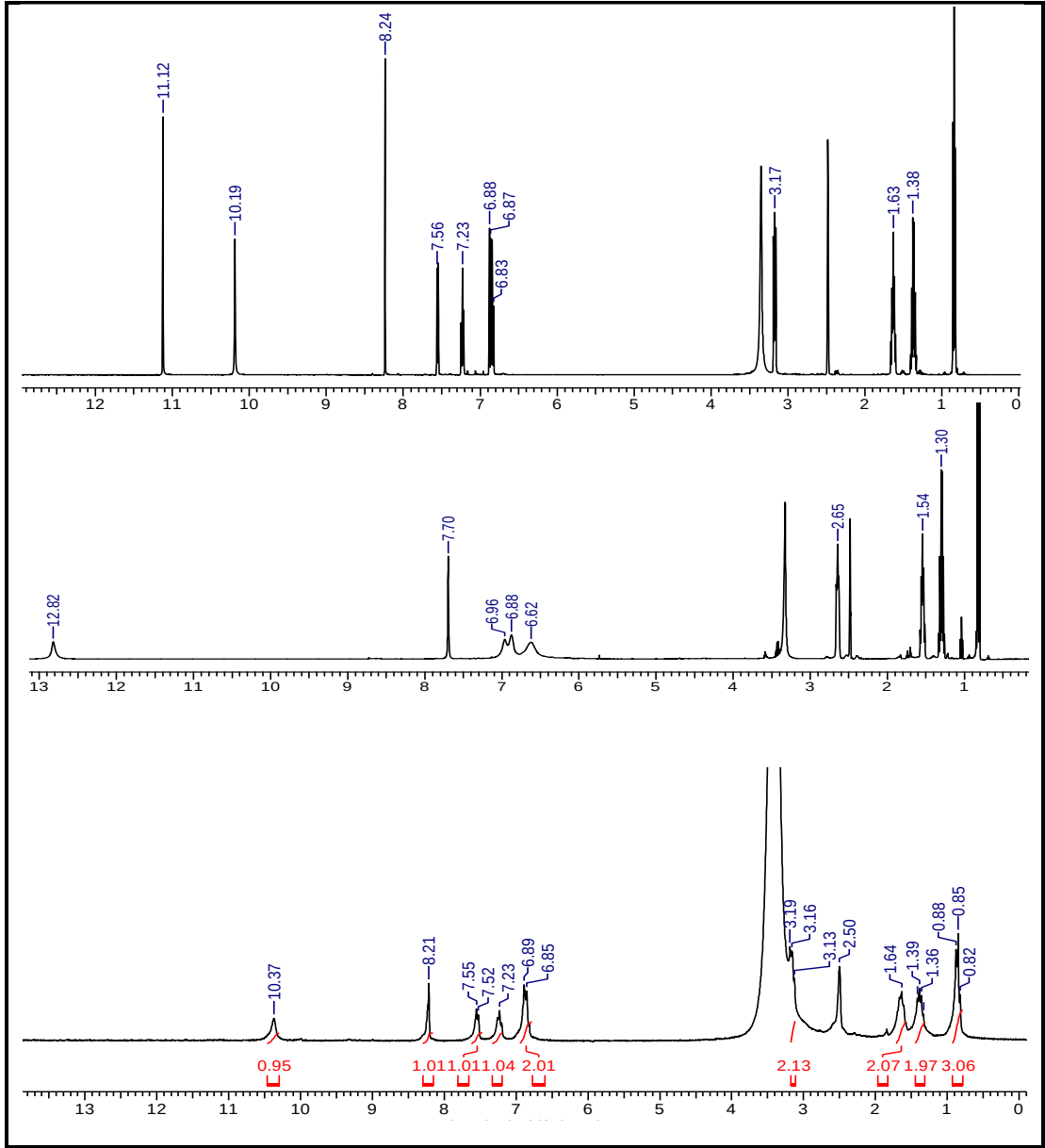
Bu bölümde, sentezlenen ZrHL_2Cl_3 , HfHL_2Cl_3 ve ZrL_2Cl_2 , HfL_2Cl_2 komplekslerin yapıları sırasıyla aşağıda aydınlatıldı ve bu komplekslerin olefin polimerizasyonu üzerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

Şekil 5.19. ZrHL_2Cl_3 kompleksinin olası 3D-yapıları

NaHL_2 tuzunda negatif yük yoğunluğu sekonder amin azot atomu üzerinde olduğundan (Bölüm 5.3) bu bileşiğin ZrCl_4 ile tepkimesi sonucunda Zr atomunun, sekonder N atomu üzerinden ve imin azotundan bağlanarak yapının Şekil 5.19 (a) formunda olması beklenir. Ancak aşağıdaki spektrumlarda da açıklanacağı üzere, kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $10,37\text{ ppm}$ de gözlenen proton pikinin kimyasal kayma değerinin NH protonuna daha yakın olması yapının Şekil 5.19 (b) formunu

tercih etme olasılığını gösterdi. Bu yüzden kompleksin bu iki yapıdan hangisini tercih ettiğinin anlaşılması amacıyla kompleksin (a) ve (b) formlarının enerji hesaplamaları (DFT/B3LYP 6-31G (d,p) ve GIAO yöntemi ile) yapıldı. Hesaplama sonuçlarına göre b formundaki kompleksin a formuna göre ΔE : -23,81 kcal/mol kadar daha düşük enerjiye sahip olduğu ve daha kararlı bir yapı oluşturduğu tespit edildi. Bu sonuç 10,37 ppm de gözlenen proton pikinin NH protonuna ait olduğunu destekledi. Ayrıca aşağıda incelenen diğer spektrum verileri yapıyı doğruladı.

ZrHL₂Cl₃ bileşiğinin H₂L₂ ve NaHL₂ ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.20 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 de, ZrHL₂Cl₃ bileşiğinin NaHL₂ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.21 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.4 de, ZrHL₂Cl₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS tekniği ile alınan kütle spektrumu Şekil 5.22 de verildi.

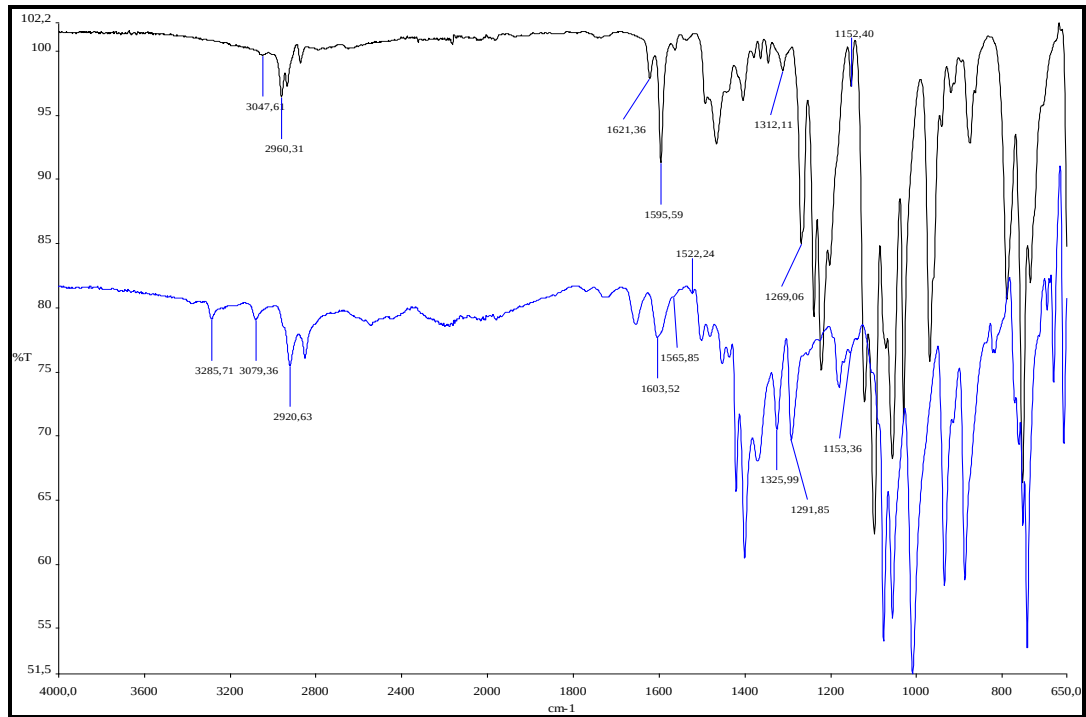


Şekil 5.20. ZrHL_2Cl_3 bileşiğinin H_2L_2 ve NaHL_2 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_2 bileşiğinden elde edilen NaHL_2 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,30 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,54 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,65 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,85 ppm, 1,39 ppm, 1,64 ppm ve 3,13 ppm de gözlemlendi. NaHL_2 bileşiğinde 6,62-6,96 ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,85-7,55 ppm de gözlemlendi. NaHL_2 bileşiğinde HC=N imin

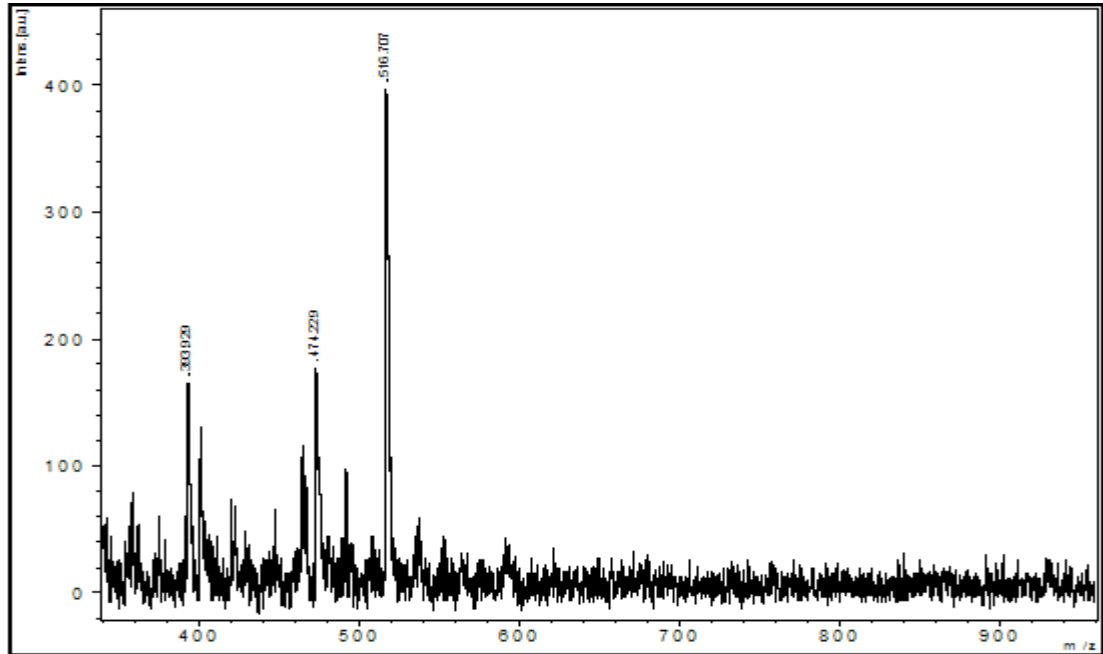
protonuna ait tekli pik 7,70 ppm de gözlenirken kompleksleşme sonucu bu pik 8,21 ppm e kaydı.

NaHL2 bileşiğinde kopan N-H protonunun komplekste 10,37 ppm de tekrar gözlenmesi kompleksleşme sırasında bu protonun tautomeri ile tekrar bağlandığını gösterir. NaHL2 tuzu oluşurken önce NH protonunun koptuğu ve negatif yük yoğunluğunun azot atomu üzerinde olduğu bölüm 5.3 de açıklandı. Ancak kompleksleşme tepkimesi sırasında ortama metal atomunun girmesiyle fenolik OH grubuna ait protonun kopup sekonder amin azotuna bağlandığı ve yapının diğer tautomerik forma geçerek (Şekil 5.19. b) koordinasyonun oksijen atomu üzerinden sağlandığı gözlemlendi. Bu durum, oksijen atomunun elektronegatifliğinin azot atomundan daha fazla olması nedeniyle zirkonyum metale bu donör atomu üzerinden bağlanmasıyla açıklanabilir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH protonunun kaybolması bu görüşü destekler. Sonuç olarak ligandın zirkonyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan iki dişli olarak bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.21. ZrHL_2Cl_3 bileşiğinin NaHL2 ile karşılaştırmalı spektrumu

NaHL2 bileşiğinde $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşim bandının gözlenmediği bölüm 5.3 de açıklandı. Komplekste 3285 cm^{-1} de tekrar gerilme titreşim bandının görülmesi fenolik O-H protonunun tautomeri dengesi ile N atomuna bağlandığını ve bu titreşim bandının $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait olduğunu doğruladı. NaHL2 bileşiğinde 1621 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının ZrHL_2Cl_3 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1603 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. Çünkü bu koordinasyon $\text{C}=\text{N}$ bağının zayıflamasına neden olur. 1270 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1291 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. NaHL2 bileşiğinde 1312 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} de gözlenen $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ gerilme ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ gerilme titreşimlerinde kompleks oluşumu ile 1325 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} küçük kaymalar gözlemlendi. Bu verilere göre ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı. Daha önceki çalışmalarda da benzer sülfonil hidrazon bileşikler ile geçiş metal kompleksleri oluşturulduğunda aynı atomlardan iki dişli ligand olarak bağlandığı ispatlandı [71,82]



Şekil 5.22. ZrHL_2Cl_3 bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu

ZrHL₂Cl₃ kompleksinin (MA:452,9032 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki, [M+Na]⁺, 474,2 de, [M+3Na]⁺³ iyon piki 516,7 de temel pik olarak gözlendi.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi.

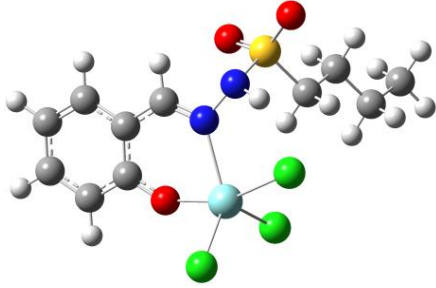
Çizelge 5.5. Komplekslerin molar iletkenlik değerleri

Kompleksler	$\Lambda_M(\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Kompleksler	$\Lambda_M(\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1})$
ZrHL ₂ Cl ₃	26,18	Hf HL ₇ Cl ₃	7,98
Hf HL ₂ Cl ₃	9,34	ZrL ₂ Cl ₂	18,26
ZrHL ₃ Cl ₃	24,77	HfL ₂ Cl ₂	7,43
Hf HL ₃ Cl ₃	10,63	ZrL ₃ Cl ₂	17,46
ZrHL ₄ Cl ₃	19,64	HfL ₃ Cl ₂	4,68
Hf HL ₄ Cl ₃	11,62	ZrL ₄ Cl ₂	14,36
ZrHL ₅ Cl ₃	22,33	HfL ₄ Cl ₂	3,89
Hf HL ₅ Cl ₃	12,91	ZrL ₅ Cl ₂	13,45
ZrHL ₆ Cl ₃	21,35	HfL ₅ Cl ₂	2,65
Hf HL ₆ Cl ₃	8,75	ZrL ₆ Cl ₂	16,35
ZrHL ₇ Cl ₃	19,67	HfL ₆ Cl ₂	1,34

ZrHL₂Cl₃ kompleksinin molar iletkenlik değeri (26,18 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) KCl ün molar iletkenlik değerinden (45 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) oldukça küçüktür. Kompleksin öz iletkenliğinin KCl ile aynı mertebelerde çıkmaması kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

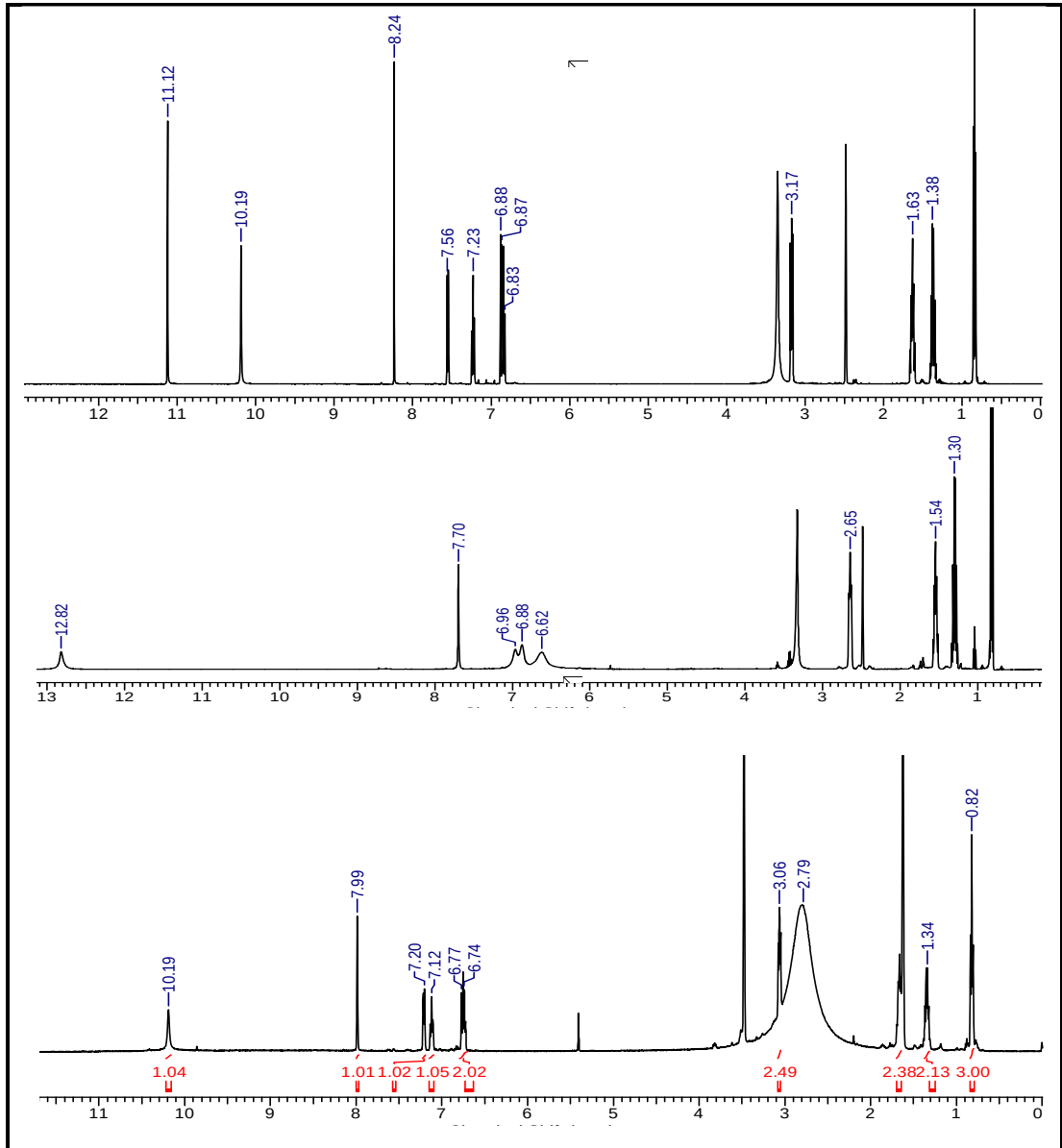
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

**5.6. Trikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum (IV)
Kompleksi (HfHL2Cl₃)**



Şekil 5.23. HfHL2Cl₃ kompleksinin 3D-yapısı

HfHL2Cl₃ bileşiğinin H₂L2 ve NaHL2 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.24 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 de, HfHL2Cl₃ bileşiğinin NaHL2 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.25 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.4 de verildi.

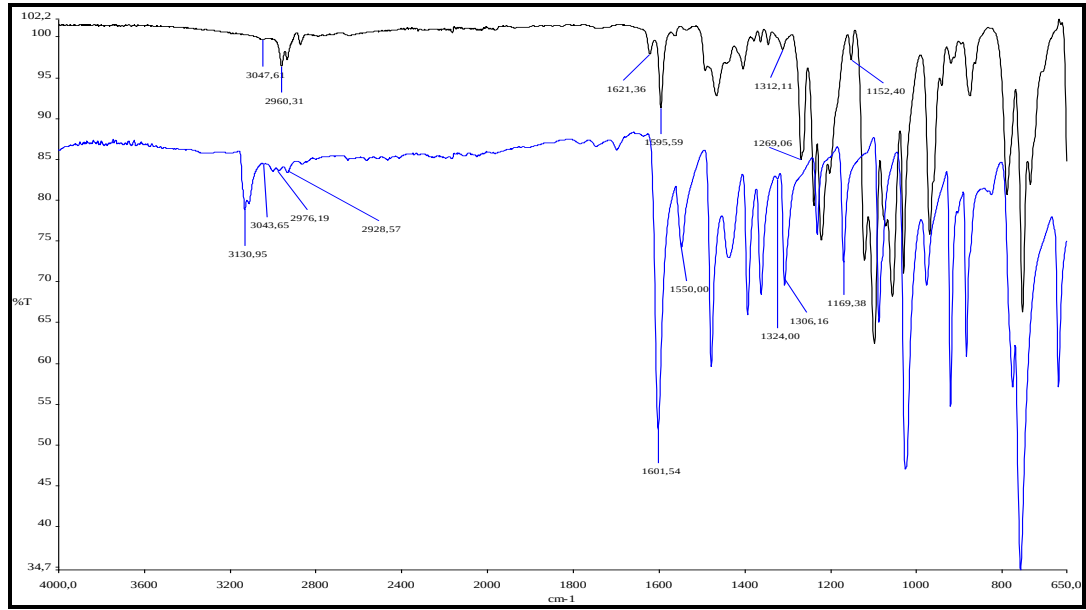


Şekil 5.24. HfHL2Cl_3 bileşiğinin H_2L_2 ve NaHL_2 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_2 bileşiğinden elde edilen NaHL_2 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,30 ppm deki $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,54 ppm deki $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,65 ppm de SO_2 ' ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,82 ppm, 1,34 ppm, 1,62 ppm ve 3,06 ppm de gözlemlendi. NaHL_2 bileşiğinde 6,62 ile 6,96 ppm aralığında görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,74 ile 7,20 ppm aralığında gözlemlendi. NaHL_2

bileşiğinde $HC=N$ imin protonuna ait tekli pik 7,70 ppm de gözlenirken kompleksleşme sonucu bu pik 7,99 ppm e kaydı.

Bölüm 5.5 de yapılan açıklamalar doğrultusunda $HfHL2Cl_3$ kompleksinde $NaHL2$ bileşiğinde 12,82 ppm deki OH piki kayboldu ve sekonder amine ait NH protonuna ait singlet pik 10,19 ppm de gözlendi.



Şekil 5.25. $HfHL2Cl_3$ bileşiğinin $NaHL2$ ile karşılaştırmalı spektrumu

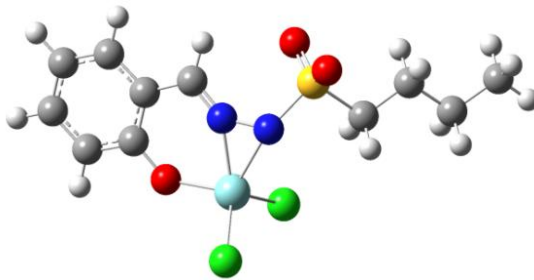
$NaHL2$ bileşiğinde $\nu(NH)$ gerilme titreşim bandının gözlenmediği bölüm 5.3 de açıklandı. Komplekste 3130 cm^{-1} de tekrar gerilme titreşim bandının görülmesi fenolik O-H protonunun tautomeri dengesi ile N atomuna bağlandığını ve bu titreşim bandının $\nu(NH)$ gerilme titreşimine ait olduğunu doğruladı. $NaHL2$ bileşiğinde 1621 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(C=N)$ imin gerilme titreşim bandının $HfHL2Cl_3$ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1601 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. 1270 cm^{-1} de belirlenen $\nu(C-O)$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1306 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. $NaHL2$ bileşiğinde 1312 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} de gözlenen $\nu_{as}(SO_2)$ gerilme ve $\nu_s(SO_2)$ gerilme titreşimlerinde kompleks

oluşumu ile 1324 cm^{-1} ve 1169 cm^{-1} küçük kaymalar gözlemlendi. Bu verilere göre ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

HfHL₂Cl₃ kompleksinin molar iletkenlik değeri ($9,34\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) KCl ün molar iletkenlik değerinden ($45\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) oldukça küçüktür. Kompleksin öz iletkenliğinin KCl ile aynı mertebelerde çıkmaması kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

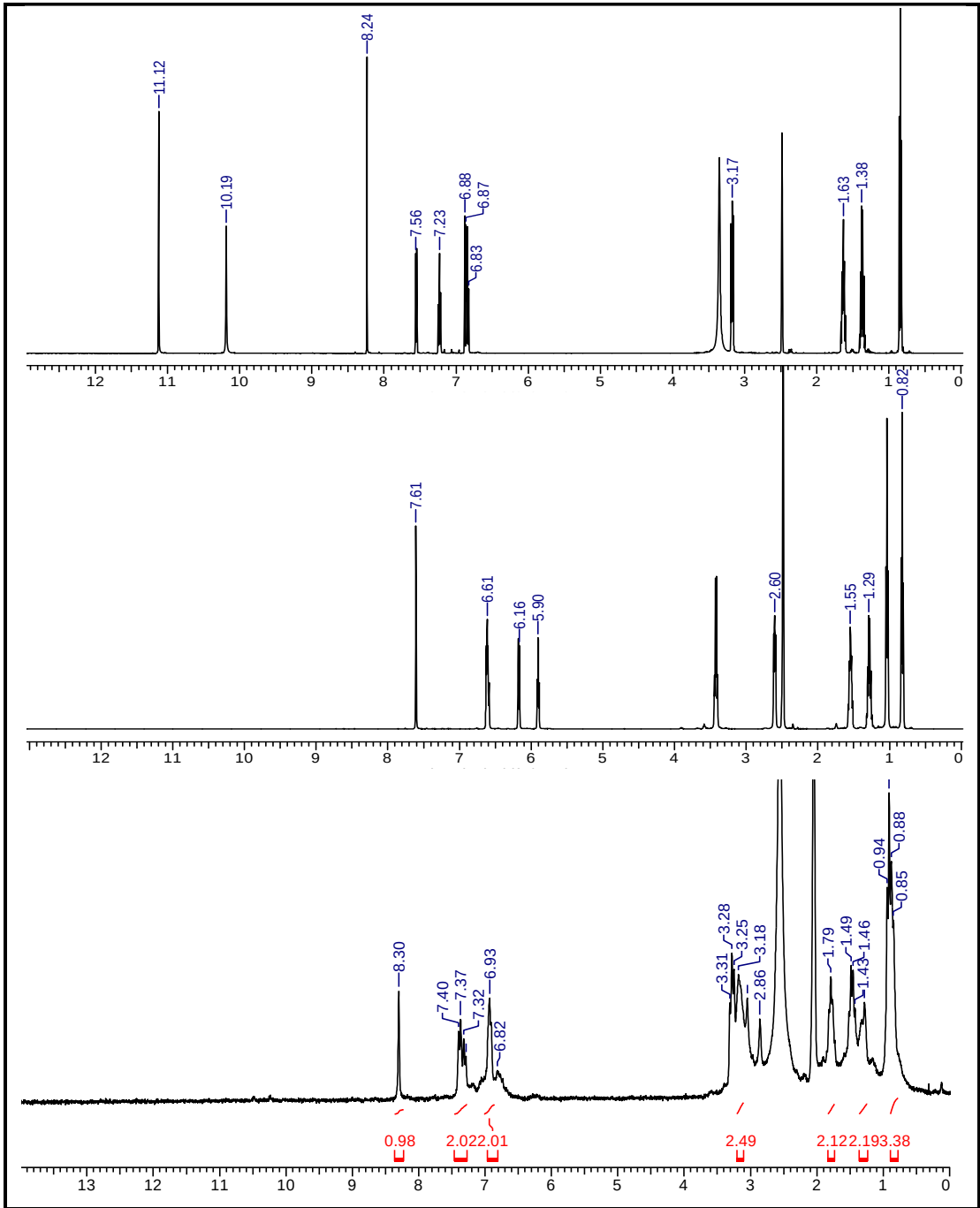
5.7. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum (IV) Kompleksi (ZrL₂Cl₂)



Şekil 5.26. ZrL₂Cl₂ kompleksinin 3D-yapısı

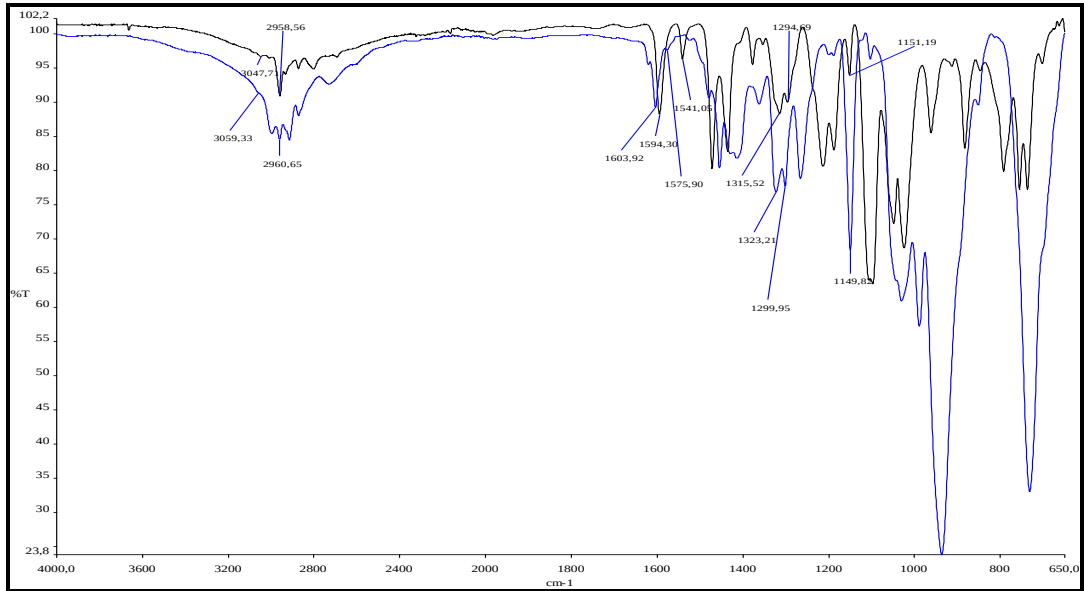
Kompleksin oluşturulmasında, iki proton koparılan ve negatif yük yoğunluğu sekonder amin azot atomu ve fenoksi oksijen atomu üzerinde olan sodyum tuzu (Na₂L₂) kullanıldı. Bu tuzun üç dişli ligand olarak davranması ve ZrCl₄ ile tepkimesi sonucunda Zr atomunun sekonder amin azotu, imin azotu ve fenoksi oksijen atomundan bağlanarak yapının şekildeki gibi olması beklenmektedir. Beklenen yapının desteklenmesi amacıyla DFT/B3LYP 6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda kompleksin bu geometri ile kararlı bir yapı oluşturabileceği tespit edildi. Aşağıda açıklanan deneysel veriler bu yapıyı doğruladı.

ZrL₂Cl₂ bileşiğinin H₂L₂ ve Na₂L₂ ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.27 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 de, ZrL₂Cl₂ bileşiğinin Na₂L₂ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.28 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.4 de verildi.



Şekil 5.27. ZrL₂Cl₂ bileşiğinin H₂L₂ ve Na₂L₂ ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

H₂L2 bileşiğinden elde edilen Na₂L2 tuzunun DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH₃ protonları, 1,29 ppm de CH₃-CH₂ protonları, 1,55 ppm de CH₂-CH₂-CH₂ protonları, 2,60 ppm de SO₂ ye bağlı CH₂ protonları gözlemlendi (Bölüm 5.2). Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,85 ppm, 1,43 ppm, 1,79 ppm ve 3,18 ppm de gözlemlendi. Na₂L2 bileşiğinde 5,90 (d), 6,18 (t), 6,59 (t) 6,61 (d) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,82 (d), 6,93 (t), 7,37 (t) ve 7,40 (d) ppm de gözlemlendi. Na₂L2 bileşiğinde HC=N imin protonuna ait tekli pik 7,61 ppm de gözlenirken bu pik kompleksleşme sonucu 8,30 ppm e kaydı. Na₂L2 bileşiğinde sekonder amine ait NH protonunun ve fenolik OH protonlarının kopduğu ve spektrumda gözlenmediği daha önce açıklandı. ZrL₂Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda kompleksleşme sonucunda bu protonlara ait piklerin olmaması ve imin protonunun kimyasal kayma değerinin düşük alana kayması [71] ligandın zirkonyum metaline fenolik oksijen atomundan, sekonder amine ait azot atomundan ve imin azotundan üç dişli olarak bağlandığını destekledi [83-84].



Şekil 5.28. ZrL₂Cl₂ bileşiğinin Na₂L2 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

Na₂L2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda sekonder amine ait ν(NH) ve fenolik ν(OH) gerilme titreşim bandlarının olmaması her iki asidik protonun kopmuş olduğunu destekledi (Bölüm 5.4). Kompleksleşme sonucunda metal katyonunun negatif yük

yoğunluğu fazla olan atomları tercih etmesi nedeniyle bu atomlardan bağlanması sonucu her iki gerilme titreşim bandı da gözlenmedi. Ayrıca C=N azotunun da koordinasyona katılması nedeniyle kompleksin titreşim frekansları Na₂L₂ bileşiği ile karşılaştırıldı.

Na₂L₂ bileşiğinde 1594 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli ν (C=N) imin gerilme titreşim bandı ZrL₂Cl₂ kompleksinde yüksek dalga sayısına kayarak 1603 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlemlendi. Genellikle kompleks oluşumu ile düşük dalga sayısına kayan C=N gerilme titreşim bandının yüksek dalga sayısına kaymasının nedeninin belirlenmesi amacıyla H₂L₂, Na₂L₂ ve ZrL₂Cl₂ bileşiklerinin DFT/B3LYP 6-31G (d,p) yöntemi ile IR titreşim dalgasayıları hesaplandı. Hesaplanan C=N gerilme titreşim frekansları -düzeltme faktörü (0,9613) ile çarpılmıştır- sırasıyla 1600 cm⁻¹, 1541 cm⁻¹ ve 1590 cm⁻¹ olarak bulundu. Bu sonuç, teorik değerlerin 1621 cm⁻¹, 1594 cm⁻¹ ve 1603 cm⁻¹ de gözlenen denel veriler ile paralel olduğunu gösterdi. Buna göre H₂L₂ ligandından iki proton koparıldığı zaman (Na₂L₂) C=N gerilme titreşim frekansı oldukça düşük dalga sayısına kaydı. Referans olarak H₂L₂ nin C=N titreşim frekansı alınır, kompleks oluşumu ile bu titreşim düşük dalga sayısına (18 cm⁻¹) kaymakta, referans olarak Na₂L₂ nin C=N titreşim frekansı alınır, kompleks oluşumu ile bu titreşim yüksek dalga sayısına kaymaktadır. C=N bağ uzunluğu H₂L₂ ligandında 1,2973 Å, Na₂L₂ de 1,2991 Å ve ZrL₂Cl₂ de 1,2988 Å olarak hesaplandı. Buna göre Na₂L₂ deki CN bağının uzamasının nedeni aşağıdaki rezonans formlarının olabileceğini düşündürdü.

Bu nedenle bundan sonraki açıklamalarda benzer komplekslerin IR spektrumları H₂L₂ ile karşılaştırıldı. Ayrıca CN titreşim bandındaki bu değişim imin azot atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. H₂L₂ ve Na₂L₂ bileşiklerinde ν (CO) gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1270 cm⁻¹ ve 1294 cm⁻¹ de gözlenirken kompleks oluşumu ile bu frekanslar her ikisine göre yüksek dalga sayısına kayarak 1299 cm⁻¹ de orta şiddette bir bant olarak gözlemlendi. Bu, fenolik

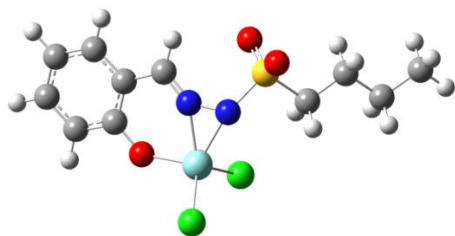
oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu destekledi. $\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğinde 1315 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} de gözlenen $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ gerilme ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ gerilme titreşimleri, kompleks oluşumu ile düşük miktarda kayarak 1323 cm^{-1} ve 1149 cm^{-1} de gözlemlendi.

Bu verilere göre $\text{Na}_2\text{L2}$ ligandının O,N,N donör atomlarına sahip üç dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı [83-83].

ZrL2Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değerinin ($18,26\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) referans bileşik olan KCl ün molar iletkenlik değerinden ($45\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) çok küçük çıkması kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

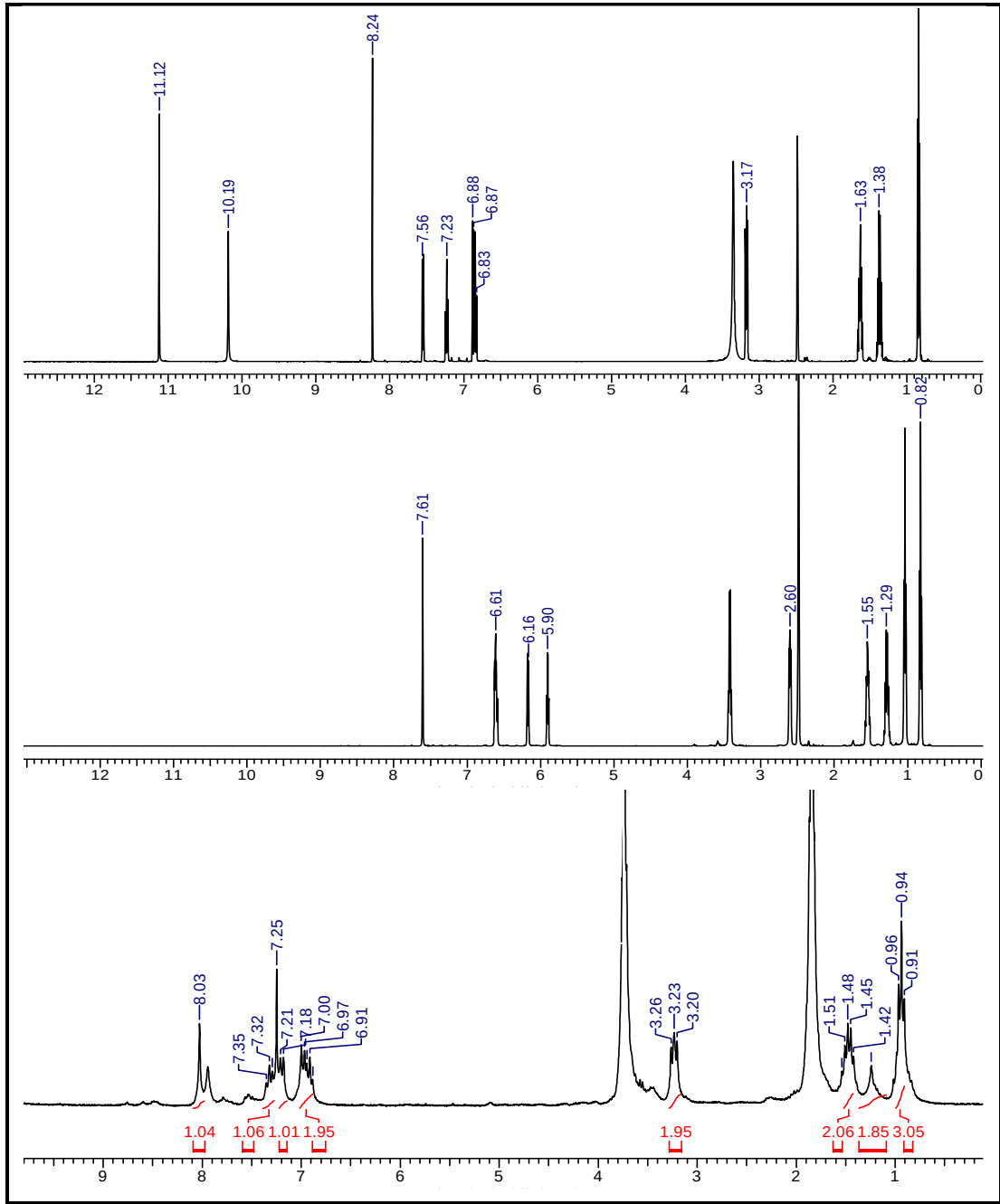
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.8. Dikloro(salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfL2Cl_2)



Şekil 5.29. HfL2Cl_2 kompleksinin 3D-yapısı

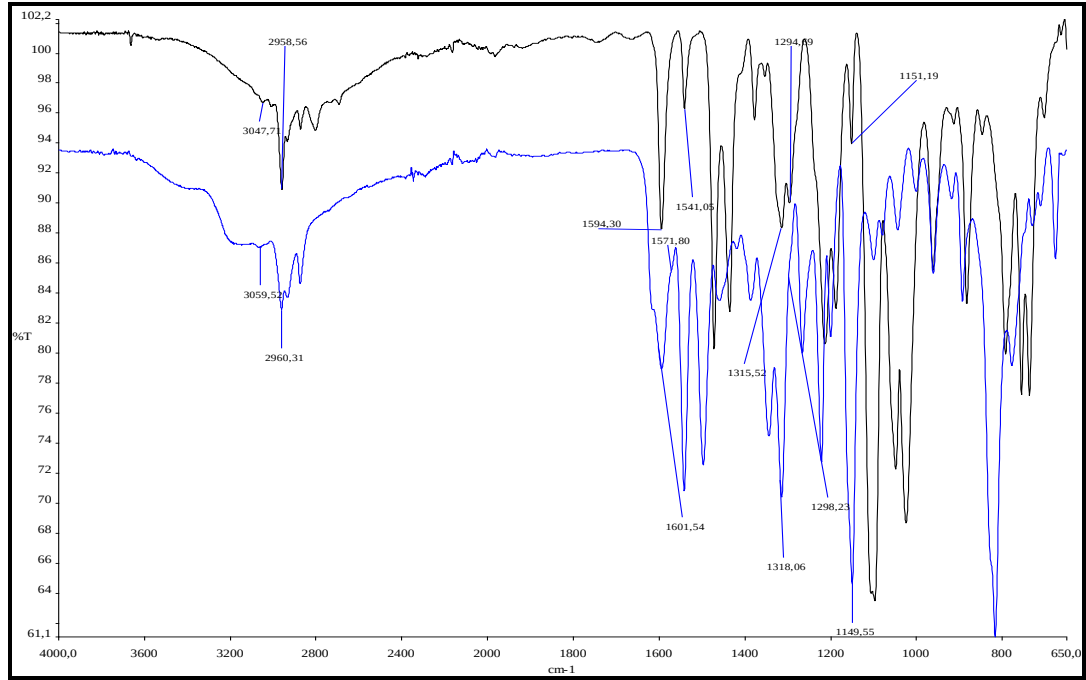
HfL2Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L2}$ ve $\text{Na}_2\text{L2}$ ile karşılaştırmalı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.30 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 de, HfL2Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L2}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.31 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.4 de, molar iletkenlik değeri çizelge 5.5 de verildi.



Şekil 5.30. HfL₂Cl₂ bileşiğinin H₂L₂ ve Na₂L₂ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H₂L₂ bileşiğinden elde edilen Na₂L₂ tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,29 ppm deki $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,55 ppm deki $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,60 ppm de SO_2 ' ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,91 ppm, 1,24 ppm, 1,51 ppm ve 3,23 ppm de gözlemlendi. Na₂L₂ bileşiğinde 6,61 ile 5,90 ppm aralığında görülen aromatik

halka protonları komplekste, 6,91 ile 7,35 ppm aralığında gözlemlendi. $\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiğinde $\text{HC}=\text{N}$ imin protonuna ait tekli pik 7,61 ppm de gözlenirken komplekste bu pik 8,03 ppm e kaydı. Kompleksleşme sonucunda OH ve NH protonları gözlenmedi. HfL2Cl_2 bileşiğinin ^1H -NMR verileri hafniyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



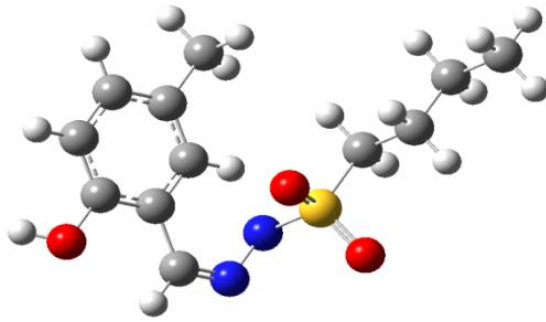
Şekil 5.31. HfL2Cl_2 bileşiğinin $\text{Na}_2\text{L2}$ bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu

$\text{H}_2\text{L2}$ ligandında 1621 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının HfL2Cl_2 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1601 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. $\text{H}_2\text{L2}$ ligandında 1270 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1298 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. HfL2Cl_2 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1318 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1149 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L2}$ ligandının O,N,N donör atomlarına sahip üç dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

HfL₂Cl₂ kompleksinin molar iletkenlik değeri (7,43 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

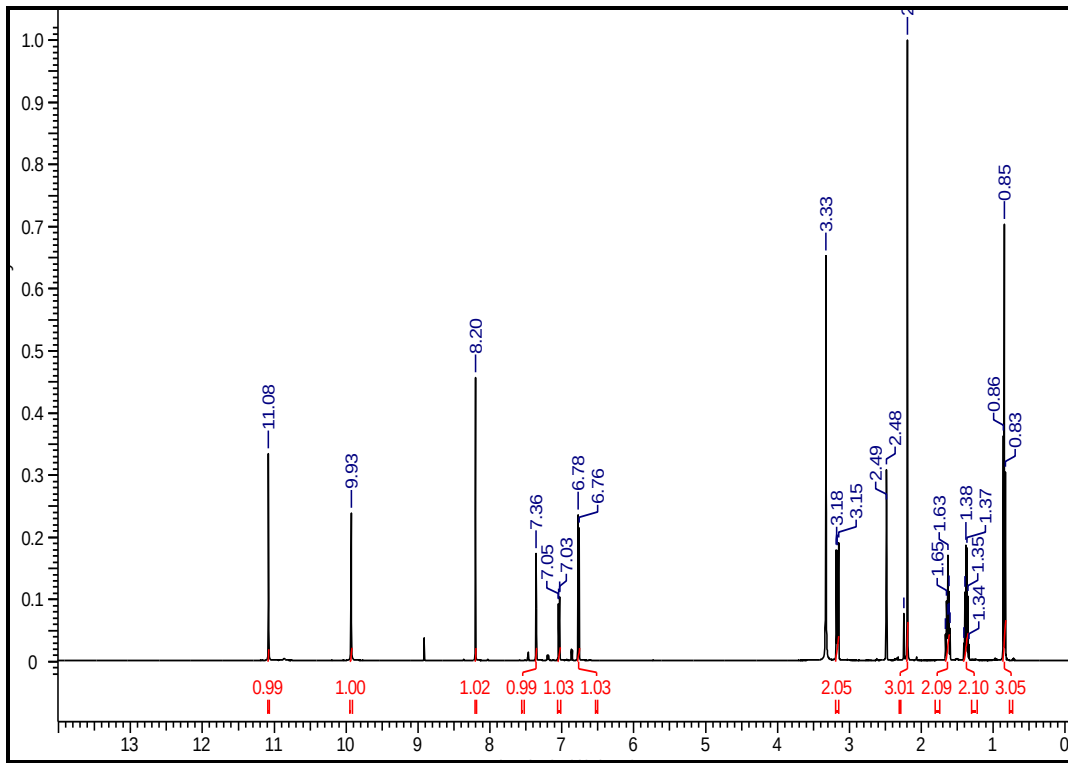
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.9. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H₂L3)



Şekil 5.32. H₂L3 bileşiğinin 3D-yapısı

H₂L3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.33 de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.34 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7 de, FT-IR spektrumu Şekil 5.35 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.8 de ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.36 da verildi.

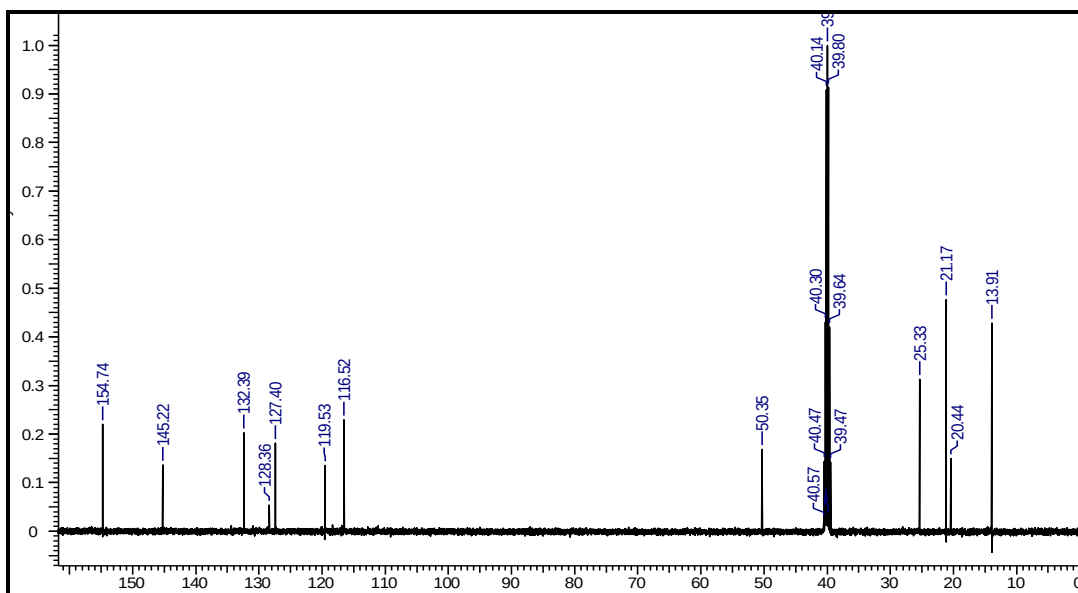


Şekil 5. 33. H₂L3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

H₂L3 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,84 ppm deki 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,38 ppm deki 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,63 ppm deki 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,20 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik aromatik halkaya bağlı **CH**₃ (4) protonlarına 3,15 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO₂'ye bağlı **CH**₂ (5) protonlarına, 6,76 (d), 7,03 (t), 7,36 (s), ppm de görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. **HC=N** imin grubuna bağlı hidrojene ait pik 8,20 ppm de gözlemlendi. L1 bileşiğinde 7,75 ppm'de gözlenen sekonder amine ait pikin H₂L3 bileşiğinde düşük alana kayarak 9,93 ppm de daha yüksek kimyasal kayma değerinde olduğu gözlemlendi. 11,08 ppm deki pik ise fenolik **OH** protonuna aittir.

Çizelge 5.6. H₂L3 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	H ₂ L3	NaHL3	ZrHL3Cl ₃	Hf HL3Cl ₃	Na ₂ L3	ZrL3Cl ₃	HfL3Cl ₃
CH ₂ -CH ₃	0,85 (t 3H)	0,91 (t 3H)	0,93	0,88	0,82 (t 3H)	0,83	0,88
CH ₂ -CH ₃	1,38 (m 2H)	1,40 (m 2H)	1,47	1,41	1,28 (m 2H)	1,23	1,44
-CH ₂ -	1,63 (m 2H)	1,63 (m 2H)	1,84	1,81	1,53 (m 2H)	1,85	1,80
Ar-CH ₃	2,20 (s 3H)	2,26 (s 3H)	2,27	2,21	2,01 (s 3H)	2,05	2,09
SO ₂ -CH ₂	3,15 (t 2H)	2,73 (t 2H)	3,25	3,17	2,56 (t 2H)	3,58	3,41
(C-H)Ar	6,76-7,36 (3H)	6,92-6,66(3H)	6,86-7,80	6,82-7,06	6,04-6,42(3H)	7,49-8,46	7,57-8,40
HC=N	8,20 (s 1H)	7,75 (s 1H)	7,98	7,93	7,55 (s 1H)	9,39	8,46
NH	9,93 (s 1H)	-	9,91	10,76	-	-	-
OH	11,08 (s 1H)	12,64 (s 1H)	-	-	-	-	-

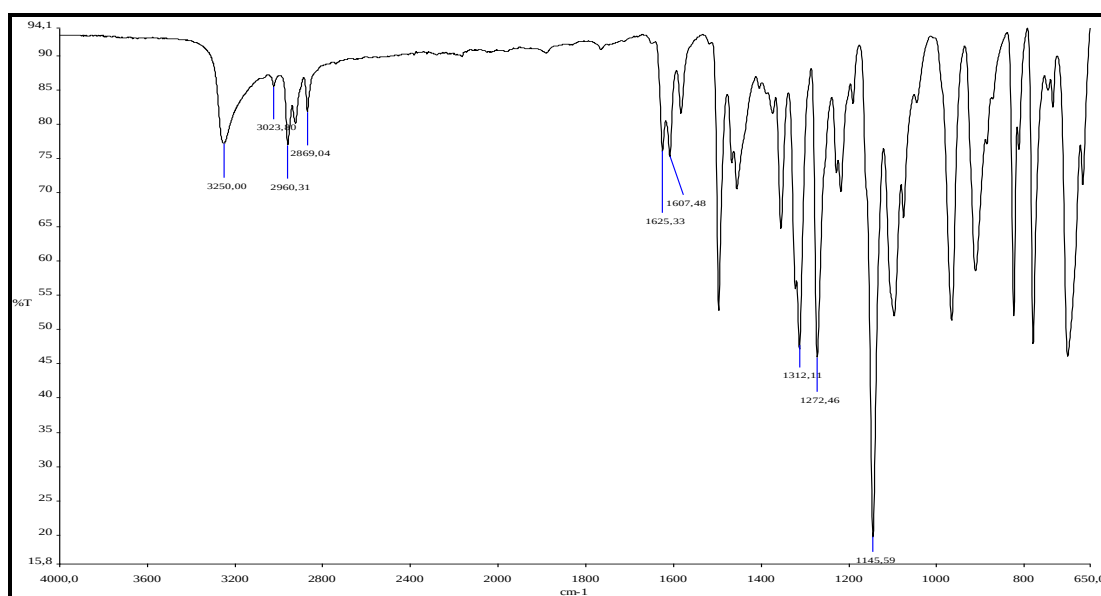


Şekil 5.34. H₂L3 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumu için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 13,91 ppm de, (2) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 20,44 ppm de, (3) nolu aromatik halkaya bağlı CH₃ karbonuna ait pik 21,17 ppm de, (4) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 25,33 ppm de, SO₂' ye bağlı (5) nolu CH₂ karbonu 50,35 ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 116,52, 119,53, 127,40, 128,36, 132,39 ppm de, (11) nolu fenolik HO-C karbonuna ait pik 145,22 ppm de, (12) nolu C=N karbonuna ait pik 154,74 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki ise 39,47-40,57 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.

Çizelge 5.7. H₂L3 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	CH ₂ -CH ₃	CH ₂ -CH ₃	Ar-CH ₃	-CH ₂ -	SO ₂ -CH ₂	(C-H)Ar	HC=N	C-OH
H ₂ L3	13,91	20,44	21,17	25,33	50,35	116,52 -132,39	154,74	145,22
NaHL3	13,92	21,14	25,35	27,69	50,50	111,12-133,90	142,38	155,92
Na ₂ L3	14,30	20,73	22,03	26,98	51,77	121,42 -132,30	145,34	168,56



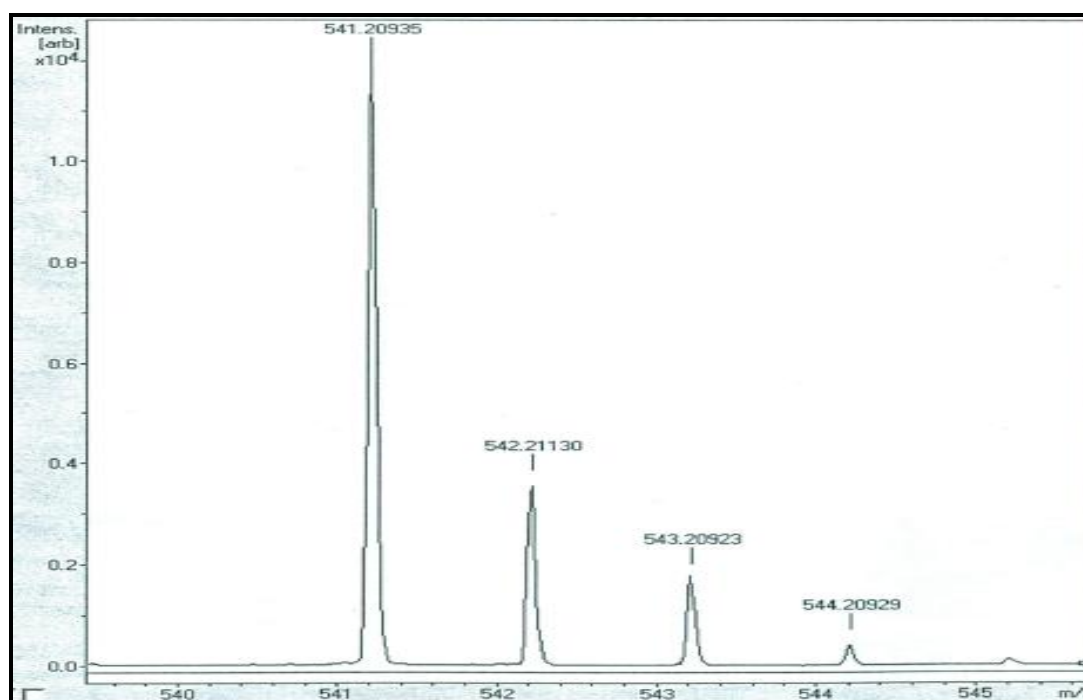
Şekil 5.35. H₂L3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

H₂L3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3250 cm⁻¹ de gözlenen kuvvetli bant sekonder amin ν (NH) gerilme, 2960 cm⁻¹ de ν_{as} (CH₃) asimetrik gerilme, 2869 cm⁻¹ de ν_s (CH₃) simetrik gerilme, 1625 cm⁻¹ de ν (C=N) gerilme, 1607 cm⁻¹ de ν (C=C) aromatik gerilme, 1451-1495 cm⁻¹ de δ (CH) aromatik düzlem içi eğilme, 1312 cm⁻¹ de ν_{as} (SO₂) asimetrik gerilme, 1272 cm⁻¹ de ν (CO) gerilme, 1145 cm⁻¹ de ν_s (SO₂) simetrik gerilme, 868 cm⁻¹ de ν (SN) gerilme, 755 cm⁻¹ de ν (CS) gerilme, titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

Çizelge 5.8. H₂L3 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları

İşaretleme (cm ⁻¹)	H ₂ L3	NaHL3	ZrHL3Cl ₃	HfHL3Cl ₃	Na ₂ L3	ZrL3Cl ₃	HfL3Cl ₃
ν (NH)	3250	-	3218	3222	-	-	-

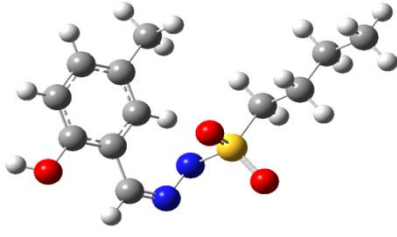
$\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$	3023	3023	3043	3051	3027	3011	3067
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2960	2959	2968	2960	2960	2956	2955
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1625	1624	1617	1591	1621	1606	1601
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1605	1604	1601	1544	1603	1560	1534
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1321	1314	1320	1312	1314	1336	1315
$\nu(\text{CO})$	1272	1270	1299	1291	1270	1290	1295
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1145	1160	1153	1147	1161	1150	1155



Şekil 5.36. $\text{H}_2\text{L3}$ bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

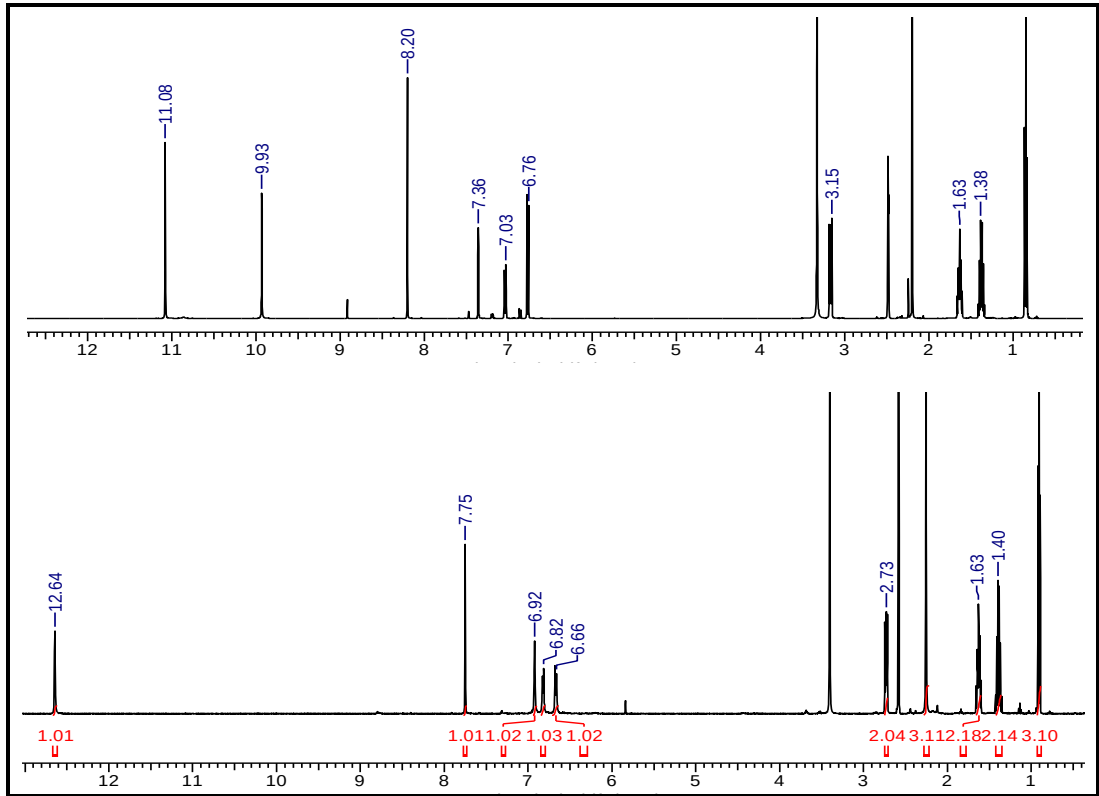
ESI (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan $\text{H}_2\text{L3}$ bileşiğinin (MA:256,32 g.mol^{-1}) kütle spektrumunda moleküler iyon piki temel pik olarak $[\text{2M}+\text{H}]^+ = 541,21$ de görüldü.

5.10. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL3)



Şekil 5.37. NaHL3 bileşiğinin olası 3D-yapısı

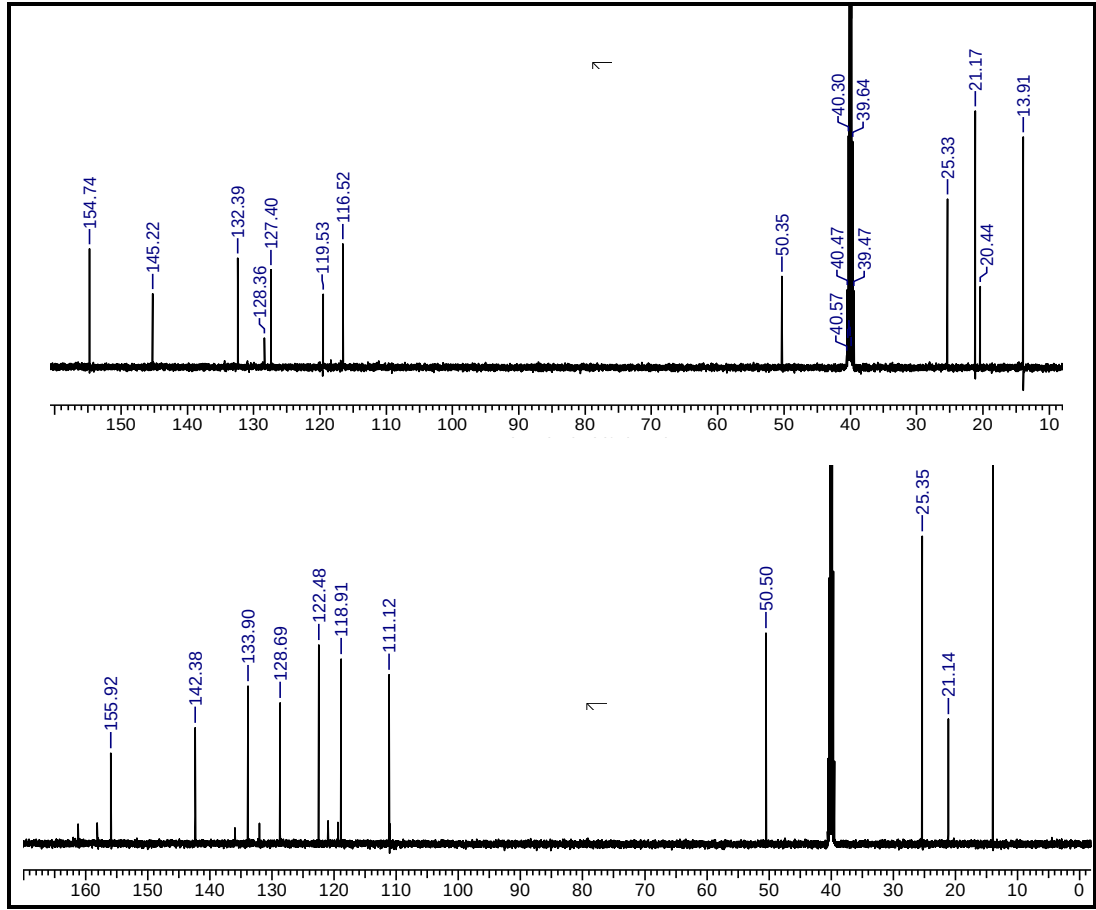
NaHL3 bileşiğinin H₂L3 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.38 ve 5.39 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7 de verildi. NaHL3 bileşiğinin H₂L3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.40 da ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.8 de verildi.



Şekil 5.38. NaHL3 bileşiğinin H₂L3 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

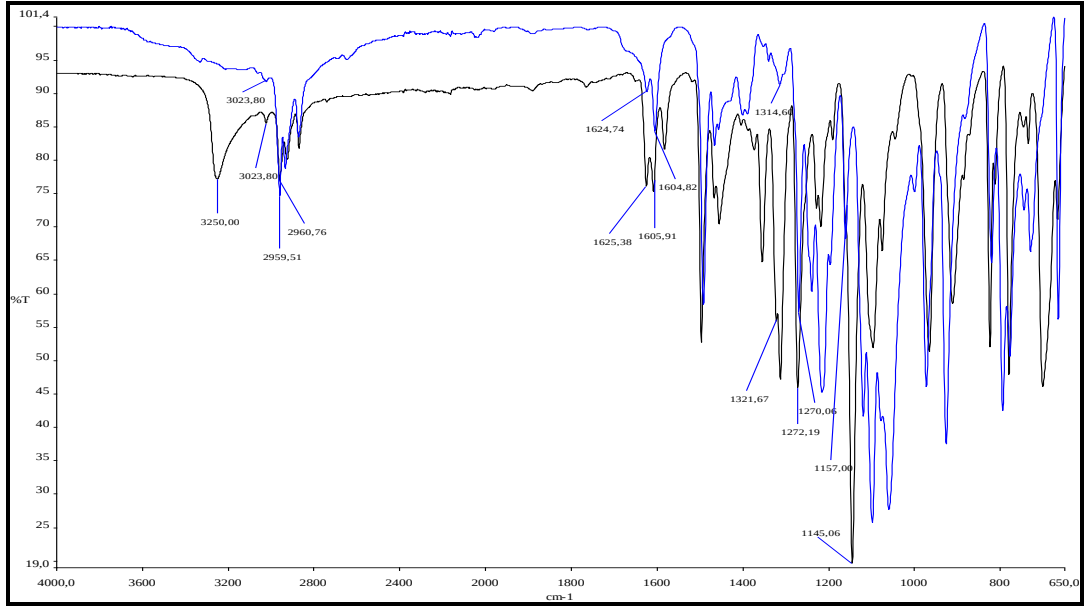
NaHL3 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,91 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH₃ (1) protonlarına, 1,40 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik CH₃-CH₂ (2) protonlarına, 1,63 ppm de 2 protona

karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 2,26 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik aromatik halkaya bağlı CH_3 (4) protonlarına, 2,73 ppm de 2 protona karşılık gelen SO_2 ye bağlı CH_2 (5) protonlarına, 6,66 (d), 6,82 (d), 6,92 (s) ppm deki pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. 8,20 ppm de gözlenen HC=N imin grubuna bağlı hidrojene ait singlet pik, NaHL3 bileşiğinde yüksek alana kayarak 7,70 ppm de gözlemlendi. $\text{H}_2\text{L3}$ bileşiğinde 9,93 ppm de gözlenen sekonder amine ait proton pikinin NaHL3 bileşiğinde kaybolması, kopan protonun sekonder amindeki proton olduğunu deneysel olarak gösterdi. 11,08 ppm deki fenolik OH protonunun ise 12,64 ppm de daha düşük alana kaydığı gözlemlendi.



Şekil 5.39. NaHL3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L3}$ bileşiği ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu
 ^{13}C -NMR için çözücü olarak DMSO-d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 13,92 ppm de, (2) nolu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 21,14 ppm de, (3) nolu aromatik halkaya bağlı CH_3 karbonuna ait pik 27,69 ppm de (4) nolu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 25,35 ppm de, (5) nolu SO_2 ye bağlı CH_2 karbonu 50,50

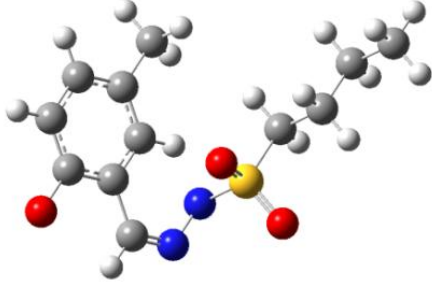
ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 115,66, 118,69, 121,87, 126,81, 127,74 ppm de, (11) nolu C=N karbonuna ait pik 142,38 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 155,92 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki 39,46-40,46 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 5.40. NaHL3 bileşiğinin H₂L3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

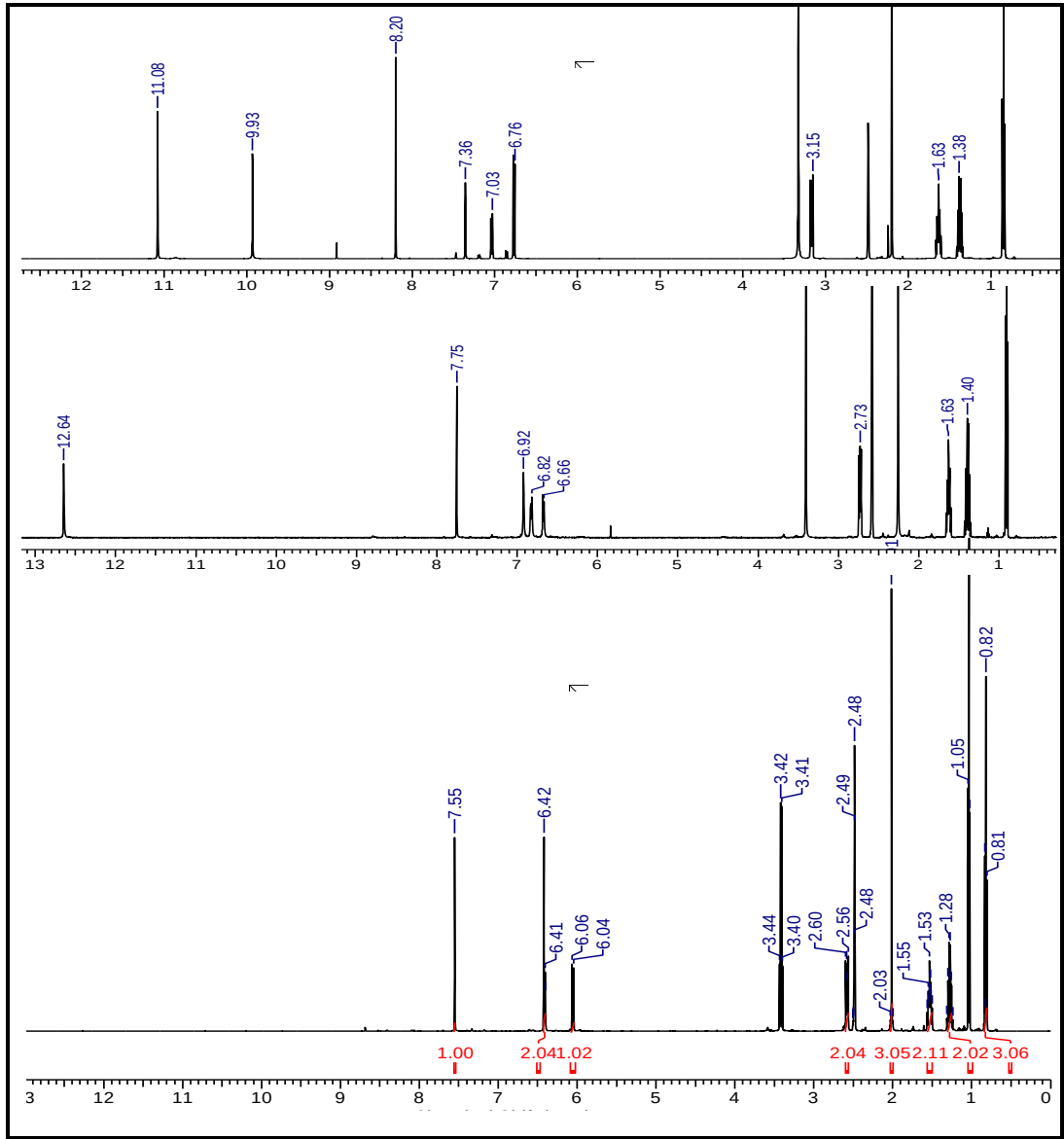
H₂L3 bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3250 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın NaHL2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. NaHL3 bileşiğinde, 3023 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2959 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2872 cm^{-1} de, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1624 cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1604 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1314 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1270 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1160 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 875 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 753 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.11. 5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Tuzu Sodyum (Na₂L3)



Şekil 5.41. Na₂L3 bileşiğinin 3D-yapısı

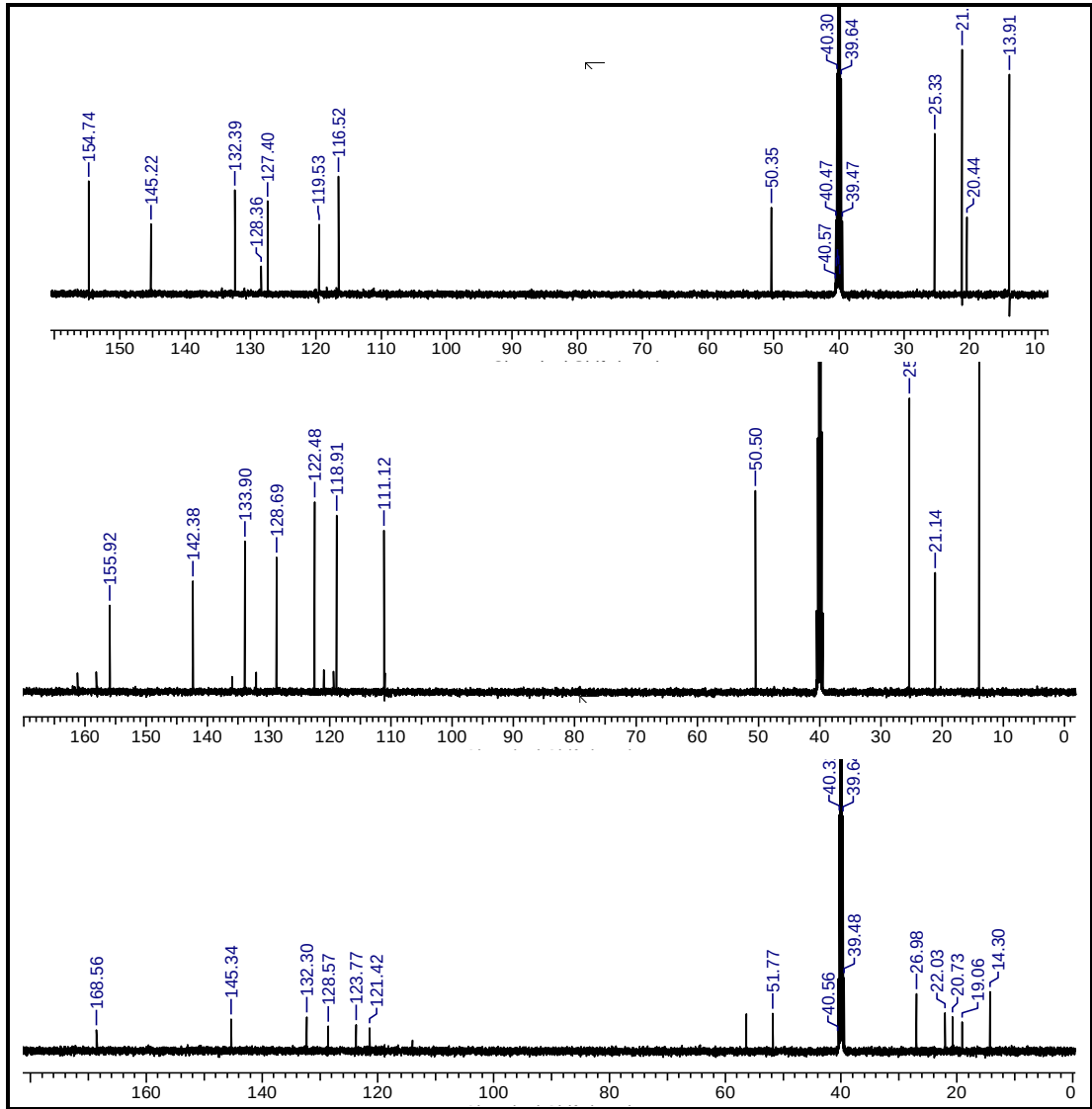
Na₂L3 bileşiğinin NaHL3 ve H₂L3 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.42 de ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.43 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7 de, FT-IR spektrumu Şekil 5.44 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.8 de verildi.



Şekil 5.42. $\text{Na}_2\text{L3}$ bileşiğinin NaHL3 ve $\text{H}_2\text{L3}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

$\text{Na}_2\text{L3}$ bileşiğinin DMSO-d_6 içindeki ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH_3 (1) protonlarına, 1,28 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2) protonlarına, 1,53 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 2,01 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik aromatik halkaya bağlı CH_3 (4) protonlarına, 2,56 ppm de 2 protona karşılık gelen SO_2 ye bağlı CH_2 (5) protonlarına, 6,04 (d), 6,41(d) 6,42 (s) ppm deki (6-8 nolu) pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. NaHL3 de 7,75 ppm de gözlenen HC=N imin grubuna bağlı hidrojene ait tekli pik, $\text{Na}_2\text{L3}$ bileşiğinde yüksek

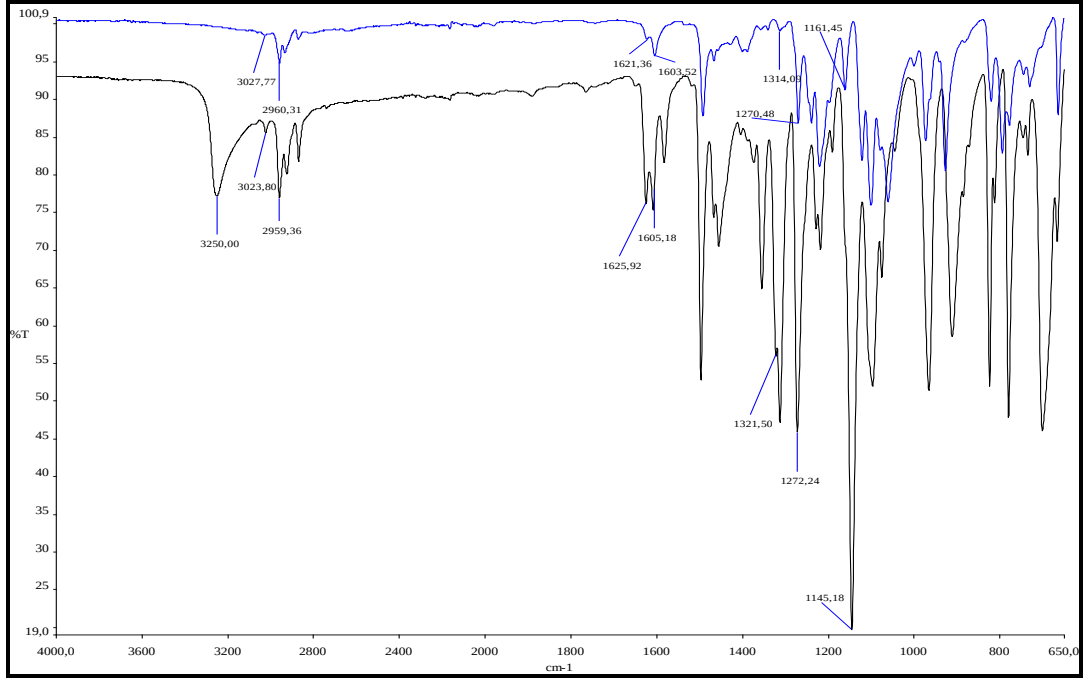
alana kayarak 7,55 ppm de gözlendi. H_2L3 bileşiğinin spektrumunda sırasıyla 9,93 ppm ve 11,08 ppm de gözlenen NH ve OH protonlarının Na_2L3 bileşiğine ait spektrumda kaybolması, liganddaki iki asidik protonun koptuğunu deneysel olarak destekledi.



Şekil 5.43. Na_2L3 bileşiğinin $NaHL3$ ve H_2L3 ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR için çözücü olarak $DMSO-d_6$ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,30 ppm de, (2) nolu CH_3-CH_2 karbonuna ait pik 20,73 ppm de, (3) nolu aromatik halkaya bağlı CH_3 karbonuna ait pik 22,03 ppm de (4) nolu $CH_2-CH_2-CH_2$ karbonuna ait pik 26,98 ppm de, (5) nolu SO_2 ' ye bağlı CH_2 karbonu 51,77

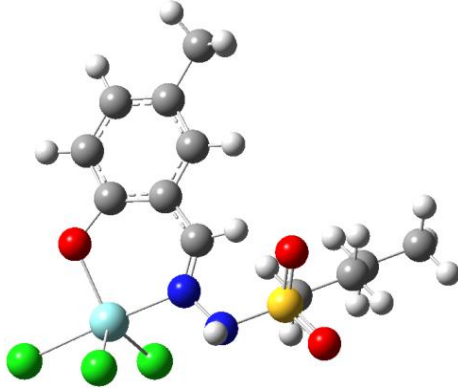
ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 121,42, 123,77, 128,57, 132,30 ppm de, (11) nolu C=N karbonuna ait pik 142,38 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 155,92 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki 39,48-40,56 ppm arasında, çözücü olarak kullanılan etanole ait çözücü pikleri sırasıyla 19,06 ve 56,38 ppm de gözlemlendi. [81].



Şekil 5.44. Na₂L3 bileşiğinin H₂L3 bileşiği ile karşılaştırmalı spektrumu

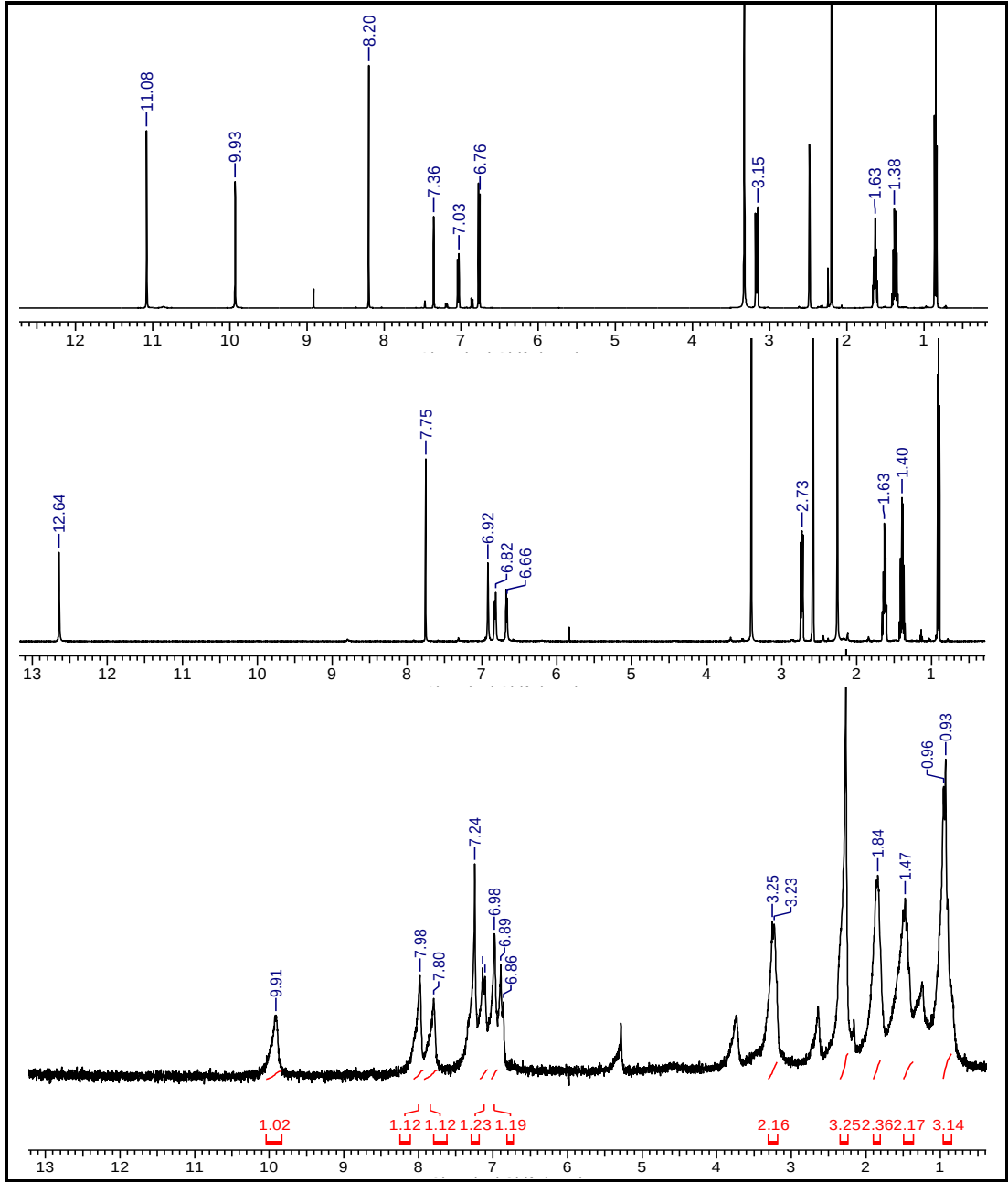
H₂L3 bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3250 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın Na₂L2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. Na₂L3 bileşiğinde, 3023 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2960 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2870 cm^{-1} de, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1621 cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1603 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1314 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1270 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1161 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 875 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 753 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.12. Trikloro(2-hidroksi-5-metilsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrHL3Cl₃)



Şekil 5.45. ZrHL3Cl₃ bileşiğinin 3D-yapısı

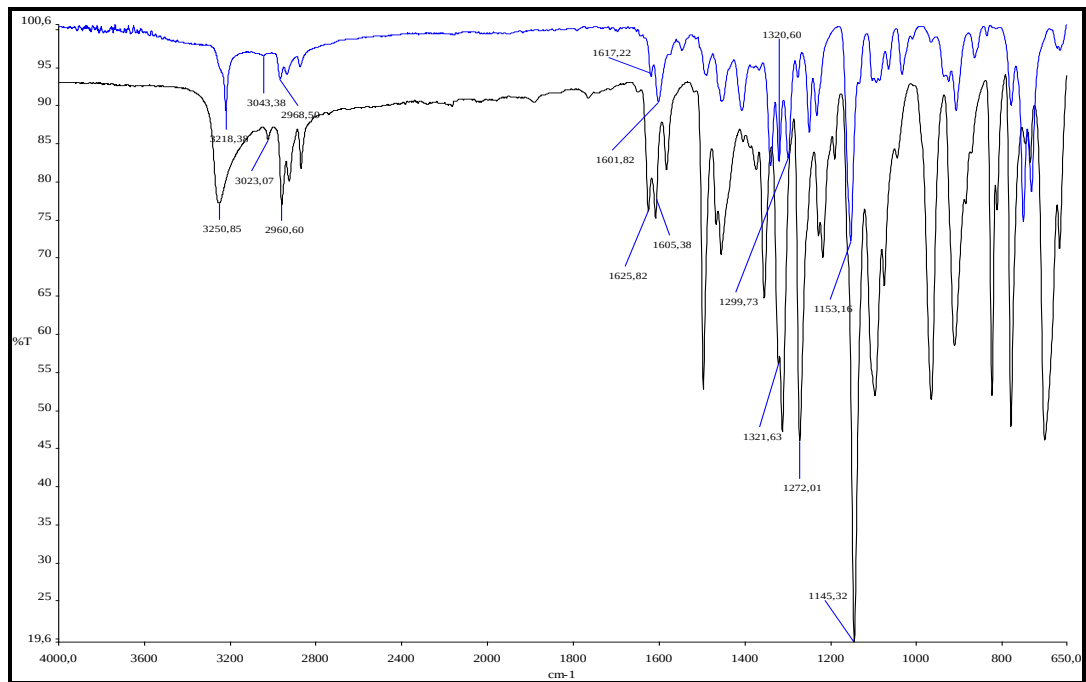
ZrHL3Cl₃ bileşiğinin H₂L3 ve NaHL3 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.46 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 da, ZrHL3Cl₃ bileşiğinin H₂L3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.47 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.8 de, ZrHL3Cl₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS tekniği ile alınan kütle spektrumu Şekil 5.48 de verildi.



Şekil 5.46. ZrHL_3Cl_3 bileşiğinin H_2L_3 ve NaHL_3 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu.

H_2L_3 bileşiğinden elde edilen NaHL_3 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,91 ppm de CH_3 protonları, 1,38 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,63 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,73 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,83 ppm, 1,47 ppm, 1,84 ppm ve 3,25 ppm de gözlemlendi. NaHL_3 bileşiğinde 6,66 ile 6,92 ppm aralığında görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,86 ile 7,80 ppm aralığında gözlemlendi. NaHL_3

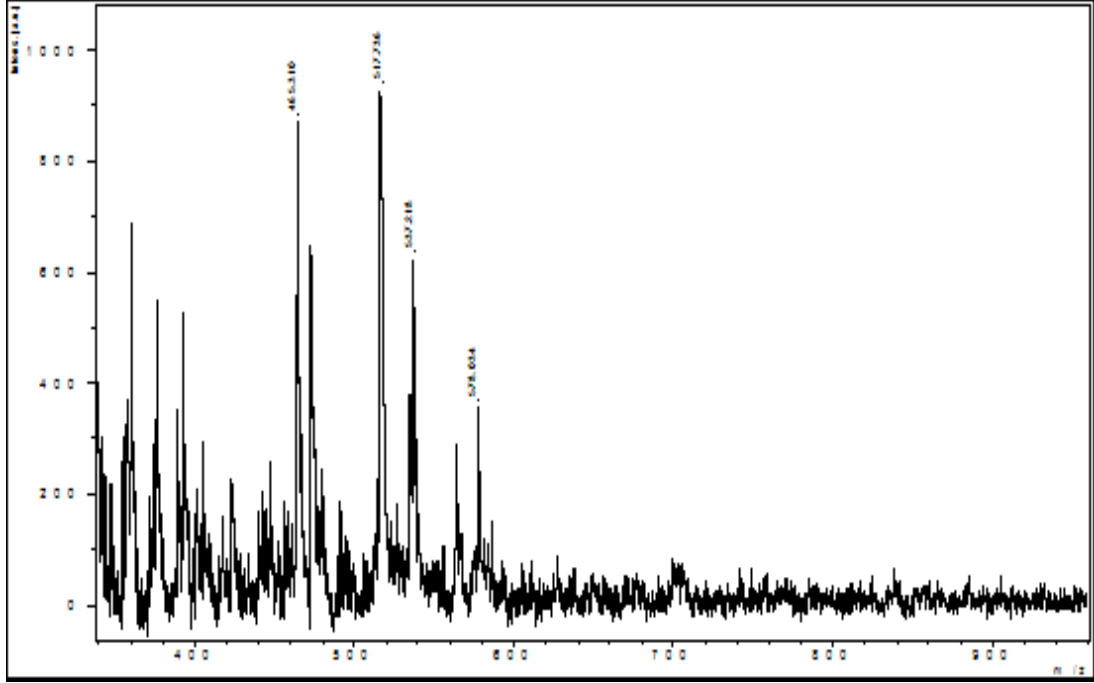
bileşiğinde $HC=N$ imin protonuna ait tekli pik 7,75 ppm de gözlenirken kompleksleşme sonucu bu pik 7,98 ppm e kaydı. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL3 bileşiğindeki fenolik OH protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan NH protonuna ait singlet pik 9,91 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda OH protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın zirkonyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.47. $ZrHL_3Cl_3$ bileşiğinin H_2L_3 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H_2L_3 ligandında 1625 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(C=N)$ imin gerilme titreşim bandının $ZrHL_3Cl_3$ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1617 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. Çünkü bu koordinasyon $C=N$ bağının zayıflamasına neden olur. H_2L_3 ligandında 1272 cm^{-1} de belirlenen $\nu(C-O)$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1299 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. $ZrHL_3Cl_3$ kompleksinin IR spektrumunda $\nu_{as}(SO_2)$ titreşimi 1320 cm^{-1} de ve $\nu_s(SO_2)$ titreşimi 1153 cm^{-1} de belirlendi ve kompleks oluşumu ile bir kayma gözlenmedi. Bu verilere göre H_2L_3

ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.



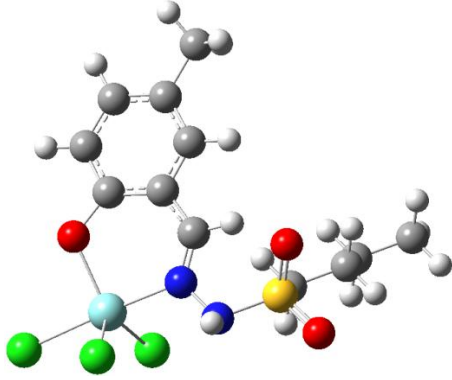
Şekil 5.48. $ZrHL3Cl_3$ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu

$ZrHL3Cl_3$ kompleksinin (MA:466,92 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M-H]^+$, 465,3 de, çözücü olarak kullanılan 1mol THF'nin metal atomuna bağlanması sonucunda gözlenen $[M-H+THF]^+$ iyon piki 537,2 de, $[M+2H+THF+K]^+$ iyon piki de 578 de gözlemlendi.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. $ZrHL3Cl_3$ kompleksinin molar iletkenlik değeri (24,77 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

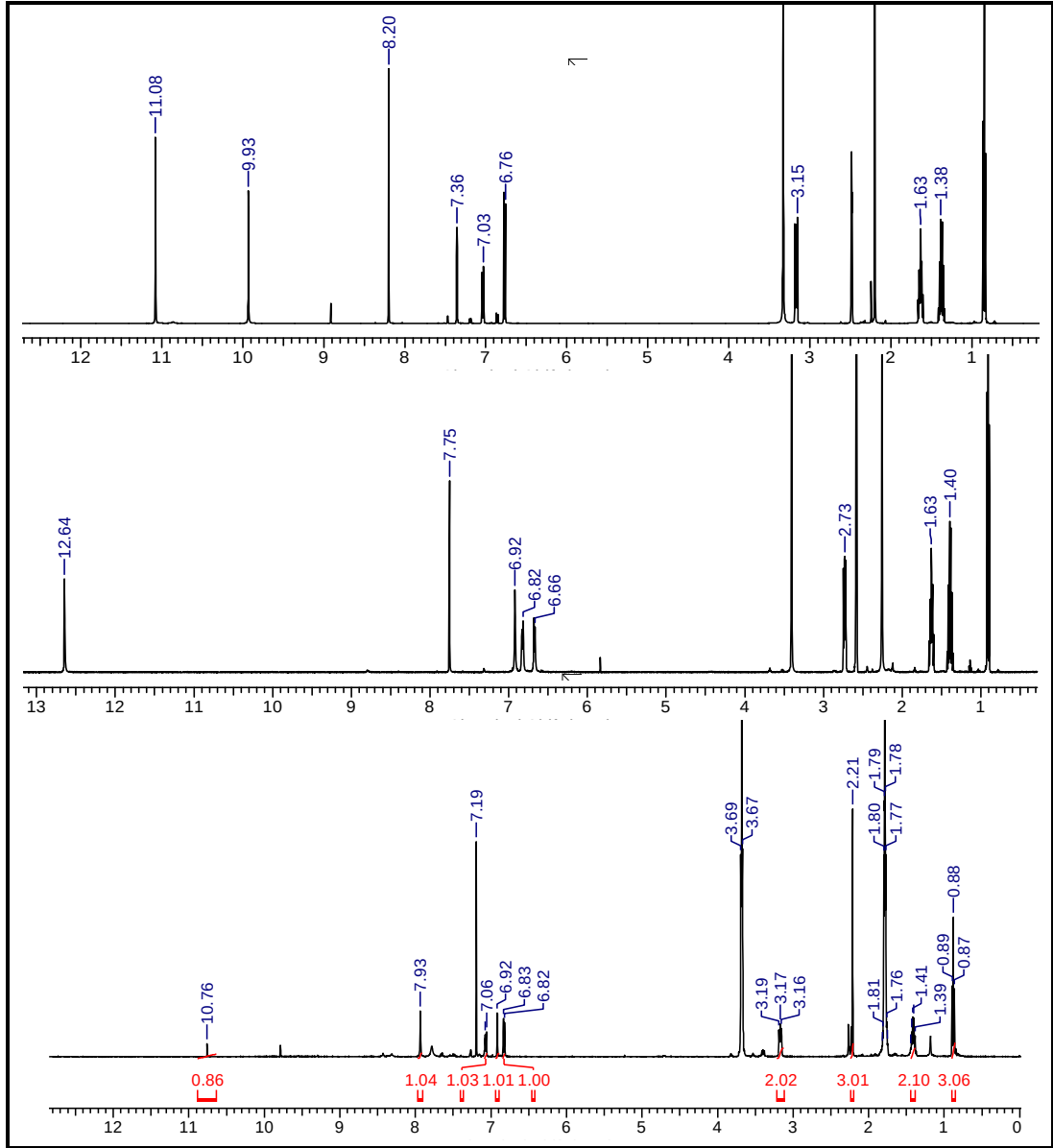
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

**5.13. Trikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
Kompleksi (HfHL3Cl₃)**



Şekil 5.49. HfHL3Cl₃ bileşiğinin 3D-yapısı

HfHL3Cl₃ bileşiğinin H₂L3 ve NaHL3 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.50 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 da, HfHL3Cl₃ bileşiğinin H₂L3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.51 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.8 de verildi.

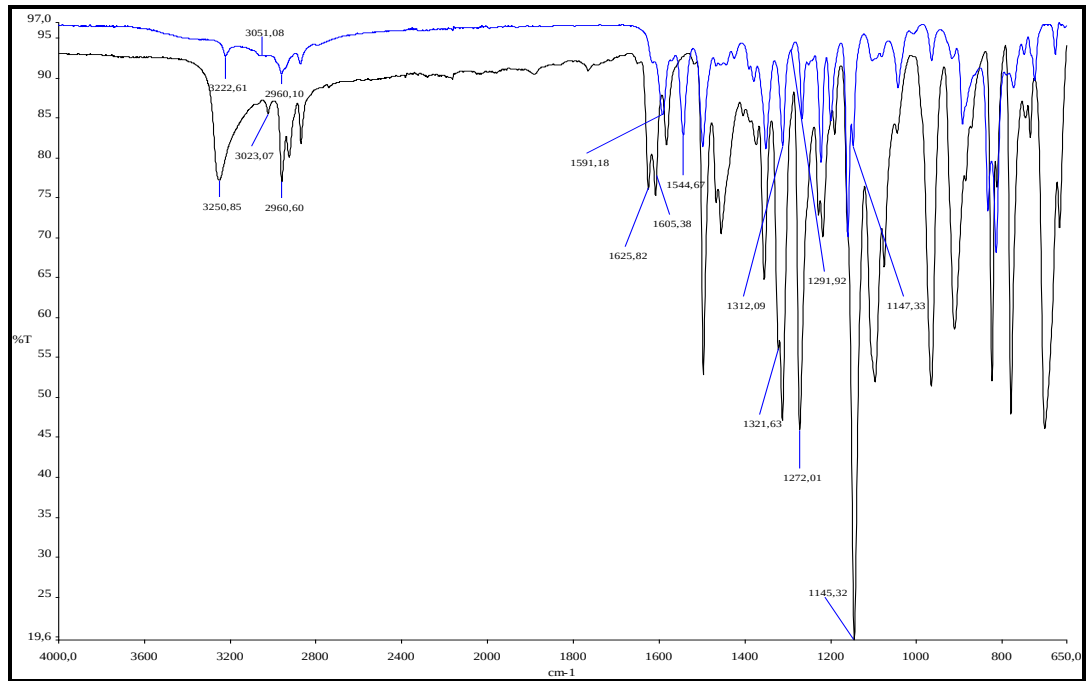


Şekil 5.50. HfHL3Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L3}$ ve NaHL3 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

$\text{H}_2\text{L3}$ bileşiğinden elde edilen NaHL3 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,91 ppm de CH_3 protonları, 1,40 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,63 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,26 ppm de aromatik halkaya bağlı CH_3 protonları ve 2,65 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,88 ppm, 1,41 ppm, 1,81 ppm, 2,21 ppm ve 3,17 ppm de gözlemlendi. NaHL3 bileşiğinde 6,66 (d) 6,82 (d) ve 6,92 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste 6,82 (d) 6,92 (d) ve 7,06 (s) ve 7,20 ppm de gözlemlendi.

NaHL3 bileşiğinde $HC=N$ imin protonuna ait tekli pik 7,75 ppm de gözlenirken kompleksleşme sonucu bu pik 7,93 ppm e kaydı.

Bölüm 5.5 de yapılan açıklamalar doğrultusunda HfHL3Cl₃ kompleksinde NaHL3 bileşiğinde 12,64 ppm deki OH piki kayboldu ve sekonder amine ait NH protonuna ait singlet pik 10,76 ppm de görüldü.



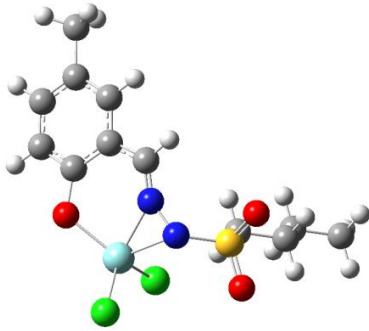
Şekil 5.51. HfHL3Cl₃ bileşiğinin H₂L3 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H₂L3 ligandında 1625 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli $\nu(C=N)$ imin gerilme titreşim bandının HfHL3Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1591 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L3 ligandında 1272 cm⁻¹ de belirlenen $\nu(C-O)$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1291 cm⁻¹ de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. HfHL3Cl₃ kompleksinin IR spektumunda $\nu_{as}(SO_2)$ titreşimi 1312 cm⁻¹ de ve $\nu_s(SO_2)$ titreşimi 1147 cm⁻¹ de görüldü. Bu verilere göre H₂L3 ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfHL3Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($10,63 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

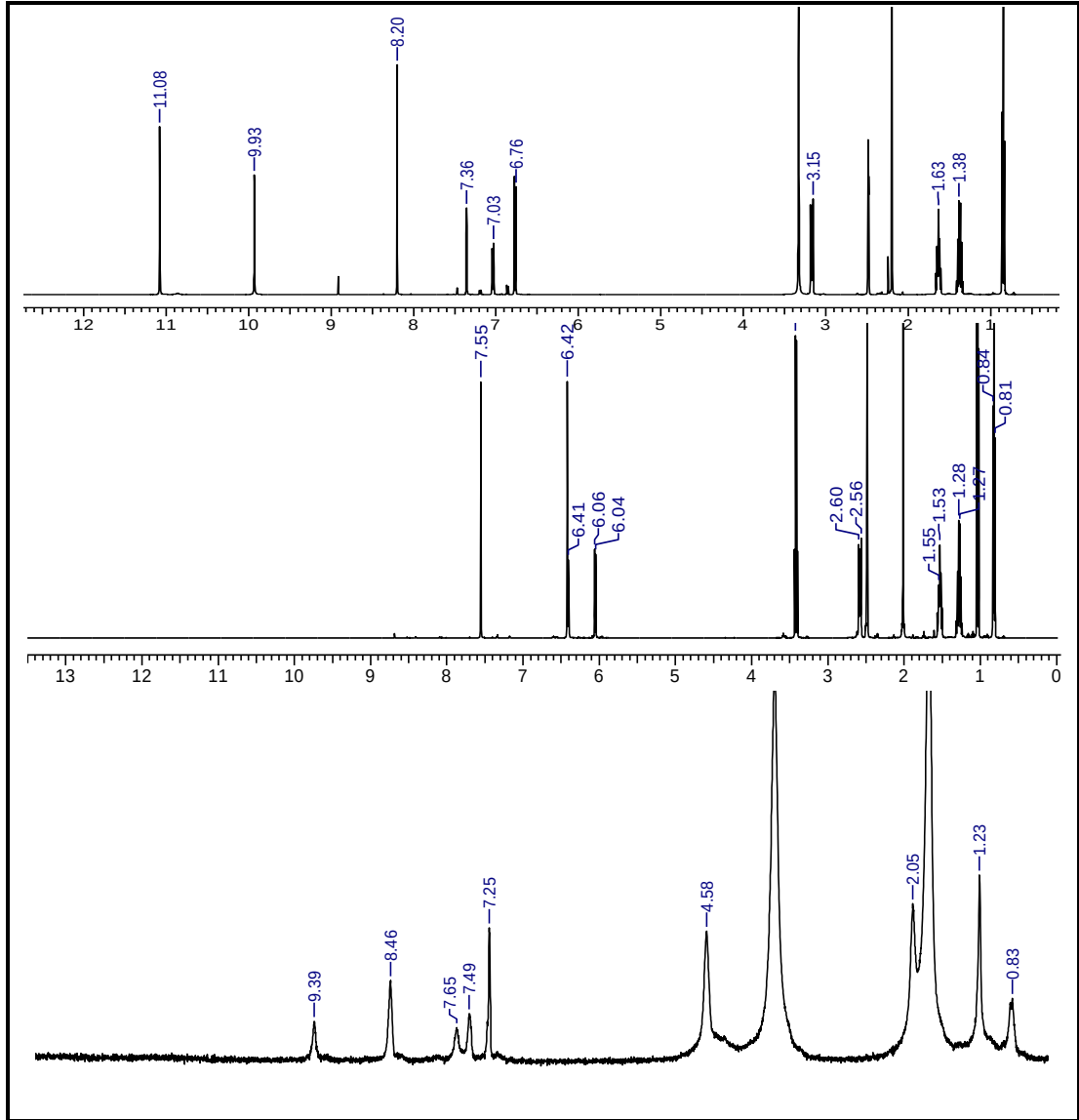
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.14. Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL3Cl_2)



Şekil 5.52. ZrL3Cl_2 bileşiğinin 3D-yapısı

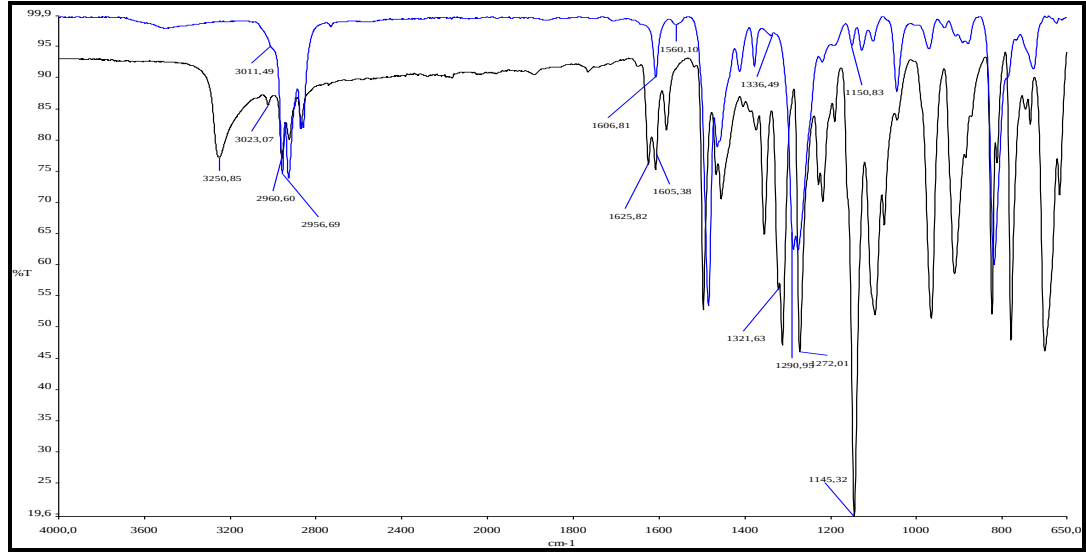
ZrL3Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L3}$ ve $\text{Na}_2\text{L3}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.53 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 da, ZrL3Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L3}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.54 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.8 de verildi.



Şekil 5.53. ZrL_3Cl_2 bileşiğinin H_2L_3 ve Na_2L_3 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_3 bileşiğinden elde edilen Na_2L_3 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,28 ppm de CH_3-CH_2 protonları, 1,53 ppm de $CH_2-CH_2-CH_2$ protonları, 2,01 ppm de aromatik halkaya bağlı 3 protona karşılık gelen CH_3 protonları, 2,56 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,83 ppm, 1,23 ppm, 1,85 ppm, 2,05 ppm ve 3,58 ppm de gözlemlendi. Na_2L_3 bileşiğinde 6,04 (d) ppm, 6,06 (d) ppm, 6,42 (s) ppm görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,49 (d) ppm, 7,65 (d) ppm, 8,46 (s) ppm de gözlemlendi. Na_2L_2 bileşiğinde $HC=N$ imin protonuna ait tekli pik

7,55 ppm de gözlenirken komplekste bu pik 9,39 ppm e kaydı. Kompleksleşme sonucunda *OH* ve *NH* protonları gözlenmedi. ZrL_3Cl_2 bileşiğinin ^1H -NMR verileri zirkonyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



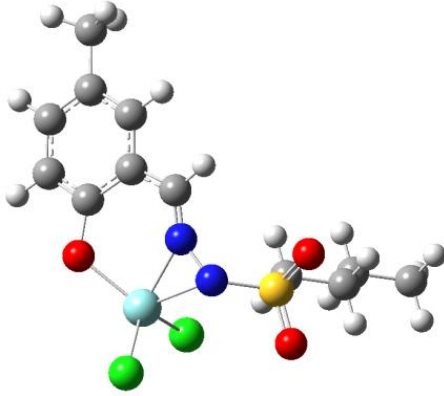
Şekil 5.54. ZrL_3Cl_2 bileşiğinin H_2L_3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H_2L_3 ligandında 1625 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(C=N)$ imin gerilme titreşim bandının ZrL_3Cl_2 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1606 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H_2L_3 ligandında 1272 cm^{-1} de belirlenen $\nu(C-O)$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1290 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. ZrL_3Cl_2 kompleksinin IR spektrumunda $\nu_{as}(SO_2)$ titreşimi 1336 cm^{-1} de ve $\nu_s(SO_2)$ titreşimi 1150 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre H_2L_3 ligandının O,N,N donör atomlarına sahip üç dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrL_3Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($17,46\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

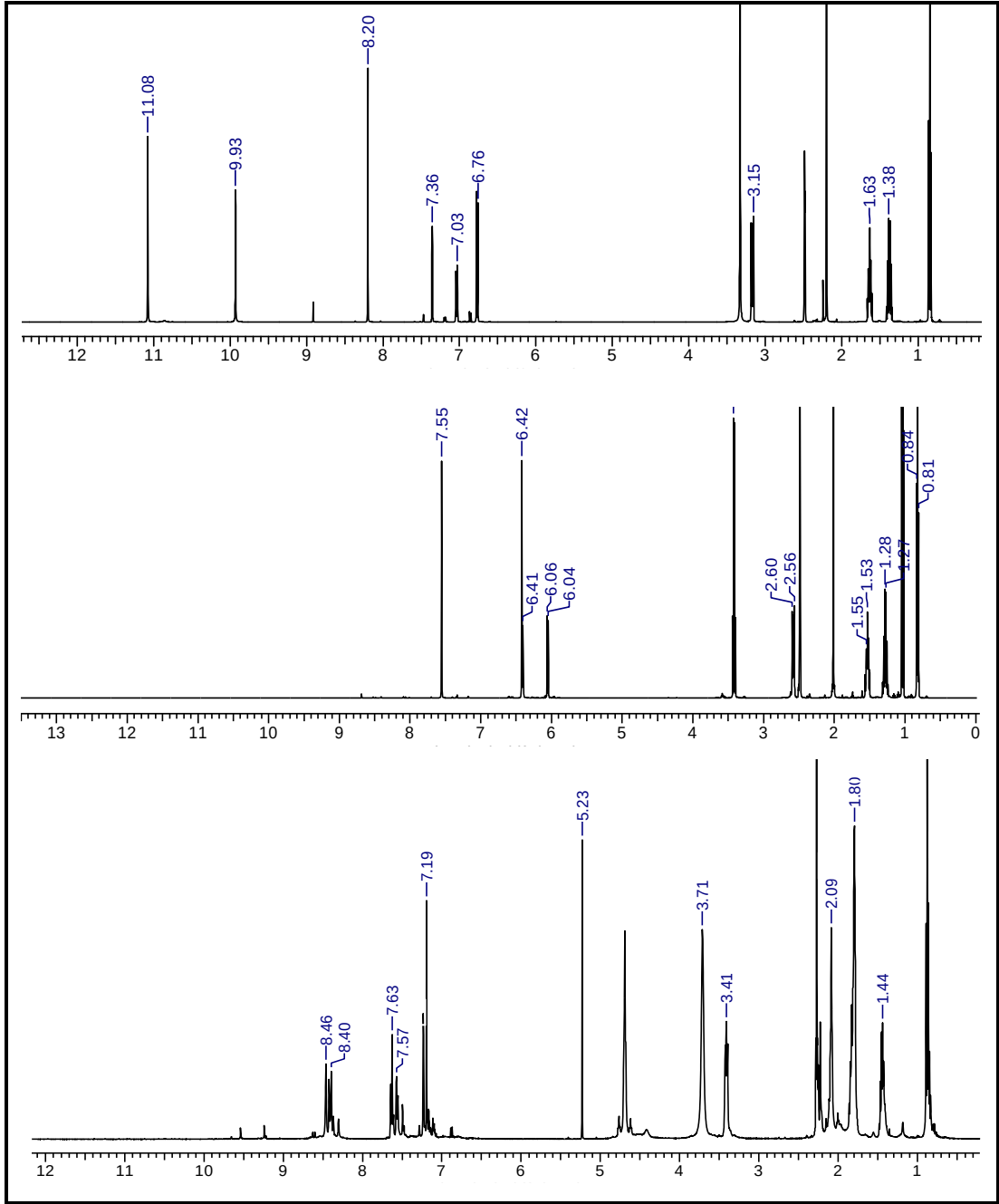
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

**5.15. Dikloro(5-metil-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
Kompleksi (HfL3Cl₂)**



Şekil 5.55. HfL3Cl₂ bileşiğinin 3D-yapısı

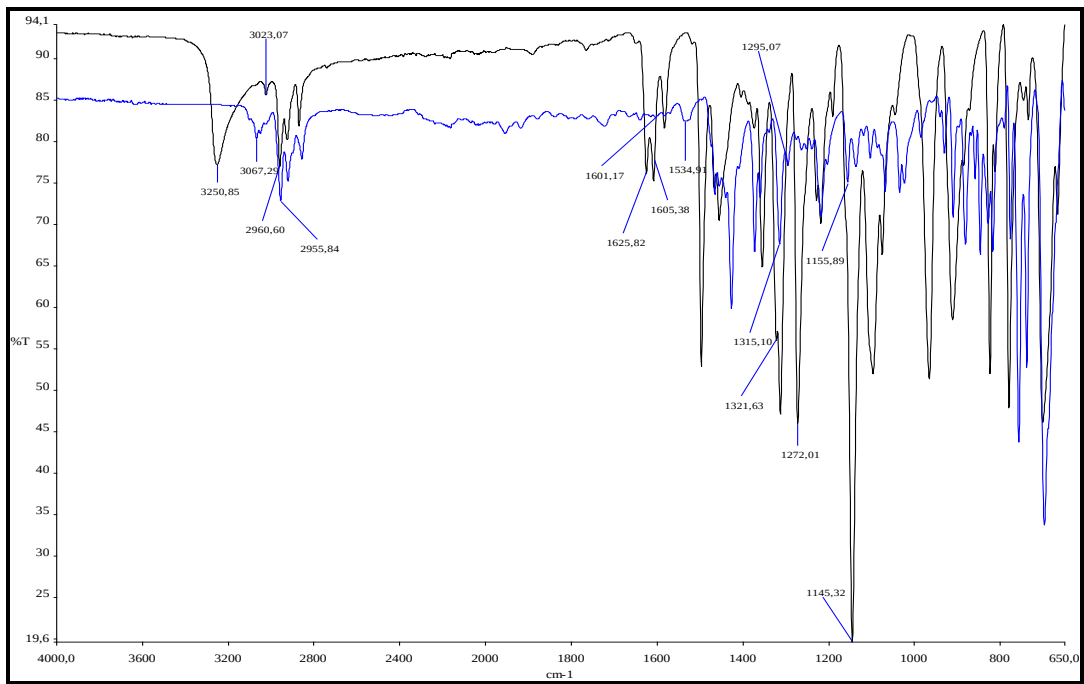
HfL3Cl₂ bileşiğinin H₂L3 ve Na₂L3 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.56 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6 da, HfL3Cl₂ bileşiğinin H₂L3 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.57 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.8 de verildi.



Şekil 5.56. HfL3Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L3}$ ve $\text{Na}_2\text{L3}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

$\text{H}_2\text{L3}$ bileşiğinden elde edilen $\text{Na}_2\text{L3}$ tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,28 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,53 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,01 ppm de aromatik halkaya bağlı 3 protona karşılık gelen CH_3 protonları, 2,56 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,88 ppm, 1,44 ppm, 1,80 ppm, 2,09

ppm ve 3,41 ppm de gözlemlendi. $\text{Na}_2\text{L3}$ bileşiğinde 6,04 (d) ppm, 6,06 (d) ppm, 6,42 (s) ppm görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,57 (d) ppm, 7,63 (d) ppm, 8,40 (s) ppm de gözlemlendi. $\text{Na}_2\text{L3}$ bileşiğinde HC=N imin protonuna ait tekli pik 7,55 ppm de gözlenirken komplekste bu pik 8,46 ppm e kaydı. Kompleksleşme sonucunda OH ve NH protonları gözlenmedi. HfL3Cl_2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ verileri hafniyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



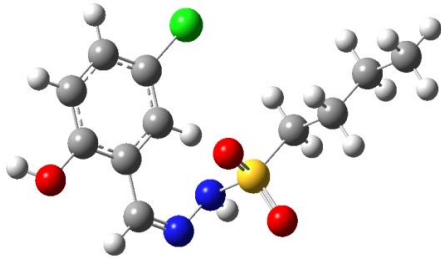
Şekil 5.57. HfL3Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L3}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

$\text{H}_2\text{L3}$ ligandında 1625 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C=N})$ imin gerilme titreşim bandının HfL3Cl_2 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1601 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. $\text{H}_2\text{L3}$ ligandında 1272 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C-O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1295 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. HfL3Cl_2 kompleksinin IR spektrumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1315 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1155 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L3}$ ligandının O,N,N donör atomlarına sahip üç dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfL_3Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($4,68 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

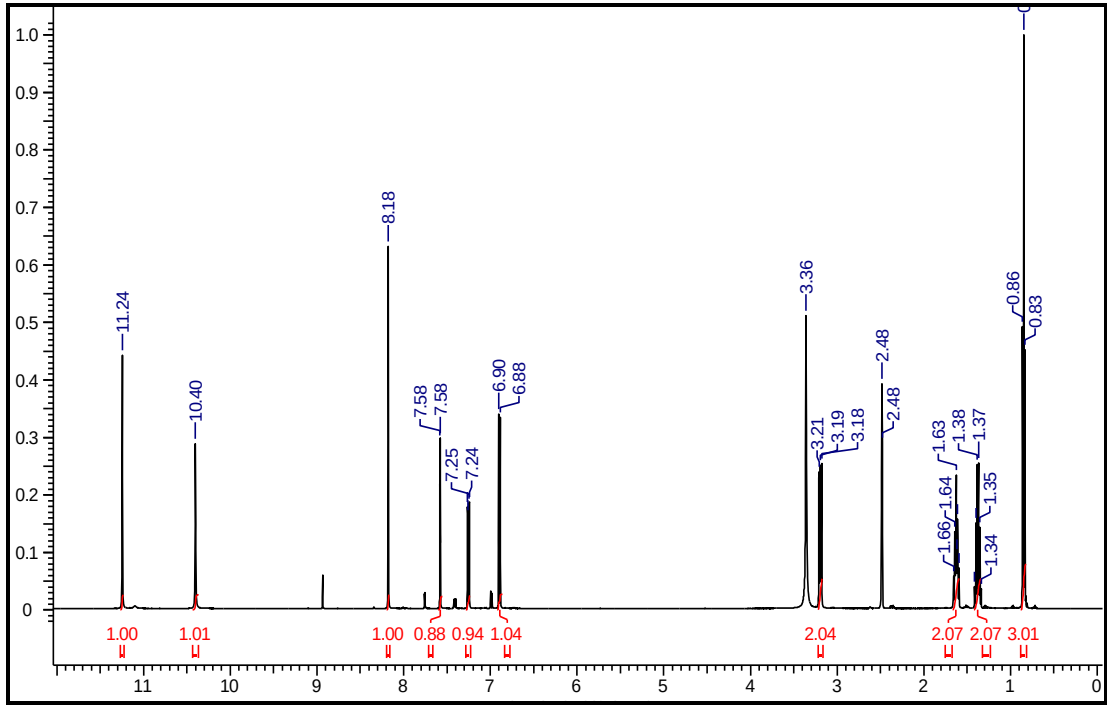
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.16. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazon (H_2L_4)



Şekil 5.58. H_2L_4 bileşiğinin 3D-yapısı

H_2L_4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.59 da, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.60 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10 da, FT-IR spektrumu Şekil 5.61 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.11 de ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.62 de verildi.

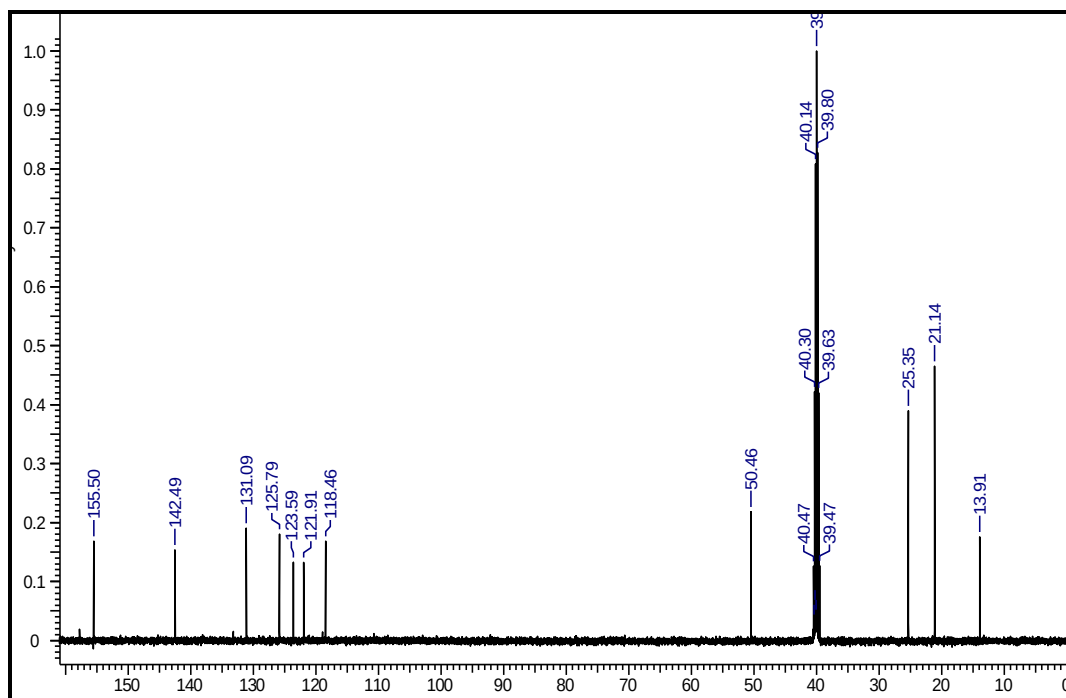


Şekil 5.59. H₂L4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

H₂L4 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,85 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,38 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,63 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 3,19 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO₂ ye bağlı **CH**₂ (4) protonlarına, 6,90 (d), 7,24 (d) ve 7,58 (s) ppm de görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. **HC=N** imin grubuna bağlı hidrojene ait pik 8,18 ppm de gözlemlendi. L1 bileşiğinde 7,75 ppm de gözlenen sekonder amine ait pikin H₂L4 bileşiğinde düşük alana kayarak 10,40 ppm de daha yüksek kimyasal kayma değerinde olduğu gözlemlendi. 11,24 ppm deki pik ise fenolik **OH** protonuna aittir.

Çizelge 5.9. H₂L4 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	H ₂ L4	NaHL4	ZrHL4Cl ₃	Hf HL4Cl ₃	Na ₂ L4	ZrL4Cl ₂	HfL4Cl ₂
CH ₂ -CH ₃	0,85 (t 3H)	0,81 (t 3H)	0,84	0,93	0,82 (t 3H)	0,86	0,88
CH ₂ -CH ₃	1,38 (m 2H)	1,30 (m 2H)	1,46	1,24	1,27 (m 2H)	1,42	1,17
-CH ₂ -	1,63 (m 2H)	1,56 (m 2H)	1,61	1,45	1,54 (m 2H)	1,76	1,41
SO ₂ -CH ₂	3,19 (t 2H)	2,67 (t 2H)	3,22	3,22	2,56 (t 2H)	3,39	3,17
(C-H)Ar	6,88-7,58(3 H)	6,69-7,11(3H)	6,95-7,91	6,91-7,91	6,04-6,59(3H)	6,18-7,19	6,84-7,09
HC=N	8,18 (s 1H)	7,70 (s 1H)	7,98	8,21	7,52 (s 1H)	7,26	7,92
NH	10,40 (s 1H)	-	10,09	10,10	-	-	-
OH	11,24 (s 1H)	12,89 (s 1H)	-	-	-	-	-



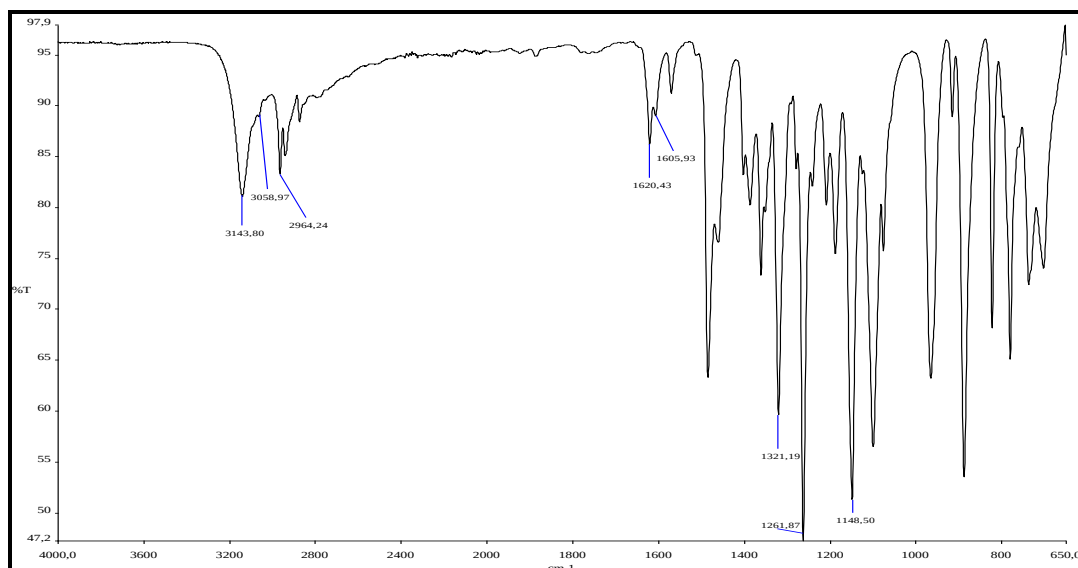
Şekil 5.60. H₂L4 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumu için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 13,91 ppm de, (2) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 21,14 ppm de, (3) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 25,35 ppm de, SO₂ ye bağlı (4) nolu CH₂ karbonu 50,46 ppm de, aromatik halkadaki (5-9 nolu) karbon atomları 118,46, 121,91, 123,59, 125,79 ve 131,09 ppm de, (11) nolu fenolik HO-C karbonuna ait pik

142,49 ppm de ve (12) nolu C=N karbonuna ait pik 155,50 ppm de gözlemlendi. DMSO- d_6 çözücü piki ise 40,47-39,47 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.

Çizelge 5.10. H_2L4 ve bundan sentezlenen tuzların ^{13}C -NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	CH_2-CH_3	CH_2-CH_3	$-CH_2-$	SO_2-CH_2	$(C-H)Ar$	$HC=N$	$C-OH$
H_2L4	13,91	21,14	25,35	50,46	118,46-131,09	155,50	142,49
$NaHL4$	14,13	21,80	26,51	50,60	117,25-126,57	136,24	155,97
Na_2L4	14,28	21,99	26,88	51,79	109,45-130,07	143,22	169,10

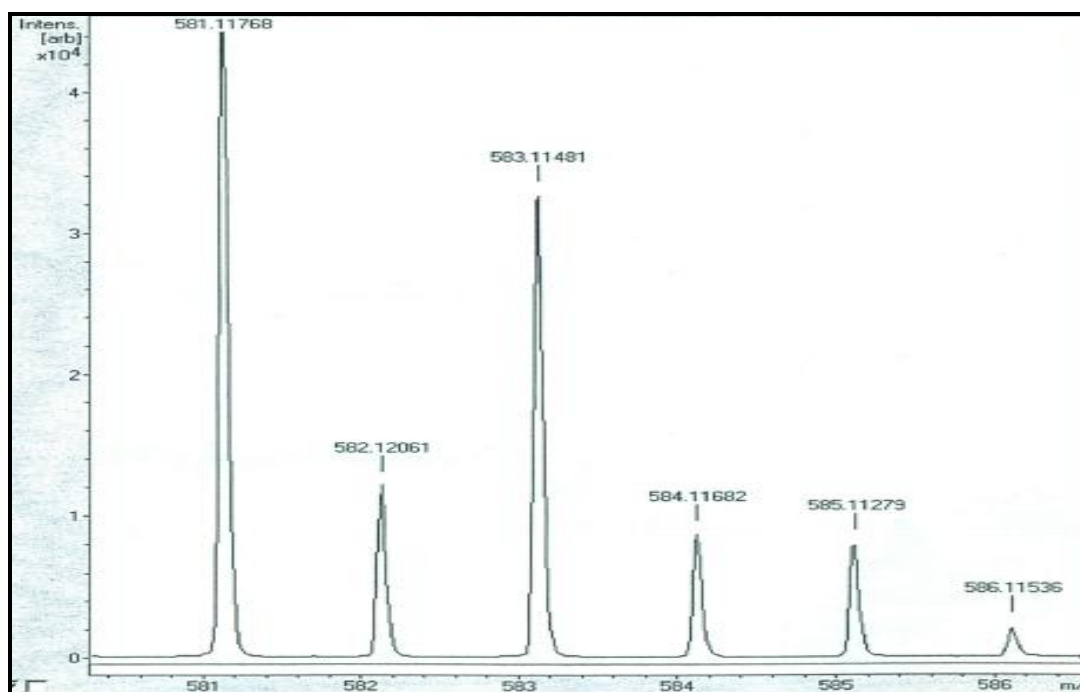


Şekil 5.61. H_2L4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

H_2L4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3143 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bant sekonder amin $\nu(NH)$ gerilme, 2964 cm^{-1} de $\nu_{as}(CH_3)$ asimetrik gerilme, 2870 cm^{-1} de $\nu_s(CH_3)$ simetrik gerilme, 1620 cm^{-1} de $\nu(C=N)$ gerilme, 1605 cm^{-1} de $\nu(C=C)$ aromatik gerilme, $1461-1485\text{ cm}^{-1}$ de $\delta(CH)$ aromatik düzlem içi eğilme, 1321 cm^{-1} de $\nu_{as}(SO_2)$ asimetrik gerilme, 1261 cm^{-1} de $\nu(CO)$ gerilme, 1148 cm^{-1} de $\nu_s(SO_2)$ simetrik gerilme, 881 cm^{-1} de $\nu(SN)$ gerilme, 737 cm^{-1} de $\nu(CS)$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

Çizelge 5.11. H_2L4 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları

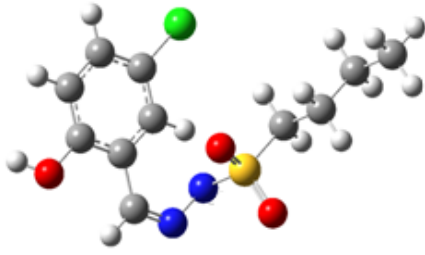
İşaretleme (cm ⁻¹)	H ₂ L4	NaHL4	ZrHL4Cl ₃	Hf HL4Cl ₃	Na ₂ L4	ZrL4Cl ₂	HfL4Cl ₂
ν(NH)	3143	-	3199	3152	-	-	-
ν(CH) _{Ar}	3058	3027	3074	3062	3015	3079	3091
ν _{as} (CH ₃)	2964	2960	2963	2965	2954	2964	2964
ν(C=N)	1620	1619	1592	1592	1617	1607	1605
ν(C=C)	1605	1595	1528	1570	1589	1543	1542
ν _{as} (SO ₂)	1321	1317	1330	1319	1345	1322	1320
ν(CO)	1261	1266	1298	1296	1306	1296	1292
ν _s (SO ₂)	1148	1147	1151	1143	1156	1153	1155



Şekil 5.62. H₂L4 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

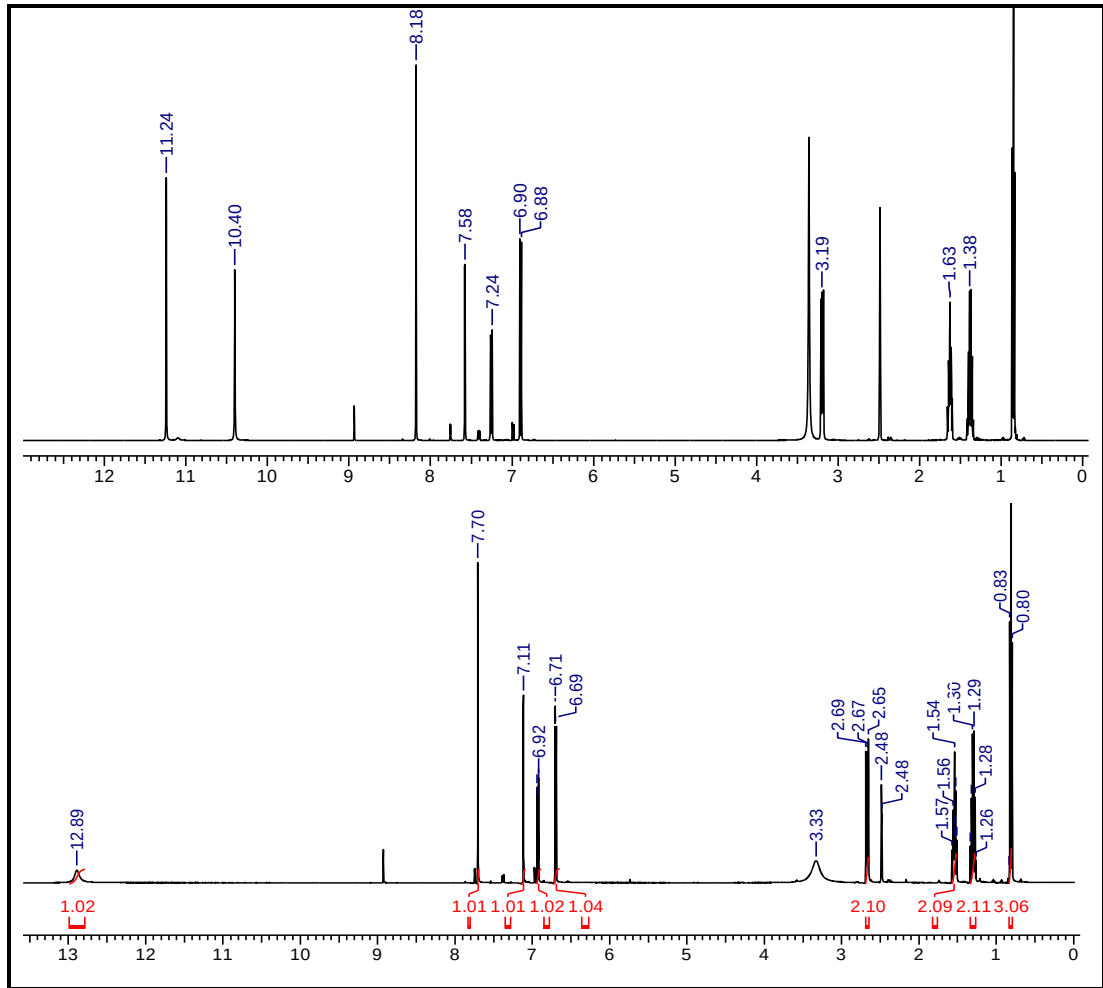
ESI (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan H₂L2 bileşiğinin (MA: 290,77 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki temel pik olarak [2M]⁺, 581,117 de gözlemlendi.

5.17. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Tuzu Sodyum (NaHL4)



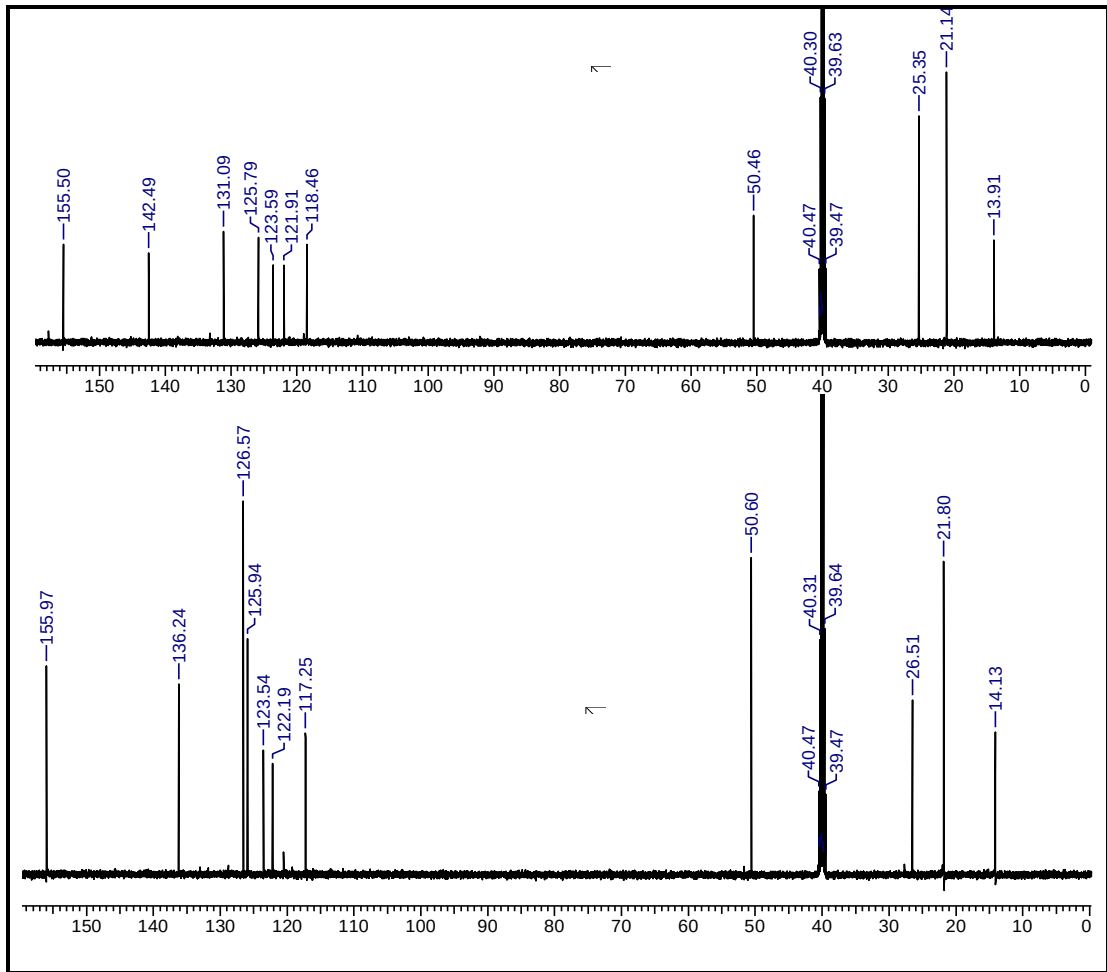
Şekil 5.63. NaHL4 bileşiğinin 3D-yapısı

NaHL4 bileşiğinin H₂L4 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.64 ve 5.65 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10 da verildi. NaHL4 bileşiğinin H₂L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.66 da ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.11 de verildi.



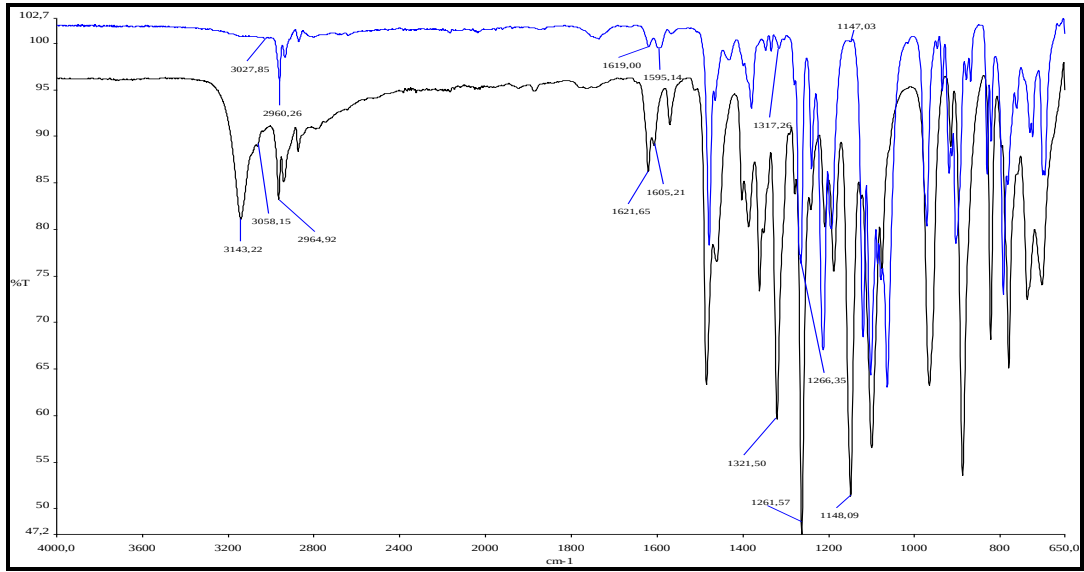
Şekil 5.64. NaHL4 bileşiğinin H₂L4 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

NaHL4 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,81 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,30 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,56 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,67 ppm de 2 protona karşılık gelen SO₂ ye bağlı **CH**₂ (4) protonlarına, 6,69 (d), 6,92 (d) ve 7,11 (s) ppm deki pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. 8,18 ppm de gözlenen **HC**=N imin grubuna bağlı hidrojene ait singlet pik, NaHL4 bileşiğinde yüksek alana kayarak 7,70 ppm de gözlemlendi. H₂L4 bileşiğinde 10,40 ppm de gözlenen sekonder amine ait proton pikinin NaHL4 bileşiğinde kaybolması, kopan protonun sekonder amindeki proton olduğunu deneysel olarak gösterdi. 11,24 ppm deki fenolik **OH** protonunun ise 12,89 ppm de daha düşük alana kaydığı gözlemlendi.



Şekil 5.65. NaHL4 bileşiğinin H₂L4 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³C-NMR spektrumu

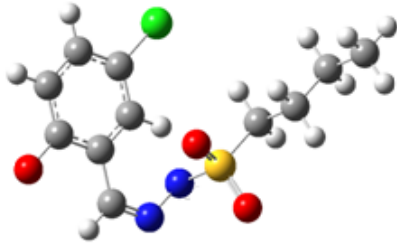
^{13}C -NMR için çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,13 ppm de, (2) nolu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 21,80 ppm de, (3) nolu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 26,51 ppm de, (4) nolu SO_2 ' ye bağlı CH_2 karbonu 50,68 ppm de, aromatik halkadaki (5-9 nolu) karbon atomları 117,25, 122,19, 123,54, 125,94, 126,57 ppm de, (11) nolu C=N karbonuna ait pik 136,24 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 155,97 ppm de gözlemlendi. DMSO- d_6 çözücü piki 39,47-40,47 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 5.66. NaHL4 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L4}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

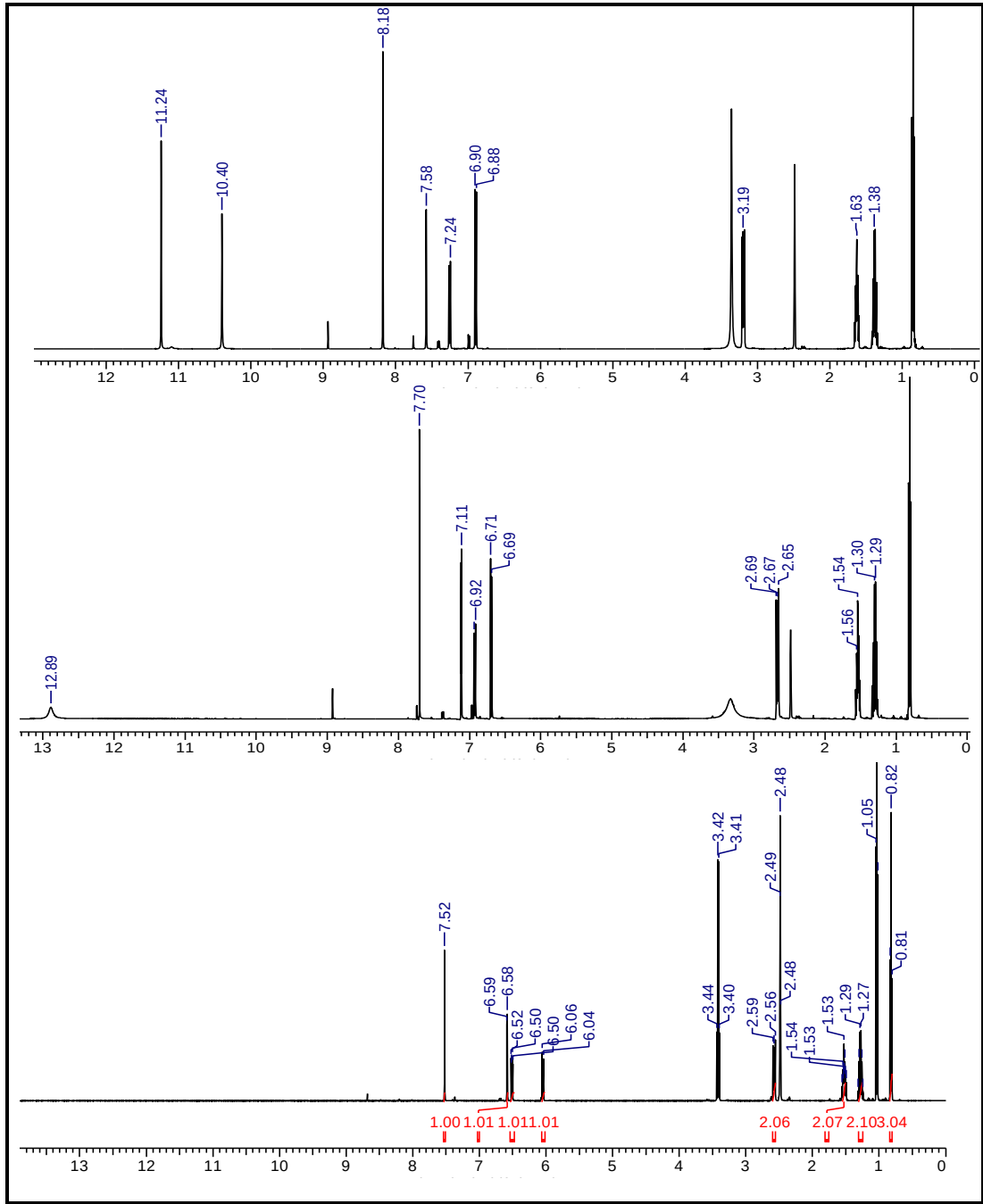
$\text{H}_2\text{L4}$ bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3143 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın NaHL4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. NaHL4 bileşiğinde, 3027 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2960 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2869 cm^{-1} de, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1619 cm^{-1} de $\nu(\text{C=N})$ gerilme, 1595 cm^{-1} de, $\nu(\text{C=C})$ aromatik gerilme, 1317 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1266 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1147 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 875 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 753 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.18. 5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($\text{Na}_2\text{L4}$)



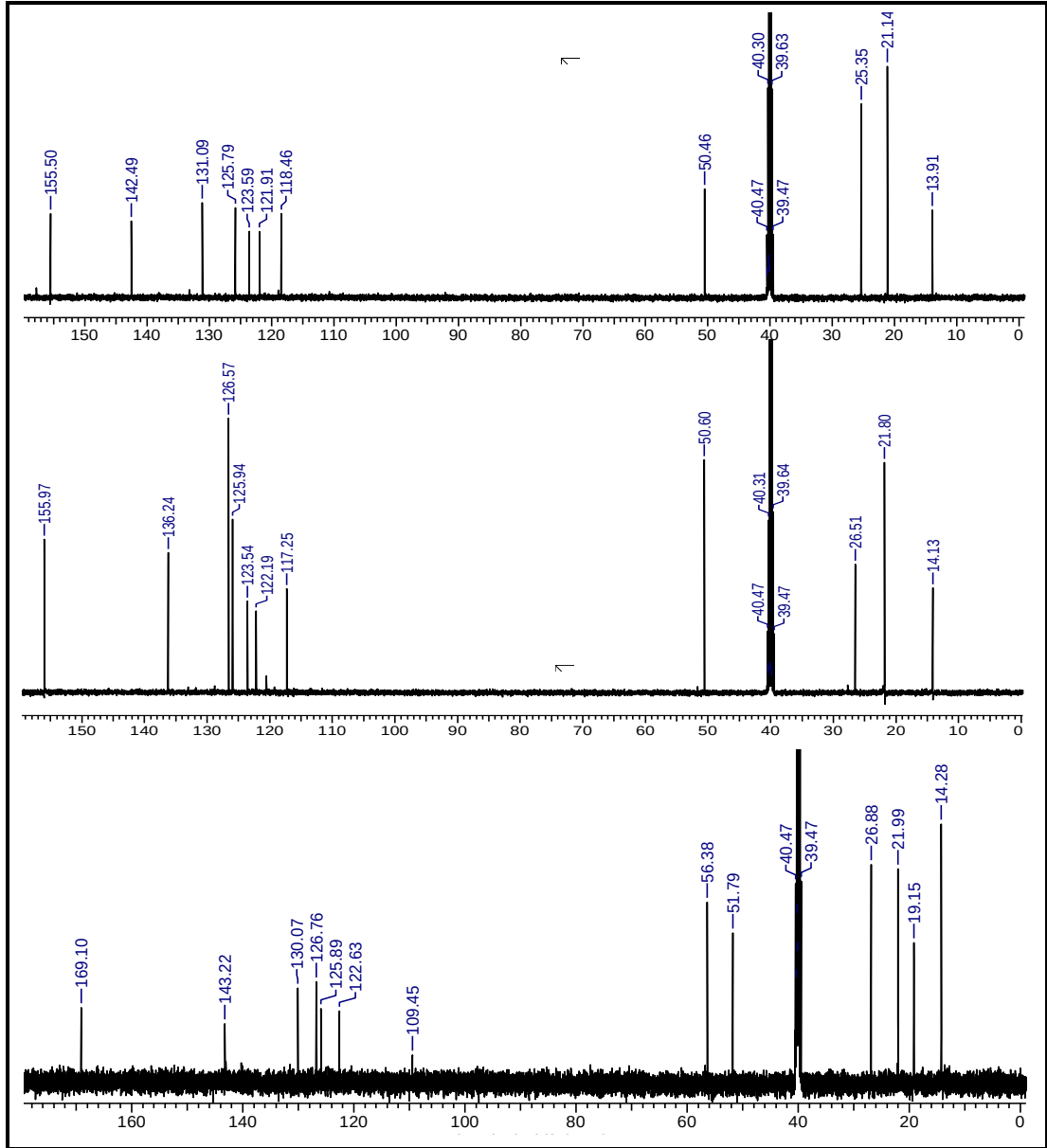
Şekil 5.67. Na₂L4 bileşiğinin 3D-yapısı

Na₂L4 bileşiğinin NaHL4 ve H₂L4 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.68 ve 5.69 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10 da verildi. NaHL4 bileşiğinin H₂L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.70 de ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.11 de verildi.



Şekil 5.68. $\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğinin NaHL4 ve $\text{H}_2\text{L4}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu $\text{H}_2\text{L4}$ bileşiğinin DMSO-d_6 içindeki ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH_3 protonlarına, 1,27 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonlarına, 1,54 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonlarına, 2,56 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO_2 ye bağlı CH_2 protonlarına, 6,04 (d), 6,52 (d) ve 6,59 (s) ppm deki pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. 8,18 ppm de gözlenen HC=N imin grubuna

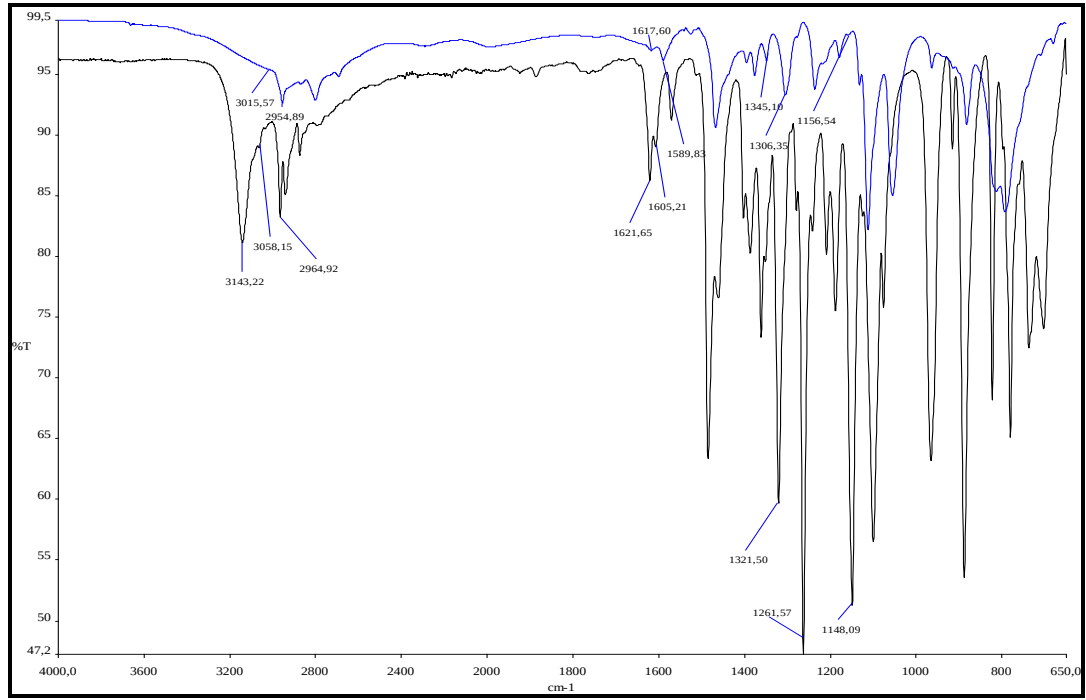
bağlı hidrojene ait singlet pik, $\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğinde yüksek alana kayarak 7,52 ppm de gözlemlendi. $\text{H}_2\text{L4}$ bileşiğinin spektrumunda sırasıyla 10,40 ppm ve 11,24 ppm de gözlenen NH ve OH protonlarının $\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğine ait spektrumda kaybolması, liganddaki iki asidik protonun koptuğunu deneysel olarak destekledi.



Şekil 5.69. $\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğinin NaHL4 ve $\text{H}_2\text{L4}$ ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR için çözücü olarak DMSO-d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,28 ppm de, (2) nolu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 21,99 ppm de,

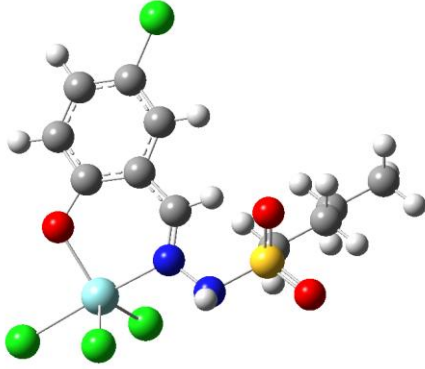
(3) nolu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 26,88 ppm de, (4) nolu SO_2 ' ye bağılı CH_2 karbonu 51,79 ppm de, aromatik halkadaki (5-9 nolu) karbon atomları 109,45, 122,63, 125,89, 126,76 ve 130,07 ppm de, (10) nolu C=N karbonuna ait pik 143,22 ppm de ve (11) nolu fenolik OH grubunun bağılı olduğu karbon atomu 169,10 ppm de gözlemlendi. DMSO-d_6 çözücü piki 39,47-40,47 ppm arasında gözlemlendi. Çözücü olarak kullanılan etanole ait çözücü pikleri sırasıyla 19,15 ve 56,38 ppm de gözlemlendi. [81].



Şekil 5.70. $\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğinin $\text{H}_2\text{L4}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

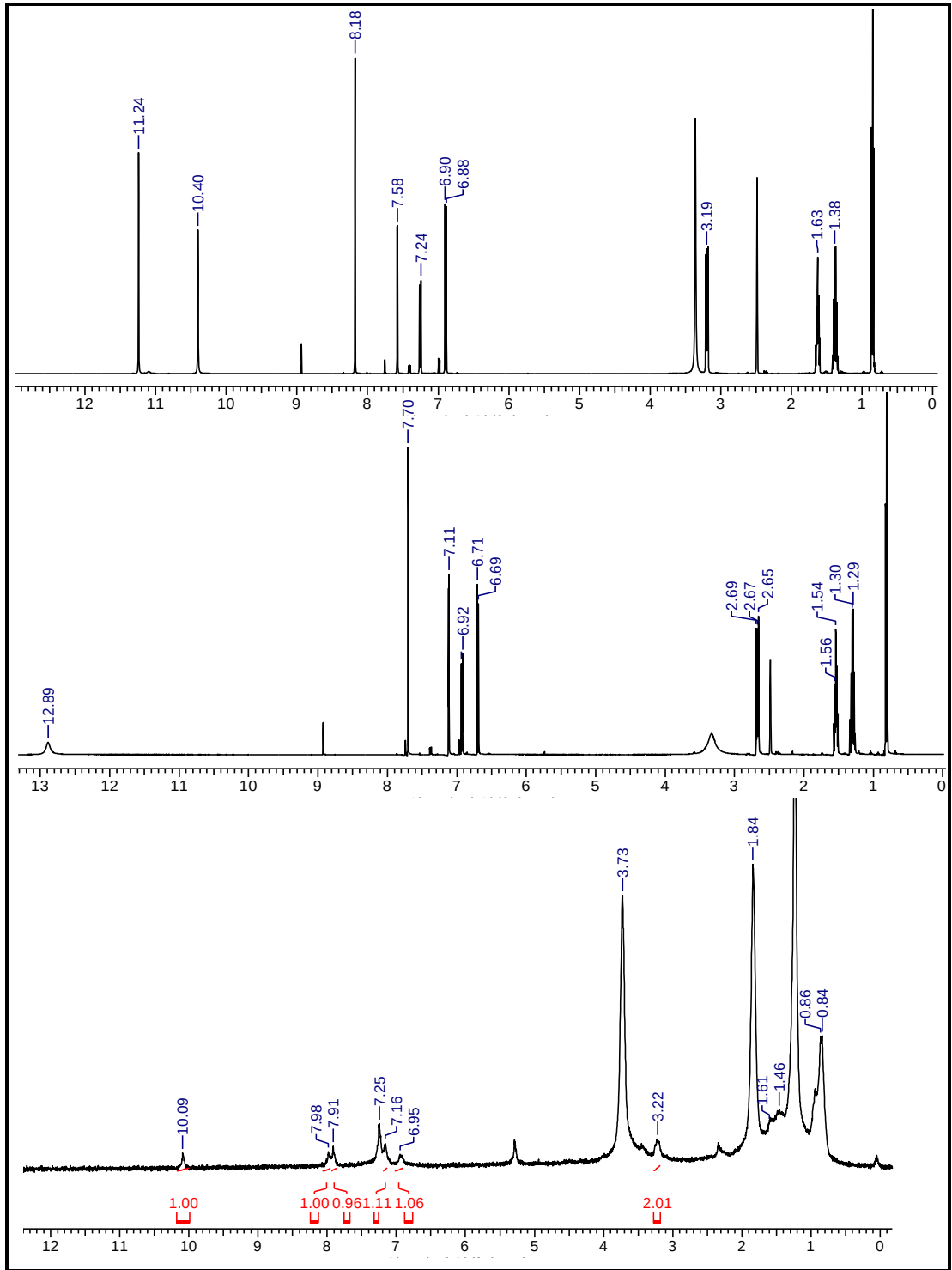
$\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğinde, 3015 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2954 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2801 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1617 cm^{-1} de $\nu(\text{C=N})$ gerilme, 1589 cm^{-1} de $\nu(\text{C=C})$ aromatik gerilme, 1345 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1306 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1156 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 881 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 792 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

**5.19. Trikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum (IV)
Kompleksi (ZrHL_4Cl_3)**



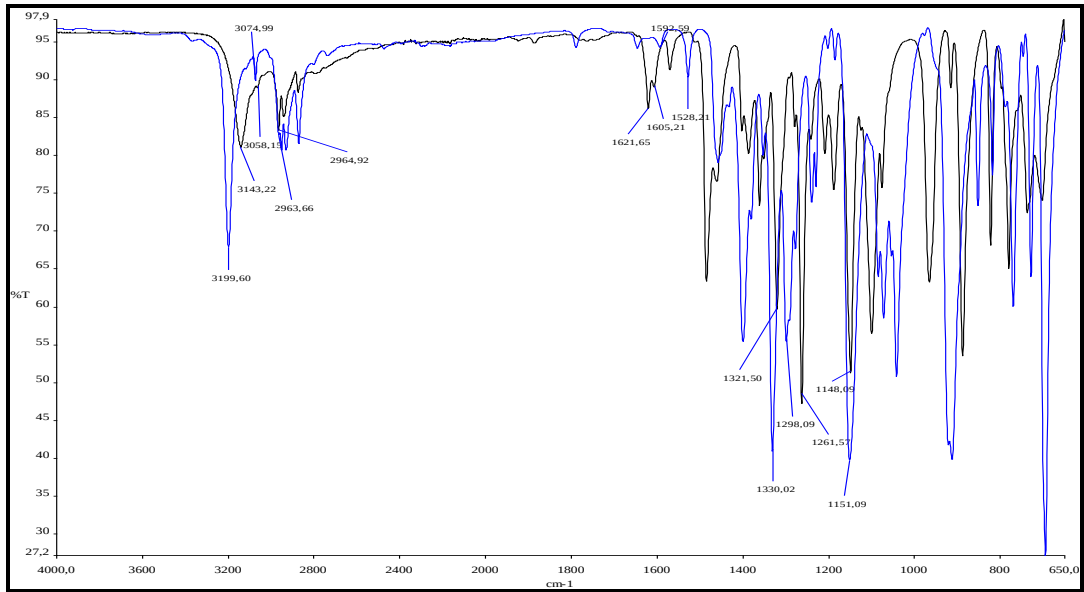
Şekil 5.71. ZrHL_4Cl_3 bileşiğinin 3D-yapısı

ZrHL_4Cl_3 bileşiğinin H_2L_4 ve NaHL_4 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.72 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 da, ZrHL_4Cl_3 bileşiğinin H_2L_4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.73 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.11 de verildi.



Şekil 5.72. ZrHL4Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L4}$ ve NaHL4 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H₂L4 bileşiğinden elde edilen NaHL4 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 0,81 ppm de **CH**₃ protonları, 1,30 ppm de CH₃-**CH**₂ protonları, 1,56 ppm de CH₂-**CH**₂-CH₂ protonları, 2,67 ppm de SO₂ ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,84 ppm, 1,46 ppm, 1,61 ppm ve 3,22 ppm de gözlemlendi. NaHL4 bileşiğinde 6,69 (d) ppm, 6,92 (d) ppm ve 7,11 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,95 (d) ppm, 7,16 (d) ppm ve 7,91 (s) ppm de gözlemlendi. NaHL4 bileşiğinde **HC**=N imin protonuna ait tekli pik 7,70 ppm de gözlenirken kompleksleşme sonucu bu pik 7,98 ppm e kaydı. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL4 bileşiğindeki fenolik OH protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan **NH** protonuna ait singlet pik 10,09 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ¹H-NMR spektumunda **OH** protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın zirkonyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.73. ZrHL4Cl₃ bileşiğinin H₂L4 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

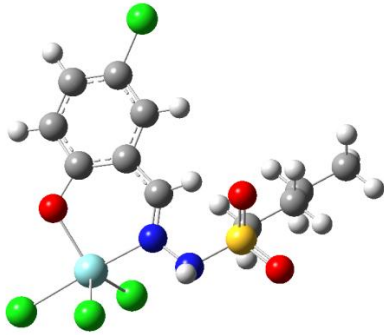
H₂L4 ligandında 1620 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli ν (C=N) imin gerilme titreşim bandının ZrHL4Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1592 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L4 ligandında 1261 cm⁻¹ de belirlenen ν (C-O) gerilme titreşimi ise kompleks

oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1298 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. ZrHL4Cl_3 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1330 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1151 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L4}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrHL4Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($19,64\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

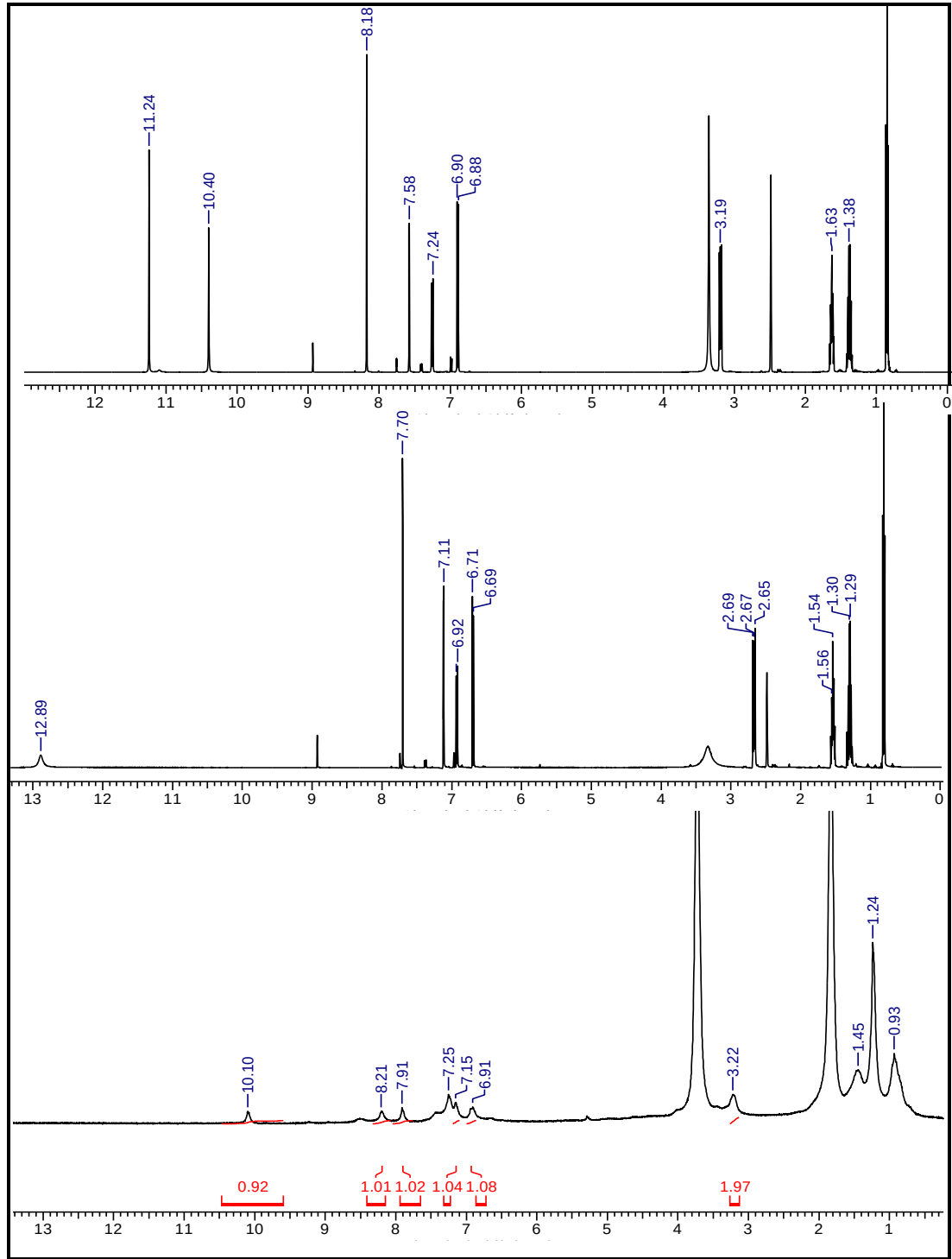
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.20. Trikloro(5-klor-salisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfHL4Cl_3)



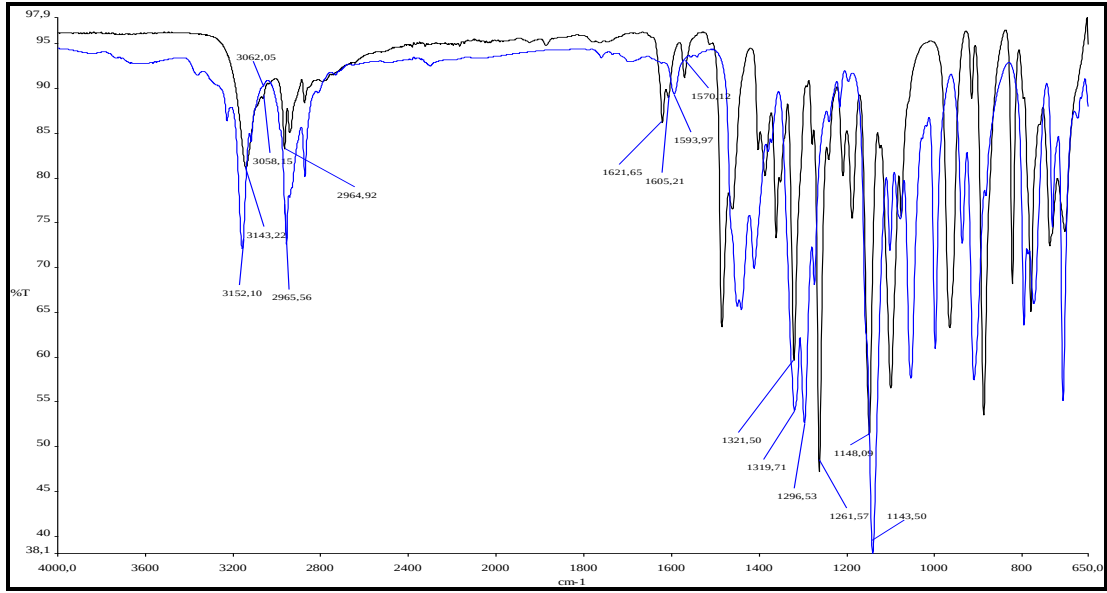
Şekil 5.74. HfHL4Cl_3 bileşiğinin 3D-yapısı

HfHL4Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L4}$ ve NaHL4 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.75 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 da, HfHL4Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L4}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.76 da, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.11 de verildi.



Şekil 5.75. HfHL_4Cl_3 bileşiğinin H_2L_4 ve NaHL_4 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H₂L4 bileşiğinden elde edilen NaHL4 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 0,81 ppm de **CH**₃ protonları, 1,30 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,56 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ protonları, 2,67 ppm de SO₂ ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,84 ppm, 1,24 ppm, 1,45 ppm ve 3,22 ppm de gözlemlendi. NaHL4 bileşiğinde 6,69 (d) ppm, 6,92 (d) ppm ve 7,11 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,91 (d) ppm, 7,15 (d) ppm ve 7,91 (s) ppm de gözlemlendi. NaHL4 bileşiğinde **HC**=N imin protonuna ait tekli pik 7,70 ppm de gözlenirken kompleksleşme sonucu bu pik 8,21 ppm e kaydı. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL4 bileşiğindeki fenolik **OH** protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan **NH** protonuna ait singlet pik 10,09 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ¹H-NMR spektumunda **OH** protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın hafniyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.76. HfHL4Cl₃ bileşiğinin H₂L4 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

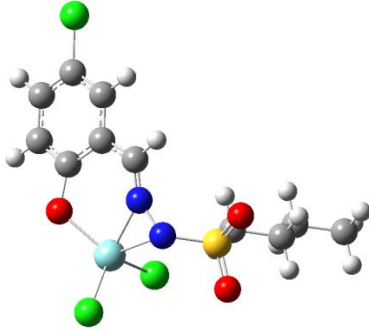
H₂L4 ligandında 1620 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli ν (C=N) imin gerilme titreşim bandının HfHL4Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1592 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. Çünkü bu koordinasyon C=N bağının zayıflamasına neden olur. H₂L4 ligandında 1261 cm⁻¹ de belirlenen ν (C-O) gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu

ile yüksek dalga sayısına kayarak 1296 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. HfHL4Cl₃ kompleksinin IR spektumunda $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1319 cm^{-1} de ve $\nu_s(\text{SO}_2)$ titreşimi 1143 cm^{-1} de belirlendi ve kompleks oluşumu ile belirgin bir kayma gözlenmedi. Bu verilere göre H₂L4 ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrHL4Cl₃ kompleksinin molar iletkenlik değeri ($11,62\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

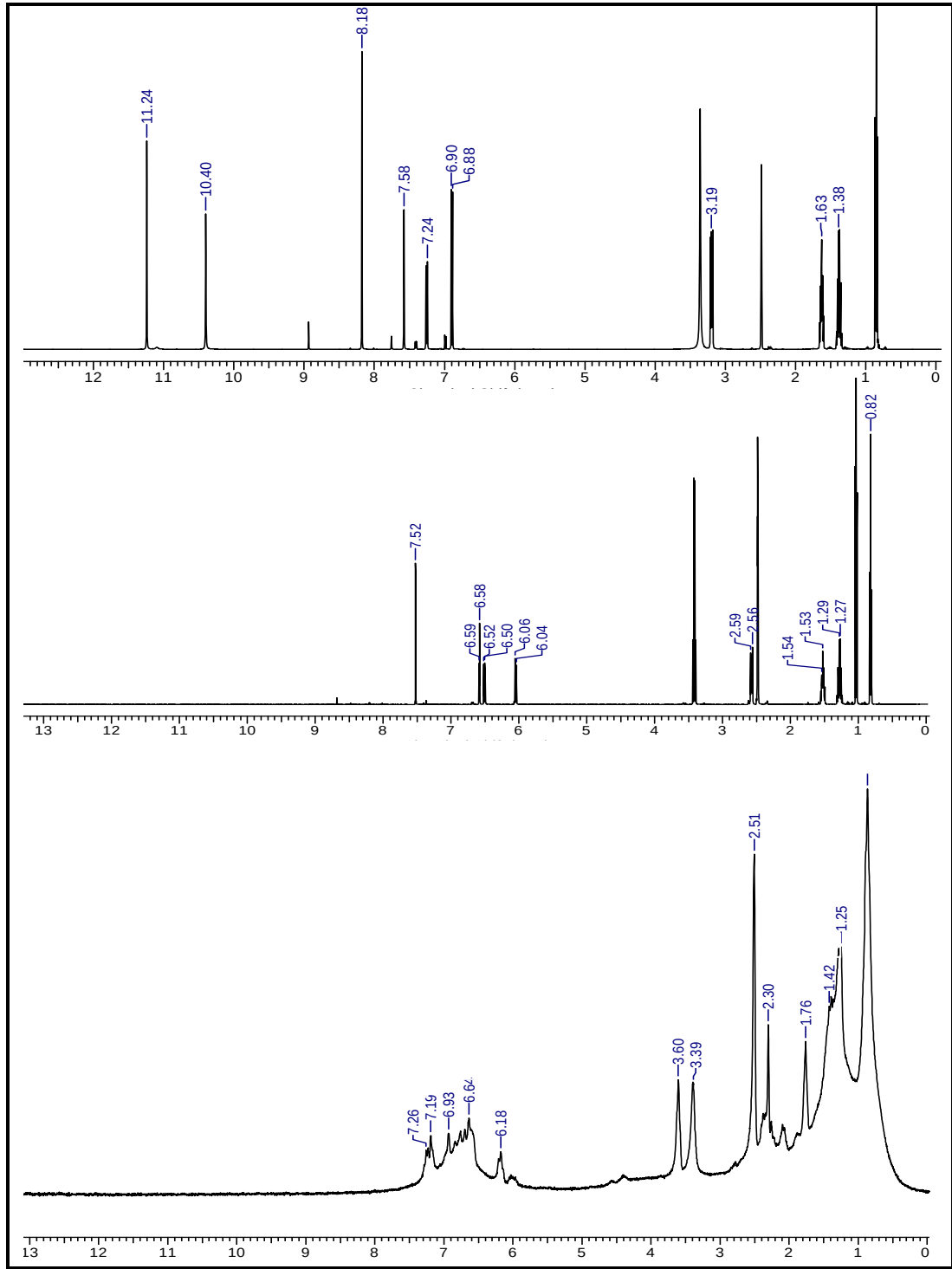
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.21. Dikloro(5-klorsalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL4Cl₂)



Şekil 5.77. ZrL4Cl₂ bileşiğinin 3D-yapısı

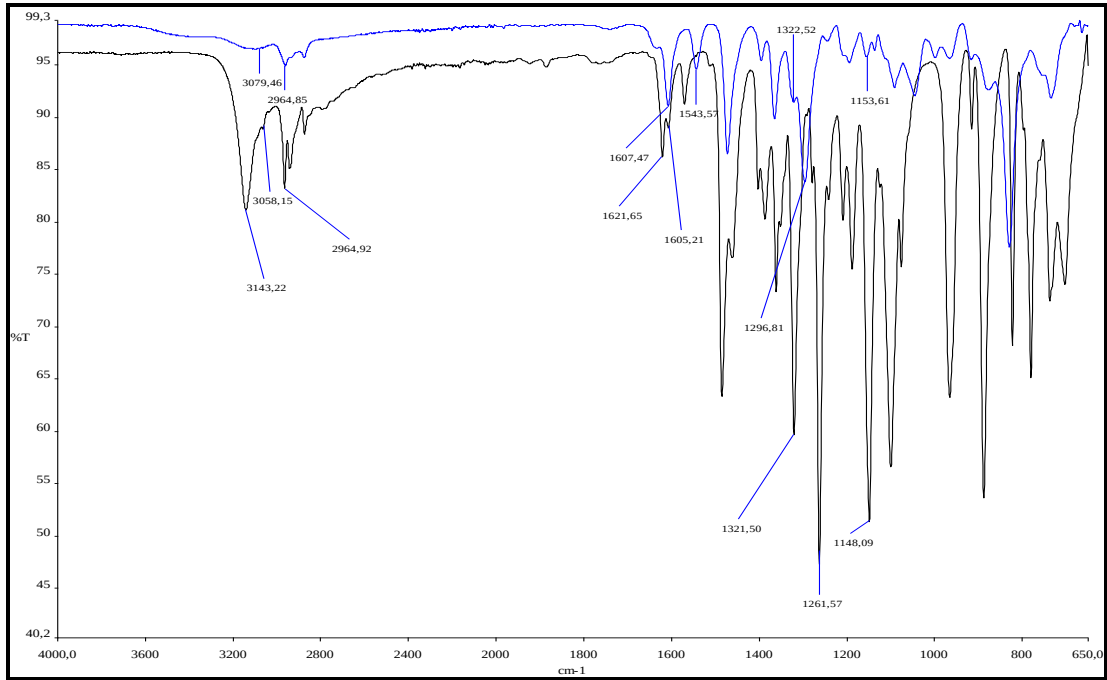
ZrL4Cl₂ bileşiğinin H₂L4 ve NaHL4 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektumu Şekil 5.78 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 da, ZrL4Cl₂ bileşiğinin H₂L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektumu Şekil 5.79 da, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.11 de, ZrL4Cl₂ bileşiğinin MALDI-TOF MS tekniği ile alınan kütle spektumu Şekil 5.80 de verildi.



Şekil 5.78. ZrL_4Cl_2 bileşiğinin H_2L_4 ve Na_2L_4 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_4 bileşiğinden elde edilen Na_2L_4 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,27 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,54 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,56 ppm de SO_2 ' ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme

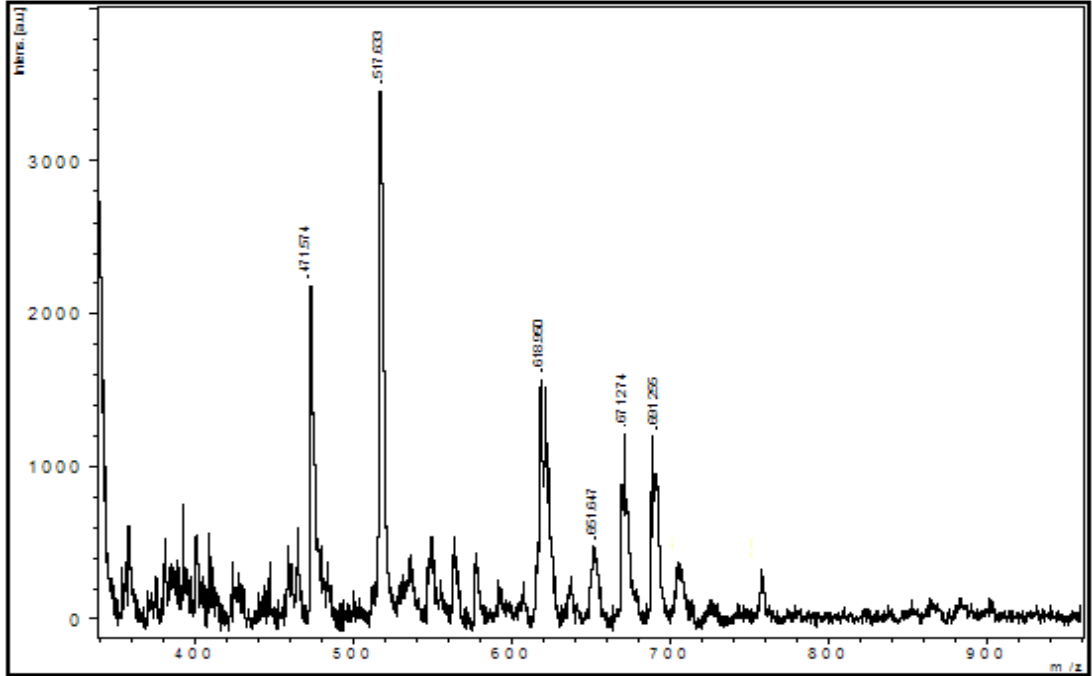
sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,86 ppm, 1,42 ppm, 1,76 ppm ve 3,39 ppm de gözlemlendi. Na₂L4 bileşiğinde 6,04 (d) ppm, 6,52 (d) ppm, 6,59 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,18 (d) ppm, 6,64 (d) ppm, 7,19 (s) ppm de gözlemlendi. Na₂L4 bileşiğinde **HC=N** imin protonuna ait tekli pik 7,52 ppm de gözlemlenirken komplekste bu pik 7,26 ppm e kaydı. Kompleksleşme sonucunda **OH** ve **NH** protonları gözlemlenmedi. ZrL₄Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR verileri zirkonyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



Şekil 5.79. ZrL₄Cl₂ bileşiğinin H₂L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H₂L4 ligandında 1620 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının ZrL₄Cl₂ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1607 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlemlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L4 ligandında 1261 cm⁻¹ de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1296 cm⁻¹ de orta şiddette bir bant olarak gözlemlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. ZrL₄Cl₂ kompleksinin IR spektrumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1322 cm⁻¹ de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$

titreşimi 1153 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L4}$ ligandının O,N,N donör atomlarına sahip üç dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.



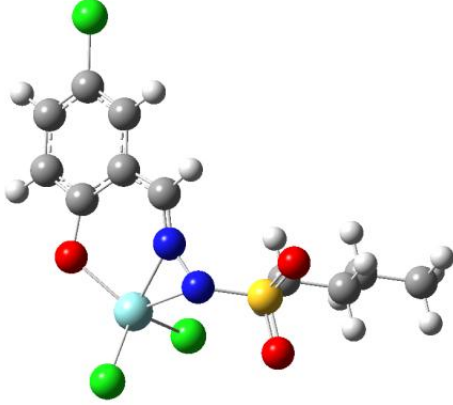
Şekil 5.80. ZrL4Cl_2 bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu

ZrL4Cl_2 kompleksinin ($\text{MA}: 450,88\text{ g.mol}^{-1}$) kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[\text{M}-2\text{H}+\text{Na}]^+$, 471,57 de ve $[\text{M}+\text{Na}+\text{THF}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ iyon piki, 517,6 da temel pik olarak gözlemlendi. Ayrıca $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}+2\text{THF}]^+$ iyon piki 618, 9 da ve $[\text{M}+2\text{H} + \text{Na} + 3\text{THF}]^+$ iyon piki ise 691,2 de gözlemlendi.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrL4Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($14,36\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

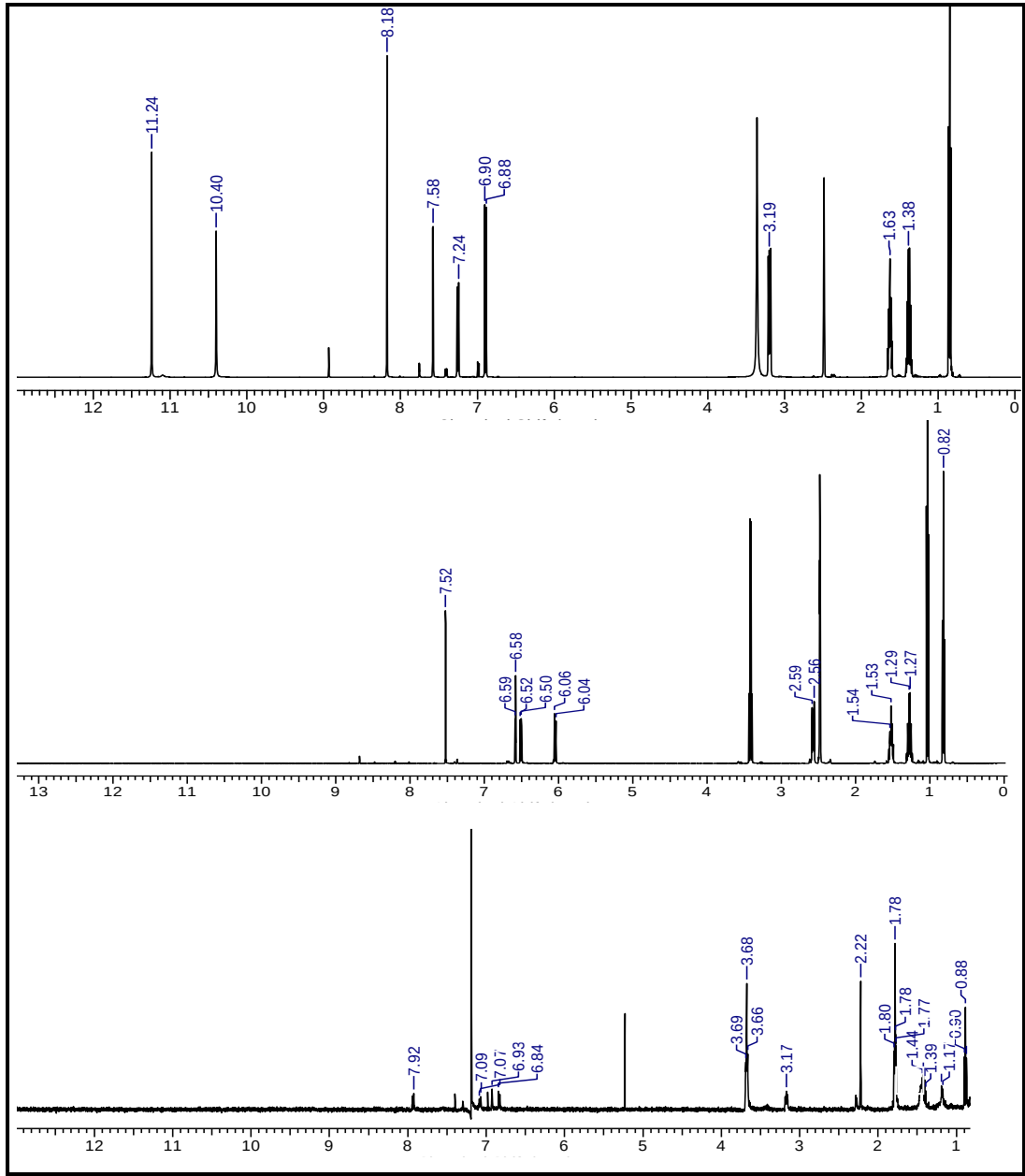
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

**5.22. Dikloro(5-klorosalisilaldehitbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
Kompleksi (HfL4Cl₂)**



Şekil 5.81. HfL4Cl₂ bileşiğinin 3D-yapısı

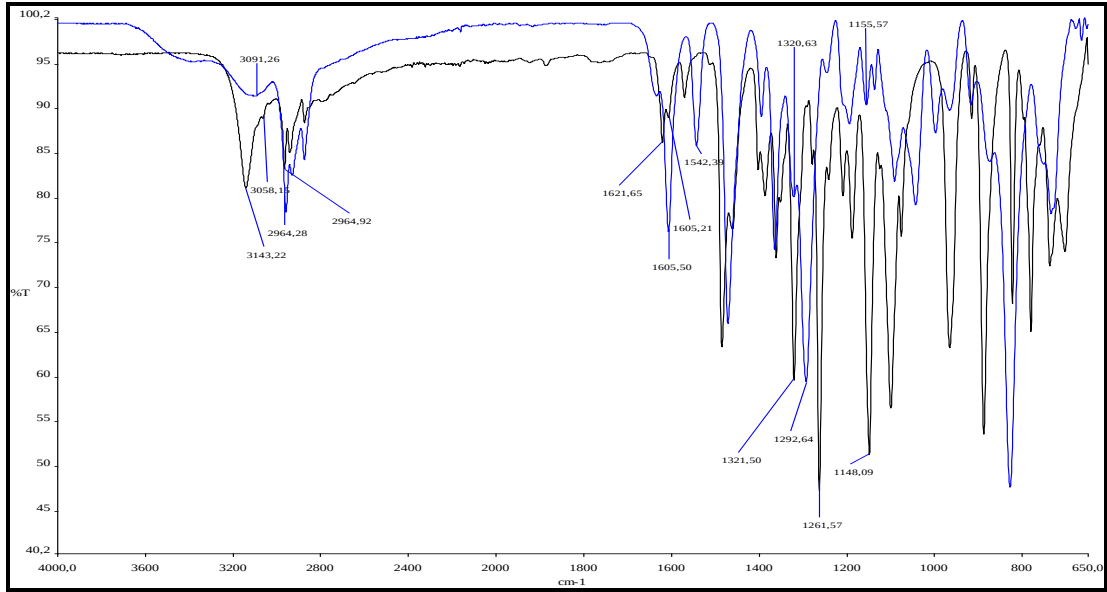
HfL4Cl₂ bileşiğinin H₂L4 ve NaHL4 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.82 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9 da, HfL4Cl₂ bileşiğinin H₂L4 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.83 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.11 de verildi.



Şekil 5.82. HfL_4Cl_2 bileşiğinin H_2L_4 ve Na_2L_4 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_4 bileşiğinden elde edilen Na_2L_4 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,27 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,54 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,56 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,88 ppm, 1,17 ppm, 1,41 ppm ve 3,17 ppm de gözlemlendi. Na_2L_4 bileşiğinde 6,04 (d) ppm, 6,52 (d) ppm, 6,59 (s) ppm görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,84 (d) ppm, 6,93 (d) ppm, 7,09 (s) ppm

ppm de gözlemlendi. $\text{Na}_2\text{L4}$ bileşiğinde $\text{HC}=\text{N}$ imin protonuna ait tekli pik 7,52 ppm de gözlenirken komplekste bu pik 7,92 ppm e kaydı. Kompleksleşme sonucunda OH ve NH protonları gözlenmedi. HfL4Cl_2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ verileri hafniyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



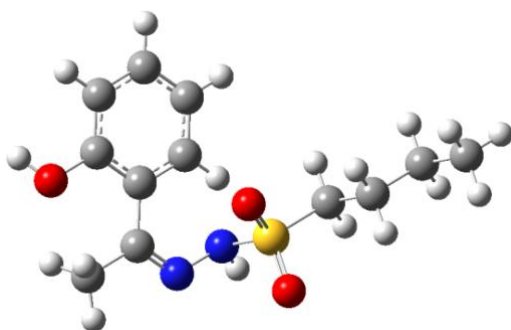
Şekil 5.83. HfL4Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L4}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

$\text{H}_2\text{L4}$ ligandında 1620 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının HfL4Cl_2 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1605 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. $\text{H}_2\text{L4}$ ligandında 1261 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1292 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna koordine olduğunu gösterdi. HfL4Cl_2 kompleksinin IR spektrumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1320 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1155 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L4}$ ligandının O,N,N donör atomlarına sahip üç dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfL4Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($3,89 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

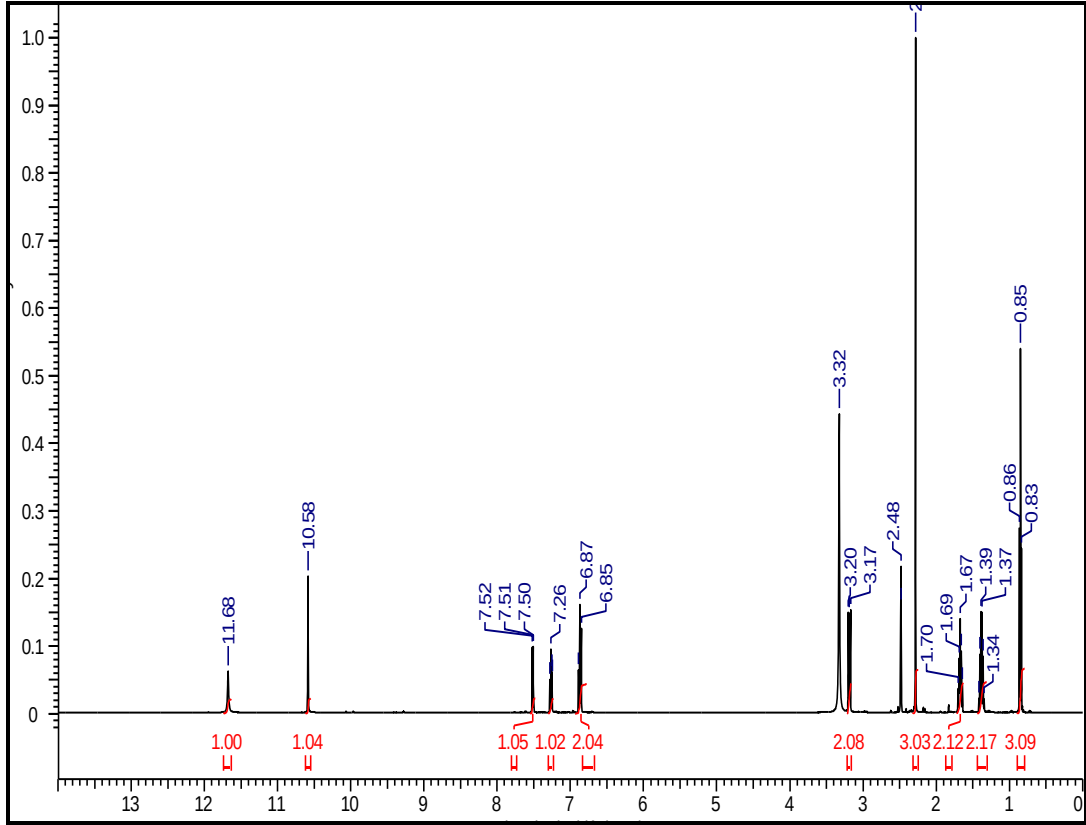
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.23. 5-Hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazon ($\text{H}_2\text{L5}$)



Şekil 5.84. $\text{H}_2\text{L5}$ bileşiğinin 3D-yapısı

$\text{H}_2\text{L5}$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.85 de, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.86 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13 de, FT-IR spektrumu Şekil 5.87 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.14 de ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.88 de verildi.

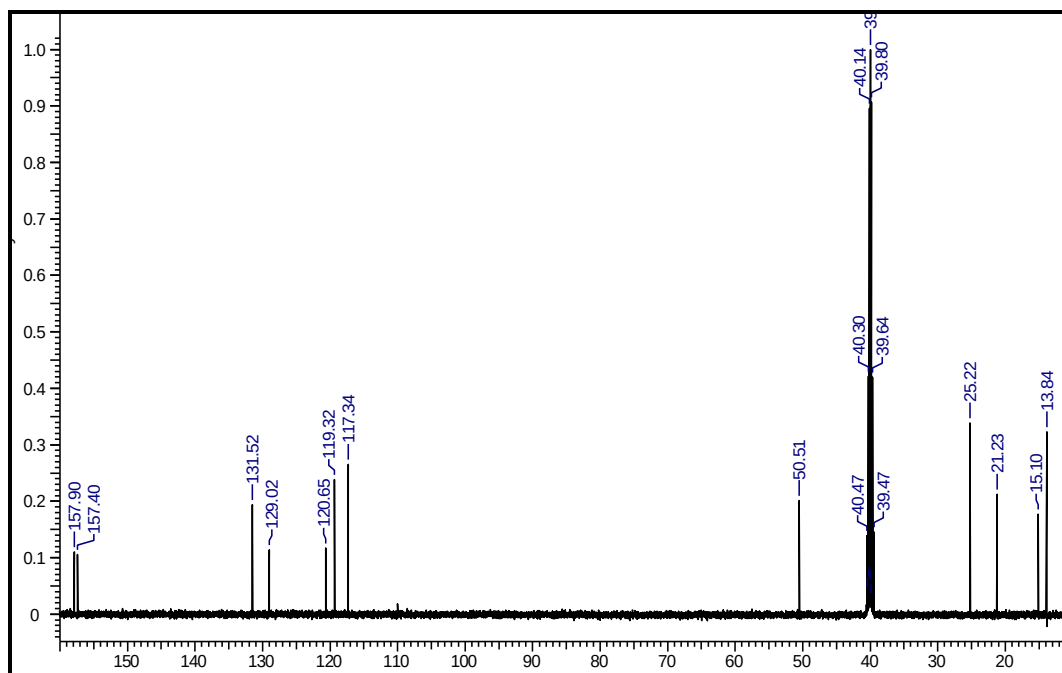


Şekil 5. 85. H₂L5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

H₂L5 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,85 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,39 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,67 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,28 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı **CH**₃ (4) protonlarına, 3,20 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik **SO**₂'ye bağlı **CH**₂ (5) protonlarına, 6,85 (d), 6,87 (d), 7,26 (t) ve 7,52 (t) ppm deki görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. L1 bileşiğinde 7,75 ppm de gözlenen sekonder amine ait pikin H₂L5 bileşiğinde düşük alana kayarak 10,58 ppm de daha yüksek kimyasal kayma değerinde olduğu gözlemlendi. 11,68 ppm deki pik ise fenolik **OH** protonuna aittir.

Çizelge 5.12. H_2L5 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ^1H -NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	H_2L5	$NaHL5$	$ZrHL5Cl_3$	$HfHL5Cl_3$	Na_2L5	$ZrL5Cl_2$	$HfL5Cl_2$
CH_2-CH_3	0,85 (t 3H)	0,81 (t 3H)	0,95	0,94	0,89 (t 3H)	0,85	0,94
CH_2-CH_3	1,39 (m 2H)	1,30 (m 2H)	1,49	1,24	1,37 (m 2H)	1,49	1,46
$-CH_2-$	1,67 (m 2H)	1,54 (m 2H)	1,86	1,61	1,60 (m 2H)	1,75	1,67
$CH_3-C=N$	2,28 (s 1H)	2,11 (s 1H)	2,32	2,32	2,05 (s 1H)	3,60	3,74
SO_2-CH_2	3,20 (t 2H)	2,64 (t 2H)	3,27	3,48	2,65 (t 2H)	3,31	3,45
$(C-H)Ar$	6,85-7,52 (4H)	6,63-7,23(4H)	6,89 -7,46	6,90-7,45	5,96-6,87(4H)	7,12-8,12	6,90-7,66
NH	10,58 (s 1H)	-	11,44	12,25	-	-	-
OH	11,68 (s 1H)	14,56 (s 1H)	-	-	-	-	-



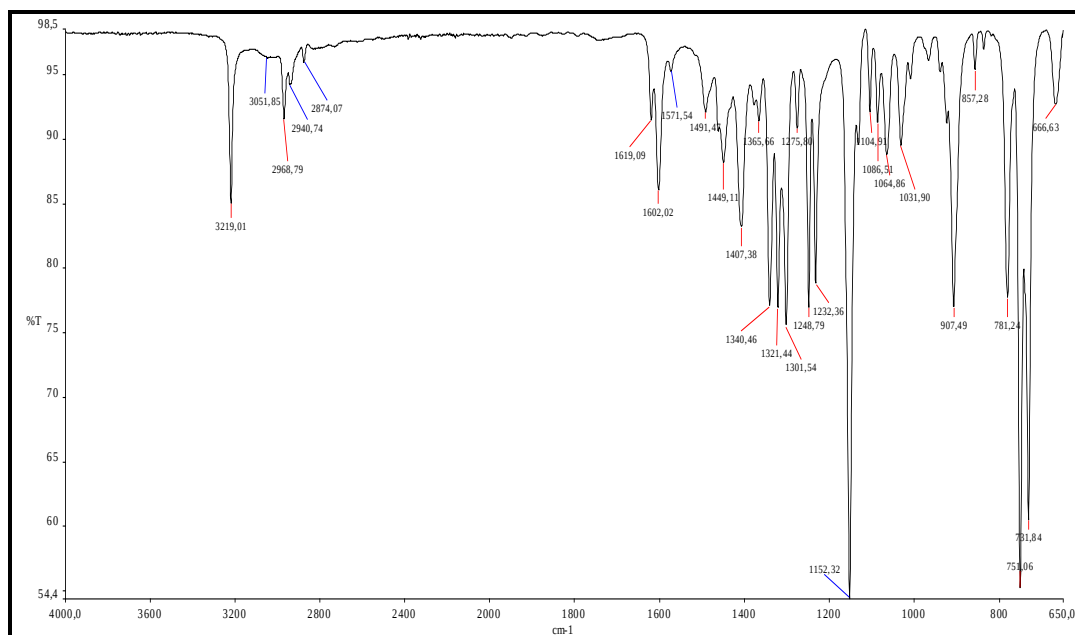
Şekil 5.86. H_2L5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumu için çözücü olarak $DMSO-d_6$ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 13,84 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH_3 karbonuna ait pik 15,10 ppm de, (3) nolu CH_3-CH_2 karbonuna ait pik 21,23 ppm de, (4) nolu $CH_2-CH_2-CH_2$ karbonuna ait pik 25,22 ppm de, SO_2 ye bağlı (5) nolu CH_2 karbonu 50,46 ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 117,34,

119,32, 120,65, 129,02 ve 131,52 ppm de, (11) nolu fenolik HO-C karbon atomuna ait pik 157,40 ppm de ve (12) nolu C=N karbonuna ait pik 157,90 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki ise 40,47-39,47 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.

Çizelge 5.13. H₂L5 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	CH ₂ -CH ₃	H ₃ C-C=N	CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -	SO ₂ -CH ₂	(C-H)Ar	HC=N	C-OH
H ₂ L5	13,84	15,10	21,23	25,22	50,51	117,34-131,52	157,90	157,40
NaHL5	12,05	14,15	21,84	26,67	50,35	116,26-126,91	144,04	158,67
Na ₂ L5	14,29	17,86	21,96	27,00	50,95	106,91-129,87	146,65	169,84

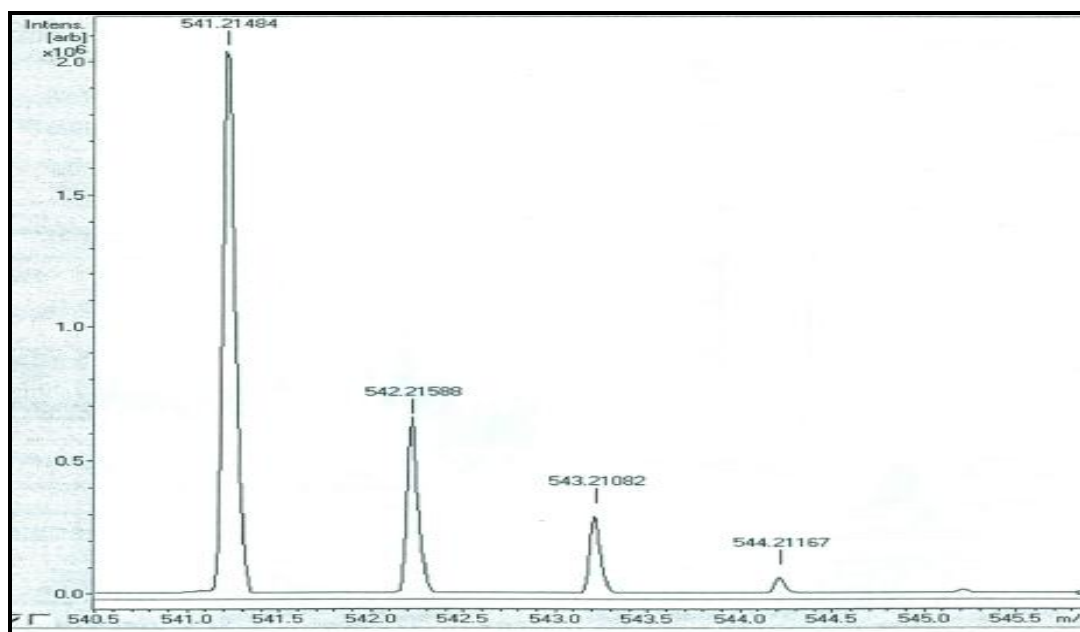


Şekil 5.87. H₂L5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

H₂L5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3219 cm⁻¹ de gözlenen kuvvetli bant sekonder amin ν (NH) gerilme, 2964 cm⁻¹ de ν_{as} (CH₃) asimetric gerilme, 2874 cm⁻¹ de ν_s (CH₃) simetric gerilme, 1619 cm⁻¹ de ν (C=N) gerilme, 1602 cm⁻¹ de ν (C=C) aromatik gerilme, 1449-1491 cm⁻¹ de δ (CH) aromatik düzlem içi eğilme, 1321 cm⁻¹ de ν_{as} (SO₂) asimetric gerilme, 1261 cm⁻¹ de ν (CO) gerilme, 1151 cm⁻¹ de ν_s (SO₂) simetric gerilme, 857 cm⁻¹ de ν (SN) gerilme, 731 cm⁻¹ de ν (CS) gerilme, titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

Çizelge 5.14. H₂L5 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları

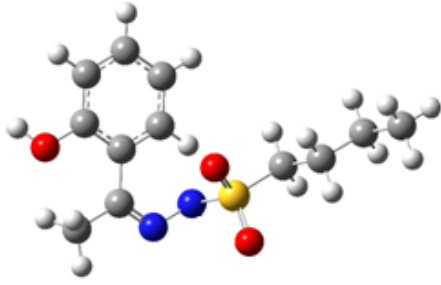
İşaretleme (cm ⁻¹)	H ₂ L5	NaHL5	ZrHL5Cl ₃	Hf HL5Cl ₃	Na ₂ L5	ZrL5Cl ₂	HfL5Cl ₂
ν(NH)	3219	-	3397	3400	-	-	-
ν(CH) _{Ar}	3051	3059	3055	3063	3019	3059	3055
ν _{as} (CH ₃)	2968	2960	2962	2960	2952	2964	2964
ν(C=N)	1619	1606	1605	1601	1593	1604	1607
ν(C=C)	1602	1590	1590	1591	1563	1542	1543
ν _{as} (SO ₂)	1321	1318	1318	1318	1343	1323	1304
ν(CO)	1248	1254	1294	1294	1305	1294	1267
ν _s (SO ₂)	1152	1159	1158	1157	1162	1153	1151



Şekil 5.88. H₂L5 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

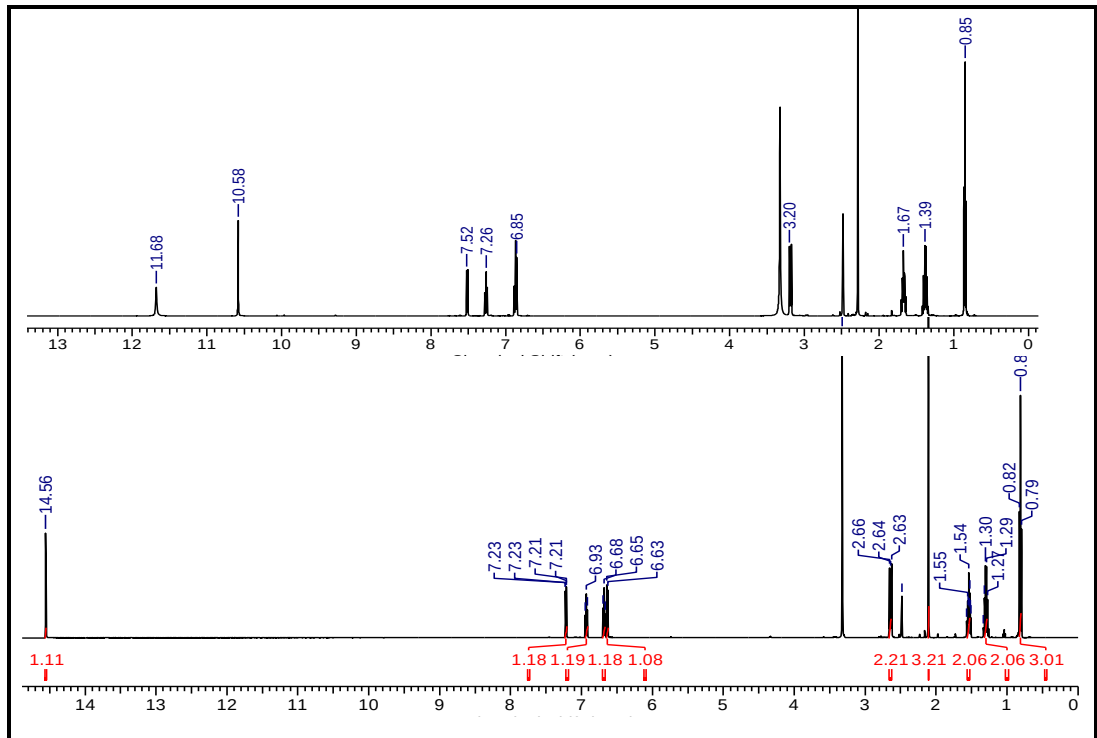
ESI (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan H₂L5 bileşiğinin (MA: 270,35 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki temel pik olarak [2M]⁺ = 541,214 de görüldü.

5.24. 2-Hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL5)



Şekil 5.89. NaHL5 bileşiğinin 3D-yapısı

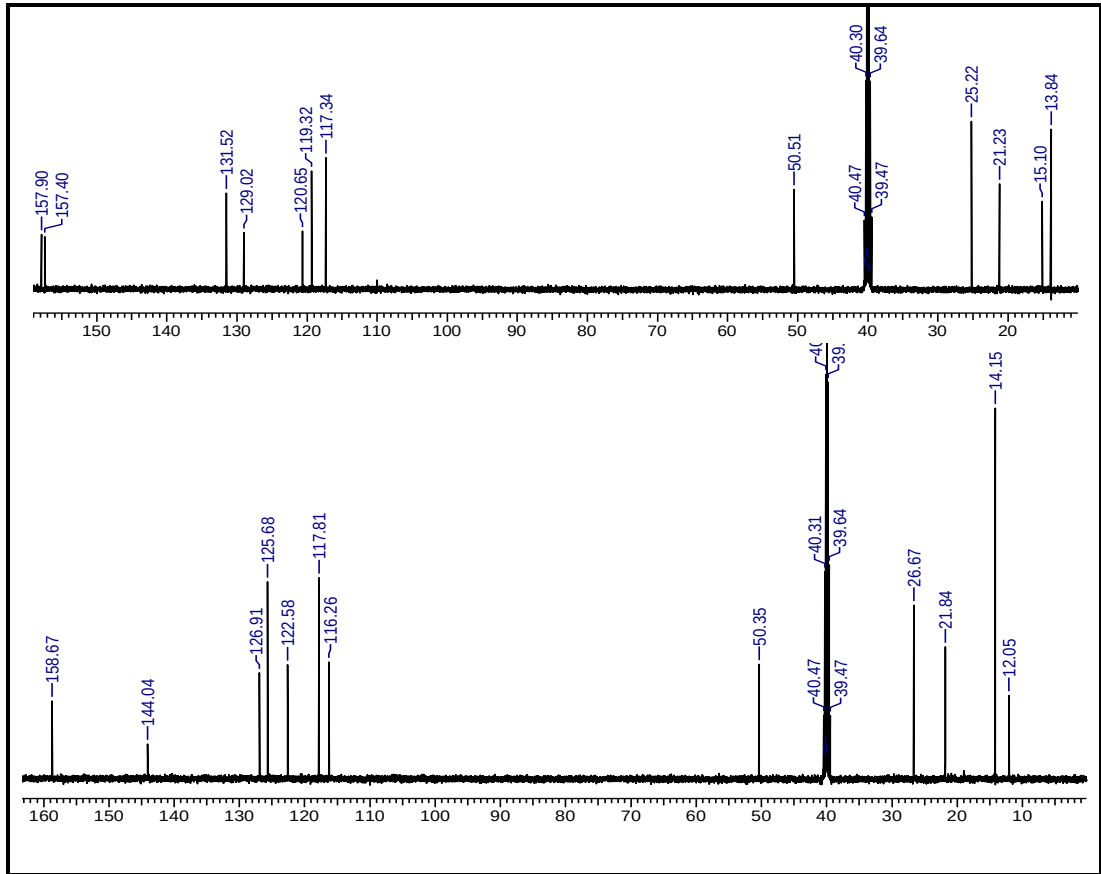
NaHL5 bileşiğinin H₂L5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.90 ve 5.91 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13 de verildi. NaHL5 bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.92 de ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.14 de verildi.



Şekil 5.90. NaHL5 bileşiğinin H₂L5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

NaHL5 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,81 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH₃ (1) protonlarına, 1,30 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik CH₃-CH₂ (2) protonlarına, 1,54 ppm de 2 protona

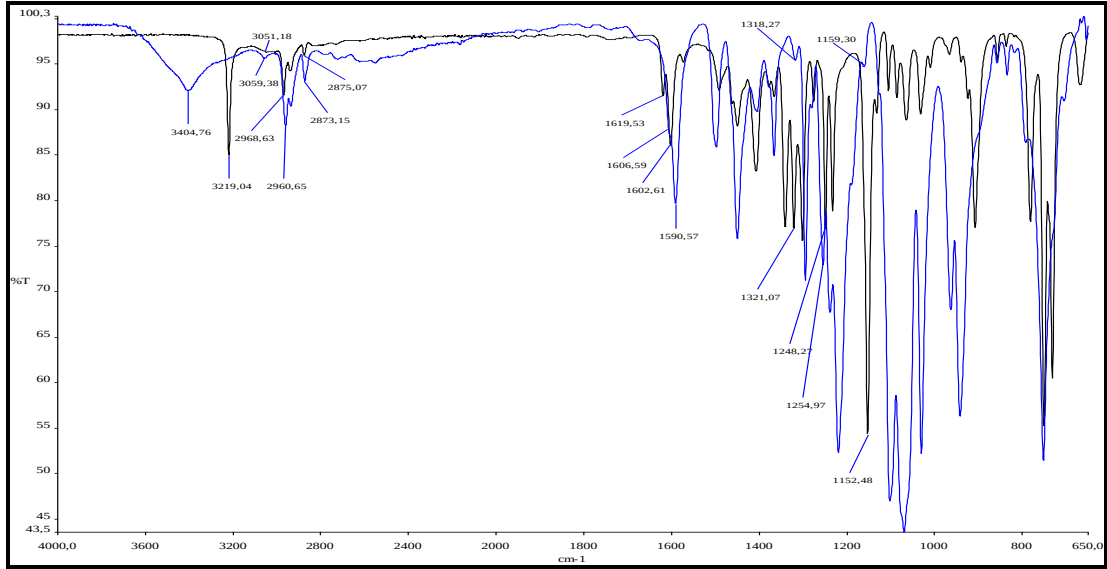
karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 2,11 ppm deki 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı CH_3 (4) protonlarına, 2,67 ppm de 2 protona karşılık gelen SO_2 'ye bağlı CH_2 (5) protonlarına, 6,63 (d), 6,68 (t) 6,93 (t) ve 7,23 (d) ppm deki pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. $\text{H}_2\text{L5}$ bileşiğinde 10,58 ppm de gözlenen sekonder amine ait proton pikinin NaHL5 bileşiğinde kaybolması, kopan protonun sekonder amindeki proton olduğunu deneysel olarak gösterdi. 11,68 ppm deki fenolik OH protonunun ise 14,58 ppm de daha düşük alana kaydığı gözlemlendi.



Şekil 5.91. NaHL5 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L5}$ bileşiği ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR için çözücü olarak DMSO-d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 12,05 ppm de, (2) nolu imin karbonuna bağlı CH_3 karbonuna ait pik 14,15 ppm de, (3) nolu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 21,84 ppm de, (4) nolu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 26,51 ppm de, (5) nolu SO_2 'ye bağlı CH_2 karbonu 50,35

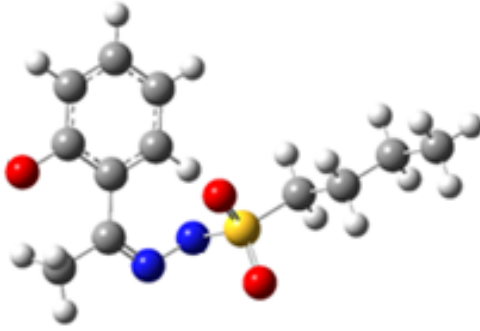
ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 116,26, 117,81, 122,58, 125,68 ve 126,91 ppm de, (11) nolu C=N 144,04 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomuna ait pik 158,67 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki 40,47-39,47 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 5.92. NaHL5 bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

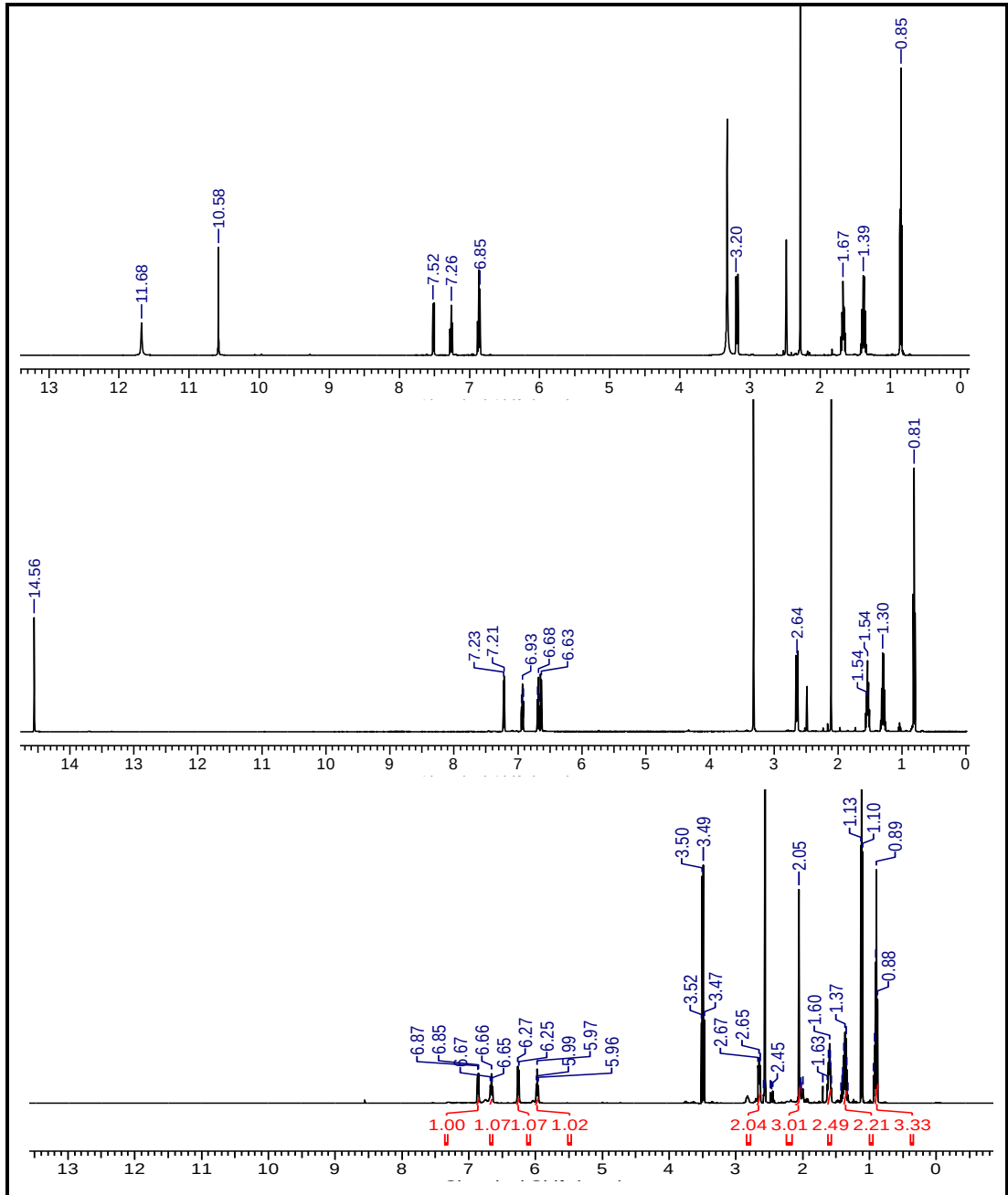
H₂L5 bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3219 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın NaHL5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. NaHL5 bileşiğinde, 3059 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2960 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetric gerilme, 2875 cm^{-1} de, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetric gerilme, 1606 cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1590 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1318 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetric gerilme, 1254 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1159 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetric gerilme, 834 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 752 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.25. 2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (Na₂L5)



Şekil 5.93. Na₂L5 bileşiğinin 3D-yapısı

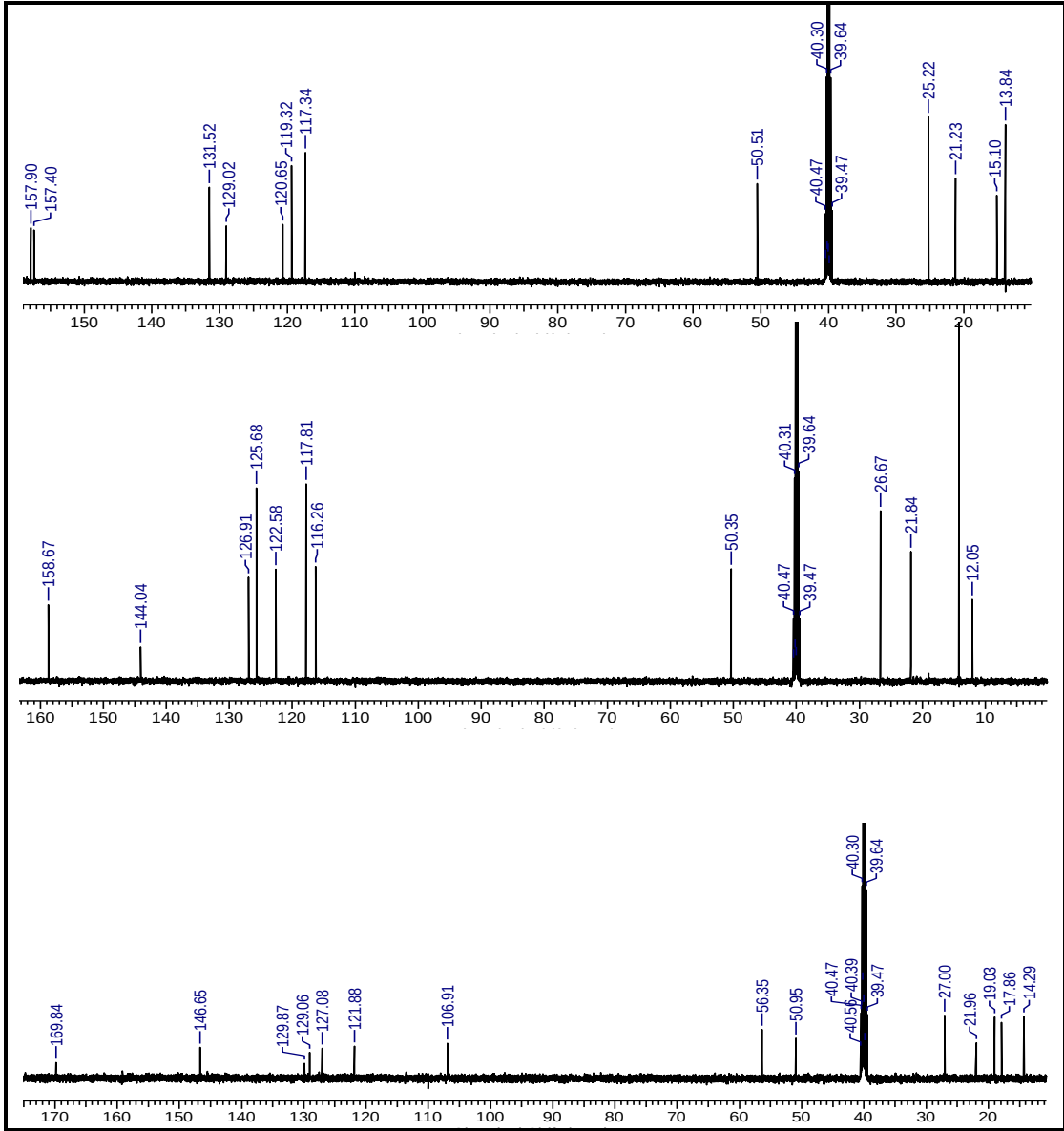
Na₂L5 bileşiğinin NaHL5 ve H₂L5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.94 ve 5.95 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13 de verildi. Na₂L5 bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.96 da ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.14 de verildi.



Şekil 5.94. $\text{Na}_2\text{L5}$ bileşiğinin NaHL5 ve $\text{H}_2\text{L5}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

NaHL5 bileşiğinin DMSO-d_6 içindeki ^1H -NMR spektrumunda 0,89 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH_3 (1) protonlarına, 1,37 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2) protonlarına, 1,60 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 2,05 ppm deki 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı CH_3 (4) protonlarına, 2,67 ppm de 2 protona karşılık gelen SO_2 ye bağlı CH_2 (5) protonlarına, 5,96 (d), 6,27 (t) 6,66 (t) ve

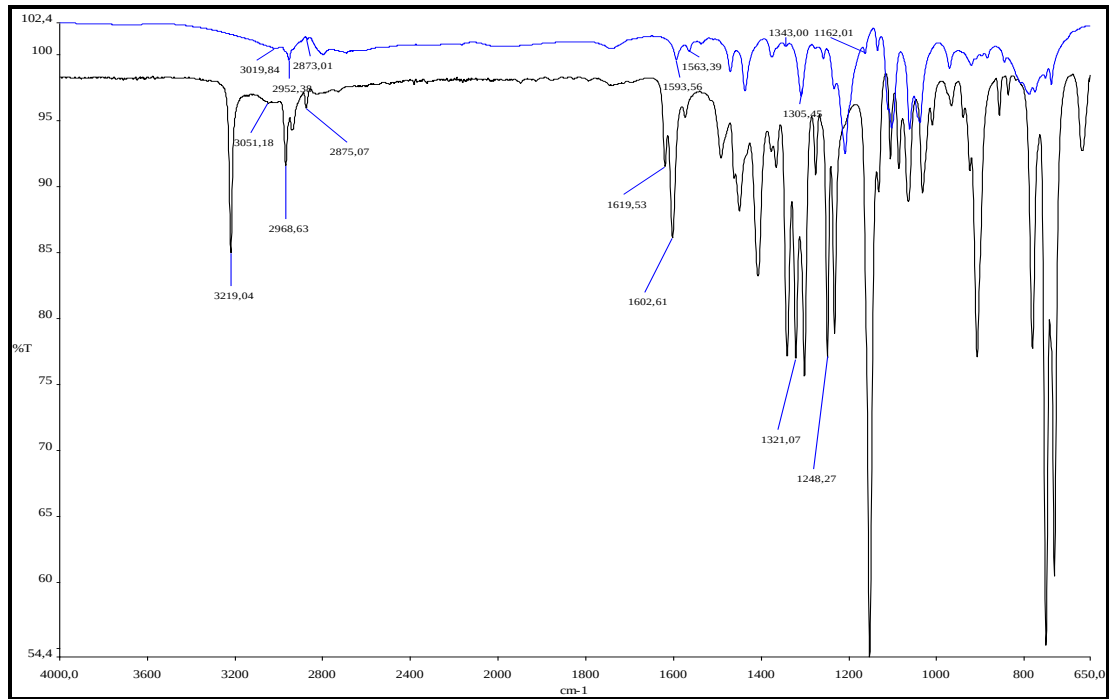
6,87 (d) ppm deki pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. H_2L5 bileşiğinde sırasıyla 10,58 ppm ve 11,68 ppm de gözlenen NH ve OH protonları Na_2L5 bileşiğine ait spektrumda kayboldu. Bu sonuç ligandtaki iki asidik protonun koptuğunu destekledi.



Şekil 5.95. Na_2L5 bileşiğinin H_2L5 ve $NaHL5$ ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMRspektrumu

^{13}C -NMR için çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,29 ppm de, (2) nolu imin karbonuna bağlı CH_3 karbonuna ait pik 17,86 ppm de, (3) nolu CH_3-CH_2 karbonuna ait pik 21,96 ppm de, (4) nolu CH_2-

$\text{CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 27,00 ppm de, (5) nolu SO_2 ye bağılı CH_2 karbonu 50,95 ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 106,91, 121,88, 127,08, 129,06 ve 129,87 ppm de, (11) nolu C=N 146,65 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağılı olduğu karbon atomuna ait pik 169,84 ppm de gözlemlendi. DMSO-d_6 çözücü piki 40,56-39,47ppm arasında gözlemlendi. Çözücü olarak kullanılan etanole ait çözücü pikleri sırasıyla 19,03 ve 56,35 ppm de gözlemlendi [81].

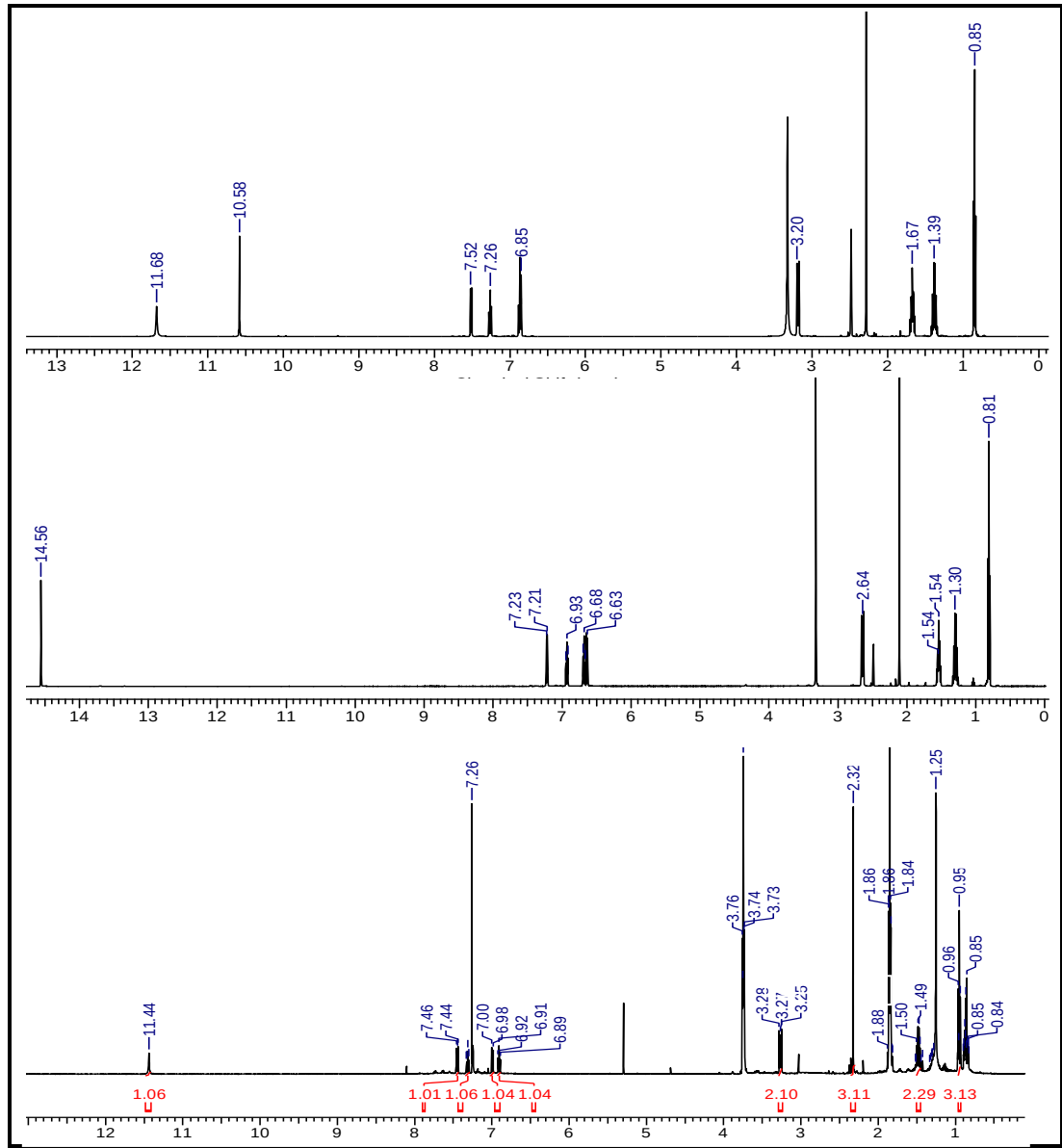


Şekil 5.96. $\text{Na}_2\text{L5}$ bileşiğinin $\text{H}_2\text{L5}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

$\text{Na}_2\text{L5}$ bileşiğindeki, 3019 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2960 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2873 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1593 cm^{-1} de $\nu(\text{C=N})$ gerilme, 1563 cm^{-1} de $\nu(\text{C=C})$ aromatik gerilme, 1343 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1305 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1162 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 853 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 788 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

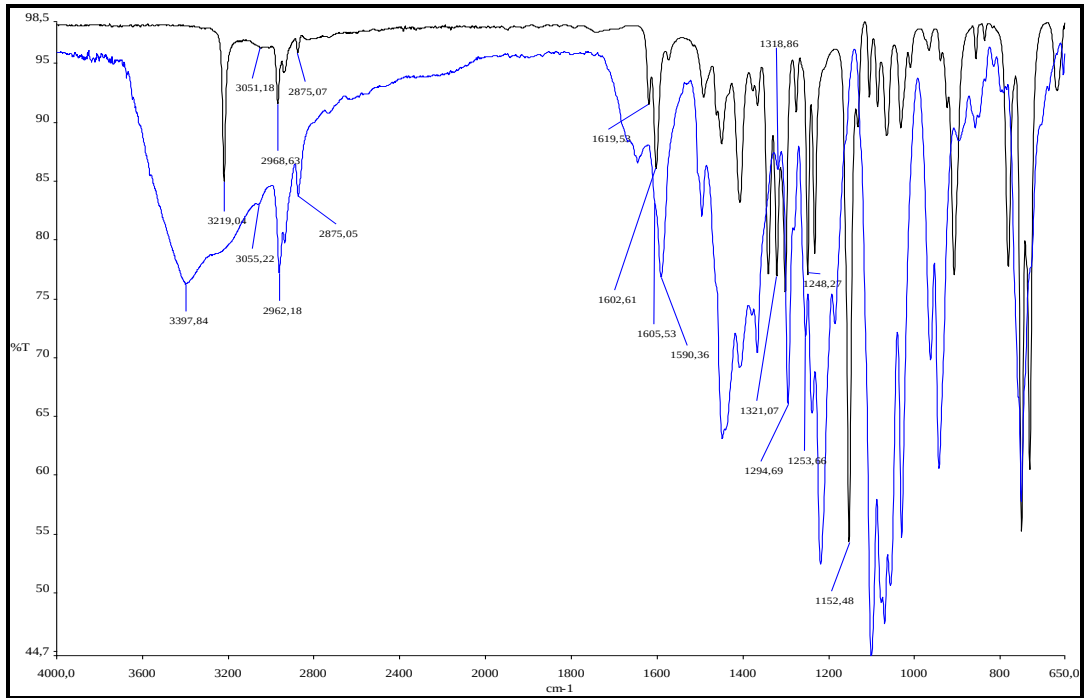
**5.26. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV)
Kompleksi (ZrHL5Cl₃)**

ZrHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.97 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 de, ZrHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.98 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.14 de verildi.



Şekil 5.97. ZrHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

H₂L5 bileşiğinden elde edilen NaHL5 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 0,81 ppm de **CH**₃ protonları, 1,30 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,54 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ protonları, 2,11 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı **CH**₃ protonları, 2,67 ppm de SO₂' ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,95 ppm, 1,49 ppm, 1,86 ppm, 2,32 ppm ve 3,22 ppm de gözlemlendi. NaHL5 bileşiğinde 6,63 (t) ppm, 6,68 (d) ppm, 6,93 (t) ppm, ve 7,93 (d) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,89 (t) ppm, 7,00 (d) ppm, 7,44 (t) ppm, ve 7,46 (d) ppm de de gözlemlendi. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL5 bileşiğindeki fenolik **OH** protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan **NH** protonuna ait singlet pik 11,44 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda **OH** protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın zirkonyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.98. ZrHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H₂L5 ligandında 1619 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının ZrHL5Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1605 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi.

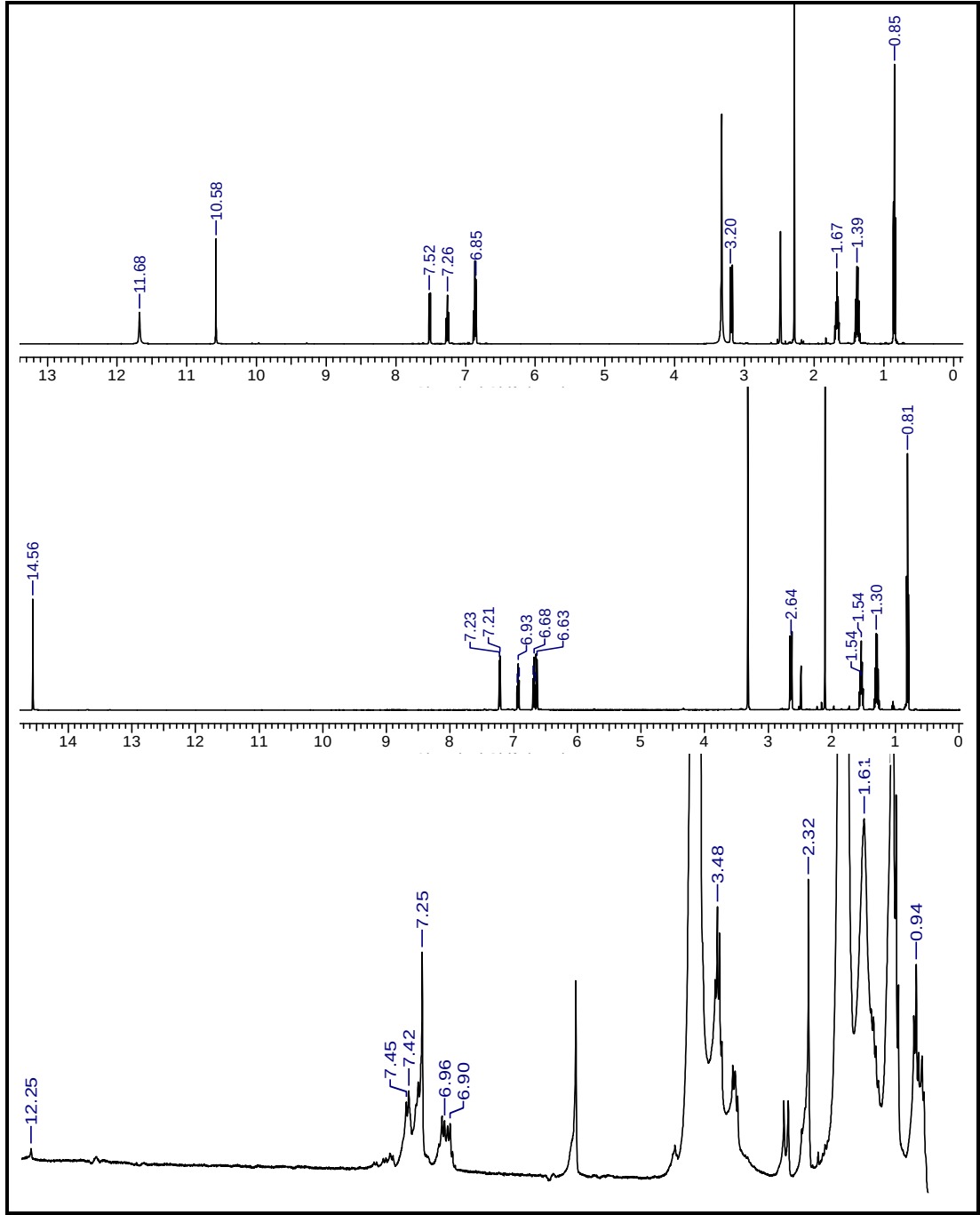
H₂L5 ligandında 1248 cm⁻¹ de belirlenen $\nu(\text{C-O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1294 cm⁻¹ de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. ZrHL5Cl₃ kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1318 cm⁻¹ de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1158 cm⁻¹ de gözlemlendi. Bu verilere göre H₂L5 ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrHL5Cl₃ kompleksinin molar iletkenlik değeri (22,33 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.27. Trikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV) Kompleksi (HfHL5Cl₃)

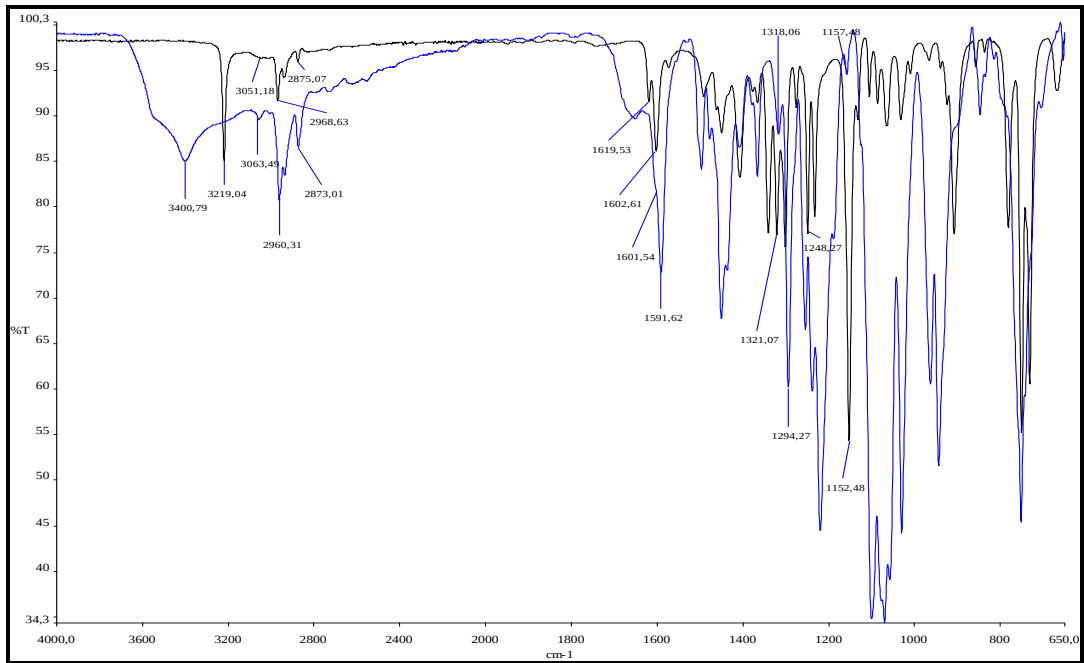
HfHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.99 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 de, HfHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.100 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.14 de verildi.



Şekil 5.99. HfHL5Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L5}$ ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

$\text{H}_2\text{L5}$ bileşiğinden elde edilen NaHL5 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,81 ppm de CH_3 protonları, 1,30 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,54 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,11 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı CH_3 protonları, 2,67 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme

sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,94 ppm, 1,24 ppm, 1,61 ppm, 2,32 ppm ve 3,48 ppm de gözlemlendi. NaHL5 bileşiğinde 6,63 (t) ppm, 6,68 (d) ppm, 6,93 (t) ppm, ve 7,93 (d) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,90 (t) ppm, 6,96 (d) ppm, 7,42 (t) ppm, ve 7,45 (d) ppm de gözlemlendi. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL5 bileşiğindeki fenolik OH protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan NH protonuna ait singlet pik 12,25 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ^1H -NMR spektumunda OH protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın hafniyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.100. HfHL5Cl₃ bileşiğinin H₂L5 ile karşılaştırmalı FT-IR spektumu

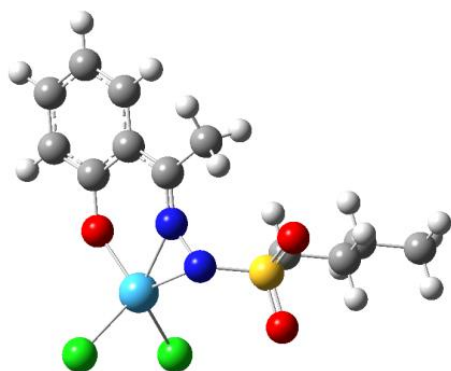
H₂L5 ligandında 1619 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının HfHL5Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1601 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L5 ligandında 1248 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1294 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. HfHL5Cl₃ kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1318 cm^{-1} de ve

$\nu_s(\text{SO}_2)$ titreşimi 1157 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L5}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfHL5Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($12,91 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

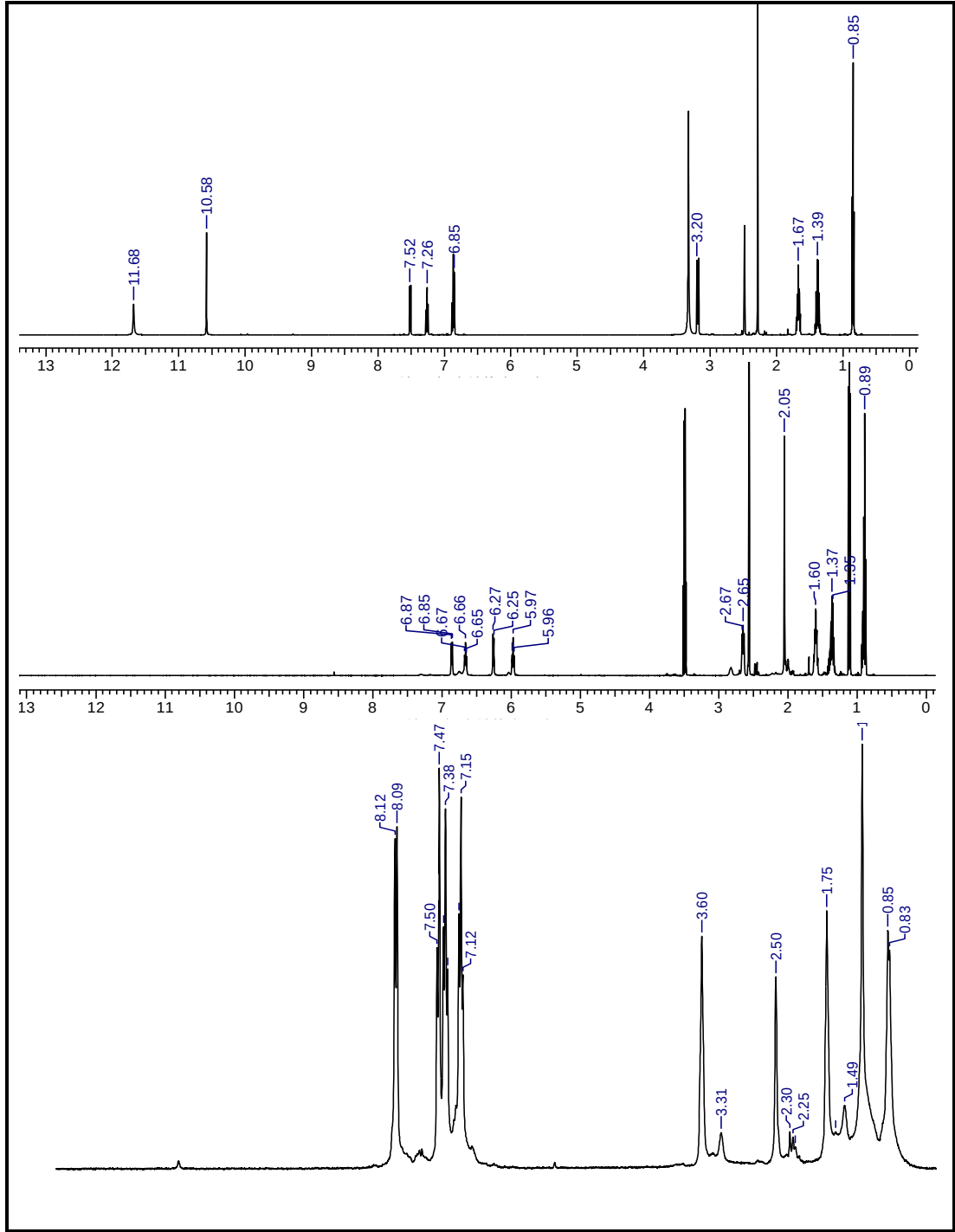
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.28. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL5Cl_2)



Şekil 5.101. ZrL5Cl_2 bileşiğinin 3D-yapısı

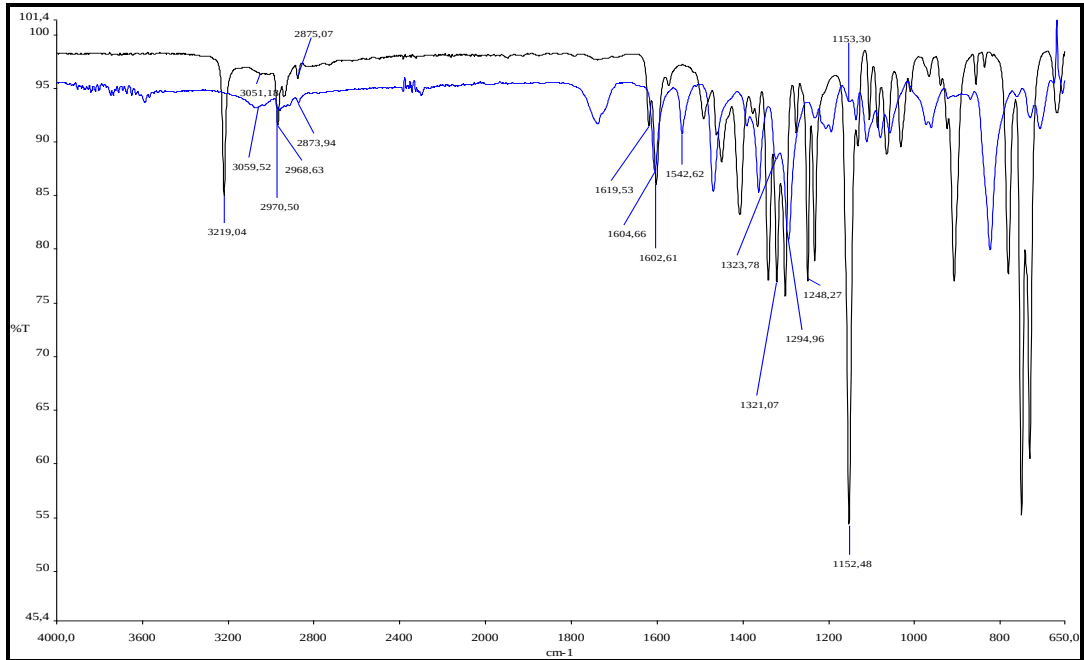
ZrL5Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L5}$ ve NaHL5 ile karşılaştırmalı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.102 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 de, ZrL5Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L5}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.103 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.14 de, ZrL5Cl_2 bileşiğinin MALDI-TOF MS tekniği ile alınan kütle spektrumu Şekil 5.104 de verildi.



Şekil 5.102. ZrL_5Cl_2 bileşiğinin H_2L_5 ve Na_2L_5 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_5 bileşiğinden elde edilen Na_2L_5 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,89 ppm de CH_3 protonları, 1,37 ppm de CH_3-CH_2 protonları, 1,60 ppm de $CH_2-CH_2-CH_2$ protonları, 2,05 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı CH_3

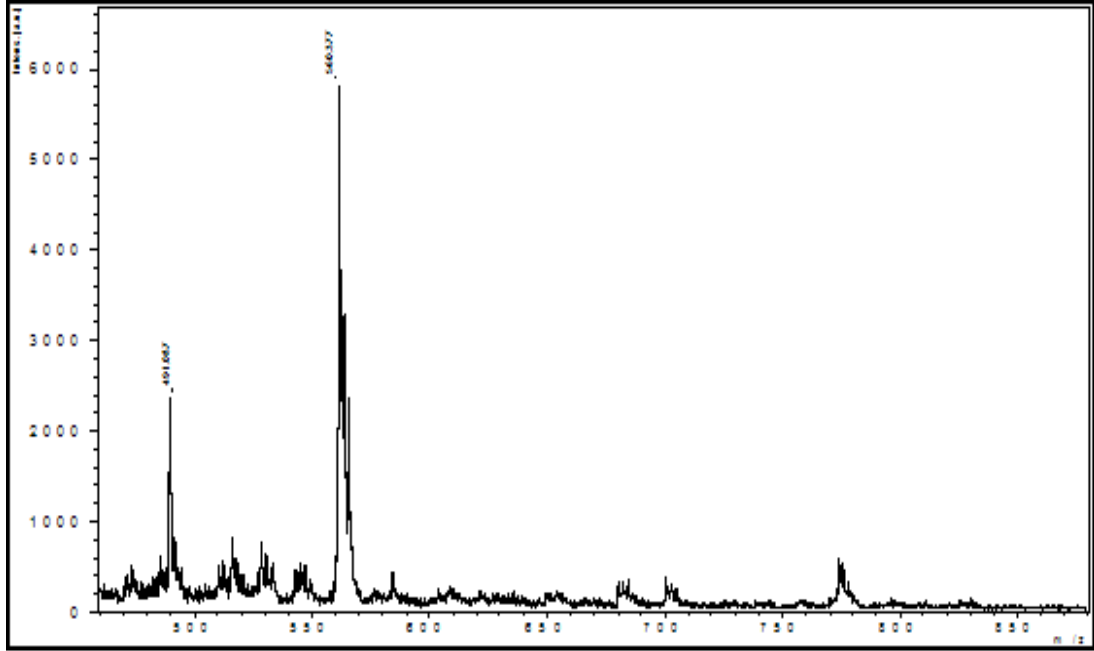
protonları, 2,65 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,85 ppm, 1,49 ppm, 1,75 ppm, 3,60 ppm ve 3,31 ppm de gözlemlendi. $\text{Na}_2\text{L5}$ bileşiğinde 5,96 (t) ppm, 6,27 (t) ppm, 6,66 (d) ppm ve 6,87 (d) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,12 (t) ppm, 7,47 (t) ppm, 7,50 (d) ppm ve 8,12 (d) ppm de gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda OH ve NH protonları gözlenmedi. ZrL5Cl_2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ verileri zirkonyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



Şekil 5.103. ZrL5Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L5}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

$\text{H}_2\text{L5}$ ligandında 1619 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının ZrL5Cl_2 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1604 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. $\text{H}_2\text{L5}$ ligandında 1248 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1294 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. ZrL5Cl_2 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1323 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$

titreşimi 1153 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L5}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.



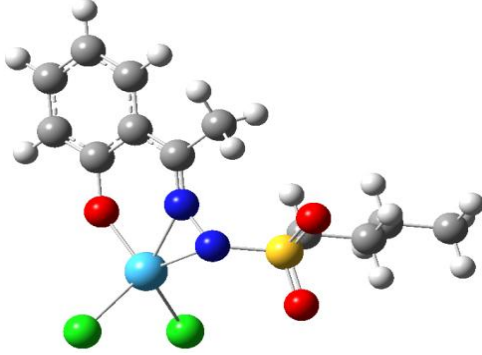
Şekil 5.104. ZrL5Cl_2 bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu

ZrHL5Cl_3 kompleksinin ($\text{MA}: 430,46\text{ g.mol}^{-1}$) kütle spektrumunda moleküler iyon piki çözücü olarak kullanılan 2 mol THF'nin metal atomuna bağlanması ve CH_3 grubunun kopması sonucunda, $[\text{M}+2\text{THF}-\text{CH}_3]^+$, 560,3 de temel pik olarak gözlemlendi.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrL5Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($13,45\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

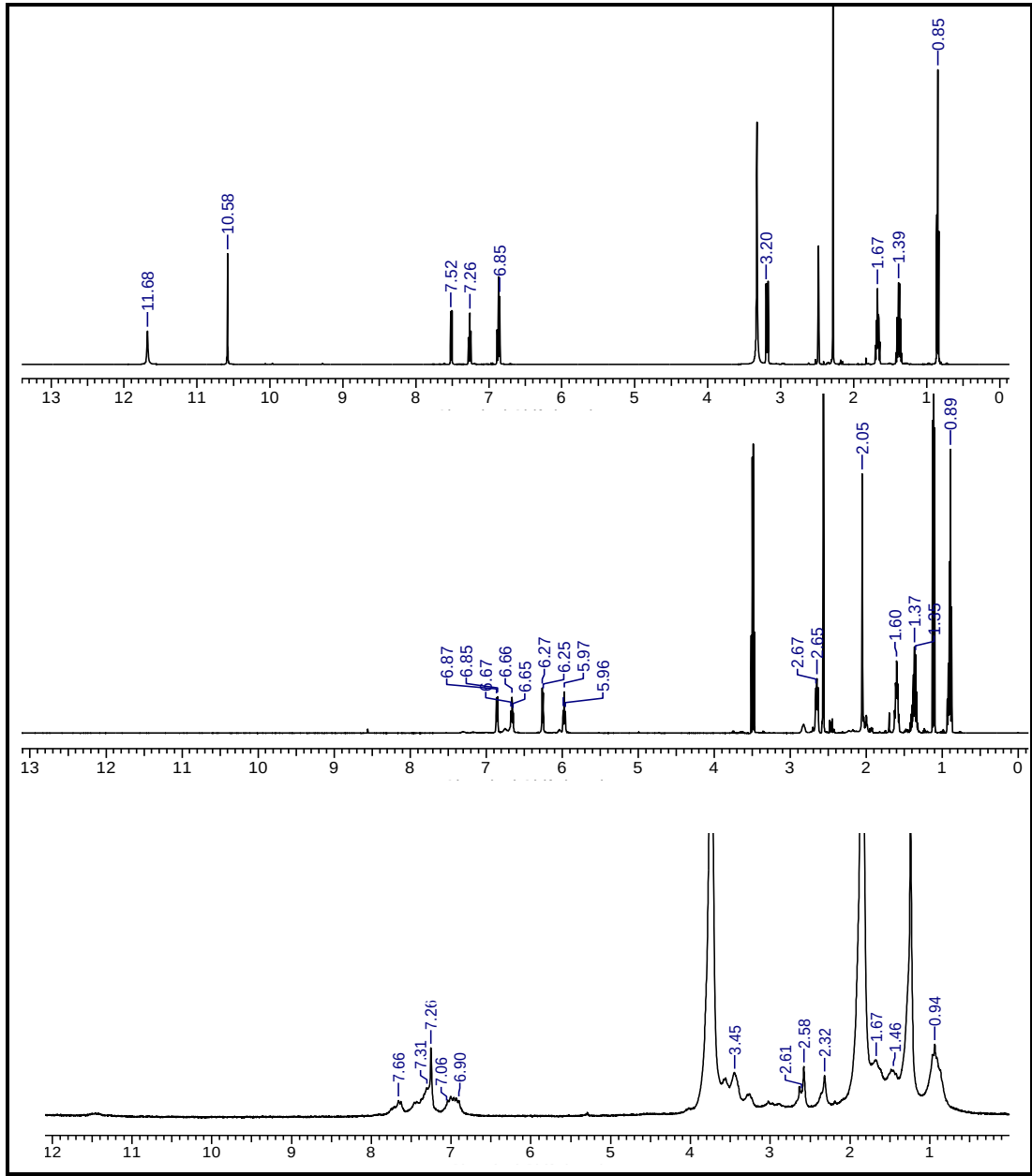
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

**5.29. Dikloro(2-hidroksiasetofenonbütansülfonilhidrazonato)hafniyum(IV)
Kompleksi (HfL5Cl₂)**



Şekil 5.105. HfL5Cl₂ bileşiğinin 3D-yapısı

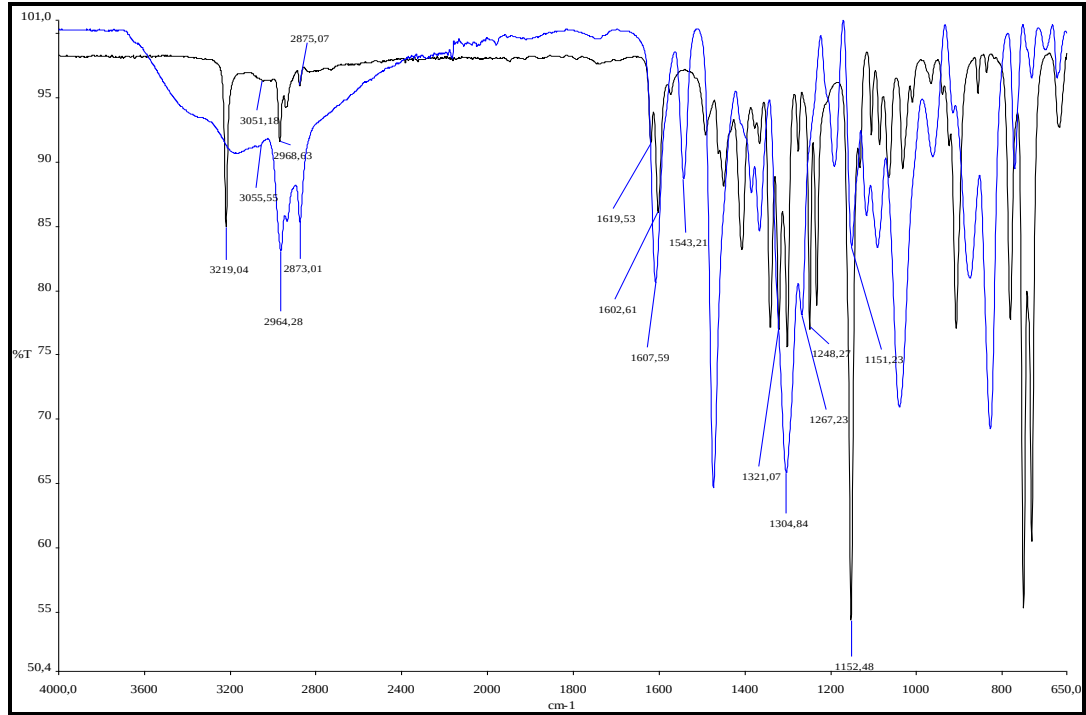
HfL5Cl₂ bileşiğinin H₂L5 ve NaHL5 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.106 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12 de, HfL5Cl₂ bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.107 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.14 de verildi.



Şekil 5.106. HfL_5Cl_2 bileşiğinin H_2L_5 ve Na_2L_5 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

H_2L_5 bileşiğinden elde edilen Na_2L_5 tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,89 ppm de CH_3 protonları, 1,37 ppm de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ protonları, 1,60 ppm de $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ protonları, 2,05 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı CH_3 protonları, 2,65 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,94 ppm, 1,46 ppm, 1,67 ppm, 3,74 ppm ve 3,45 ppm de gözlemlendi. Na_2L_5 bileşiğinde 5,96 (t) ppm, 6,27 (t) ppm, 6,66 (d)

ppm ve 6,87 (d) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,90 (t) ppm, 7,06 (t) ppm, 7,31 (d) ppm ve 7,66 (d) ppm de gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda **OH** ve **NH** protonları gözlenmedi. HfL5Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR verileri hafniyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



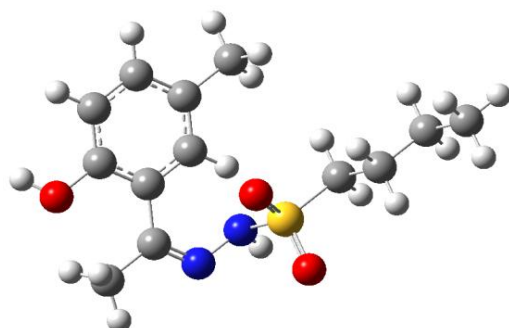
Şekil 5.107. HfL5Cl₂ bileşiğinin H₂L5 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H₂L5 ligandında 1619 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının HfL5Cl₂ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1607 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L5 ligandında 1248 cm⁻¹ de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1267 cm⁻¹ de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. HfL5Cl₂ kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1304 cm⁻¹ de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1151 cm⁻¹ de gözlemlendi. Bu verilere göre H₂L5 ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfL5Cl_2 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($2,65 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

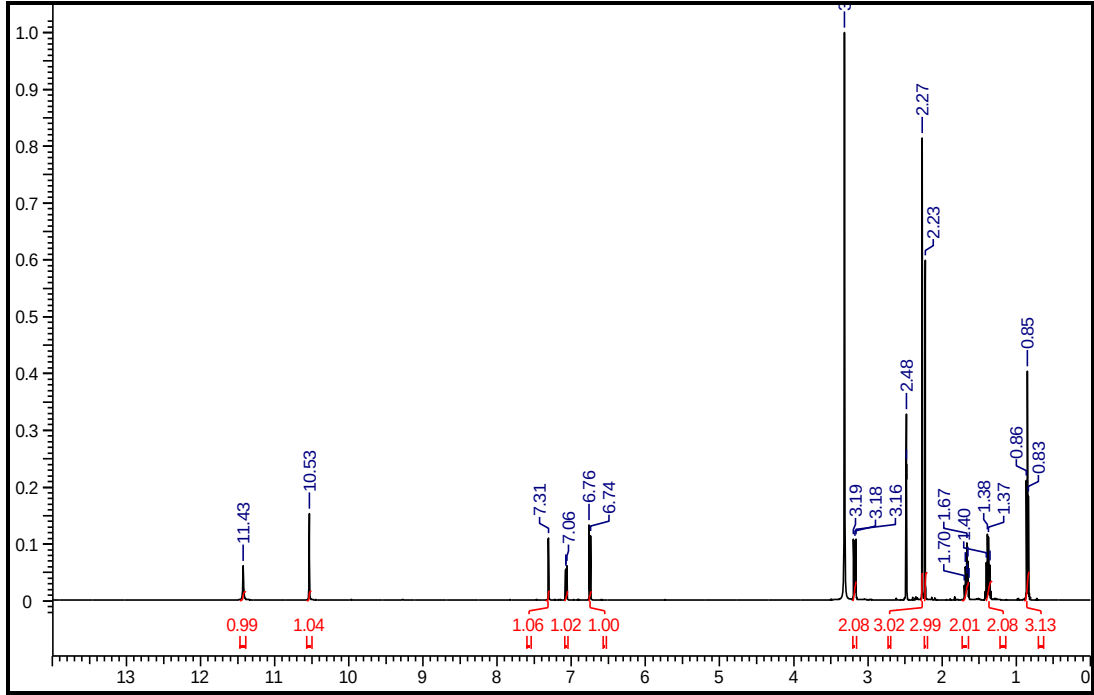
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.30. 5-Hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazon ($\text{H}_2\text{L6}$)



Şekil 5.108. $\text{H}_2\text{L6}$ bileşiğinin 3D-yapısı

$\text{H}_2\text{L6}$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.109 da, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.110 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16 da, FT-IR spektrumu Şekil 5.111 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.16 da ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.112 de verildi.

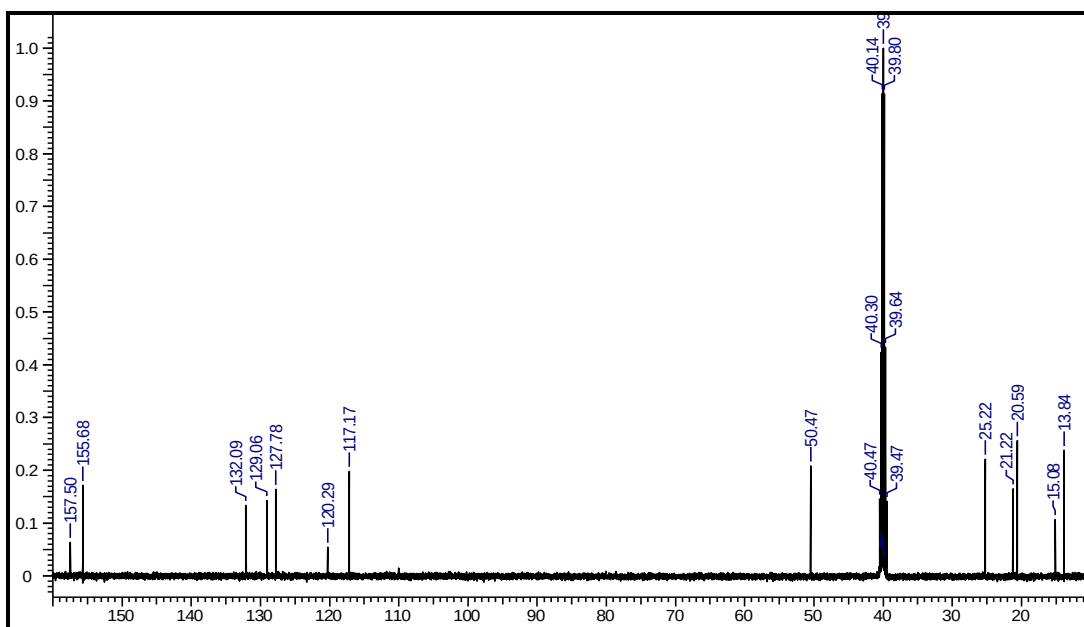


Şekil 5.109. H₂L6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

H₂L6 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,85 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,39 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,67 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,23 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik aromatik halkaya bağlı **CH**₃ (4) protonlarına, 2,27 ppm deki 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı **CH**₃ (5) protonlarına, 3,19 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO₂ ye bağlı **CH**₂ (6) protonlarına, 6,74 (d), 7,06 (d) ve 7,31 (s) ppm de görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. L1 bileşiğinde 7,75 ppm'de gözlenen sekonder amine ait pikin H₂L6 bileşiğinde düşük alana kayarak 10,53 ppm de daha yüksek kimyasal kayma değerinde olduğu gözlemlendi. 11,43 ppm deki pik ise fenolik **OH** protonuna aittir.

Çizelge 5.15. H₂L6 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ¹H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	H ₂ L6	NaHL6	ZrHL6Cl ₃	Hf HL6Cl ₃	Na ₂ L6	ZrL6Cl ₂	HfL6Cl ₂
CH ₂ -CH ₃	0,85 (t 3H)	0,80 (t 3H)	0,93	0,93	1,09 (t 3H)	0,84	0,93
CH ₂ -CH ₃	1,38 (m 2H)	1,30 (m 2H)	1,24	1,24	1,56 (m 2H)	1,41	1,48
-CH ₂ -	1,67 (m 2H)	1,53 (m 2H)	1,52	1,52	1,79 (m 2H)	1,78	1,83
Ar-CH ₃	2,23 (s 3H)	2,19 (s 3H)	2,35	2,35	2,24 (s 3H)	2,05	2,30
CH ₃ -C=N	2,27 (s 1H)	2,09 (s 1H)	3,00	2,99	2,29 (s 1H)	3,62	3,73
SO ₂ -CH ₂	3,19 (t 2H)	2,63 (t 2H)	3,54	3,53	2,84 (t 2H)	3,39	3,24
(C-H)Ar	6,74-7,31 (4H)	6,52-7,02(4H)	7,47-7,83	7,46-7,77	6,37-6,87(4H)	6,66-7,07	6,89-7,50
NH	10,53 (s 1H)	-	13,71	14,32	-	-	-
OH	11,43 (s 1H)	14,24 (s 1H)	-	-	-	-	-

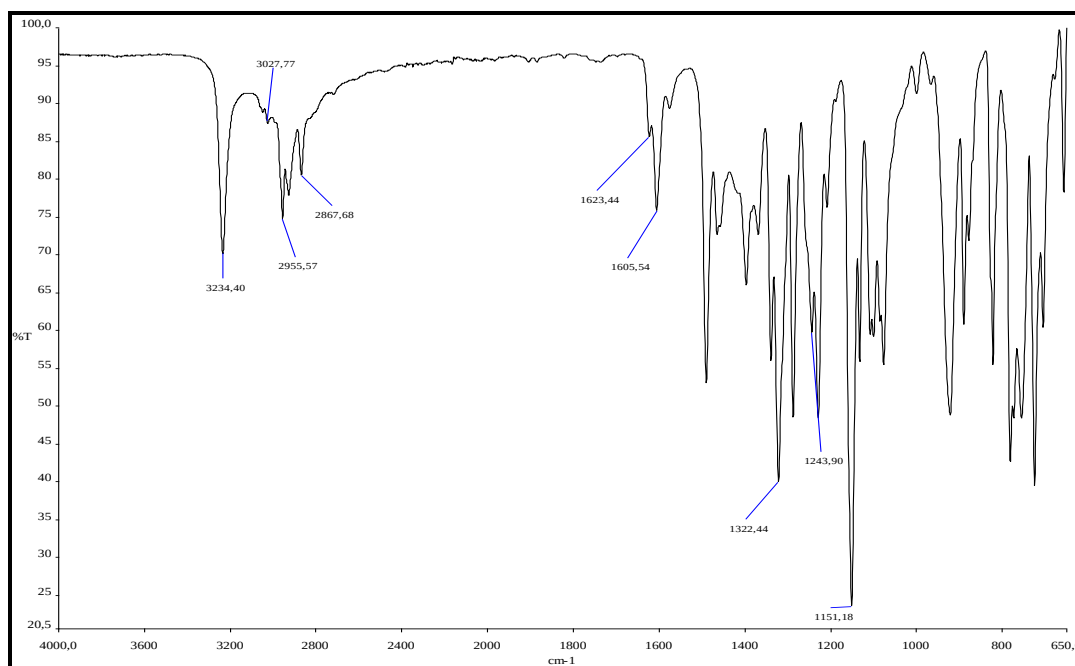


Şekil 5.110. H₂L6 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumu için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 13,84 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH₃ karbonuna ait pik 15,08 ppm de, aromatik halkaya bağlı (3) nolu CH₃ karbonuna ait pik 20,59 ppm de, (4) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 21,22 ppm de, (5) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 25,22 ppm de, SO₂ ye bağlı (6) nolu CH₂ karbonu 50,47 ppm de, aromatik halkadaki (7-11 nolu) karbon atomları 117,17, 120, 29, 127,78, 129,06 ve 132,09 ppm de, (11) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 155,68 ppm de ve (13) nolu C=N karbonuna ait pik 157,50 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki ise 40,47-39,47 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.

Çizelge 5.16. H₂L6 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	-CH ₃	H ₃ C-C=N	Ar-CH ₃	CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -	SO ₂ -CH ₂	(C-H)Ar	H ₃ C-C=N	C-OH
H ₂ L6	13,84	15,08	20,59	21,22	25,22	50,47	117,17-132,09	157,50	155,68
NaHL6	11,92	14,16	20,93	21,86	26,73	50,29	115,97-127,24	143,55	156,38
Na ₂ L6	14,29	17,91	20,99	21,97	27,00	50,91	113,80-129,63	146,73	167,58

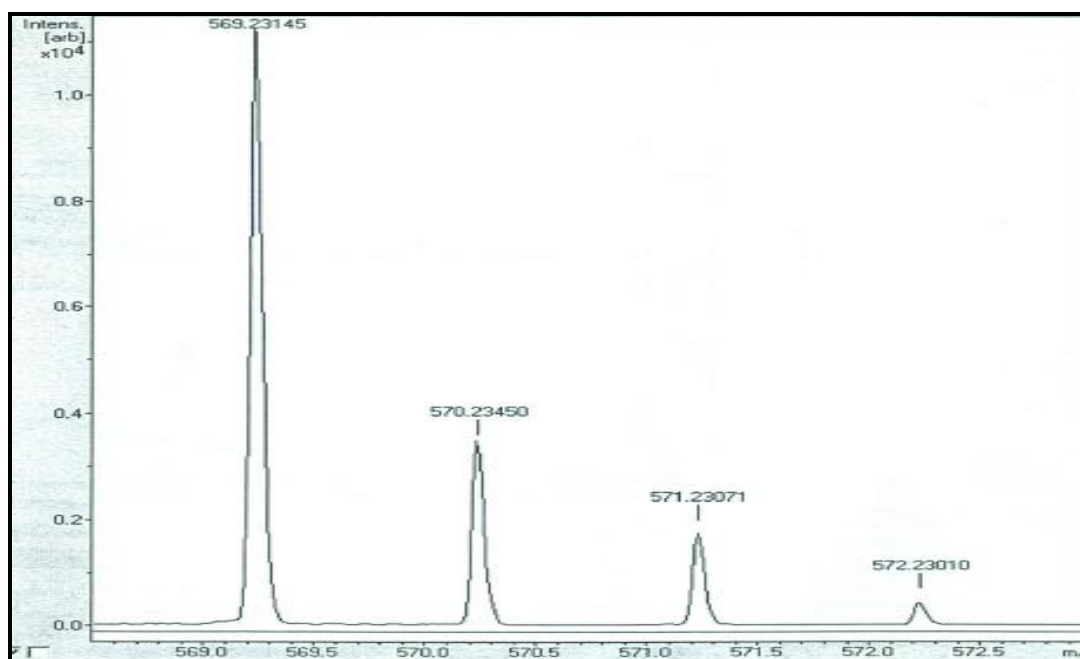


Şekil 5.111. H₂L6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

H₂L6 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3234 cm⁻¹ de gözlenen kuvvetli bant sekonder amin ν (NH) gerilme, 2955 cm⁻¹ de ν_{as} (CH₃) asimetric gerilme, 2867 cm⁻¹ de ν_s (CH₃) simetric gerilme, 1623 cm⁻¹ de ν (C=N) gerilme, 1605 cm⁻¹ de ν (C=C) aromatik gerilme, 1464-1489 cm⁻¹ de δ (CH) aromatik düzlem içi eğilme, 1322 cm⁻¹ de ν_{as} (SO₂) asimetric gerilme, 1243 cm⁻¹ de ν (CO) gerilme, 1152 cm⁻¹ de ν_s (SO₂) simetric gerilme, 877 cm⁻¹ de ν (SN) gerilme, 725 cm⁻¹ de ν (CS) gerilme, titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

Çizelge 5.17. H₂L6 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları

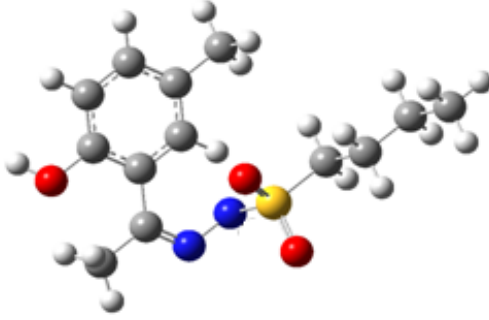
İşaretleme (cm ⁻¹)	H ₂ L6	NaHL6	ZrHL6Cl ₃	Hf HL6Cl ₃	Na ₂ L6	ZrL6Cl ₂	HfL6Cl ₂
ν(NH)	3234	-	3587	3400	-	-	-
ν(CH) _{Ar}	3027	3027	3067	3025	3018	3091	3063
ν _{as} (CH ₃)	2955	2958	2958	2960	2952	2956	2955
ν(C=N)	1623	1595	1606	1601	1610	1612	1603
ν(C=C)	1605	1494	1542	1505	1559	1543	1538
ν _{as} (SO ₂)	1322	1325	1322	1326	1321	1312	1313
ν(CO)	1243	1285	1292	1288	1298	1294	1272
ν _s (SO ₂)	1151	1184	1151	1185	1142	1140	1154



Şekil 5.112. H₂L6 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

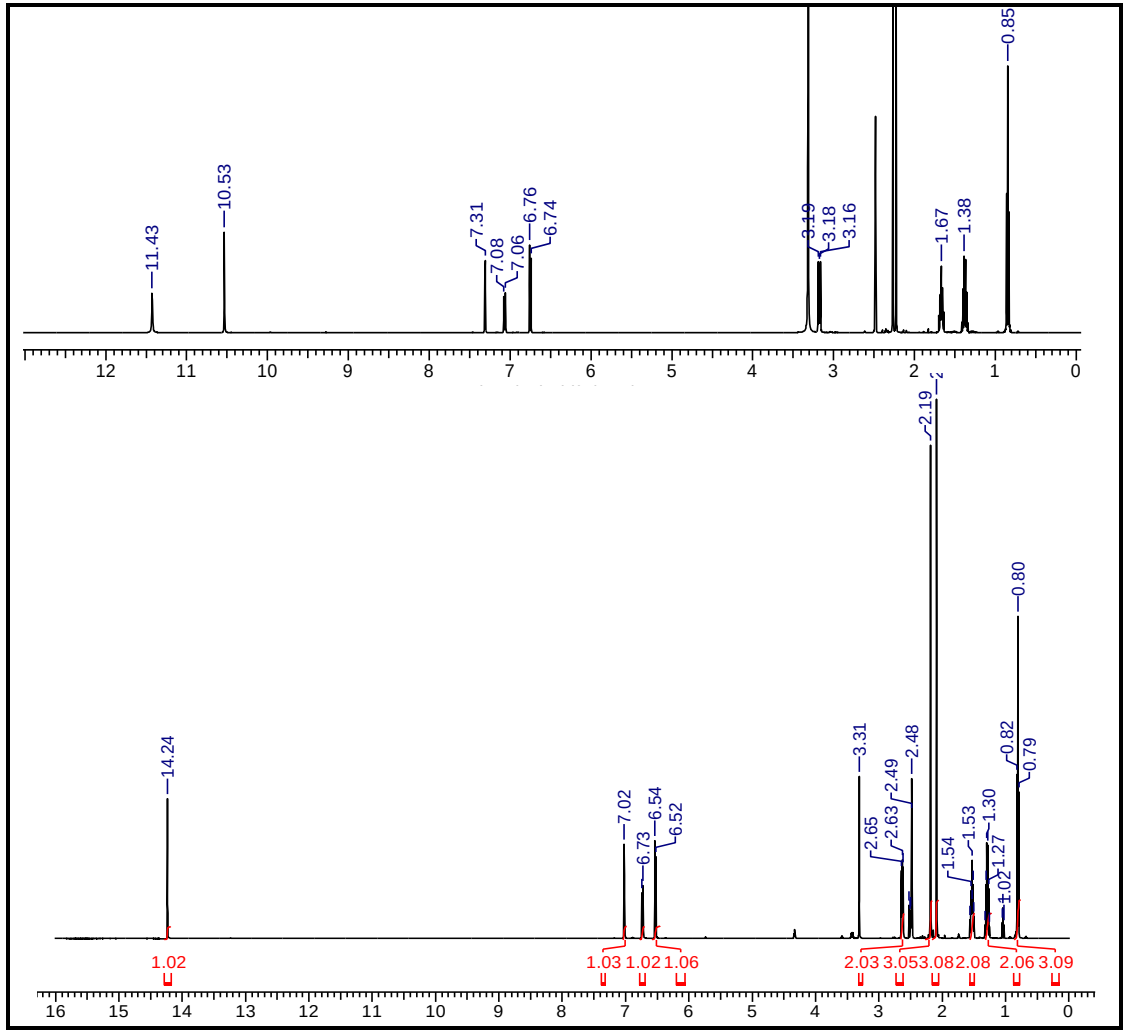
H₂L6 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.113 de verildi. ESI (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan H₂L6 bileşiğinin (MA:284,37 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda temel pik [2M+H], 569,231 de, [2M+2H], [2M+3H] ve [2M+4H] izotop pikleri sırasıyla 570,234, 571,230 ve 572,230 da gözlemlendi.

5.31. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL6)



Şekil 5.113. NaHL6 bileşiğinin 3D-yapısı

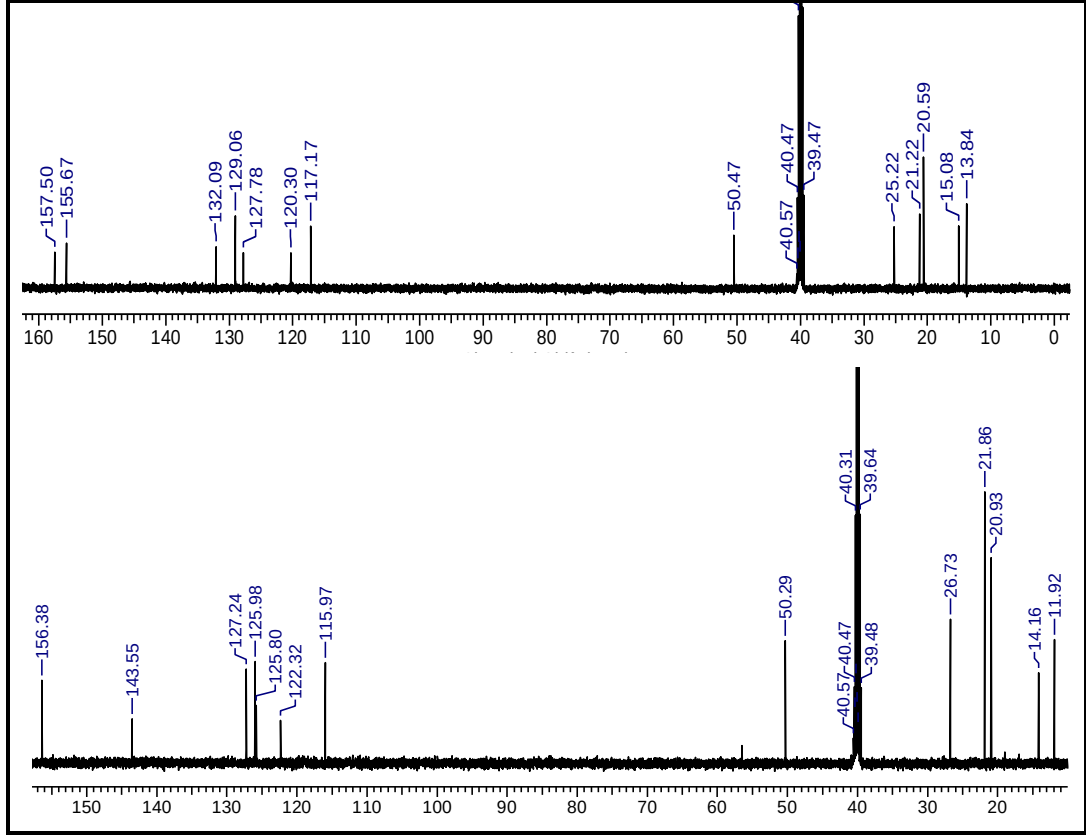
NaHL6 bileşiğinin H₂L6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.114 ve 5.115 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16 da verildi. NaHL6 bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.116 da ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.17 de verildi.



Şekil 5.114. NaHL6 bileşiğinin H₂L6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

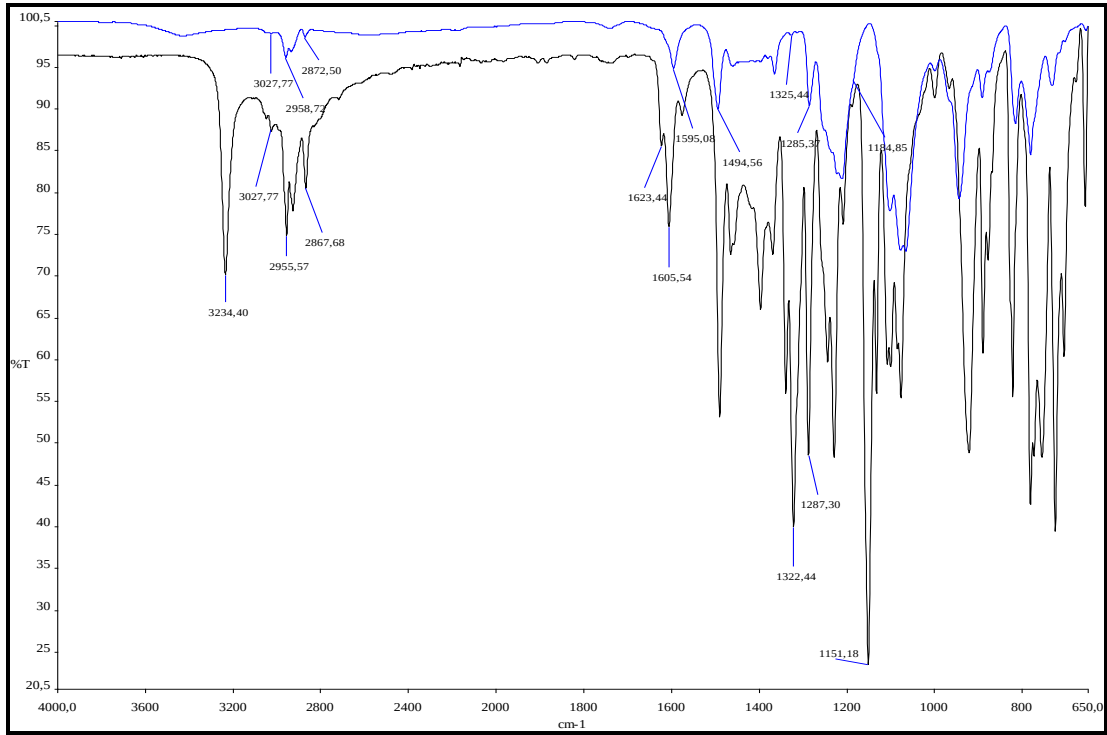
NaHL6 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,80 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,30 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,53 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,09 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik aromatik halkaya bağlı **CH**₃ (4) protonlarına, 2,19 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı **CH**₃ (5) protonlarına, 2,63 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO₂ ye bağlı **CH**₂ (6) protonlarına, 6,52 (d), 6,73 (d) ve 7,02 (s) ppm deki görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. H₂L6 bileşiğinde 10,53 ppm de gözlenen sekonder amine ait proton pikinin NaHL6 bileşiğinde kaybolması, kopan protonun sekonder amindeki proton olduğunu

deneysel olarak gösterdi. 11,43 ppm deki fenolik *OH* protonunun ise 14,24 ppm de daha düşük alana kaydığı gözlemlendi.



Şekil 5.115. NaHL6 bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³C-NMR spektrumu

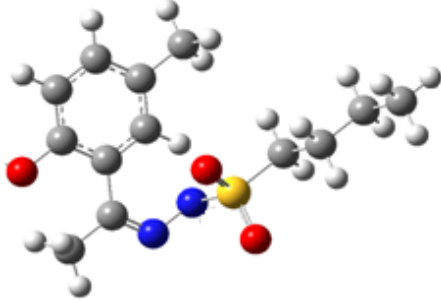
¹³C-NMR spektrumu için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 11,92 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH₃ karbonuna ait pik 14,16 ppm de, aromatik halkaya bağlı (3) nolu CH₃ karbonuna ait pik 20,93 ppm de, (4) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 21,86 ppm de, (5) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 26,73 ppm de, SO₂ ye bağlı (6) nolu CH₂ karbonu 50,29 ppm de, aromatik halkadaki (7-11 nolu) karbon atomları 115,97, 122, 32, 125,80, 125,98 ve 127,24 ppm de, (12) nolu C=N karbonuna ait pik 143,55 ppm de ve (13) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 156,38 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki ise 40,57-39,48 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.



Şekil 5.116. NaHL6 bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

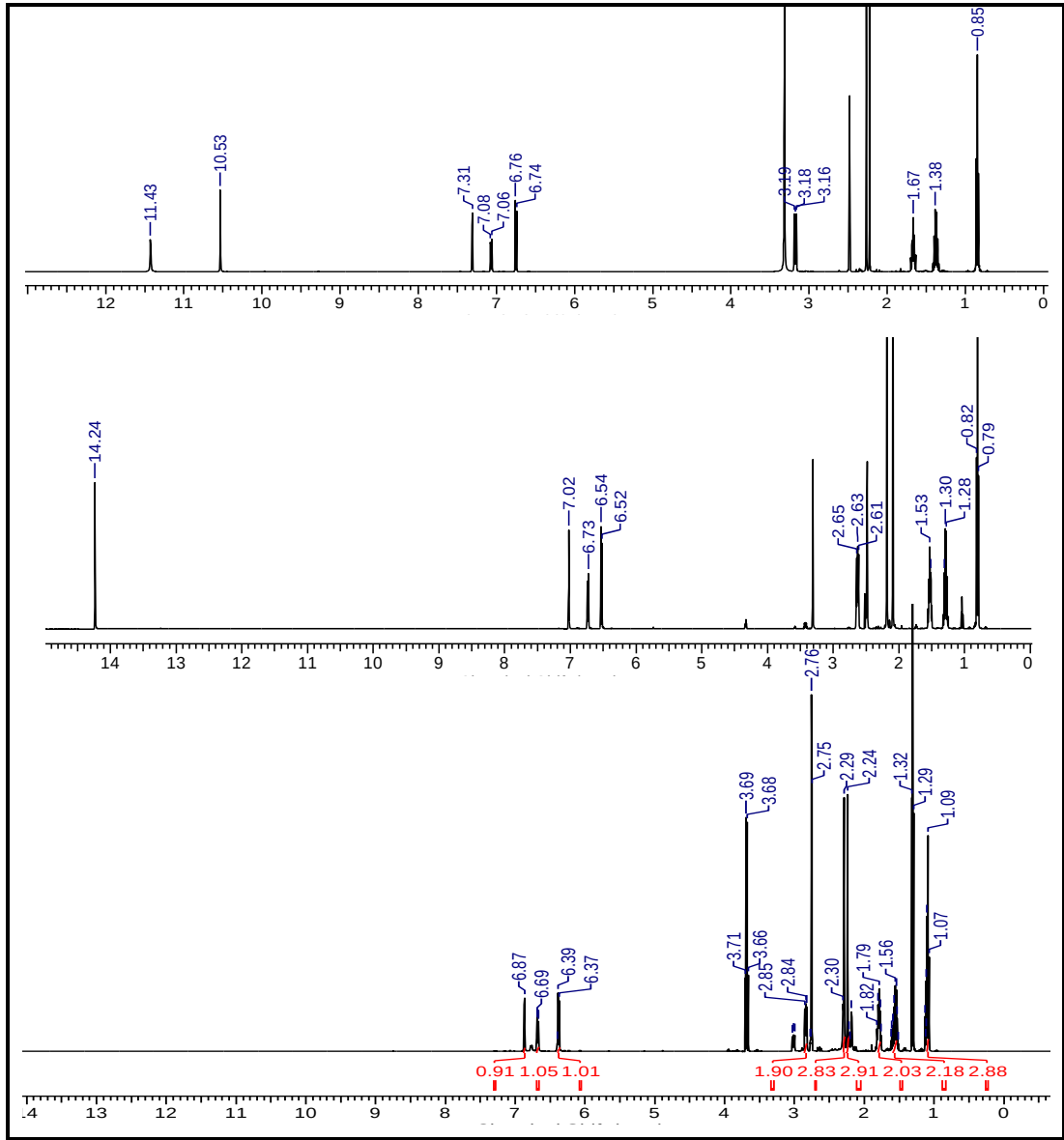
H₂L6 bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3234 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın NaHL6 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. NaHL6 bileşiğinde, 3027 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2958 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2872 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1595 cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1494 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1325 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1285 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1184 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 815 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 732 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.32. 2-Hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($\text{Na}_2\text{L6}$)



Şekil 5.117. $\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinin 3D-yapısı

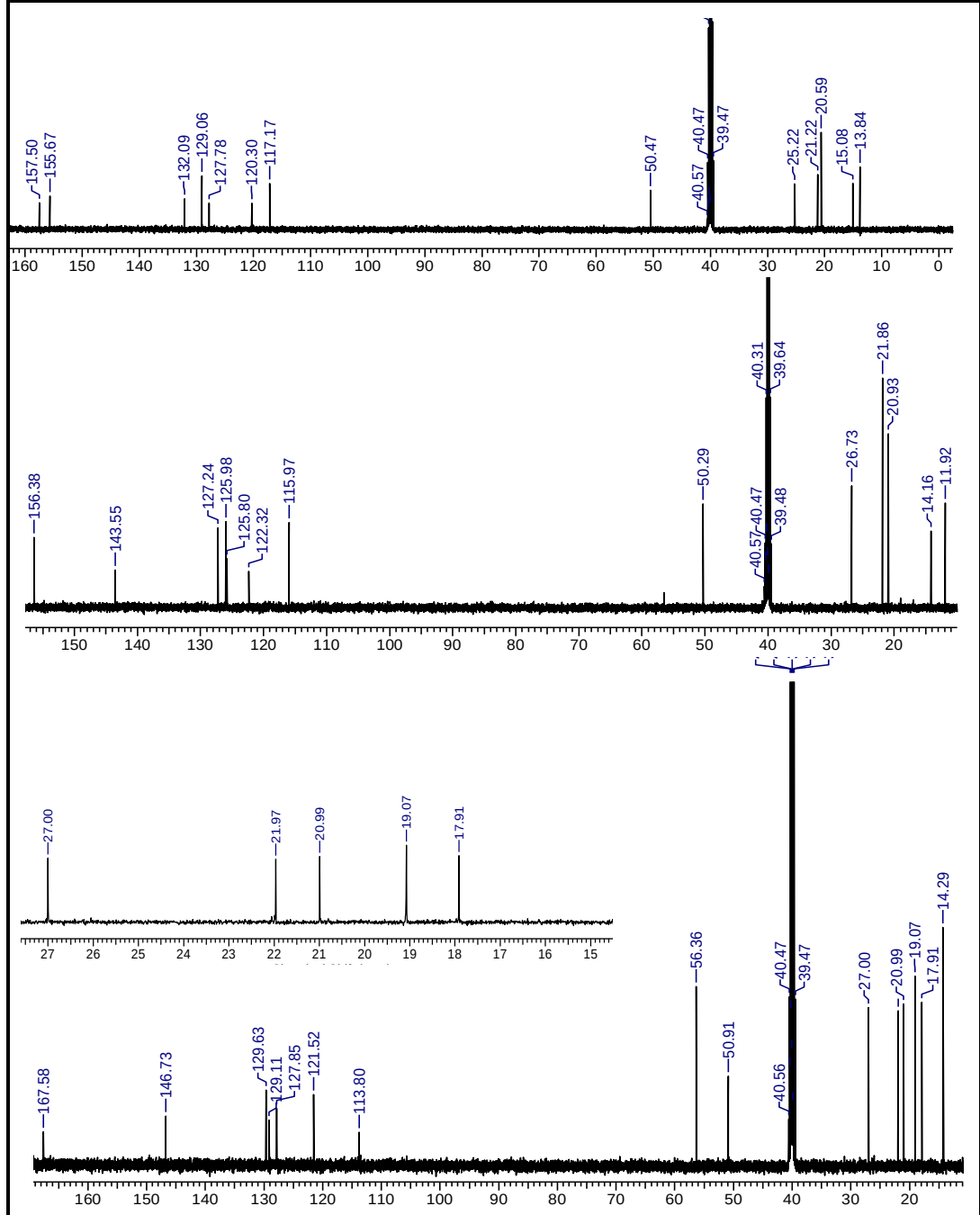
$\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinin NaHL6 ve $\text{H}_2\text{L6}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.118 ve 5.119 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16 da verildi. $\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.120 de ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.17 de verildi.



Şekil 5.118. $\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinin NaHL6 ve $\text{H}_2\text{L6}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

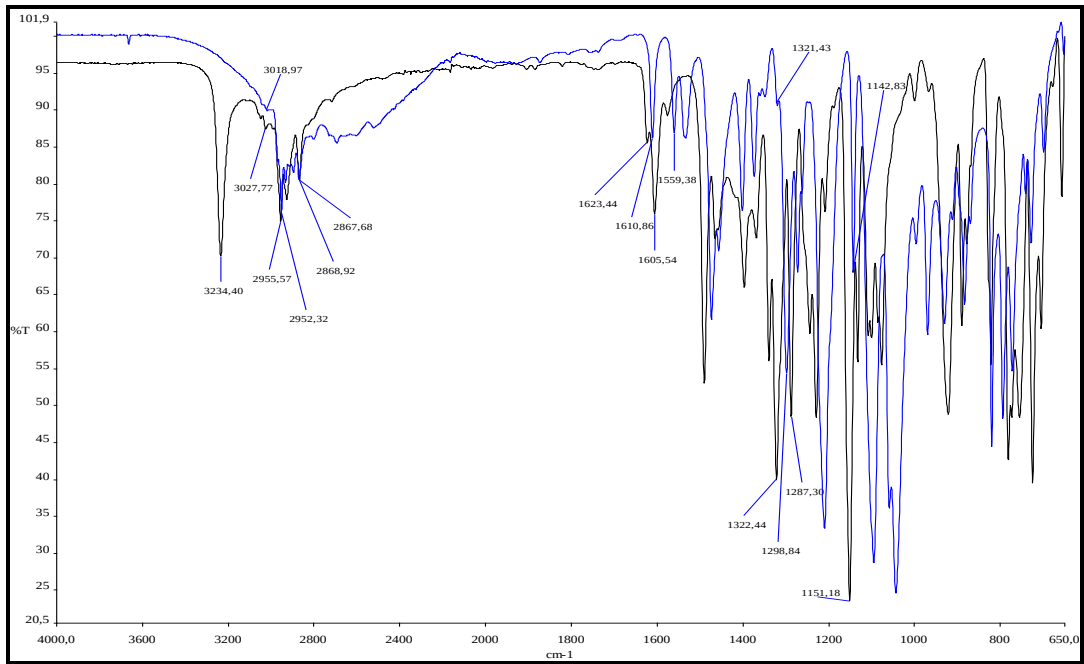
$\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinin DMSO-d_6 içindeki ^1H -NMR spektrumunda 1,09 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH_3 (1) protonlarına, 1,56 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2) protonlarına, 1,79 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 2,24 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik aromatik halkaya bağlı CH_3 (4) protonlarına, 2,29 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı CH_3 (5) protonlarına, 2,84 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO_2 ye bağlı CH_2 (6) protonlarına, 6,37 (d), 6,69 (d) ve 6,87 (s) ppm deki görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. $\text{H}_2\text{L6}$

bileşğinde sırasıyla 10,53 ppm ve 11,43 ppm de gözlenen NH ve OH protonları Na_2L6 bileşiğine ait spektrumda kayboldu. Bu sonuç ligandtaki iki asidik protonun koptuğunu destekledi.



Şekil 5.119. Na_2L6 bileşiğinin $NaHL6$ ve H_2L6 ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spekrumu için çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,29 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH_3 karbonuna ait pik 17,91 ppm de, aromatik halkaya bağlı (3) nolu CH_3 karbonuna ait pik 20,99 ppm de, (4) nolu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 21,97 ppm de, (5) nolu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik 27,00 ppm de, SO_2 ye bağlı (6) nolu CH_2 karbonu 50,91 ppm de, aromatik halkadaki (7-11 nolu) karbon atomları 113,80, 121, 52, 127,85, 129,11 ve 129,63 ppm de, (12) nolu C=N karbonuna ait pik 146,73 ppm de ve (13) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 167,58 ppm de gözlemlendi. DMSO- d_6 çözücü piki ise 40,58-39,47 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi. Çözücü olarak kullanılan etanole ait çözücü pikleri sırasıyla 19,07 ve 56,36 ppm de gözlemlendi. [81].

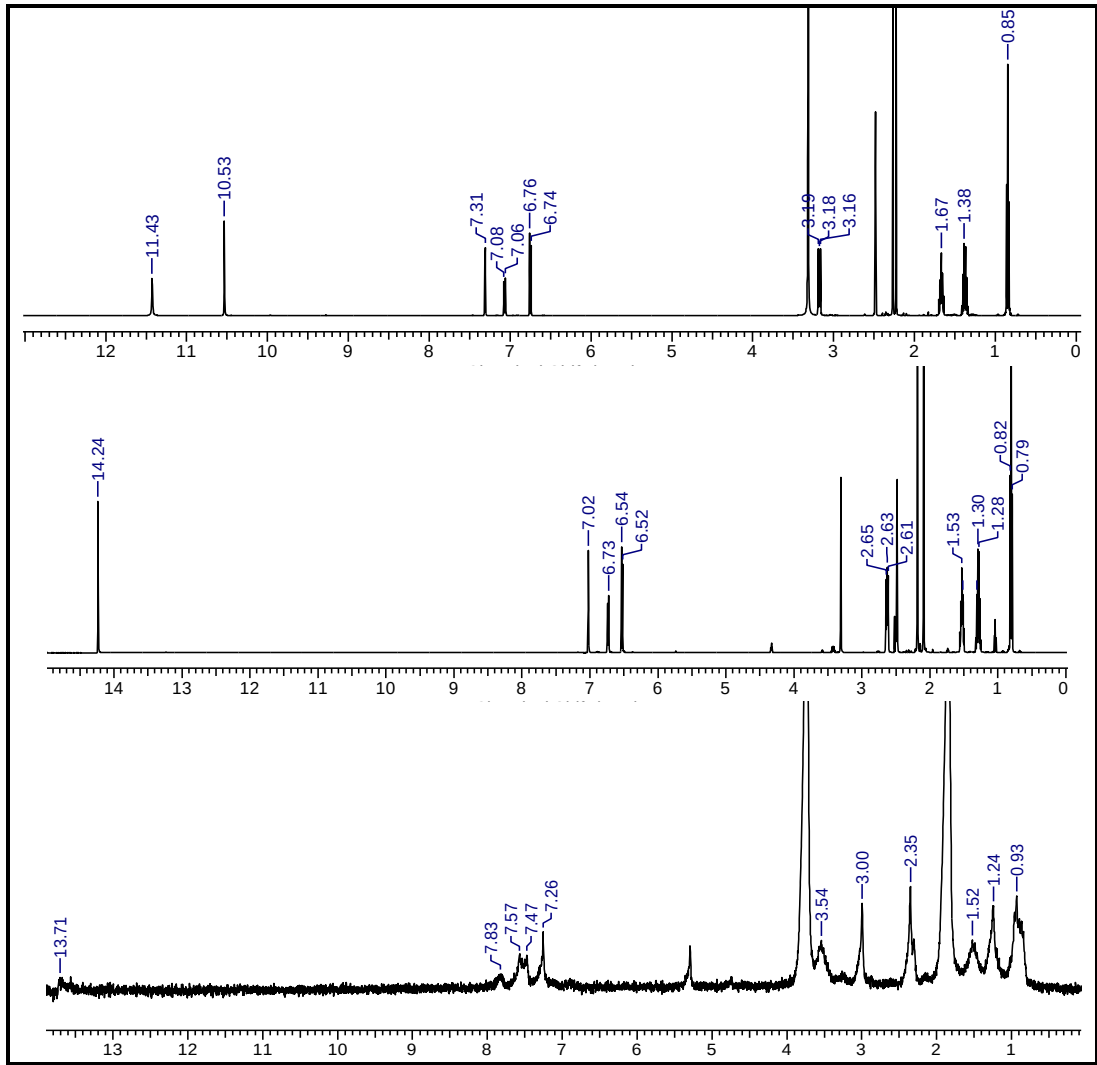


Şekil 5.120. $\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

$\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğindeki, 3018 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2952 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2868 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1610 cm^{-1} de $\nu(\text{C=N})$ gerilme, 1559 cm^{-1} de $\nu(\text{C=C})$ aromatik gerilme, 1321 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1298 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1142 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 846 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 795 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

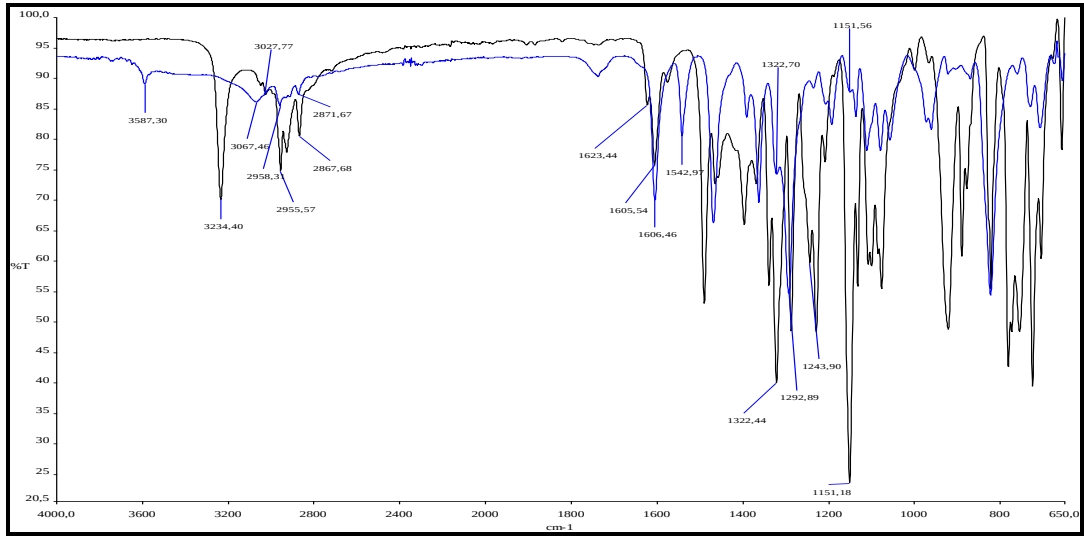
5.33. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrHL6Cl₃)

ZrHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.121 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 de, ZrHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.122 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.17 de verildi.



Şekil 5.121. ZrHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

H₂L6 bileşiğinden elde edilen NaHL6 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 0,80 ppm de **CH**₃ protonları, 1,30 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,53 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ protonları, 2,09 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı **CH**₃ protonları, 2,19 ppm de 3 protona karşılık gelen aromatik halkaya bağlı **CH**₃ protonları, 2,63 ppm de SO₂ ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,93 ppm, 1,24 ppm, 1,52 ppm, 3,00 ppm, 2,35 ppm ve 3,54 ppm de gözlemlendi. NaHL6 bileşiğinde 6,52 (d) ppm, 6,73 (d) ppm ve 7,02 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,47 (d) ppm, 7,57 (d) ppm ve 7,83 (s) ppm de gözlemlendi. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL6 bileşiğindeki fenolik **OH** protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan **NH** protonuna ait singlet pik 13,71 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda **OH** protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın zirkonyum metaline imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.122. ZrHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H₂L6 ligandında 1623 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli ν (C=N) imin gerilme titreşim bandının ZrHL6Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1606 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L6 ligandında 1243 cm⁻¹ de belirlenen ν (C-O) gerilme titreşimi ise kompleks

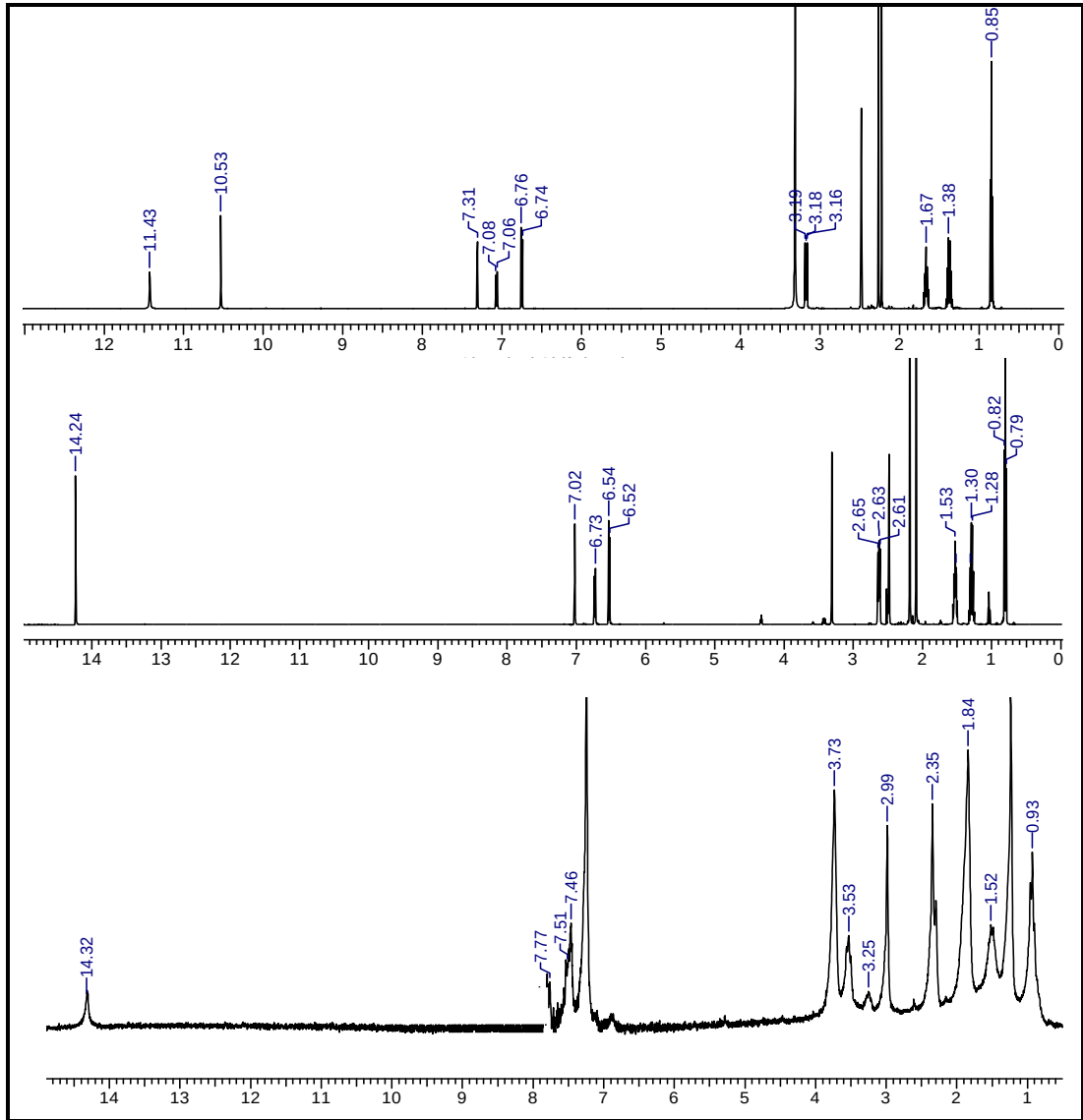
oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1292 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. ZrHL6Cl_3 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1322 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1151 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L6}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Komplekslerin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrHL6Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($25,35\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.34. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) Hafniyum(IV) Kompleksi (HfHL6Cl_3)

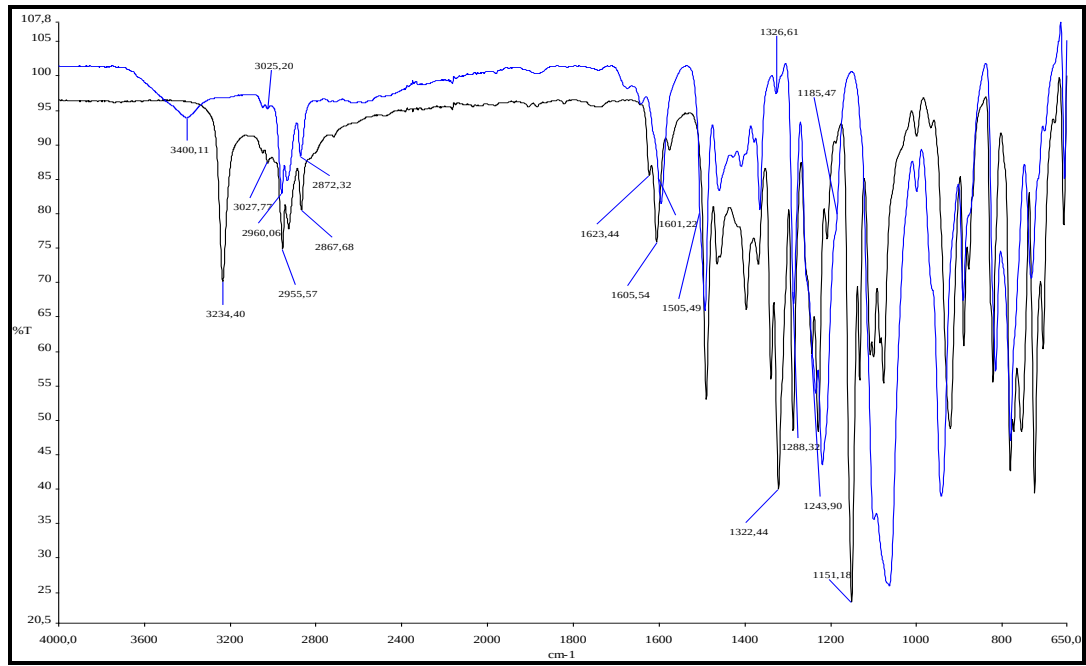
HfHL6Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.123 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 de, HfHL6Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.124 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.17 de verildi.



Şekil 5.123. HfHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

H₂L6 bileşiğinden elde edilen NaHL6 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 0,80 ppm de **CH**₃ protonları, 1,30 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,53 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ protonları, 2,09 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı **CH**₃ protonları, 2,19 ppm de 3 protona karşılık gelen aromatik halkaya bağlı **CH**₃ protonları, 2,63 ppm de SO₂ ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,93 ppm, 1,24 ppm, 1,52 ppm, 2,99 ppm, 2,35 ppm ve 3,53 ppm de gözlemlendi. NaHL6 bileşiğinde 6,52 (d) ppm, 6,73 (d) ppm ve 7,02 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,46 (d) ppm,

7,51 (d) ppm ve 7,77 (s) ppm de gözlemlendi. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL6 bileşiğindeki fenolik OH protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan **NH** protonuna ait singlet pik 13,71 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ^1H -NMR spektumunda **OH** protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın hafniyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



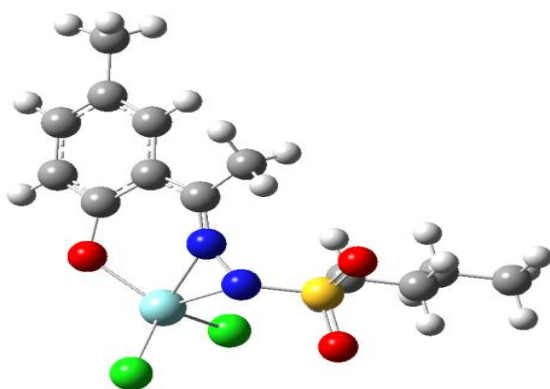
Şekil 5.124. HfHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 ile karşılaştırmalı FT-IR spektromu

H₂L6 ligandında 1623 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının HfHL6Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1601 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L6 ligandında 1243 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1288 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. HfHL6Cl₃ kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1326 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1185 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre H₂L6 ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfHL6Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($8,75 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

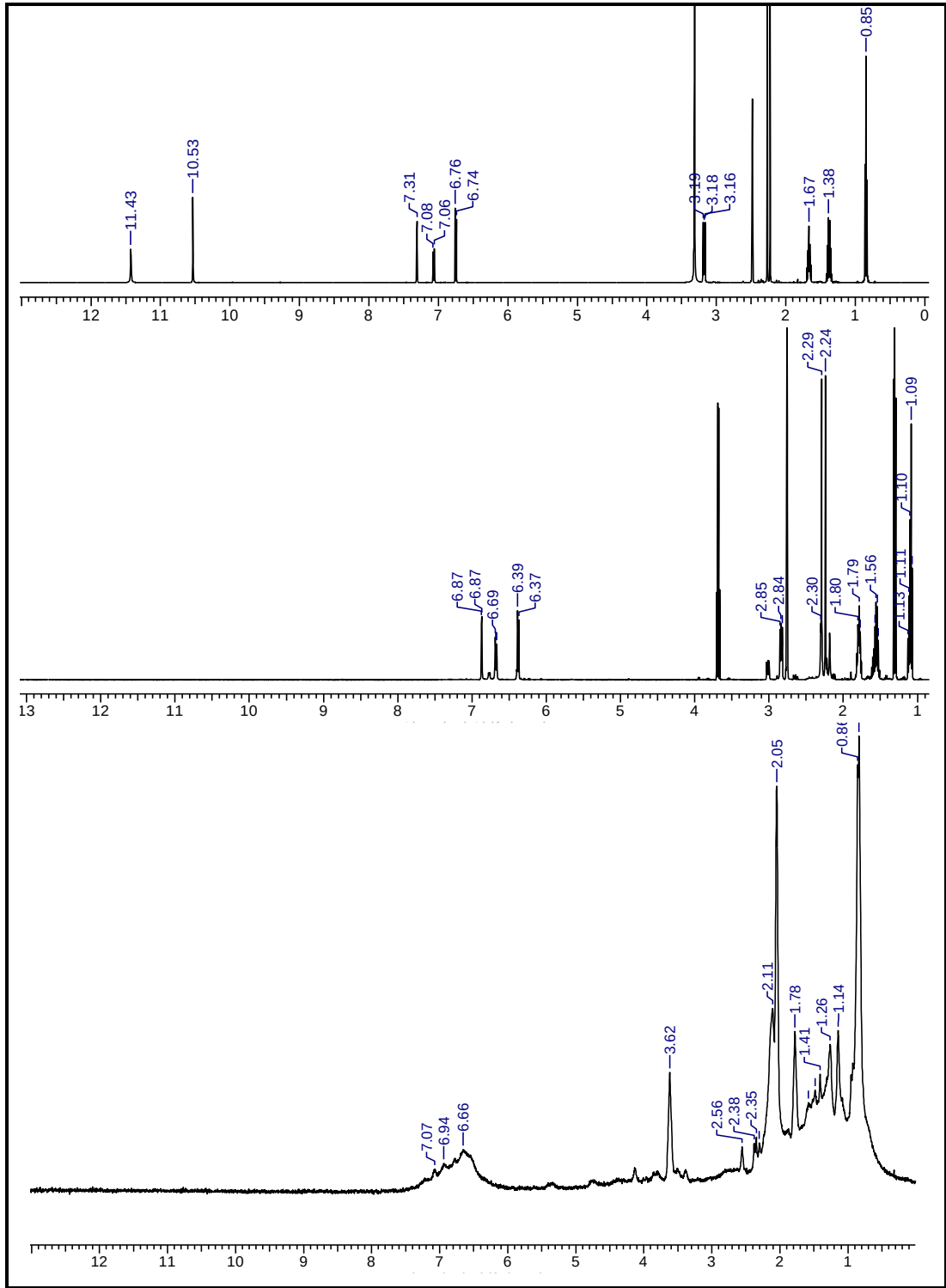
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.35. Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) Zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrL6Cl_2)



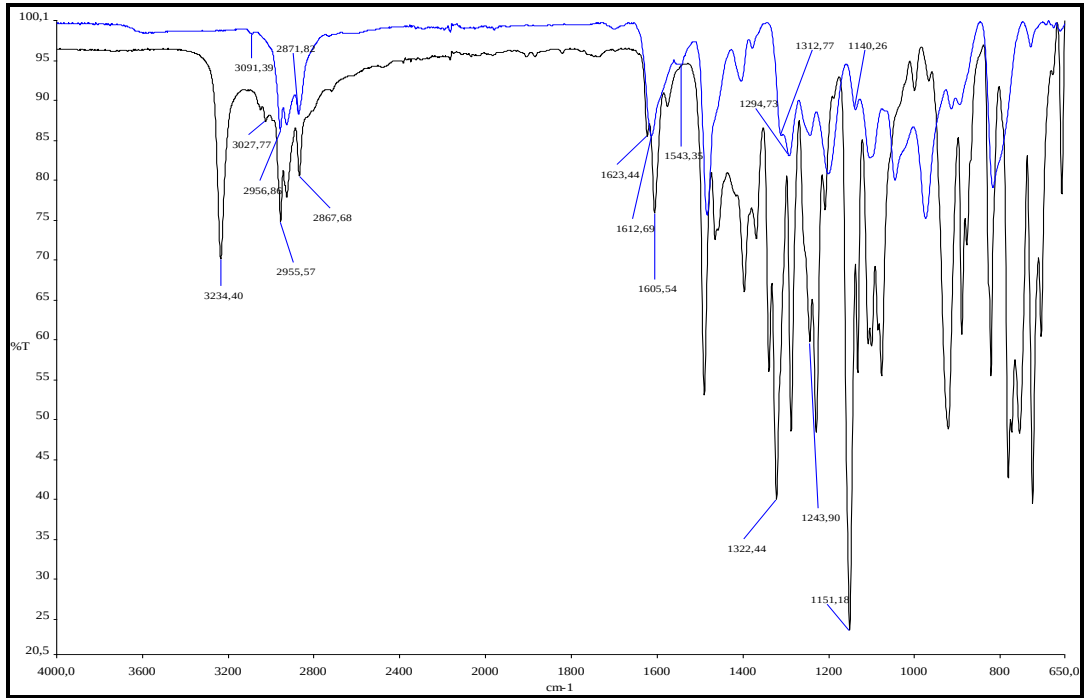
Şekil 5.125. ZrL6Cl_2 bileşiğinin 3D-yapısı

ZrL6Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.126 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 de, ZrL6Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.127 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.17 de, ZrL6Cl_2 bileşiğinin MALDI-TOF MS tekniği ile alınan kütle spektrumu Şekil 5.128 de verildi.



Şekil 5.126. ZrL_6Cl_2 bileşiğinin H_2L_6 ve Na_2L_6 ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

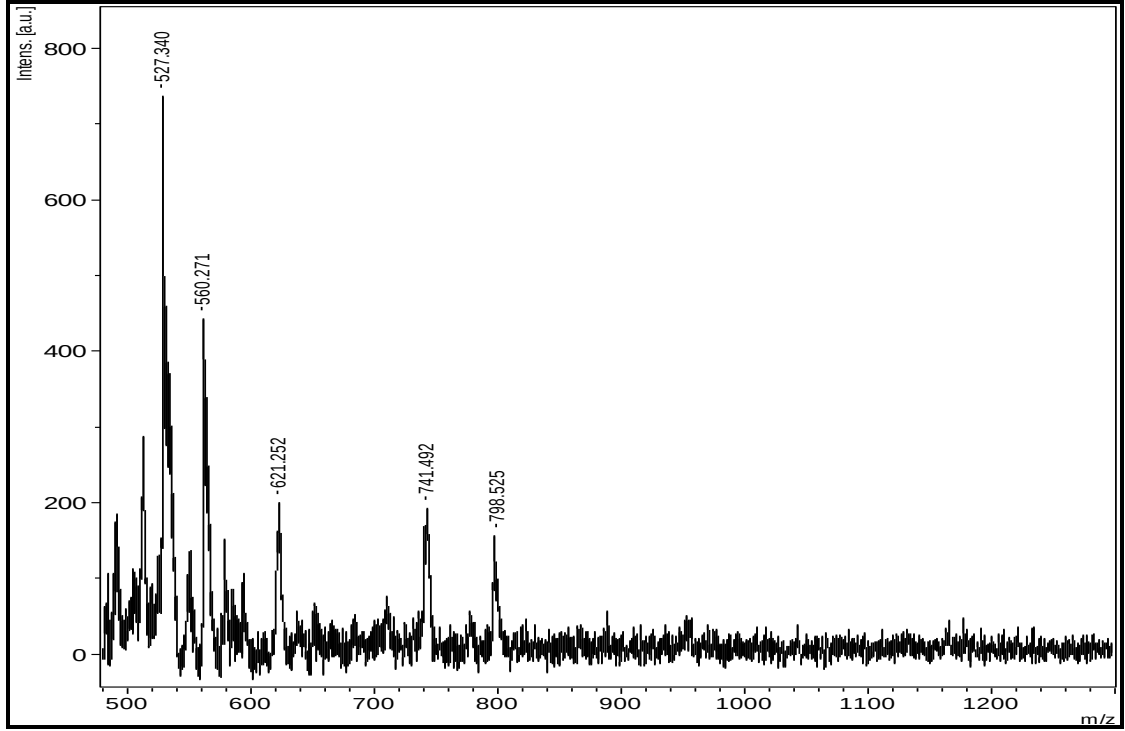
H₂L6 bileşiğinden elde edilen Na₂L6 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 1,09 ppm de **CH**₃ protonları, 1,56 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,79 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ protonları, 2,05 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı **CH**₃ protonları, 2,24 ppm de 3 protona karşılık gelen aromatik halkaya bağlı **CH**₃ protonları, 2,29 ppm de SO₂ ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,84 ppm, 1,41 ppm, 1,78 ppm, 3,62 ppm, 2,05 ppm ve 3,39 ppm de gözlemlendi. Na₂L6 bileşiğinde 6,37 (d) ppm, 6,69 (d) ppm ve 6,87 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,66 (d) ppm, 6,94 (d) ppm ve 7,07 (s) ppm de gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda **OH** ve **NH** protonları gözlemlenmedi. ZrL6Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR verileri zirkonyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



Şekil 5.127. ZrL6Cl₂ bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

H₂L6 ligandında 1623 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının ZrL6Cl₂ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1612 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L6 ligandında 1243 cm⁻¹ de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks

oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1294 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. ZrL6Cl_2 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1312 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1140 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L6}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.



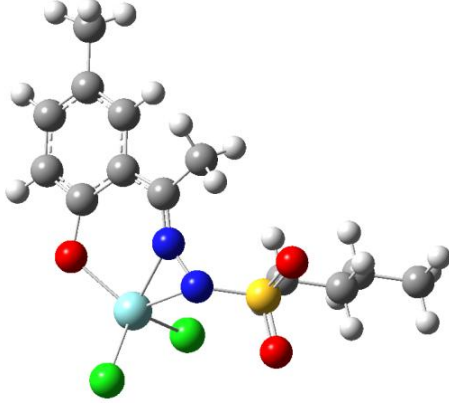
Şekil 5.128. ZrL6Cl_2 bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu

ZrHL6Cl_3 kompleksinin (MA:444,49 g.mol^{-1}) kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[\text{M}+\text{THF}+\text{Na-CH}_3]^+$, 527,34 de temel pik olarak gözlemlendi. Ayrıca, $[\text{M}+2\text{THF-C}_2\text{H}_5]^+$ iyon piki 560,2 de gözlemlendi.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. ZrHL6Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($16,35\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

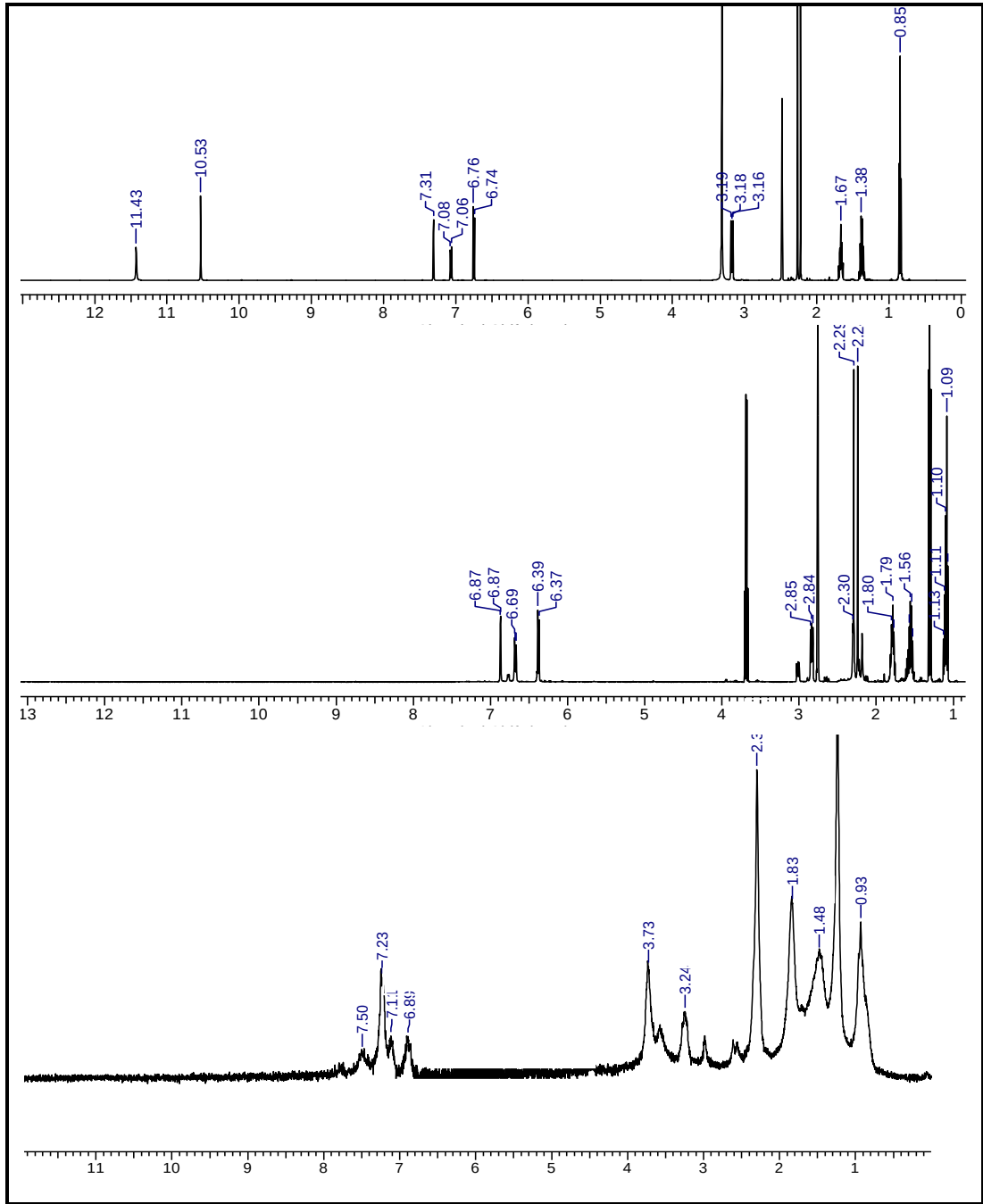
Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

**5.36. Dikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato)
Hafniyum(IV) Kompleksi (HfL6Cl₂)**



Şekil 5.129. HfL6Cl₂ bileşiğinin 3D-yapısı

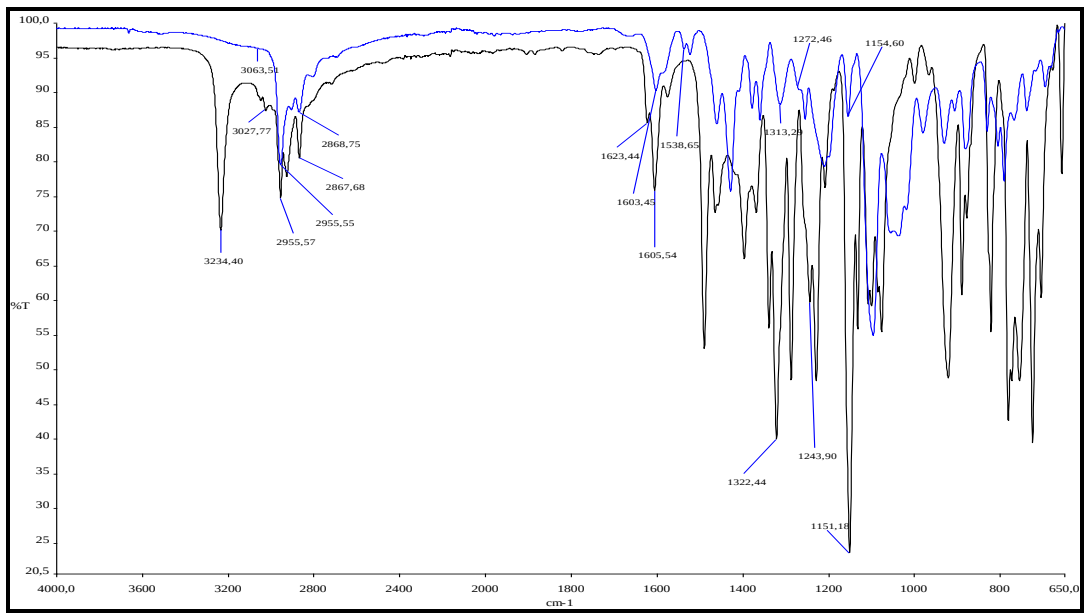
HfL6Cl₂ bileşiğinin H₂L6 ve NaHL6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.130 da, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.15 de, HfL6Cl₂ bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.131 de, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.17 de verildi.



Şekil 5.130. HfL6Cl₂ bileşiğinin H₂L6 ve Na₂L6 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

H₂L6 bileşiğinden elde edilen Na₂L6 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 1,09 ppm de **CH**₃ protonları, 1,56 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,79 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ protonları, 2,05 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı **CH**₃ protonları, 2,24 ppm de 3 protona karşılık gelen aromatik halkaya bağlı **CH**₃ protonları, 2,29 ppm de SO₂ ye bağlı **CH**₂ protonları gözlemlendi. Kompleksleşme

sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,93 ppm, 1,48 ppm, 1,83 ppm, 3,73 ppm, 2,30 ppm ve 3,24 ppm de gözlemlendi. $\text{Na}_2\text{L6}$ bileşiğinde 6,37 (d) ppm, 6,69 (d) ppm ve 6,87 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 6,89 (d) ppm, 7,11 (d) ppm ve 7,50 (s) ppm de gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda OH ve NH protonları gözlenmedi. HfL6Cl_2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ verileri hafniyum metalinin imin azotu, sekonder amin azotu ve fenolik oksijen atomundan bağlandığını destekledi.



Şekil 5.131. HfL6Cl_2 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L6}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

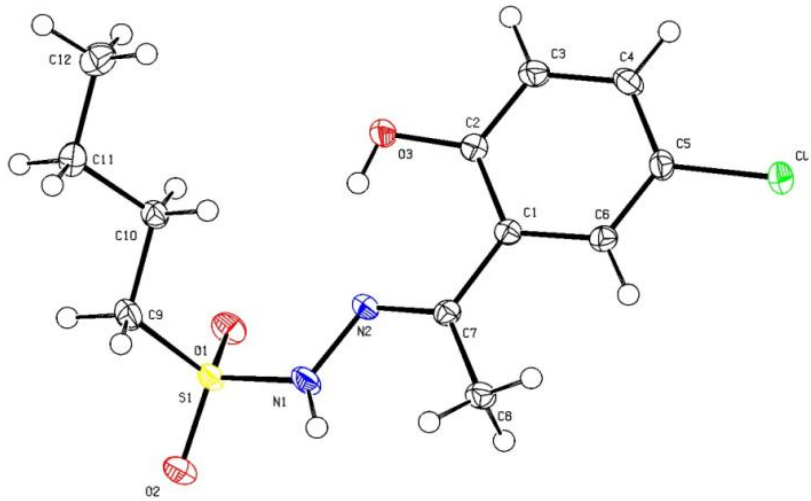
$\text{H}_2\text{L6}$ ligandında 1623 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının HfL6Cl_2 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1603 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. $\text{H}_2\text{L6}$ ligandında 1243 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1272 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. HfL6Cl_2 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1313 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1154 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L6}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfL6Cl₂ kompleksinin molar iletkenlik değeri (1,34 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.37. 5-Hidroksi-5-klorasetofenonbütansülfonilhidrazon (H₂L7)

İlk kez sentezlenen, CH₂Cl₂/n-hegzan karışımı kullanılarak kristallendirilen ve yapısı X-ışınları kırınım yöntemi ile aydınlatılan bileşiğin ORTEP diyagramı Şekil 5.132 de verildi.



Şekil 5.132. H₂L7 bileşiğinin 3D-yapısı

Bileşiğin, C₁₂ H₁₇Cl N₂ O₃ S, monoklinik kristal verileri aşağıda verildi:

$$a = 11.39198(4) \text{ \AA},$$

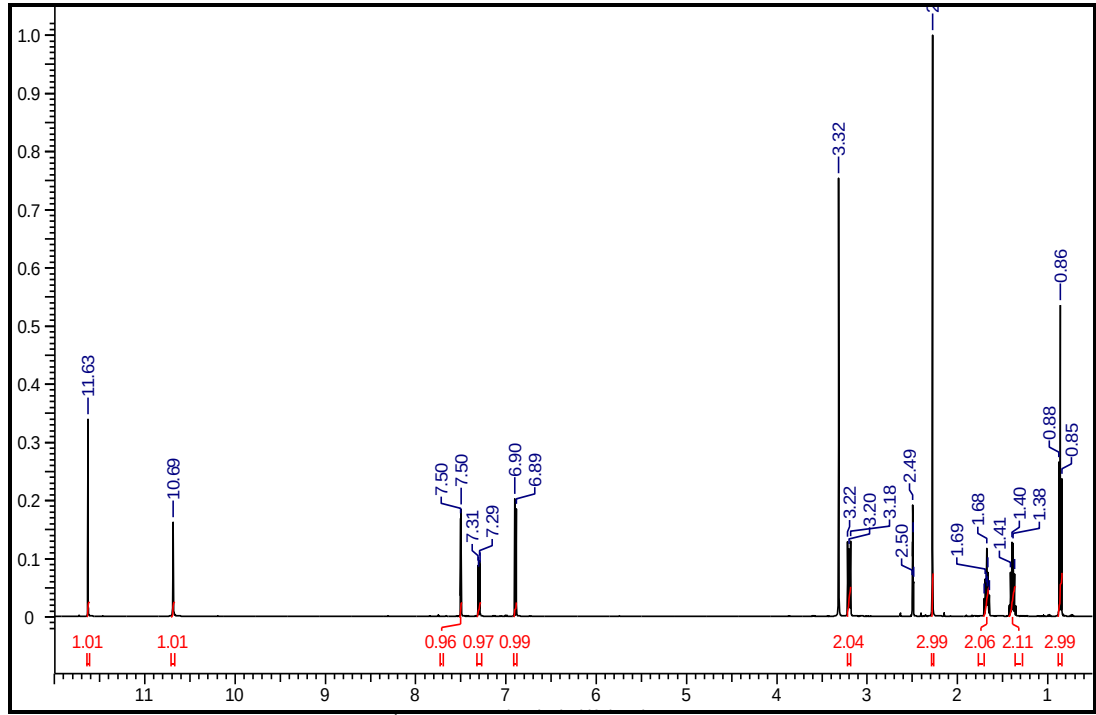
$$\alpha = 90^\circ, \beta = 97.756(2), \gamma = 90^\circ;$$

$$b = 5.3612(2) \text{ \AA},$$

$$v = 1390.68(8) \text{ \AA}^3 \text{ ve } Z = 4. \quad R1 = 0.0311$$

$$c = 22.9806(5) \text{ \AA};$$

H₂L7 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.133 de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.134 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19 da, FT-IR spektrumu Şekil 5.135 de, bu spektruma ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.20 de ve ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.136 da verildi.

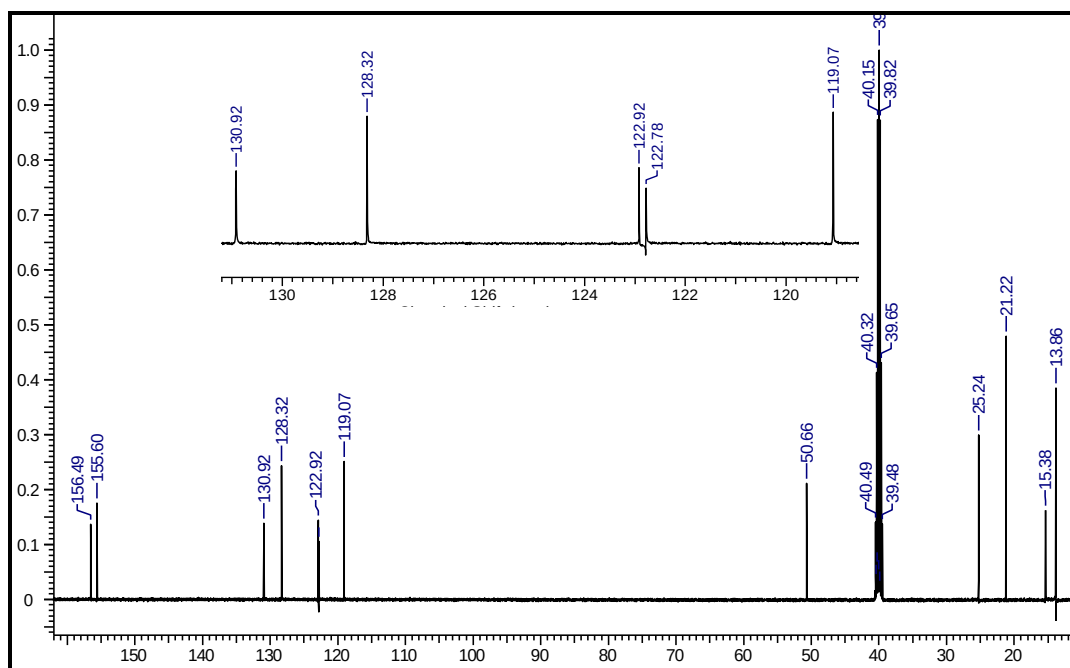


Şekil 5.133. H₂L7 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

H₂L7 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,86 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,40 ppm de 2 protona karşılık gelen multiplet pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,68 ppm de 2 protona karşılık gelen multiplet pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,28 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı **CH**₃ (4) protonlarına, 3,20 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik **SO**₂ ye bağlı **CH**₂ (5) protonlarına, 6,89 (d), 7,29 (d) ve 7,50 (s) ppm deki görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. L1 bileşiğinde 7,75 ppm de gözlenen sekonder amine ait pikin H₂L7 bileşiğinde düşük alana kayarak 10,69 ppm de daha yüksek kimyasal kayma değerinde olduğu gözlemlendi. 11,63 ppm deki pik ise fenolik **OH** protonuna aittir.

Çizelge 5.18. H_2L7 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin ^1H -NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	H_2L7	$NaHL7$	$ZrHL7Cl_3$	$HfHL7Cl_3$	Na_2L7
CH_2-CH_3	0,86 (t 3H)	0,82 (t 3H)	0,95	0,95	0,81(t 3H)
CH_2-CH_3	1,40(m 2H)	1,31 (m 2H)	1,52	1,51	1,28 (m 2H)
$-CH_2-$	1,68 (m 2H)	1,55 (m 2H)	1,92	1,90	1,51(m 2H)
$CH_3-C=N$	2,28 (s 1H)	2,10 (s 1H)	3,03	3,03	1,95 (s 1H)
SO_2-CH_2	3,20 (t 2H)	2,64 (t 2H)	3,54	3,52	2,57 (t 2H)
$(C-H)Ar$	6,89-7,50 (4H)	6,65-7,19(4H)	7.65-7,99	7,63-8,41	6,14-6,72 (3H)
NH	10,69 (s 1H)	-	14,22	14,19	-
OH	11,63 (s 1H)	14,70 (s 1H)	-	-	-



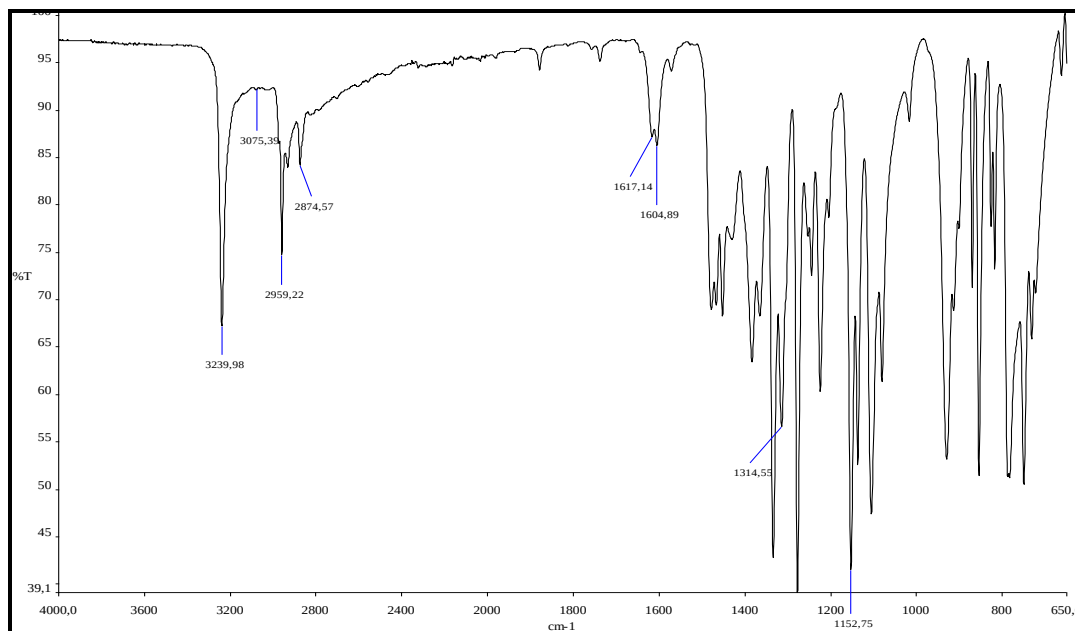
Şekil 5.134. H_2L7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumu için çözücü olarak $DMSO-d_6$ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 13,86 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH_3 karbonuna ait pik 15,38 ppm de, (3) nolu CH_3-CH_2 karbonuna ait pik 21,24 ppm de, (4) nolu $CH_2-CH_2-CH_2$ karbonuna ait pik 25,22 ppm de, SO_2 ye bağlı (5) nolu CH_2 karbonu 50,66 ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 119,07, 122,

78, 122,92, 128,32 ve 130,92 ppm de, (11) nolu fenolik HO-C karbonuna ait pik 155,60 ppm de ve (12) nolu C=N karbonuna ait pik 156,49 ppm de gözlemlendi.

Çizelge 5.19. H₂L7 ve bundan sentezlenen tuzların ¹³C-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

İşaretleme (ppm)	-CH ₃	H ₃ C-C=N	CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -	SO ₂ -CH ₂	(C-H)Ar	H ₃ C-C=N	C-OH
H ₂ L7	13,86	15,38	21,24	25,22	50,66	119,07-130,92	156,49	155,60
NaHL7	11,84	14,15	21,82	26,64	50,56	117,74-126,05	142,25	157,47
Na ₂ L7	14,27	17,49	21,92	26,92	50,98	109,99-130,86	145,20	168,50

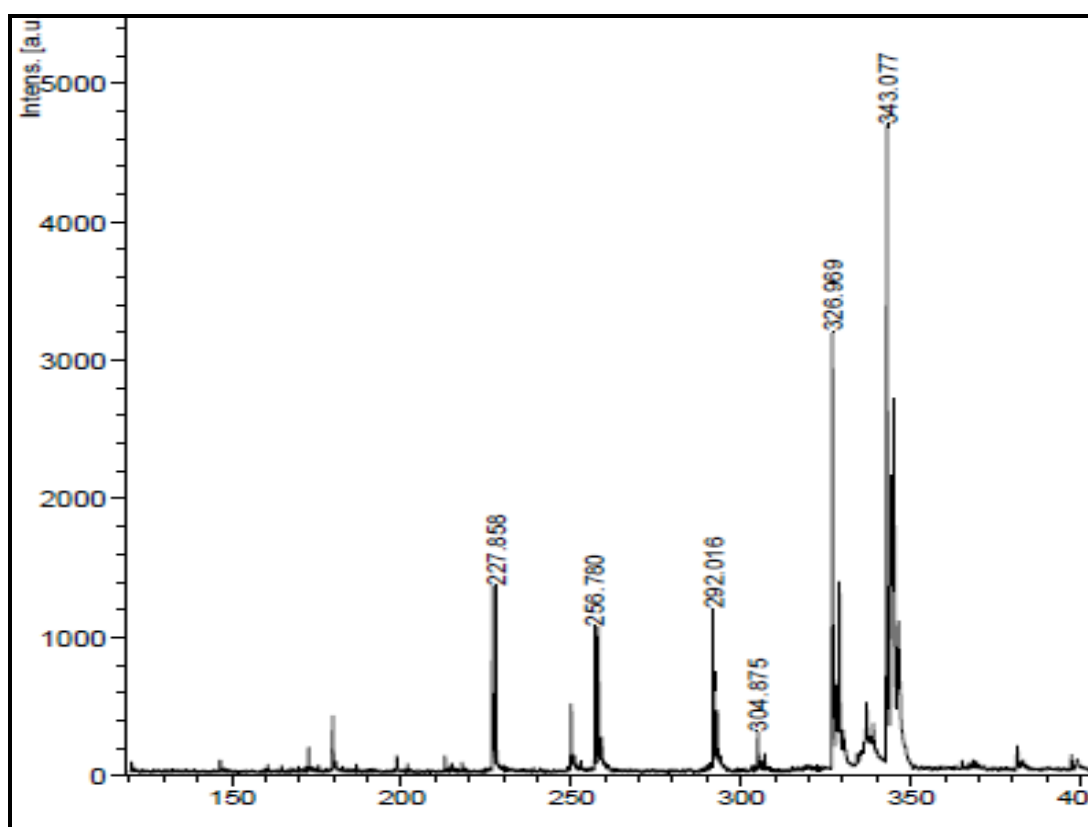


Şekil 5.135. H₂L7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

H₂L7 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3239 cm⁻¹ de gözlenen kuvvetli bant sekonder amin ν (NH) gerilme, 2959 cm⁻¹ de ν_{as} (CH₃) asimetric gerilme, 2874 cm⁻¹ de ν_s (CH₃) simetric gerilme, 1617 cm⁻¹ de ν (C=N) gerilme, 1604 cm⁻¹ de ν (C=C) aromatik gerilme, 1451-1478 cm⁻¹ de δ (CH) aromatik düzlem içi eğilme, 1314 cm⁻¹ de ν_{as} (SO₂) asimetric gerilme, 1277 cm⁻¹ de ν (CO) gerilme, 1152 cm⁻¹ de ν_s (SO₂) simetric gerilme, 854 cm⁻¹ de ν (SN) gerilme, 731 cm⁻¹ de ν (CS) gerilme, titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

Çizelge 5.20. H₂L7 ve bundan sentezlenen tuz ve komplekslerin seçilmiş titreşim dalga sayıları

İşaretleme (cm ⁻¹)	H ₂ L7	NaHL7	ZrHL7Cl ₃	Hf HL7Cl ₃	Na ₂ L7
ν(NH)	3239	-	3418	3416	-
ν(CH) _{Ar}	3074	3071	3050	3055	3071
ν _{as} (CH ₃)	2959	2960	2954	2956	2956
ν(C=N)	1617	1600	1602	1601	1607
ν(C=C)	1604	1482	1494	1493	1468
ν _{as} (SO ₂)	1333	1318	1324	1325	1306
ν(CO)	1277	1276	1299	1297	1282
ν _s (SO ₂)	1152	1150	1149	1150	1173

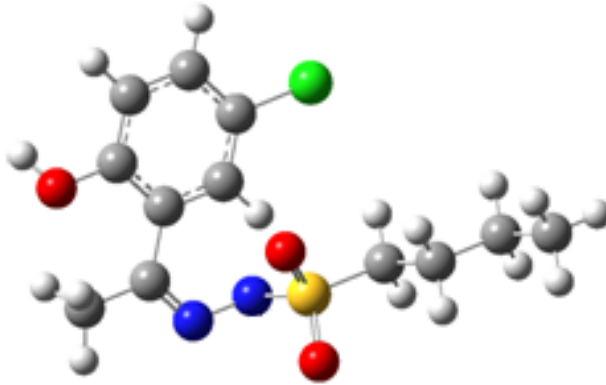


Şekil 5.136. H₂L7 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu

H₂L7 bileşiğinin ESI-MS kütle spektrumu Şekil 5.136. da verildi. ESI (Electron Spray Ionisation) tekniği ile alınan H₂L7 bileşiğinin (MA:304,79 g.mol⁻¹) kütle

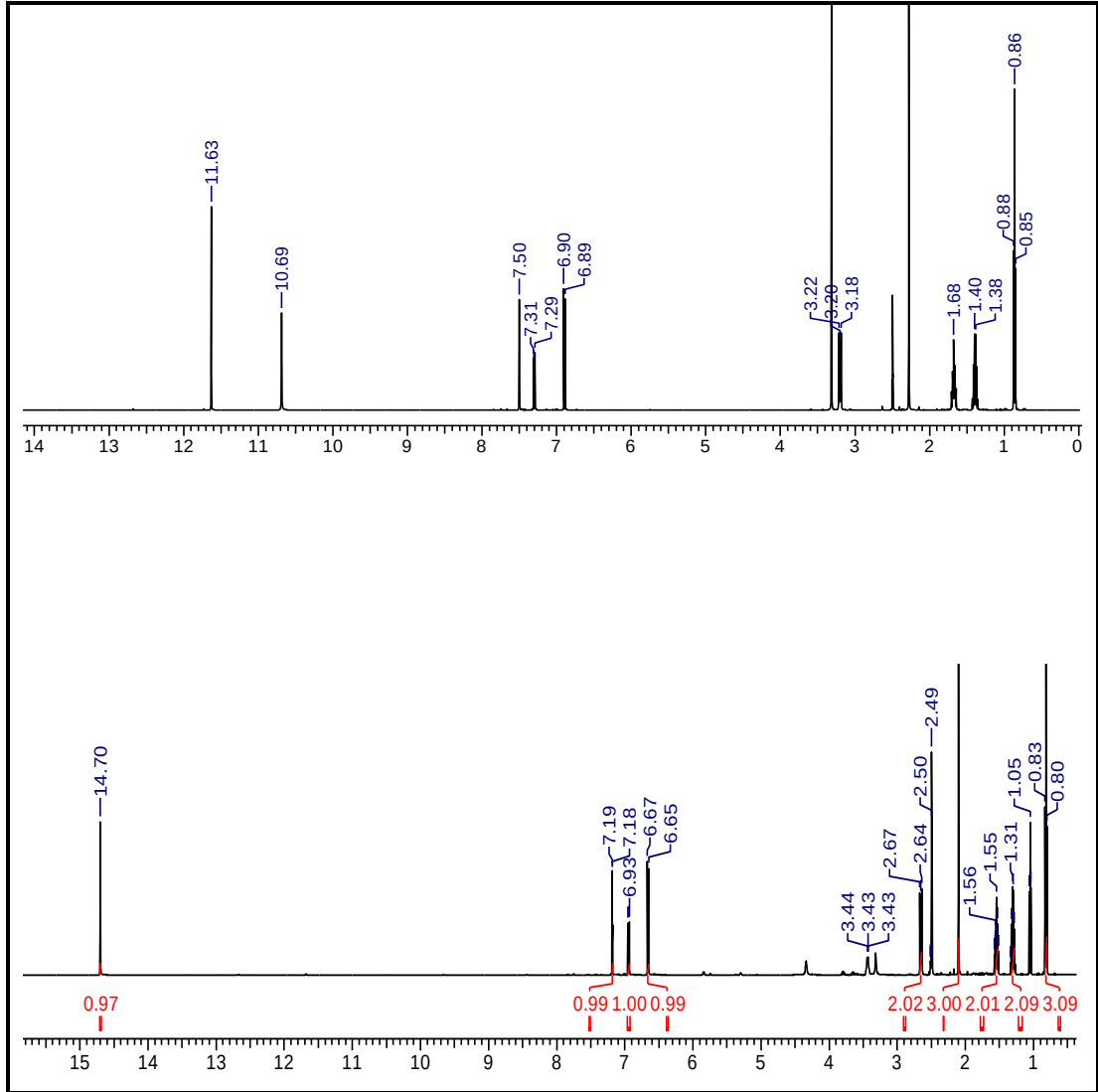
spektrumunda moleküler iyon piki $[M]^+$, 304,875 de, $[M+Na]^+$ iyon piki 326,96 da ve $[M+K]^+$, 343,07 de temel pik olarak gözlemlendi.

5.38. 2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun Bir Proton Kopmuş Sodyum Tuzu (NaHL7)



Şekil 5. 137. NaHL7 bileşiğinin 3D-yapısı

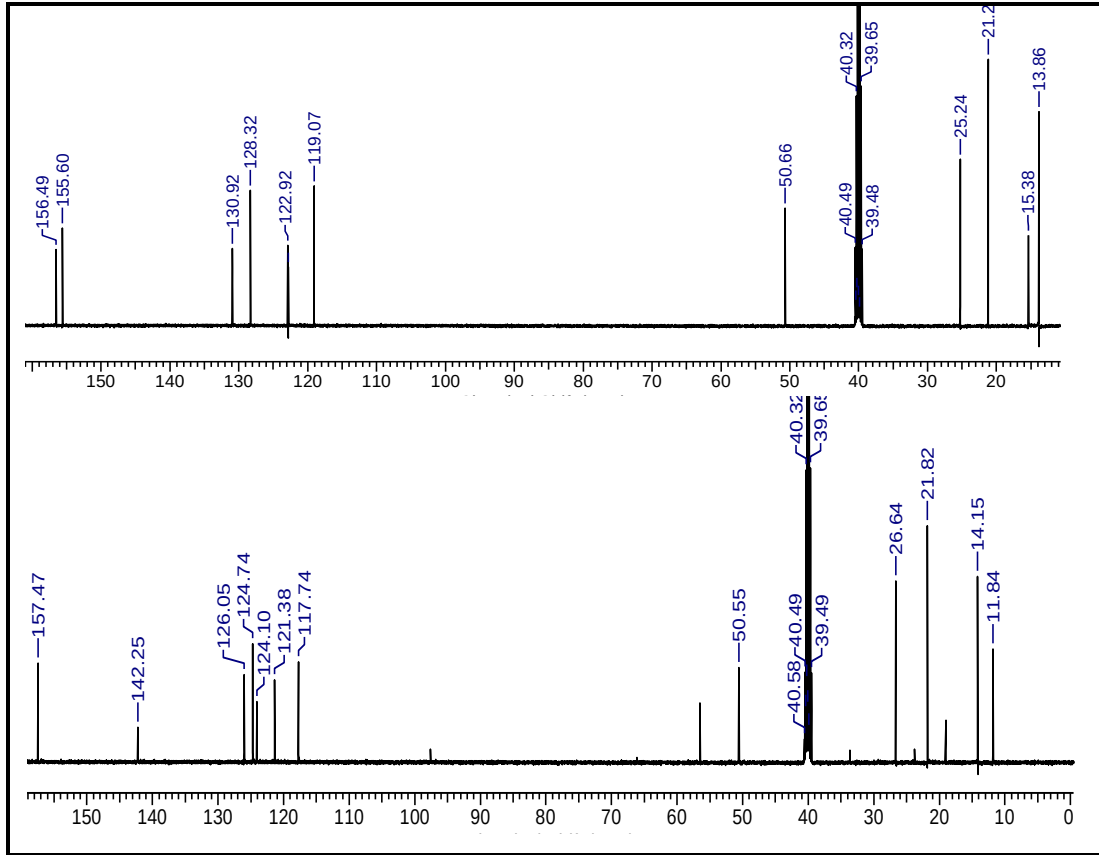
NaHL7 bileşiğinin H₂L7 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.138 ve 5.139 da, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19 da verildi. NaHL7 bileşiğinin H₂L7 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.140 da ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.20 de verildi.



Şekil 5.138. NaHL7 bileşiğinin H₂L7 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

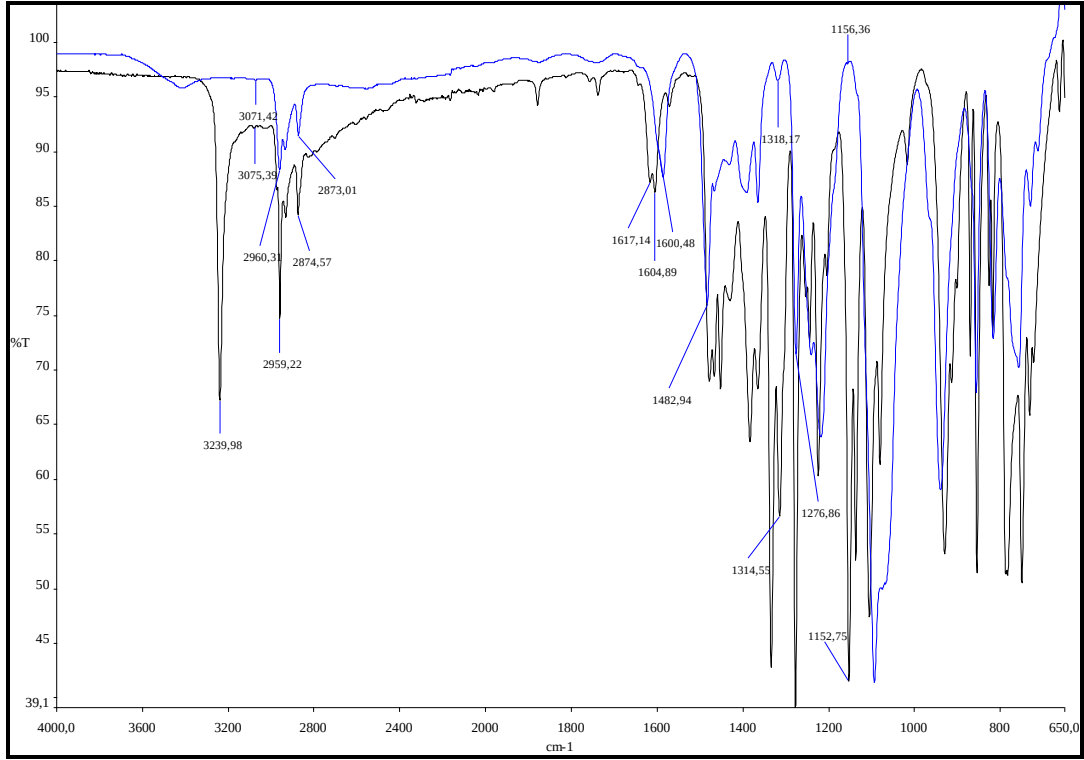
NaHL7 bileşiğinin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR spektrumunda 0,82 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik **CH**₃ (1) protonlarına, 1,31 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₃-**CH**₂ (2) protonlarına, 1,55 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂ (3) protonlarına, 2,10 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı **CH**₃ (4) protonlarına, 2,64 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO₂ ye bağlı **CH**₂ (5) protonlarına, 6,65 (d), 6,93 (d) ve 7,19 (s) ppm de görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. H₂L7 bileşiğinde 10,69 ppm de gözlenen sekonder amine ait proton pikinin NaHL7 bileşiğinde kaybolması, kopan protonun sekonder amindeki proton olduğunu deneysel olarak

gösterdi. 11,63 ppm deki fenolik *OH* protonunun ise 14,70 ppm de daha düşük alana kaydığı gözlemlendi.



Şekil 5.139. NaHL7 bileşiğinin H₂L7 bileşiği ile karşılaştırmalı ¹³C-NMR spektrumu

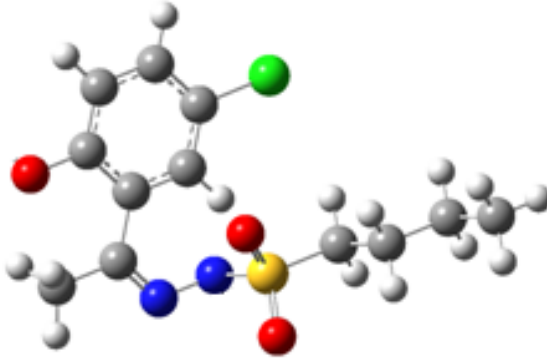
¹³C-NMR spektrumu için çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH₃ karbonuna ait pik 11,84 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH₃ karbonuna ait pik 14,15 ppm de, (3) nolu CH₃-CH₂ karbonuna ait pik 21,82 ppm de, (4) nolu CH₂-CH₂-CH₂ karbonuna ait pik 26,64 ppm de, SO₂ ye bağlı (5) nolu CH₂ karbonu 50,55 ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 117,74, 121, 38, 124,10, 124,74 ve 126,05 ppm de, (11) nolu C=N karbonuna ait pik 142,25 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 157,47 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki ise 40,58-39,49 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi.



Şekil 5.140. NaHL7 bileşiğinin H₂L7 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

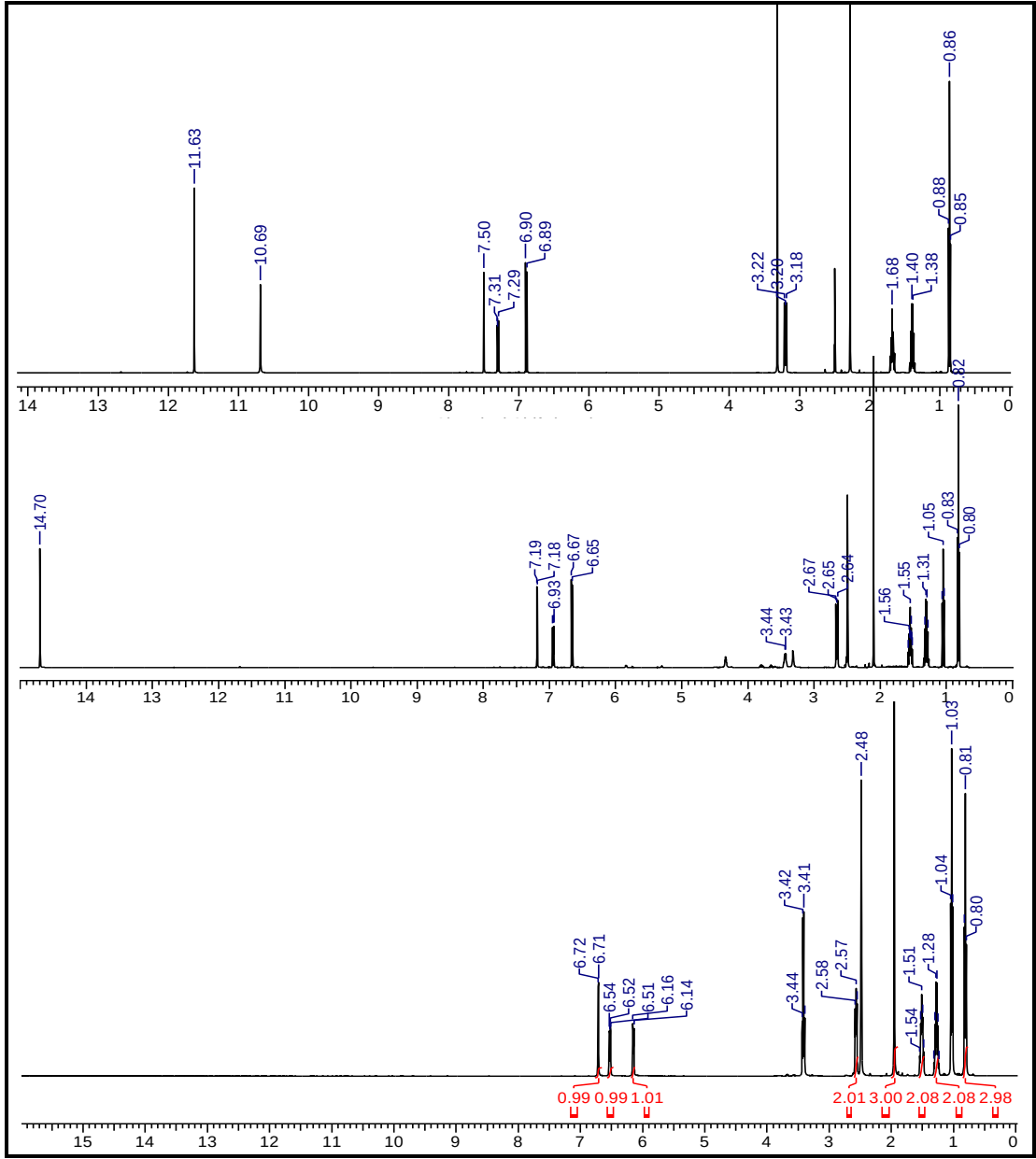
H₂L7 bileşiğindeki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine ait 3239 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın NaHL7 bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sülfonil grubuna bağlı azot atomu üzerindeki protonun kopmuş olduğunu destekledi. NaHL7 bileşiğinde, 3071 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2960 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ asimetric gerilme, 2873 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1600 cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1482 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1325 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ asimetric gerilme, 1276 cm^{-1} de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1156 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 815 cm^{-1} de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 732 cm^{-1} de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.39. 2-Hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonun İki Proton Kopmuş Sodyum Tuzu ($\text{Na}_2\text{L7}$)



Şekil 5.141. $\text{Na}_2\text{L7}$ bileşiğinin 3D-yapısı

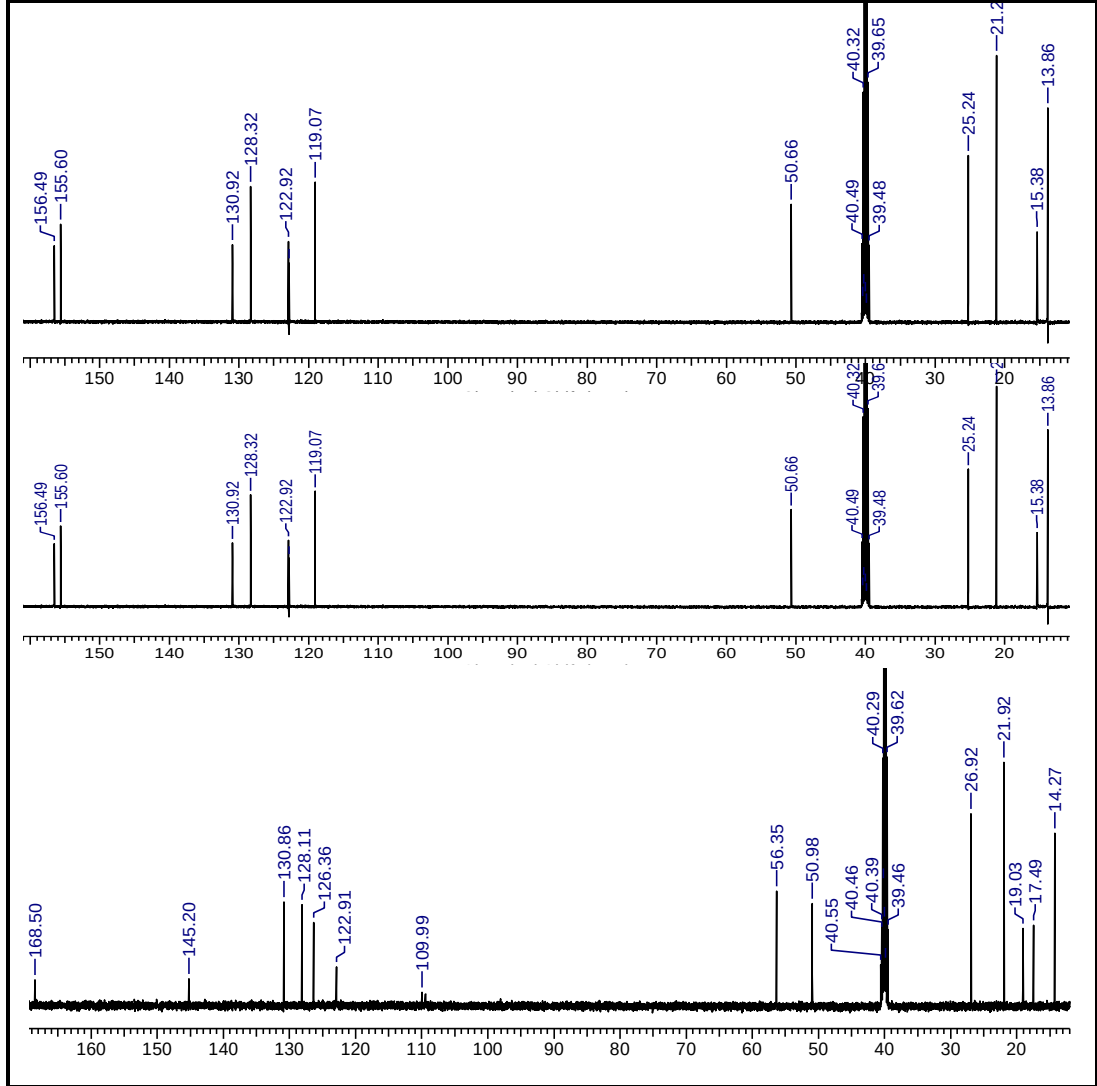
$\text{Na}_2\text{L7}$ bileşiğinin NaHL7 ve $\text{H}_2\text{L7}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.142 ve 5.143 de, bu spektrumlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19 da verildi. NaHL7 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L7}$ bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.144 de ve bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.20 de verildi.



Şekil 5.142. $\text{Na}_2\text{L7}$ bileşiğinin NaHL7 ve $\text{H}_2\text{L7}$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

$\text{Na}_2\text{L7}$ bileşiğinin DMSO-d_6 içindeki ^1H -NMR spektrumunda 0,81 ppm de 3 protona karşılık gelen şiddetli triplet pik CH_3 (1) protonlarına, 1,28 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2) protonlarına, 1,51 ppm de 2 protona karşılık gelen multipler pik $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (3) protonlarına, 1,95 ppm deki 3 protona karşılık gelen singlet pik imin karbonuna bağlı CH_3 (4) protonlarına, 2,57 ppm de 2 protona karşılık gelen triplet pik SO_2 ye bağlı CH_2 (5) protonlarına, 6,14 (d), 6,54 (d) ve 6,72 (s) ppm deki görülen pikler aromatik halkadaki hidrojenlere aittir. $\text{H}_2\text{L7}$ bileşiğinde

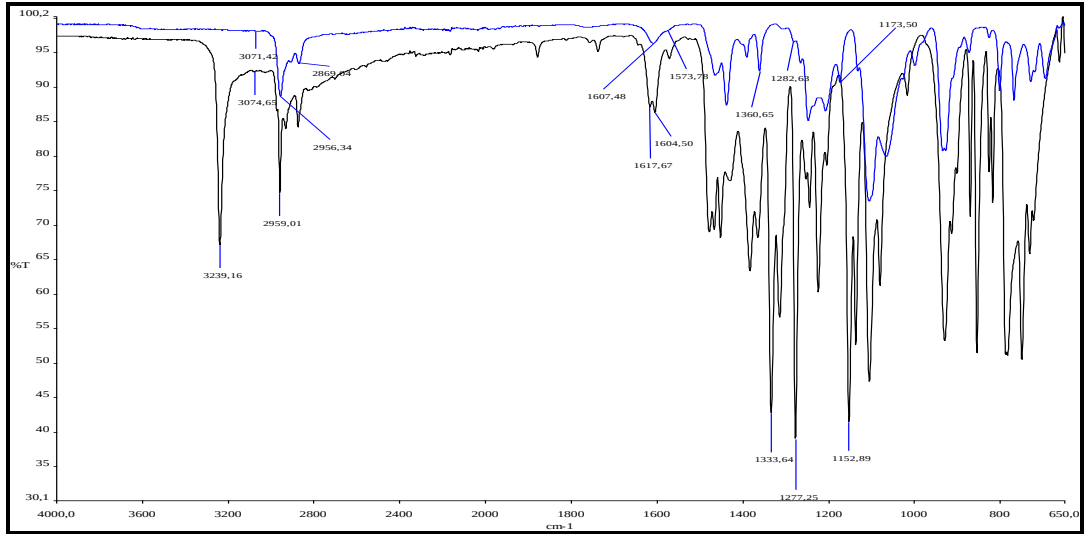
sırasıyla 10,69 ppm ve 11,63 ppm de gözlenen NH ve OH protonları Na_2L7 bileşiğine ait spektrumda kayboldu. Bu sonuç liganddaki iki asidik protonun koptuğunu destekledi.



Şekil 5.143. Na_2L7 bileşiğinin $NaHL7$ ve H_2L7 ile karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumu için çözücü olarak $DMSO-d_6$ kullanıldı. Bileşikteki (1) nolu CH_3 karbonuna ait pik 14,27 ppm de, (2) nolu imin karbon atomuna bağlı CH_3 karbonuna ait pik 17,49 ppm de, (3) nolu CH_3-CH_2 karbonuna ait pik 21,92 ppm de, (4) nolu $CH_2-CH_2-CH_2$ karbonuna ait pik 26,92 ppm de, SO_2 ye bağlı (5) nolu CH_2 karbonu 50,98 ppm de, aromatik halkadaki (6-10 nolu) karbon atomları 109,99, 122,

91, 126,36, 128,11 ve 130,86 ppm de, (11) nolu C=N karbonuna ait pik 145,20 ppm de ve (12) nolu fenolik OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu 168,50 ppm de gözlemlendi. DMSO-d₆ çözücü piki ise 40,55-39,46 ppm arasında büyük bir pik olarak gözlemlendi. Çözücü olarak kullanılan etanole ait çözücü pikleri sırasıyla 19,03 ve 56,35 ppm de gözlemlendi [81].



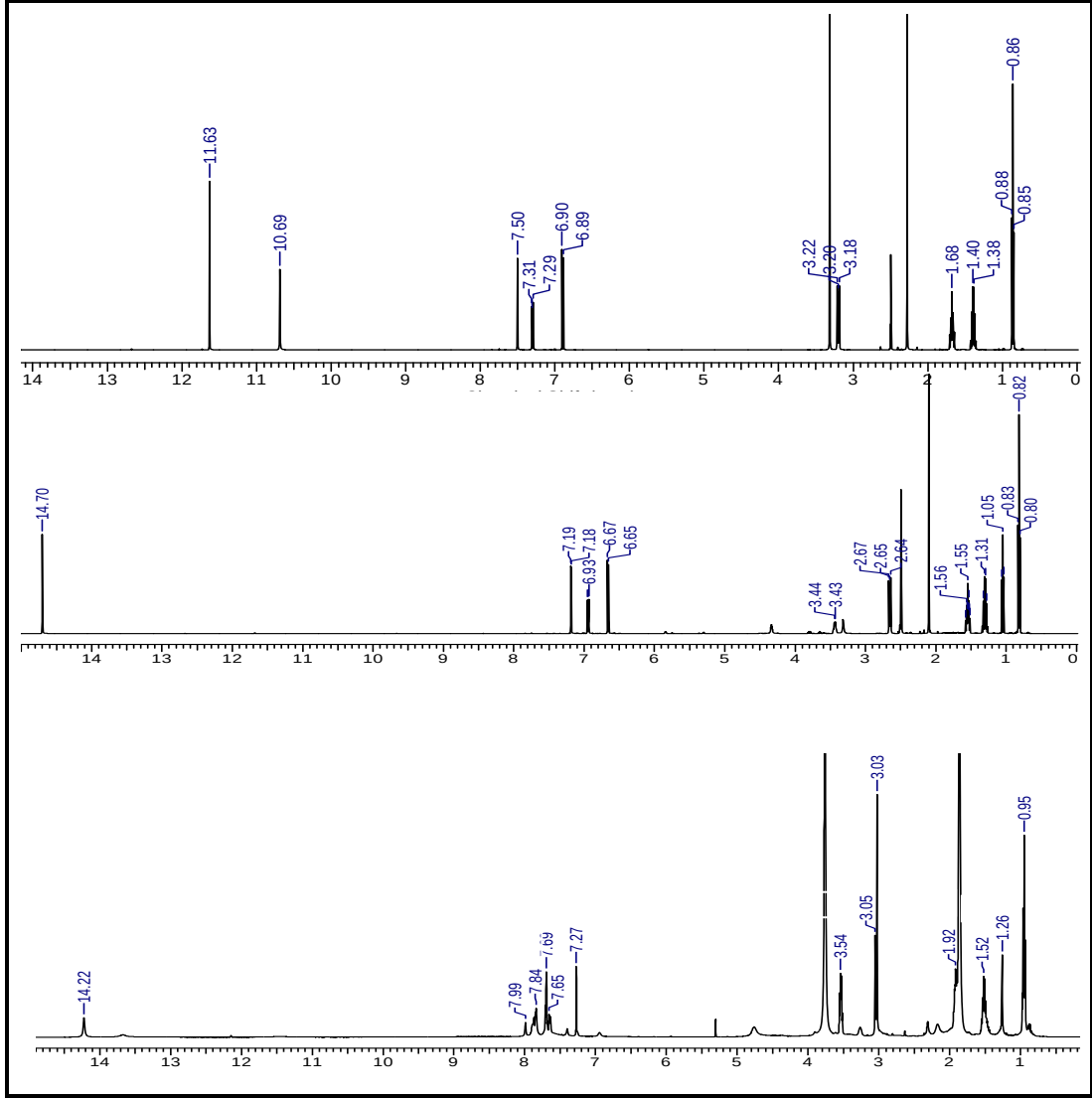
Şekil 5.144. Na₂L7 bileşiğinin H₂L7 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

Na₂L7 bileşiğindeki, 3071 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2956 cm⁻¹ de $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ asimetrik gerilme, 2869 cm⁻¹ de $\nu_s(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme, 1607 cm⁻¹ de $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme, 1573 cm⁻¹ de $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik gerilme, 1360 cm⁻¹ de $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ asimetrik gerilme, 1282 cm⁻¹ de $\nu(\text{CO})$ gerilme, 1173 cm⁻¹ de $\nu_s(\text{SO}_2)$ simetrik gerilme, 846 cm⁻¹ de $\nu(\text{SN})$ gerilme, 795 cm⁻¹ de $\nu(\text{CS})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

5.40. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) zirkonyum(IV) Kompleksi (ZrHL7Cl₃)

ZrHL7Cl₃ bileşiğinin H₂L7 ve NaHL7 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.145 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.18 de, ZrHL6Cl₃ bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.146 da, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.20 de verildi. ZrHL7Cl₃

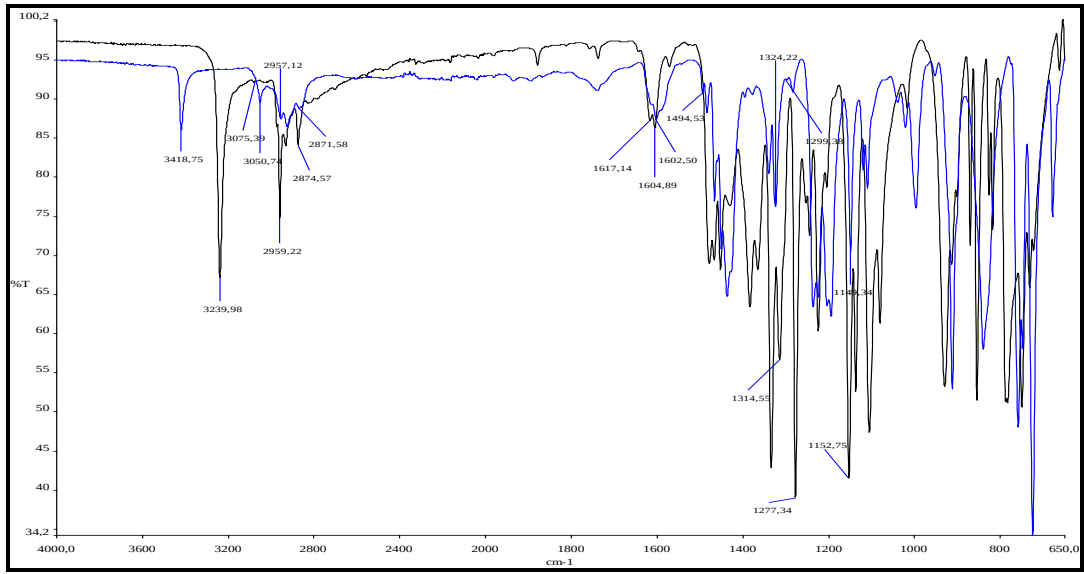
bileşiğinin MALDI-TOF MS tekniği ile alınan kütle spektrumu Şekil 5.147 de verildi.



Şekil 5.145. $ZrHL7Cl_3$ bileşiğinin H_2L7 ve $NaHL7$ ile karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumu

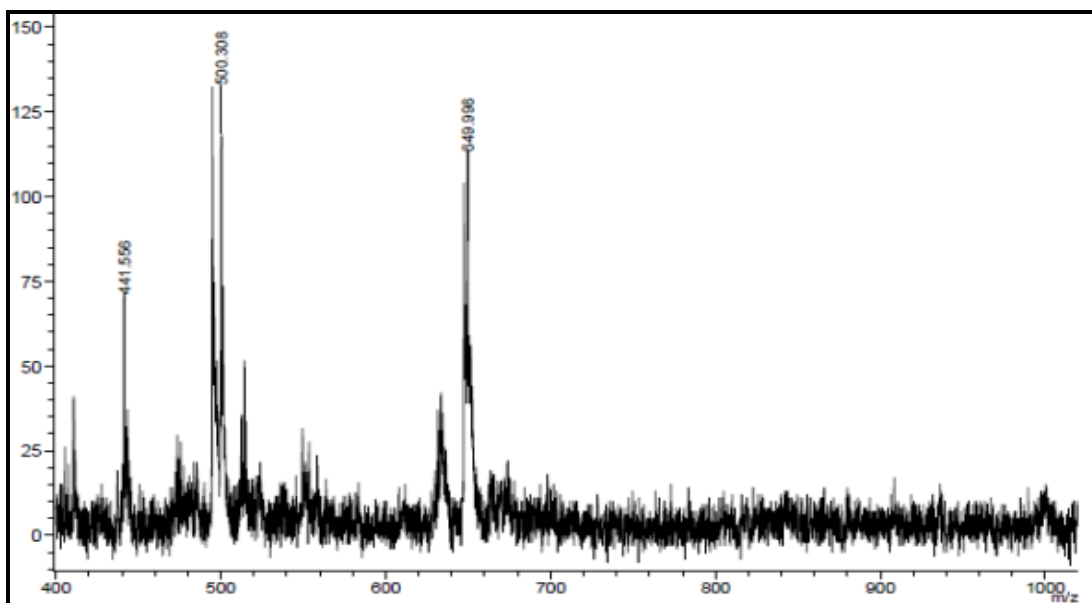
H_2L7 bileşiğinden elde edilen $NaHL7$ tuzunun ^1H -NMR spektrumunda 0,82 ppm de CH_3 protonları, 1,31 ppm de CH_3-CH_2 protonları, 1,55 ppm de $CH_2-CH_2-CH_2$ protonları, 2,10 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı CH_3 protonları, 2,64 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,95 ppm, 1,52 ppm, 1,92 ppm, 3,03 ppm ve 3,54 ppm de gözlemlendi. $NaHL7$ bileşiğinde 6,65 (d) ppm, 6,93 (d) ppm ve

7,19 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,65 (d) ppm, 7,84 (d) ppm ve 7,99 (s) ppm de gözlemlendi. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL7 bileşiğindeki fenolik **OH** protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan **NH** protonuna ait singlet pik 13,71 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ^1H -NMR spektumunda **OH** protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın zirkonyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.146. ZrHL7Cl_3 bileşiğinin $\text{H}_2\text{L7}$ ile karşılaştırmalı FT-IR spektumu

$\text{H}_2\text{L7}$ ligandında 1617 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin gerilme titreşim bandının ZrHL7Cl_3 kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1602 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. $\text{H}_2\text{L7}$ ligandında 1277 cm^{-1} de belirlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1299 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını gösterdi. ZrHL7Cl_3 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1324 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1149 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L7}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.



Şekil 5.147. ZrHL7Cl₃ bileşiğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu

ZrHL7Cl₃ kompleksinin (MA:501,37 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon piki, [M-H]⁺, aynı zamanda temel pik olarak 500,3 de gözlemlendi. Ayrıca çözücü olarak kullanılan 2 mol THF'nin metal atomuna bağlanması sonucunda gözlenen [M+2THF]⁺ iyon piki, 649,9 da gözlemlendi.

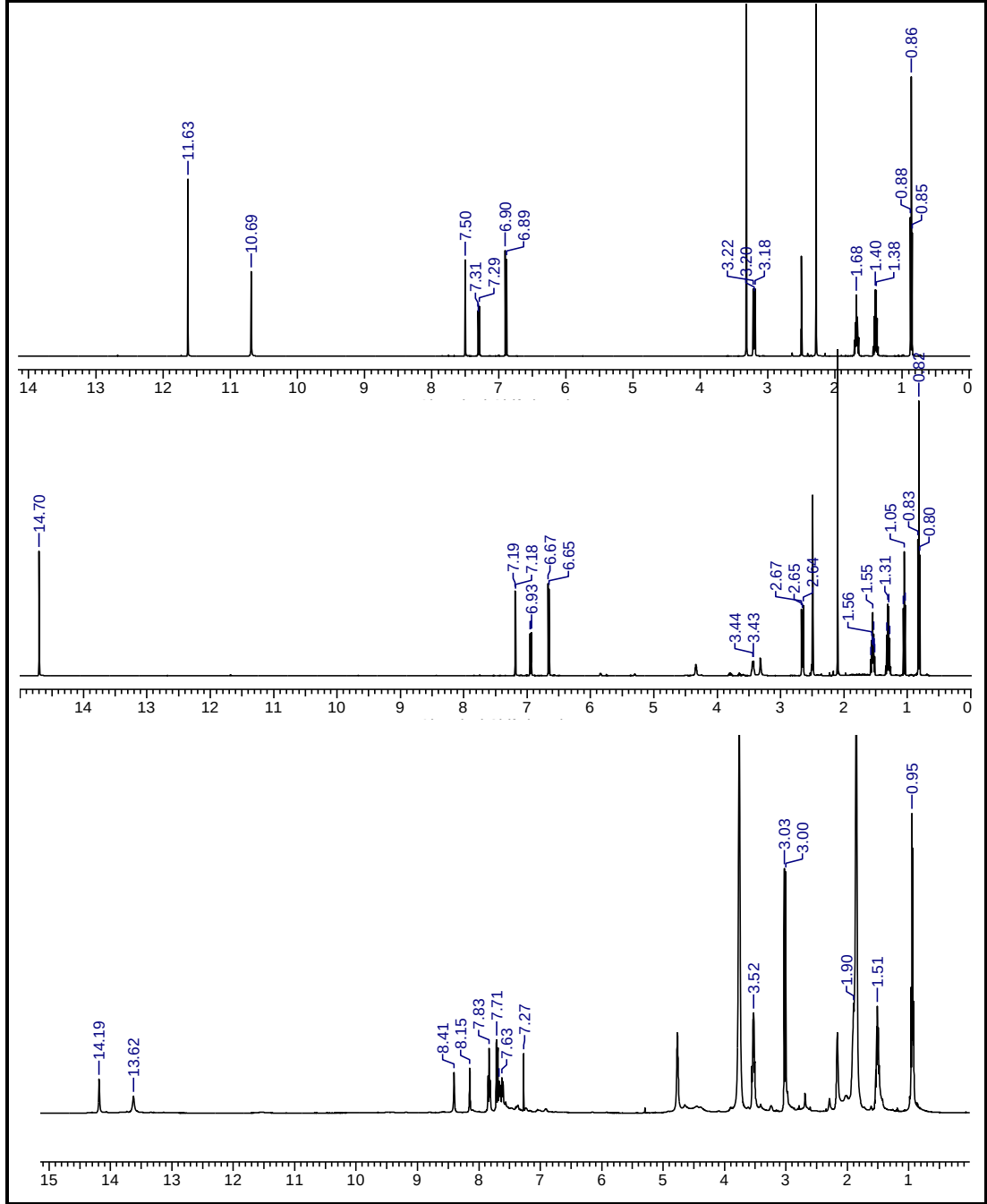
Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5. de verildi. ZrHL7Cl₃ kompleksinin molar iletkenlik değeri (19,67ohm⁻¹.cm².mol⁻¹) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Zr metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.41. Trikloro(2-hidroksi-5-metilasetofenonbütansülfonilhidrazonato) hafniyum(IV) Kompleksi (HfHL7Cl₃)

HfHL7Cl₃ bileşiğinin H₂L7 ve NaHL7 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.148 de, bu spektruma ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.18 de, HfHL7Cl₃

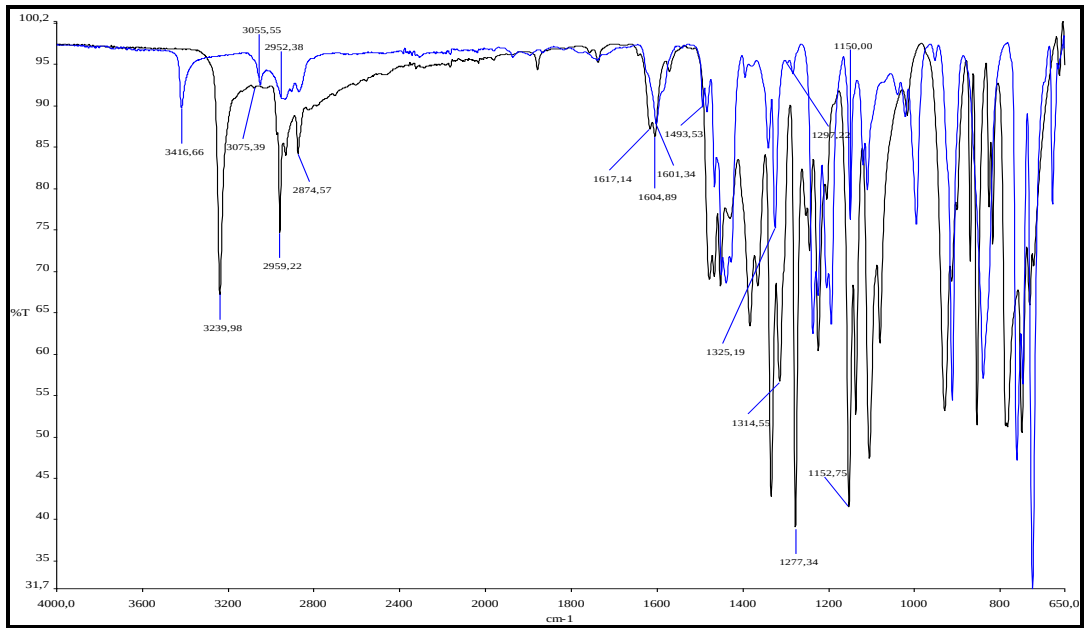
bileşiğinin H₂L6 bileşiği ile karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 5.149 da, bu spektruma ait bantların seçilmiş dalga sayıları Çizelge 5.20 de verildi



Şekil 5.148. HfHL7Cl₃ bileşiğinin H₂L7 ve NaHL7 ile karşılaştırmalı ¹H-NMR spektrumu

H₂L7 bileşiğinden elde edilen NaHL7 tuzunun ¹H-NMR spektrumunda 0,82 ppm de **CH**₃ protonları, 1,31 ppm de **CH**₃-**CH**₂ protonları, 1,55 ppm de **CH**₂-**CH**₂-**CH**₂

protonları, 2,10 ppm de 3 protona karşılık gelen imin karbonuna bağlı CH_3 protonları, 2,64 ppm de SO_2 ye bağlı CH_2 protonları gözlemlendi. Kompleksleşme sonucunda kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0,95 ppm, 1,51 ppm, 1,90 ppm, 3,03 ppm ve 3,52 ppm de gözlemlendi. NaHL7 bileşiğinde 6,65 (d) ppm, 6,93 (d) ppm ve 7,19 (s) ppm de görülen aromatik halka protonları komplekste, 7,63 (d) ppm, 7,84 (d) ppm ve 8,41 (s) ppm de gözlemlendi. Bölüm 5.5 de yapılan açıklamaya göre NaHL7 bileşiğindeki fenolik OH protonunun sekonder amin azotuna transferi sonucunda oluşan NH protonuna ait singlet pik 14,19 ppm de gözlemlendi. Kompleksin ^1H -NMR spektumunda OH protonunun kaybolması bu görüşü destekledi. Sonuç olarak ligandın hafniyum metale imin azotundan ve fenolik oksijen atomundan bağlandığı ispatlandı.



Şekil 5.149. HfHL7Cl₃ bileşiğinin H₂L7 ile karşılaştırmalı FT-IR spektumu

H₂L7 ligandında 1617 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli $\nu(C=N)$ imin gerilme titreşim bandının HfHL7Cl₃ kompleksinde düşük dalga sayısına kayarak 1601 cm⁻¹ de şiddetli bir bant olarak gözlenmesi, imin N atomunun metal atomuna bağlandığını gösterdi. H₂L7 ligandında 1277 cm⁻¹ de belirlenen $\nu(C-O)$ gerilme titreşimi ise kompleks oluşumu ile yüksek dalga sayısına kayarak 1297 cm⁻¹ de orta şiddette bir bant olarak gözlenmesi fenolik oksijen atomunun metal katyonuna bağlandığını

gösterdi. HfHL7Cl_3 kompleksinin IR spektumunda $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1325 cm^{-1} de ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ titreşimi 1150 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu verilere göre $\text{H}_2\text{L7}$ ligandının O ve N donör atomlarına sahip iki dişli bir ligand olarak davrandığı sonucu çıkarıldı.

Kompleksin ve referans KCl tuzunun DMSO ortamında ölçülen molar iletkenlik değerleri Çizelge 5.5 de verildi. HfHL7Cl_3 kompleksinin molar iletkenlik değeri ($7,98\text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$) kompleksin nonelektrolit olduğunu gösterdi.

Komplekste gözlenen spektroskopik veriler ve molar iletkenlik değerinin sonucu Hf metalinin beşli koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğunu destekledi.

5.42. Bazı Komplekslerin Olefin Polimerizasyonda Katalitik Etkisi

Bu bölümde, sentezlenen bazı komplekslerin etilen polimerizasyonundaki katalizör etkisinin incelenmesi amacıyla PETKİM polietilen üretimi pilot tesisleri ve araştırma laboratuvarlarında bir dizi çalışma gerçekleştirildi. Öncelikle ZrHL2Cl_3 , ZrL2Cl_2 , ZrHL5Cl_3 ve ZrL5Cl_2 kompleksleri kullanılarak elde edilen polietilenin karakterizasyonu yapıldı. Ardından bu katalizörlerin etilen polimerizasyonu üzerindeki aktiviteleri incelendi.

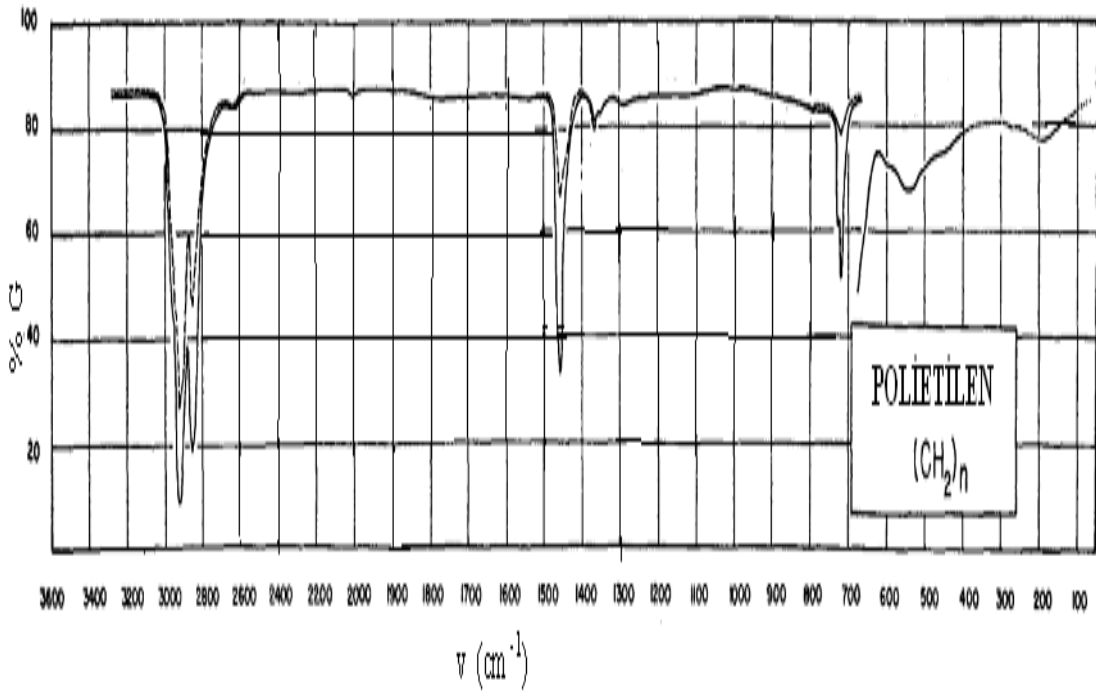
5.42.1. Polimer karakterizasyonu

Polimerik malzemenin iyi tanımlanabilmesi ve kontrol edilebilmesi için bazı karakterizasyon yöntemleri uygulanır. Bu çalışmada, elde edilen polietilenin karakterize edilmesi amacıyla IR spektroskopisi (ATR-IR) ve termal karakterizasyon yöntemlerinden Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemleri kullanıldı.

Önce literatürde polietilene ait olan IR spektrumu (Şekil 5.150) ve katalizör olarak kullanılan (ZrHL2Cl_3 , ZrL2Cl_2 , ZrHL5Cl_3 , ZrL5Cl_2) komplekslerden elde edilen polietilenin ATR-IR spektrumları (sırasıyla Şekil 5.151, Şekil 5.152, Şekil 5.153, Şekil 5.154) ve bu spektrumlara ait titreşim dalga sayıları Çizelge 5.21 de verildi. Sonra orijinal polietilenin DSC grafikleri (Şekil 5.155 a ve b) verilerek gözlenmesi

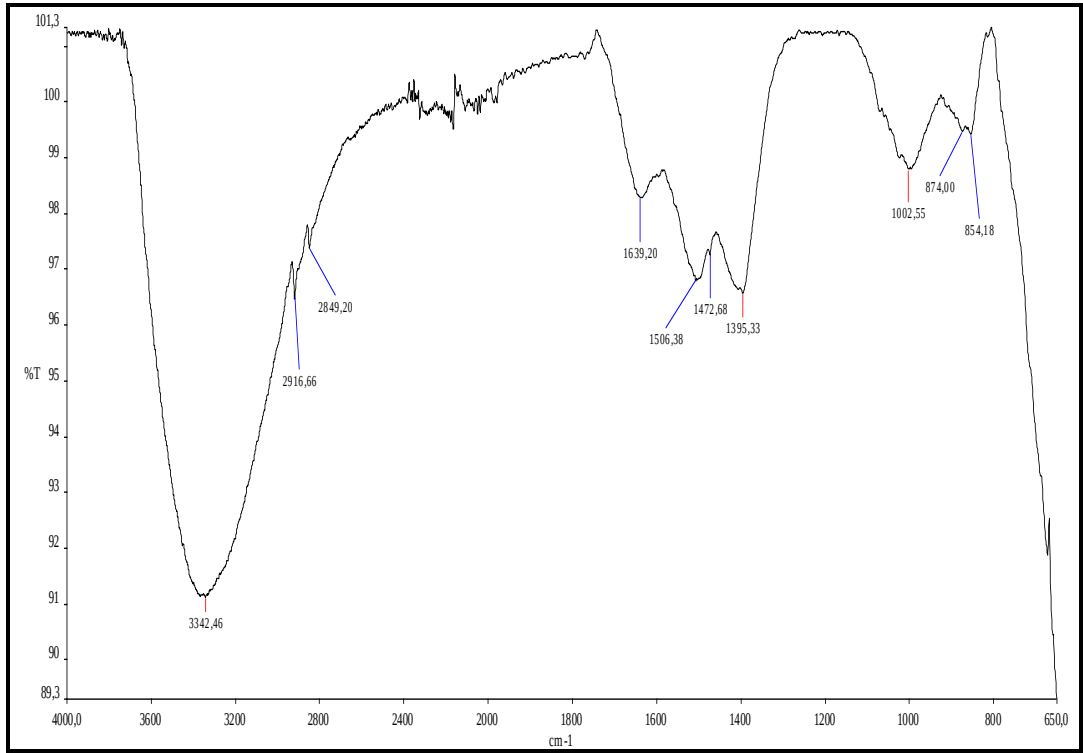
gereken değerler belirlendi ve elde edilen polietileninin DSC grafikleri (Şekil 5.156 ve Şekil 5.157) ile karşılaştırma yapıldı.

Polietilenin IR Yorumu

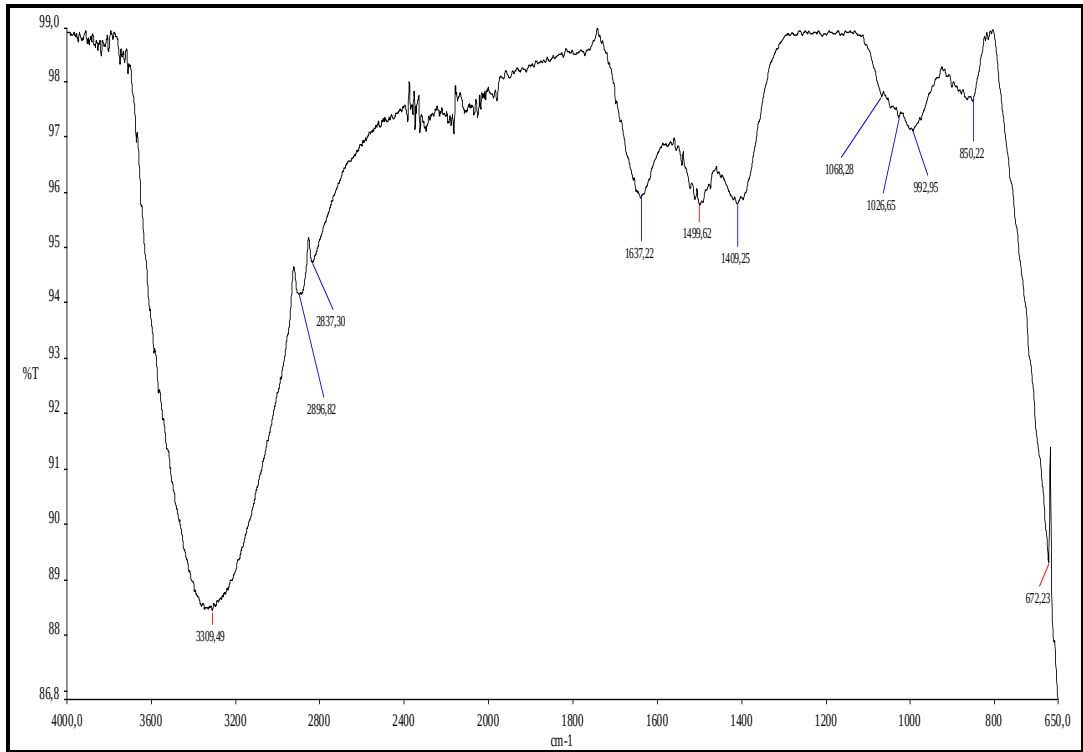


Şekil 5.150. Polietilene ait IR spektrumu (PE)

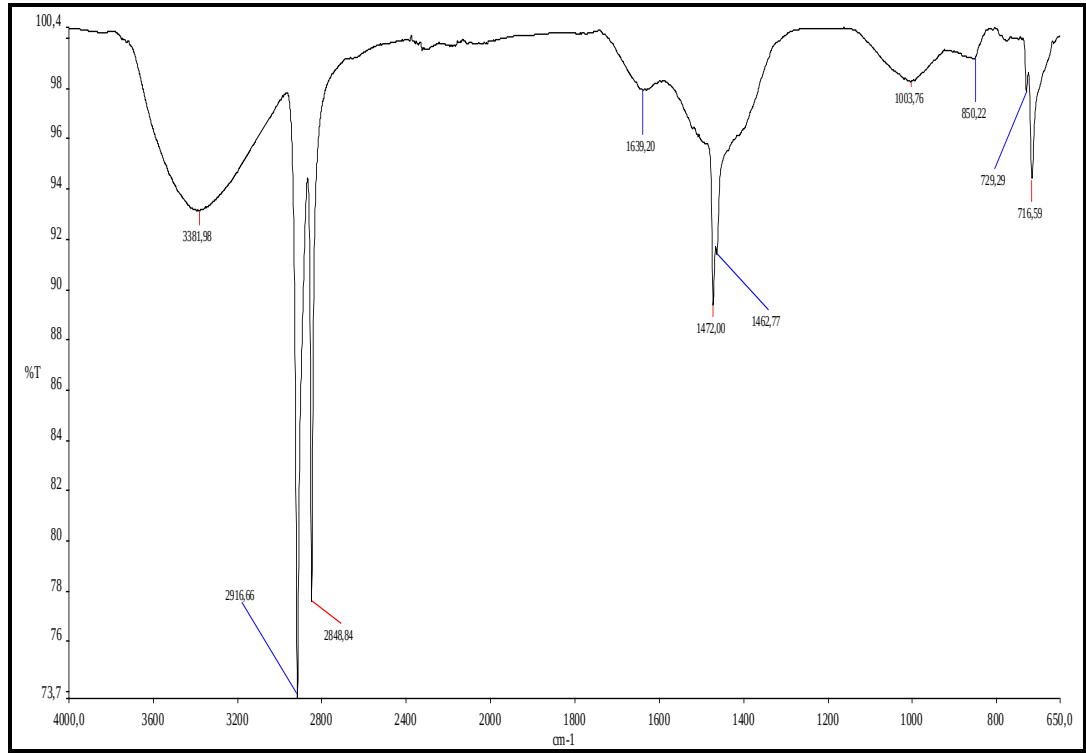
Polietilenin IR spektrumunda 3 ana bant serisi gözlenir. İlk set yaklaşık 2925 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} de gözlenen bantlar olup $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ asimetrik ve $\nu_s(\text{CH}_2)$ simetrik gerilme titreşimlerine aittir. İkinci set 1460 cm^{-1} civarında gözlenen CH_2 eğilme ve son set 730 cm^{-1} ve 721 cm^{-1} civarında gözlenen CH_2 dalgalanma titreşimleridir [85].



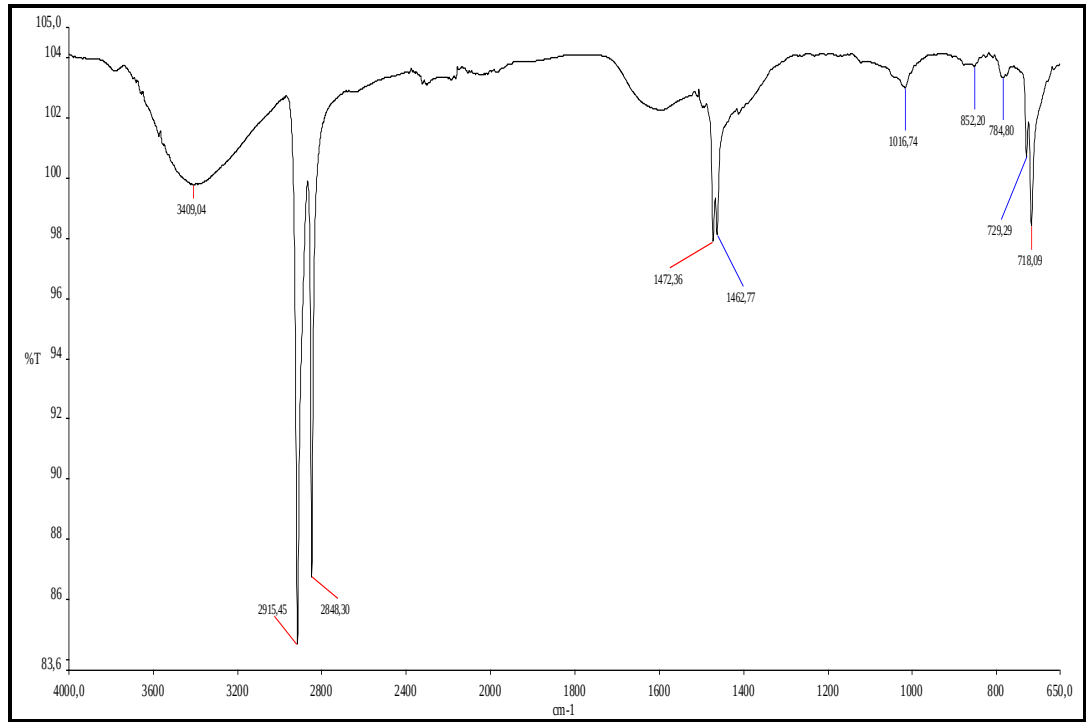
Şekil 5.151. ZrHL₂Cl₃ den elde edilen PE'nin (PE-1) ATR-IR spektrumu



Şekil 5.152. ZrHL₂Cl₂ den elde edilen PE'nin (PE-2) ATR-IR spektrumu



Şekil 5.153. ZrHL5Cl₃ den elde edilen PE'nin (PE-3) ATR-IR spektrumu



Şekil 5.154. ZrHL5Cl₂ den elde edilen PE'nin (PE-4) ATR-IR spektrumu

Çizelge 5.21. Zr katalizörlerinden elde edilen PE'in titreşim dalga sayıları

İşaretleme (cm ⁻¹)	PE	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2925 s	2961 m	2896 m	2916 s	2915 s
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2853 s	2849 m	2837 m	2848 s	2848 s
$\delta_{as}(\text{CH}_2)$	1470 s	1506 m	1499 m	1472 s	1472 s
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1460 s	1470 m	1409 m	1462 s	1462 s
$\gamma_{as}(\text{CH}_2)$	731 s	874 m	850 m	716 s	718 s
$\gamma_s(\text{CH}_2)$	721 s	854 m	892 m	729 s	729 s

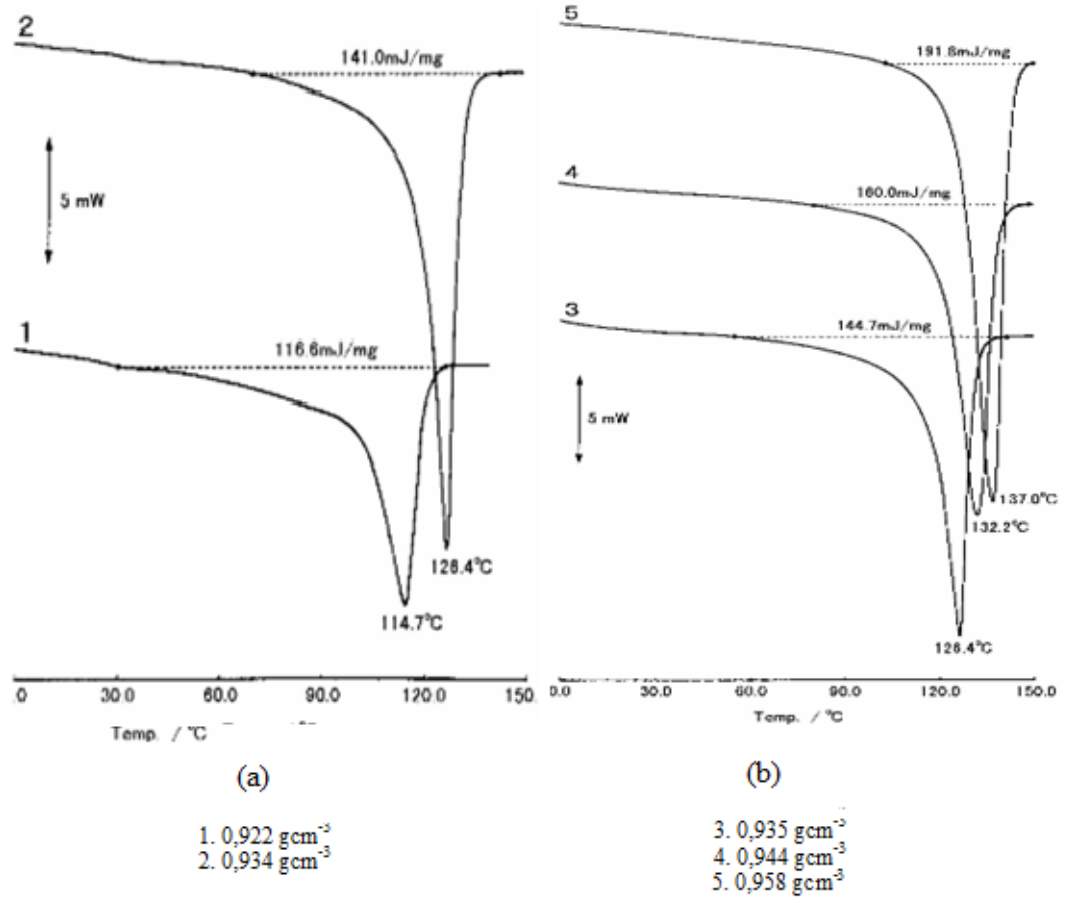
v:gerilme, δ :eğilme γ :dalgalanma

PE, referans polietilen, PE-1, PE-2, PE-3 ve PE-4'e ait olan titreşim dalga sayıları sırasıyla (ZrHL₂Cl₃), (ZrL₂Cl₂), (ZrHL₅Cl₃) ve (ZrL₅Cl₂) katalizörlerden elde edilen polietilenlere aittir.

Çizelge 5.21 deki verilere göre Zr katalizörleri ile elde edilen polietilen spektrumlarındaki titreşim dalga sayıları orjinal polietilenin titreşim dalga sayıları ile benzerlik gösterdi. Bu sonuç, polietilenin elde edildiğini doğruladı.

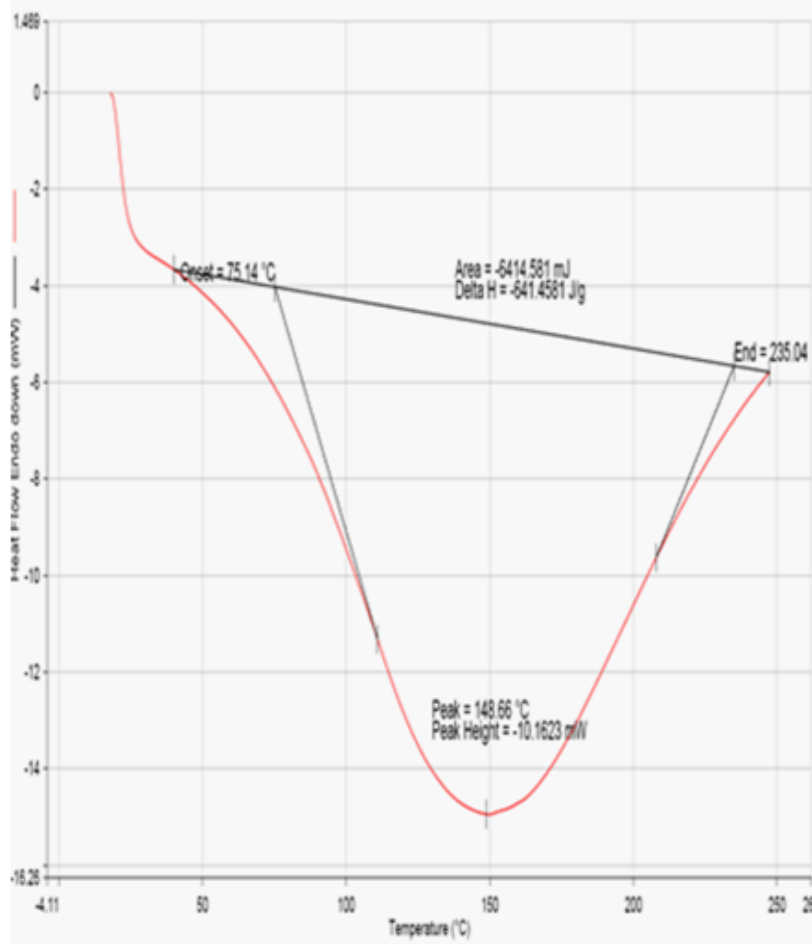
Polietilen DSC Yorumu

DSC analizinin polimerik malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir yeri vardır. [-CH₂-CH₂-]_n formülü ile verilen polietilen (PE) genellikle yüksek yoğunluklu (YYPE) ve düşük yoğunluklu (DYPE) olmak üzere iki şekilde elde edilir. Bunlar birbirlerinden tamamen farklı üretim ve yapısal özelliklere sahiptir.

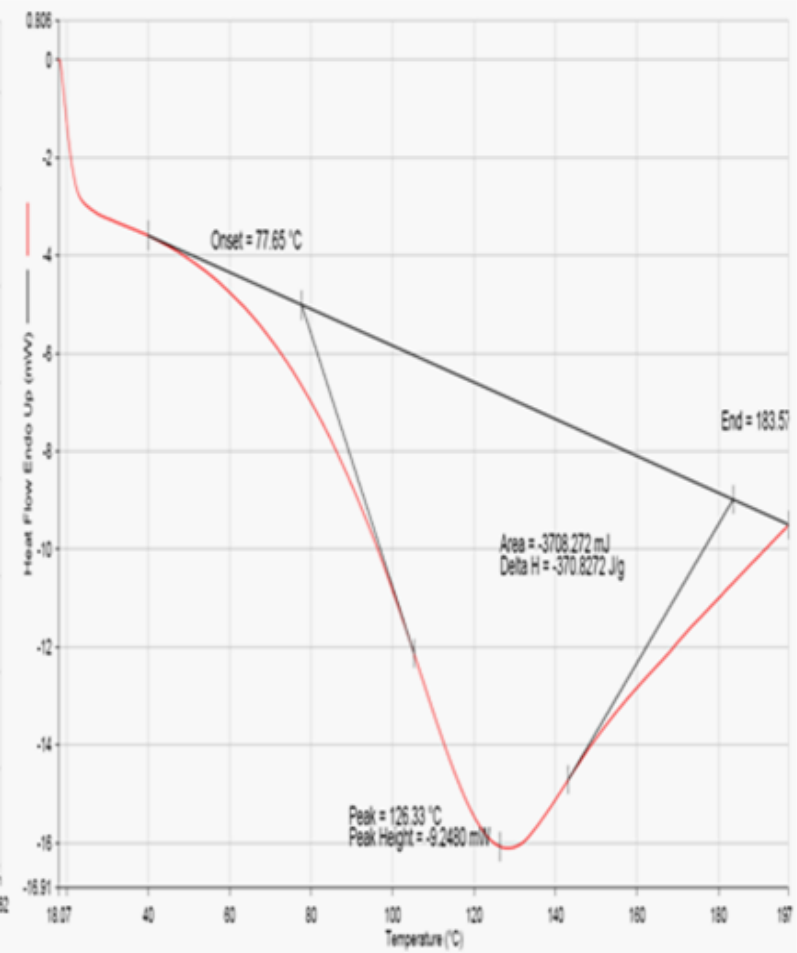


Şekil 5.155. DYPE (a) ve YYPE (b) nin DSC grafikleri

DSC grafiğinde polimerin endotermik pik değerine bakılarak erime noktası tayin edilebilir. Buna bağlı olarak da polimerin DYPE ve YYPE olup olmadığı hakkında fikir edinilebilir. Şekil 5.155 (a) ve (b) eğrilerinde polietilenin yoğunluk değişimine göre gözlenen T_M (erime noktası) değerleri verildi [86].

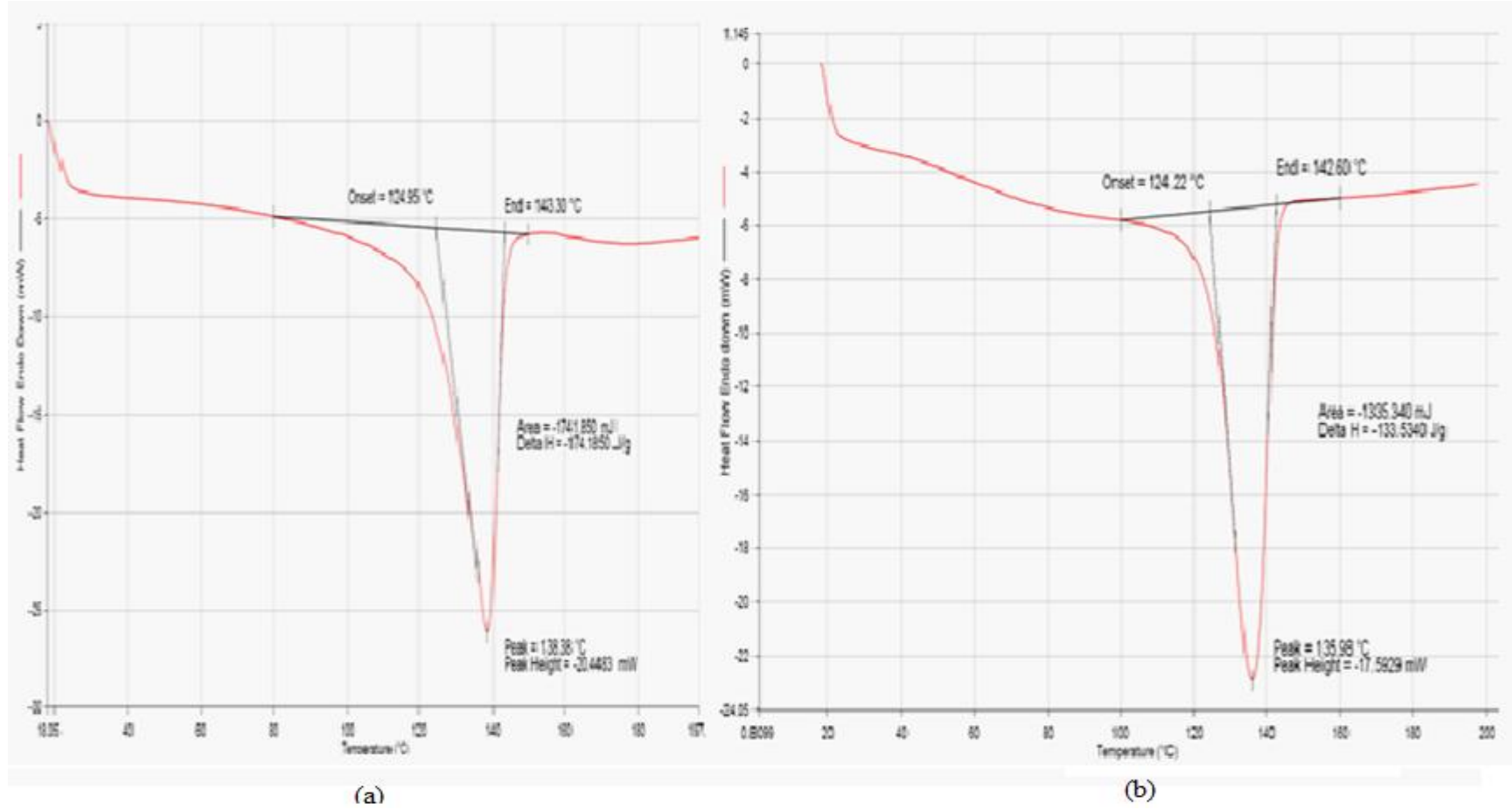


(a)



(b)

Şekil 5.156. PE-1 (a) ve PE-2 (b) nin DSC Grafikleri



Şekil 5.157. PE-3 (a) ve PE-4 (b) nin DSC Grafikleri

Elde edilen polimerlerin DSC grafiklerine bakıldığında erime noktaları sırasıyla 148,66 °C, 126,33 °C, 138,38 °C ve 135,98 °C de gözlemlendi. Bu sonuçlara göre Zr katalizörlerinden elde edilen polimerlerin genellikle yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olduğu düşünüldü.

5.42.2. Katalizörlerin etilen polimerizasyonu üzerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi

Katalizörlerin etilen polimerizasyonu üzerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi ve sonuçların değerlendirilebilmesi amacıyla referans olarak kolay temin edilebilen ticari metalosenlerle (ZrCp₂Cl₂ ve TiCp₂Cl₂) MAO kokatalizörü kullanılarak 80 °C de, 8 bar basınç altında etilen polimerizasyonu gerçekleştirildi. Ardından, aynı koşullarda ZrHL₂Cl₃, ZrL₂Cl₂, ZrHL₅Cl₃ ve ZrL₅Cl₂ komplekslerinin etilen polimerizasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenerek sonuçlar Çizelge 5.22 de verildi [62].

Çizelge 5.22. FI katalizörlerinin etilen polimerizasyonundaki katalitik aktiviteleri

	Kompleks (mol)	MAO (mol)	Aktivite ^a	T _m (°C)
ZrHL ₂ Cl ₃	1x10 ⁻⁶	5x10 ⁻³	13,2	148
ZrL ₂ Cl ₂	1x10 ⁻⁶	5x10 ⁻³	17,89	126
ZrHL ₅ Cl ₃	1x10 ⁻⁶	5x10 ⁻³	41,29	138
ZrL ₅ Cl ₂	1x10 ⁻⁶	5x10 ⁻³	31,25	136
ZrCp ₂ Cl ₂ ^b	1x10 ⁻⁶	5x10 ⁻³	31,25	-
TiCp ₂ Cl ₂ ^b	1x10 ⁻⁶	5x10 ⁻³	eser miktarda	-

Polimerizasyon koşulları: 80°C, 8 bar etilen basıncı altında, komonomer: n-hekzen, çözücü: toluen (500 mL) polimerizasyon süresi: 2 saat

^a kg-polimer/mol-M.h.bar

^b Aktivasyon için referans olarak alınan ticari metalosenler

Elde edilen verilere göre, fenoksi-imin ligandları içeren yeni FI katalizörlerinin (ZrHL₂Cl₃, ZrL₂Cl₂, ZrHL₅Cl₃ ve ZrL₅Cl₂) etilen polimerizasyonu için katalitik aktivite gösterdiği belirlendi. Sentezlenen komplekslerin etilen polimerizasyonundaki katalitik aktiviteleri referans olarak kullanılan ticari metalosen TiCp₂Cl₂ ve ZrCp₂Cl₂

ile karşılaştırıldığında sentezlenen zirkonyum FI katalizörlerinin hepsi TiCp_2Cl_2 ye göre daha aktif çıkarken ZrCp_2Cl_2 ye göre ise özellikle ZrHL5Cl_3 kompleksinin daha aktif çıktığı gözlemlendi. Buna göre $\text{ZrHL5Cl}_3/\text{MAO}$ sisteminin aktifliği 41,29 kg-PE/mol-M.h.bar iken $\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2/\text{MAO}$ sisteminin aktifliği 31,25 kg-PE/mol-M.h.bar olarak hesaplanması, komplekslerin aktif katalizör olarak davrandığını ve olefin polimerizasyonunda yeni nesil bir katalizör olarak yüksek potansiyele sahip olduklarını gösterdi.

Optimum şartlar değiştirildiğinde (kokatalizör miktarı, basınç, sıcaklık) ve iyileştirildiğinde aynı komplekslerin yüksek aktiviteye sahip, oldukça yüksek verimle sonuçlanan etilen polimerizasyonu gerçekleştirebileceği ve çeşitli poliolefin tabanlı materyalin hazırlanması için fırsatlar sunacağı düşünüldü.

6. SONUÇ

Bu çalışmada, olefin polimerizasyonunda kullanılmak üzere yeni post-metalosen katalizörler elde etmek amacıyla 6 adet yeni fenoksi-imin bileşiği sentezlendi. Bu bileşiklerin bir ve iki aşamalı deprotonasyonu sonucu hazırlanan sodyum tuzlarıyla Zr (IV) ve Hf (IV) metal klorürleri kullanılarak 22 adet yeni post-metalosen katalizör elde edildi. Sentezlenen komplekslerden bazılarının etilen polimerizasyonundaki katalizör özellikleri incelendiğinde, bunların katalitik aktivite gösterdiği, hatta ticari olarak kullanılan bazı patentli katalizörlerden çok daha aktif oldukları belirlendi. Elde edilen polietilenlerin DSC analiz verilerine göre, genel olarak bu komplekslerin yüksek yoğunluklu polietilen üretimine katkıda bulunabileceği düşünüldü.

Bundan sonraki çalışmalarda sentezlenen komplekslerin tamamının olefin polimerizasyondaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi ve deneylerin optimum şartlar sağlanarak (sıcaklık, basınç, kokatalizör derişimi v.s.) tekrarlanması, ve sonuçlara göre yapı-aktivite ilişkisinin incelenmesi düşünülmektedir. Komplekslerin tek kristali elde edilerek yapılarının X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatılması planlanmaktadır. Ayrıca, yüksek aktiviteli post-metalosen katalizörler elde etmek amacıyla, literatür bilgileri doğrultusunda fenoksi-oksijenine orto konumda hacimli substituentlerin bulunduğu yeni fenoksi-imin türevleri ve bunların bis(fenoksi-imin) kompleksleri hazırlanarak olefin polimerizasyonundaki aktiviteye etkisinin incelenmesi tasarlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., Wass, D.F., "For non-metallocene catalysts", **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 38: 428 (1999).
2. Gibson, V.C., Spitzmesser, S.K., "Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis" , **Chem. Rev.**, 103:283 (2003).
3. Natta,G., Pino, P., Mazzanti, G., Giannini, U., Mantica, E., Peraldo,M., "The nature of some soluble catalysts for low pressure ethylene polymerization" , **J. Polym. Sci.**, 26:120 (1957).
4. Breslow, D.S., Newberg, N.R., "Bis(cyclopentadienyl)-titanium dichloride-alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerisation of ethylene" **J. Am. Chem. Soc.**, 79: 5072-5073 (1957).
5. Kaminsky, W., Vollmer, H.J., Heins, E., Sinn, H., "Die Bildung von Dimetallalkylenen, eine unvermeidliche Nebenreaktion homogener Ziegler-Katalysatoren", **Makromol. Chem.**, 175:443 (1974).
6. Sinn,H. Kaminsky, W.. Vollmer, H.J., Woldt, R., "Lebende Polymere bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität" , **Angew. Chem.** 92:396 (1980).
7. Bochmann, M. J., "Cationic Group 4 metallocene complexes and their role in polymerisation catalysis: the chemistry of well defined Ziegler catalyst" , **Chem. Soc. Dalton Trans.**, 255 (1996).
8. Kaminsky, W., "Olefin polymerization catalyzed by metallocenes", **Adv. Catal.** 46:89 (2001).
9. McKnight, A.L., Waymouth, R.M., "Constrained geometry catalysts and polymerization", **Chem. Rev.** 98:2587 (1998).
10. Cardì N., Po R., "styrene polymerization", **Prog. Polym. Sci.** 21:47 (1996).
11. Ishihara, N., Seimiya T., Kuramoto, M., Uoi, M., "Interactions of synthetic polymers with cell membranes and model membrane systems" , **Macromolecules** 19:2465 (1986).
12. Ishihara, N., Kuramoto, M., Uoi, M., "Stereospecific polymerization of styrene giving the syndiotactic polymer" , **Macromolecules** 21:3356 (1988).
13. Jordan, R.F., Dasher, W.E., Echols, S.F., "Reactive cationic dicyclopentadienyl zirconium(IV) complexes" , **J. Am. Chem. Soc.** 108:1718 (1986).

14. Ewen, J.A., Jones, R.L., Razavi, A., Ferrara, J., "Syndiospecific propylene polymerizations with Group IVB metallocenes" , **J. Am. Chem. Soc.** 110:6255 (1988).
15. Coates, G.W., Waymouth, R.M., "Oscillating stereocontrol: a strategy for the synthesis of thermoplastic elastomeric polypropylene" **Science** 267:217 (1995).
16. Small, B. L. and Brookhart, M., "Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins" , **J. Am. Chem. Soc.**, 120:7143 (1998).
17. Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., Kimberley, B.S., Maddox, P.J., McTavish, S.J., Solan, G.A., White, A.J.P., Williams, D.J., "Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt" , **Chem. Commun.**, 849 (1998).
18. Kim, Y., Han, Y., J.-W.H., Kim, M.W., Do, Y., "New Titanatranes: Characterization and Styrene Polymerization" , **Organometallics**, 21:1127 (2002).
19. Fujita, T., Tohi, Y., Mitani, M., Matsui, S., Saito, J., Nitabaru, M., Sugi, K., Makio, H., Tsutsui, T., "Olefin polymerization catalysts, transition metal compounds, processes for olefin polymerization, and alpha-olefin/conjugated diene copolymers" , **Mitsui Chemicals, Inc.**, EP 0 874 005 (1998).
20. Müller, C., Lilge, D., Kristen, M.O., Jutzi, P., "Dialkylaminoethyl-Functionalized *ansa*-Zirconocene Dichlorides: Precatalysts for the Regulation of the Molecular Weight Distribution of Polyethylene" , **Angew. Chem. Int. Ed.** 39:789 (2000).
21. Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Wass, D. F., "Phosphorus Isocyanates" , **Angew. Chem. Int. Ed.** 8:428 (1999).
22. Ittel, S. D., Johnson, L. K., Brookhart, M., "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization" , **Chem. Rev.**, 100:1169. (2000).
23. Suzuki, Y., Inoue, Y., Tanaka, H., Fujita, T., "Phenoxy-Ether Ligated Ti Complexes for the Polymerization of Ethylene" , **Macromol. Rapid Commun.**, 25:493 (2004).
24. Matsui, S., Fujita, T., "Super active new ethylene polymerization catalysts" , **Catal. Today**, 66:63 (2001).
25. Makio, H., Kashiwa, N., Fujita, T., "FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization" , **Adv. Synth. Catal.**, 344-477 (2002).

26. Furuyama, R., Fujita, T., Funaki, F. S., Nobori, T., Nagata, T., Fujiwara, K., "New High-Performance Catalysts Developed at Mitsui Chemicals for Polyolefins and Organic Synthesis", *Catal. Surv. Asia*, 8:61 (2004).
27. Mitani, M., Saito, J., Ishii, S., Nakayama, Y., Makio, H., Matsukawa, N., Matsui, S., Mohri, J., Furuyama, R., Terao, H., Bando, Tanaka, H., Fujita T., "FI Catalysts: New Olefin Polymerization Catalysts for the Creation of Value-Added Polymers" *The Chemical Record*, Vol. 4:137–158 (2004).
28. Makio, H., Fujita, T., "Development and application of FI catalysts for olefin polymerization: unique catalysis and distinctive polymer formation", *Acc. Chem. Res.*, 42:1532 (2009).
29. Vasile, C., Ed., "Handbook of Polyolefins", *2nd ed.*, **Marcel Dekker: New York**, (2000).
30. Kaminsky, W., Scheirs, J., "*Metallocene-Based Polyolefins*", Eds. Wiley: Chichester, Vol. 2. (2000).
31. Kaminsky, W., "Trends in Polyolefin Chemistry", *Macromol. Chem. Phys.*, 209:459 (2008).
32. Natta, G., "Crystallizing High Polymers of α -olefins", *J., Am. Chem. Soc.*, 77:1708 (1955).
33. Kashiwa, N., Tokumizu, T., Fujimura, H., *U.S. Pat.*, 3642746 (1968).
34. Strauss, S.H., "The search for larger and more weakly coordinating anions", *Chem. Rev.*, 93:927 (1993).
35. Reed, C.A., "A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants, and Superacids", *Acc. Chem. Res.*, 31:133 (1998).
36. Kaminsky, W., Köulper, K., Brintzinger, H.H., Wild, F.R.W.P., "Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24:507 (1985).
37. Kaminsky, W., "Zirconocene catalysts for olefin polymerization", *Catal. Today*, 20:257 (1994).
38. Möhring, P.C., Coville, N.J., "Homogeneous group 4 metallocene ziegler-natta catalysts: The influence of cyclopentadienyl-ring substituents", *J. Organomet. Chem.*, 479:1 (1994).
39. Brintzinger, H.H., Fischer, D., Muelhaupt, R., Waymouth, R.M., "Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34: 1143-1170 (1995).

40. Bochmann, M., "Metallocene Chemistry", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 25 (1996).
41. Chen, E.-Y., Marks, T. J., "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure–Activity Relationships", *Chem. Rev.*, 100:1391 (2000).
42. Hlatkey, G.G., "Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization", *Chem. Rev.*, 100:1347 (2000).
43. Soga, K., Uozumi, T., Kishi, N., "A metallocene catalyst system for olefin polymerization using a heteropolyacid as the counter-anion", *Macromol. Rapid Commun.*, 16:793 (1995).
44. Kishi, N., Ahn, C.-H., Jin, J., Uozumi, T. Sano, T., Soga K., "Effective activation of metallocene catalysts with supported-type Ph_3CClO_4 in ethylene polymerization", *Macromol Rapid Commun.*, 21:775 (2000).
45. Alt, H. G., Köppl, A., "Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization" *Chem. Rev.*, 100:1205-1222 (2000).
46. Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., "., Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts", *Chem. Rev.*, 100:1253 (2000).
47. Kaminsky, W. J., "Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization," , *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1413 (1998).
48. Razavi, A., Thewalt, U., "Site selective ligand modification and tactic variation in polypropylene chains produced with metallocene catalysts" , *Coord. Chem. Rev.*, 250:155 (2006).
49. Ewen, J., "Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts" , *J. Am. Chem. Soc.*, 106:6355 (1984).
50. Elschenbroich, C., Salzer, A., *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
51. Chan, M.C.W., Tam, K.-H., Pui, Y.-L., Zhu, N. J., "Surprising activity for Group 4 polyolefin catalysts $[\text{M}\{(\text{OAr})_2\text{py}\}\text{Cl}_2(\text{thf})]$ (M = Zr, Ti) bearing tridentate pyridine-2,6-bis(aryloxy) ligands" , *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3085 (2002).
52. Johnson, L.K., Killian, C.K., Brookhart, M., "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins" , *J. Am. Chem. Soc.*, 117:6414 (1995).

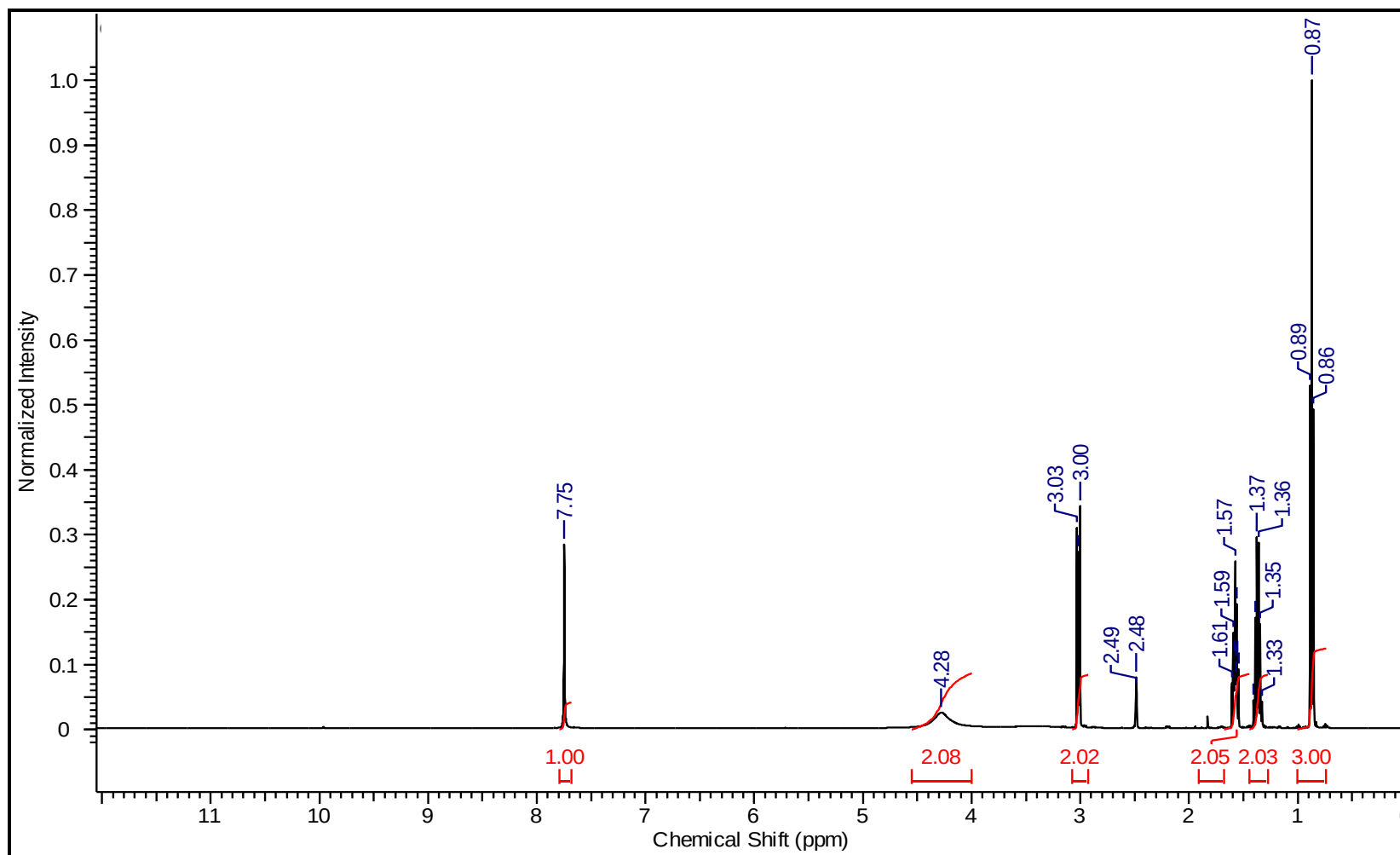
53. Wang, C., Friedrich, S., Younkin, T.R., Li, R.T., Grubbs, R.H., Bansleben, D.A., Day, M.W., "Neutral Nickel(II)-Based Catalysts for Ethylene Polymerization" , *Organometallics*, 17:3149 (1998).
54. Johnson, L.K., Anne Bennett, A.M.L., Wang, A., Parthasarathy, E., Hauptman, R., Simpson, D., Feldman, J., Coughlin, E.B., Ittel, S.D., "Polymerization of Olefins," January 16, *US patent* 6,174,975 (2001).
55. Bennett, A.M.A., "Iron catalyst for the polymerization of olefins", *US patent* 6,214,761, Issued on April 10, (2001).
56. Small, B.L., Brookhart, M., Bennett, A.M.A., "Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene" , *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (16), 4049 (1998).
57. Matsui, S., Mitani, M., Saito, J., Matsukawa, N., Tanaka, H., Nakano, T., Fujita, T., "Post-Metallocenes: Catalytic Performance of New Bis(salicylaldiminato) Zirconium Complexes for Ethylene" , *Chem. Lett.*, 554 (2000).
58. Matsui, S., Mitani, M., Saito, J., Tohi, Y., Makio, H., Matsukawa, N., Takagi, Y., Tsuru, K., Nitabaru, M., Nakano, T., Tanaka, H., Kashiwa, N., Fujita, T., "A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy–Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization" , *J. Am. Chem. Soc.*, 123:6847 (2001).
59. Reinartz, S., Mason, A.F., Lobkovsky, E.B., Coates, G.W., "Titanium Catalysts with Ancillary Phenoxyketimine Ligands for Living Ethylene Polymerization" , *Organometallics*, 22:2542 (2003).
60. Ishii, S., Saito, J., Mitani, M., Mohri, J., Matsukawa, N., Tohi, Y., Matsui, S., Kashiwa, N., Fujita, T., "Highly active ethylene polymerization catalysts based on titanium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands" , *J. Mol. Catal. A*, 179:11 (2002).
61. Matsui, S., Yoshida, Y., Takagi, Y., Spaniol, T.P., Okuda, J., "Pyrrolide-imine benzyl complexes of zirconium and hafnium: synthesis, structures, and efficient ethylene polymerization catalysis" , *J. Organomet. Chem.*, 689:1155 (2004).
62. Matsugi, T., Matsui, S., Kojoh, S., Takagi, Y., Inoue, Y., Fujita, T., Kashiwa, N., "New Titanium Complexes Bearing Two Indolide–Imine Chelate Ligands for the Polymerization of Ethylene" , *Macromolecules*, 35:4880 (2002).
63. Zhang, Y., Mu, Y., Lu, C., Li, G., Xu, J., Zhang, Y., Zhu, D., Feng, S., "Constrained Geometry Tetramethylcyclopentadienyl-phenoxytitanium Dichlorides: Template Synthesis, Structures, and Catalytic Properties for Ethylene Polymerization" , *Organometallics*, 23:540 (2004).

64. Inoue, Y., Nakano, T., Tanaka, H., Kashiwa, N., Fujita, T., "Ethylene Polymerization Behavior of New Titanium Complexes Having Two Phenoxy-Pyridine Chelate Ligands" , **Chem. Lett.**, 1060 (2001).
65. Takagi, Y., Mitani, M., Fujita, T., **Abstracts of 49th Symposium on Organometallic Chemistry**, Japan 2002, PA2110, Kobe, Japan, Sep. 12-13, (2002).
66. Yoshida, Y., Matsui, S., Takagi, Y., Mitani, M., Nitabaru, M., Nakano, T., Tanaka, H., Fujita, T., "Post-Metallocenes: New Bis(pyrrolyl-2-aldiminato) Titanium Complexes for Ethylene Polymerization" , **Chem. Lett.**, 1270 (2000).
67. Cozzi, P. G., "Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects", **Chemical Society Reviews**, 33:410 (2004).
68. Solomons G., Fryhle C. B., "Organic Chemistry" seventh edition 975-976 (2000).
69. Dodoff, N., Ozdemir, U., Karacan, N., Georgieva, M.C., Konstantinov, S.M., Stefanova, M.E., "Schiff bases of methanesulfonylhydrazine. Synthesis, spectroscopic characterization, conformational analysis, and biological activity", **J. Chem. Sci.**, 54 (12): 1553-1562 (1999).
70. Özmen, Ü., Olgun, G., "Synthesis , characterization and antibacterial activity of new sulfonyl hydrazone derivatives and their nickel(II) complexes"**Spectrochimica Acta Part A**, 70:641-645 (2008)
71. Bacon, N., Boulton, A.J., Brownlee, R.T.C., Katritzky, A.R. and Topsom R.D., "Infrared Absorption of Substituents in Hetero Cyclic Systems IX Amine-imine Tautomerism by Infrared Spectroscopy", **J. Chem. Soc.**, 5230 (1965).
72. Abbas, I.M., "Synthesis and Thermolysis of 2-heteroaryl-5-aryl tetrazoles", **Al-Azhar Bull. Sci.**, 5: 961-967 (1994).
73. Shawali, A.S., Fahmy, A.M., Mazzah, A., "Chelate Formation by Hydrazones", **Transition Met.Chem.**, 17(6):517-520, (1992).
74. Uno, T., Machida, K. and Hanai, K., **Spectrochim. Acta.**, 27A:107 (1971).
75. Barber, M., Garrod, L.P., "Antibiotics and Chemotherapy", **Livingstone**, Edinburg, 201 (1963).
76. Grammaticakis, P., "Spectral study of nitrogen derivatives of aromatic aldehydes and ketones. IX. Benzenesulfonylhydrazones and guanylhya zones of aldehydes", **Bull. Soc.Chim. Fr.**, 446; 53 (1952).

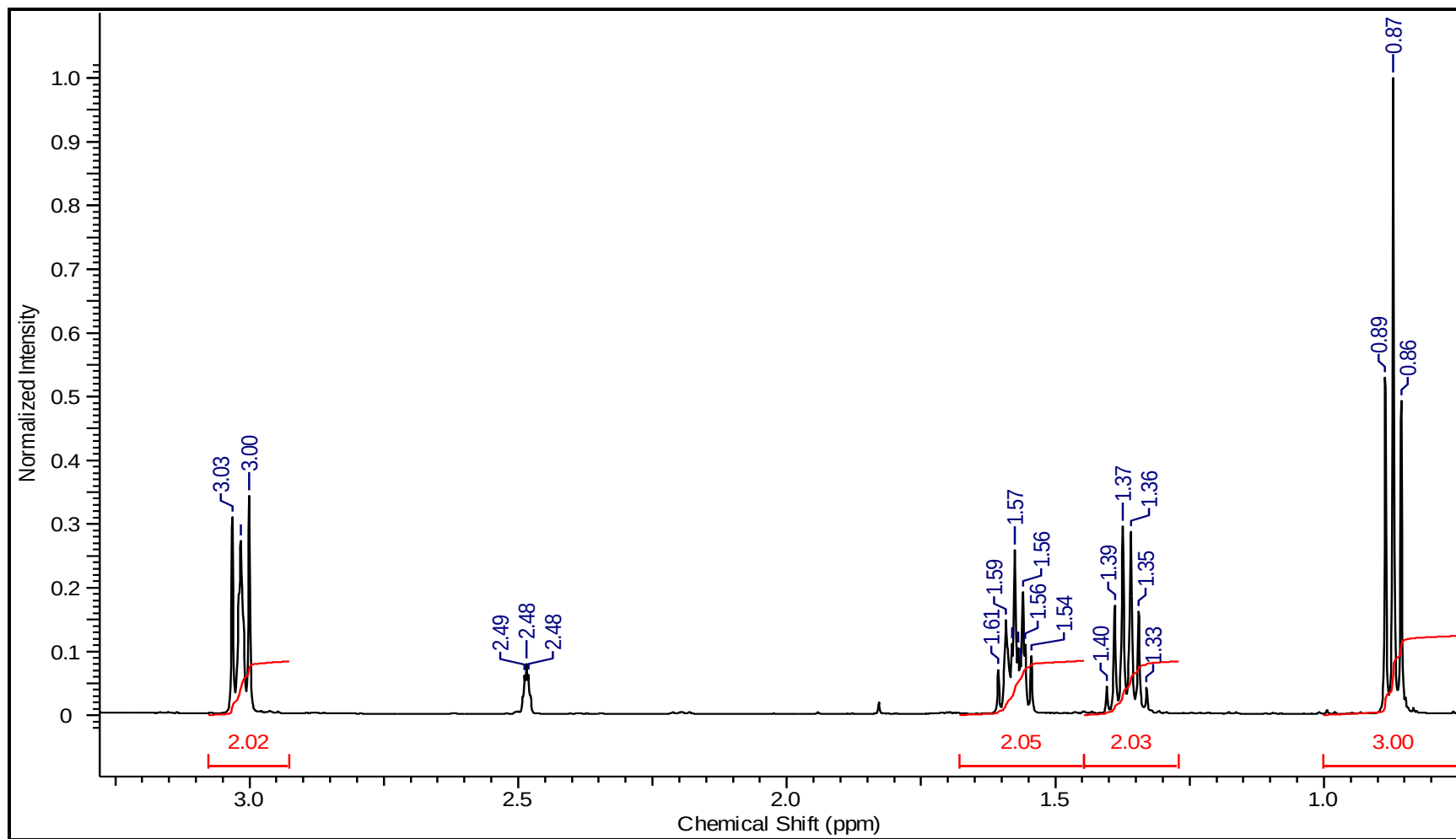
77. Hökelek, T., Kılıç, Z., Isıklan, M., Toy, M., "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part II. Structures of 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene} -2(1H)- naphthalenone (1) and bis[2-hydroxy-kO-N-(2-pyridyl)-1- naphthaldiminato-kN]zinc(II) (2)", *J. Mol. Struct.*, 523: 61-69 (2000).
78. Fernáandez-G, J.M., del Rio-Portilla, F., Quiroz-GarcõÁaa, B., Toscano, R.A., Salcedo, R., "The structures of some ortho-hydroxy Schiff base ligands", *J.Mol.Struct.*, 56: 1197-1207 (2001).
79. Lever, A.B.P., Lewis, J., Nyholm, R.S., "Metal Complexes of Picolinic. Acid Noxide", *J.Chem.Soc.*, 2552: 5262-5270 (1963).
80. Gottlieb, H.E., Kotlyar, V., Nudelman A., "NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities", *J. Org. Chem.*, 62:7512-7515 (1997).
81. Özdemir, Ü., Arslan, F., Hamurcu, F., "Synthesis, characterization, antibacterial activities and carbonic anhydrase enzyme inhibitor effects of new arylsulfonylhydrazones and their Ni(II), Co(II) complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 75:121–126 (2010).
82. Şentürk, O.S., Sert, S., Uğur, F., Karacan, N., Özdemir, Ü., "Photochemical reactions of metal carbonyls [M(CO)₆ (M = Cr, Mo and W), Re(CO)₅Br, Mn(CO)₃Cp]with 2-hydroxyacetophenone methanesulfonylhydrazone (apmsh)" *Transition Metal Chemistry*, 28: 443–446 (2003).
83. Şentürk, O.S., Hawry Al, Shekhel, Brian T. Sterenberg, Konstantin A.U, Sert S, Özdemir, U., and Ugur F., "Photochemical reactions of metal carbonyls [M(CO)₆ (M Cr, Mo, W), Re(CO)₅Br, Mn(CO)₃Cp] with 3,5-dimethyl-tetrahydro-2H-1,3, 5-thiadiazine-2-thione (DTTT) and the crystal structure of [W(CO)₅(DTTT)]", *Polyhedron*, 22:1689-1693 (2003).
84. Krimm, S., Liang, C. Y., and Sutherland G. B. B. M., "Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene" *Harrison M. Randall Laboratory of Physics*, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan (1955).
85. Matsuo, Y., K. Mashima, and K. Tani, "Synthesis and characterization of bis(iminopyrrolyl)zirconium complexes", *Chemistry Letters*, 10:1114-1115, (2000).
86. Makio, H., Fujita, T., "Development and Application of FI Catalysts for Olefin Polymerization: Unique Catalysis and Distinctive Polymer Formation", *Accounts Of Chemical Research* 42:1532-1544 (2009).
87. Makio, H., "A Study of Active Species and Stereo-, Regio-, and Substrate-Selectivity in Olefin Polymerization Mediated by Bis(salicylaldiminato) Group 4 Transition Metal Catalysts", Northwestern University, (2011).

EKLER

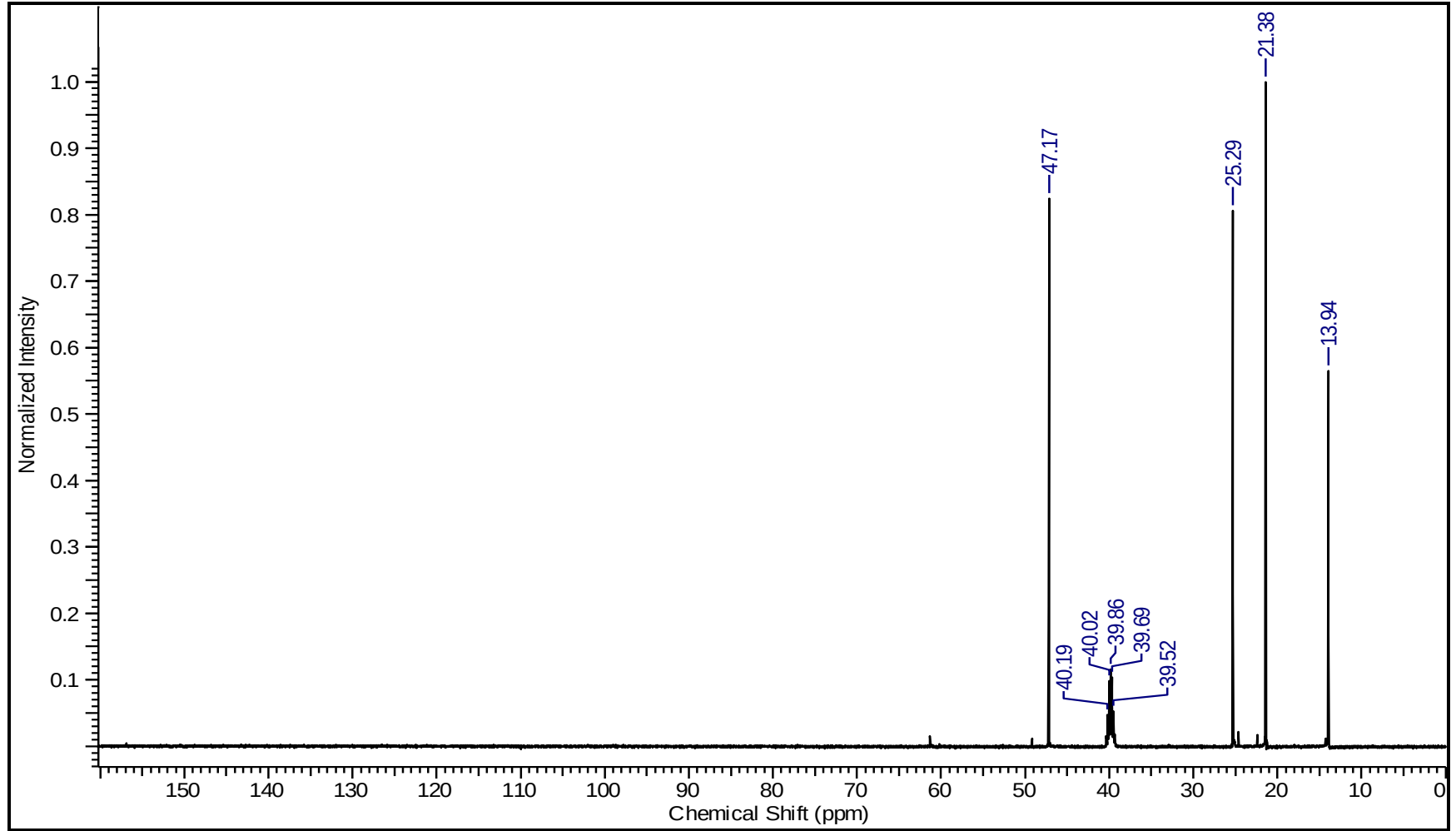
EK-1. L1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



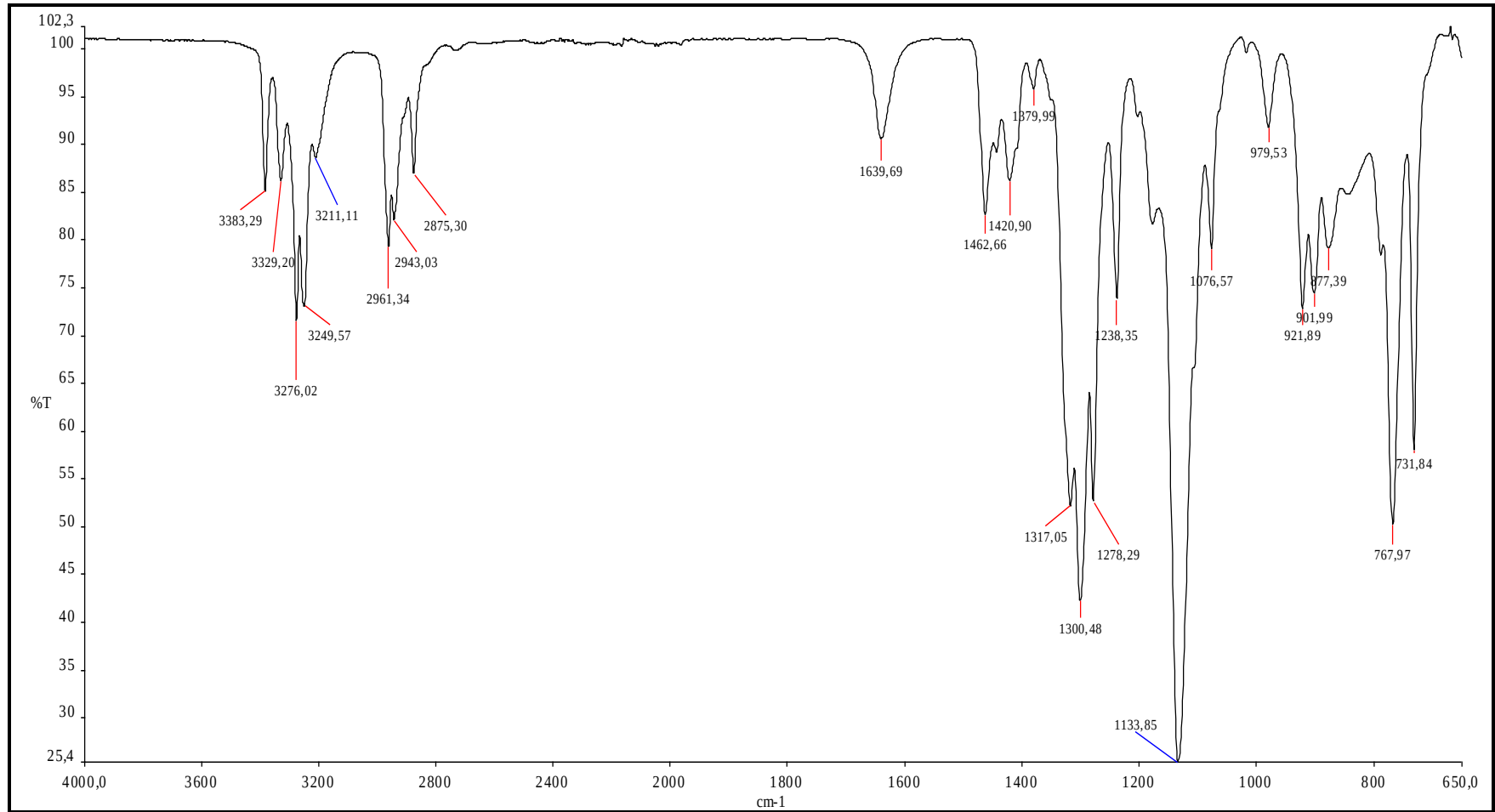
EK-1. (Devam) L1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



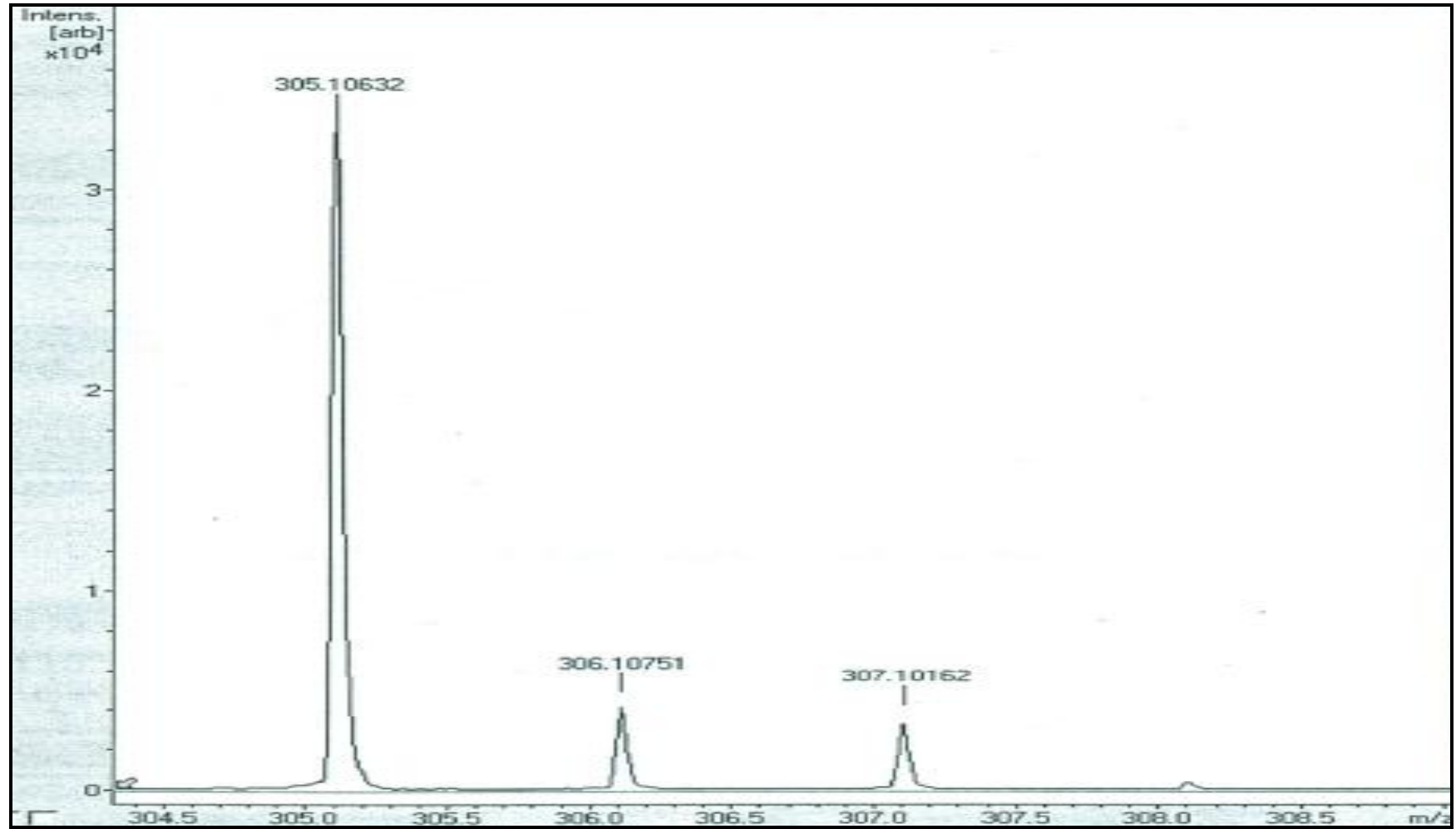
EK-2. L1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



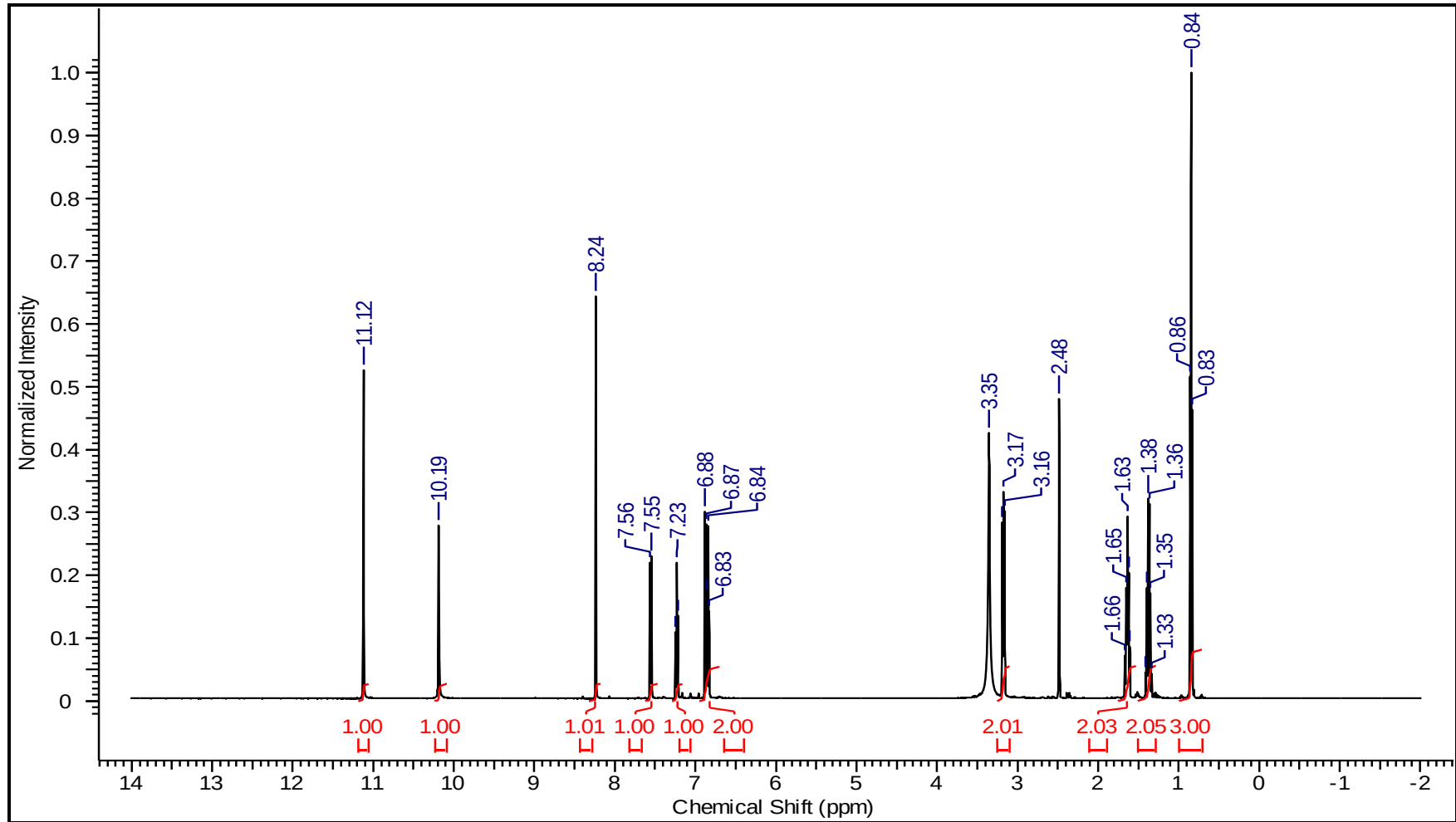
EK-3. L1 bileşğinin FT-IR spektrumu



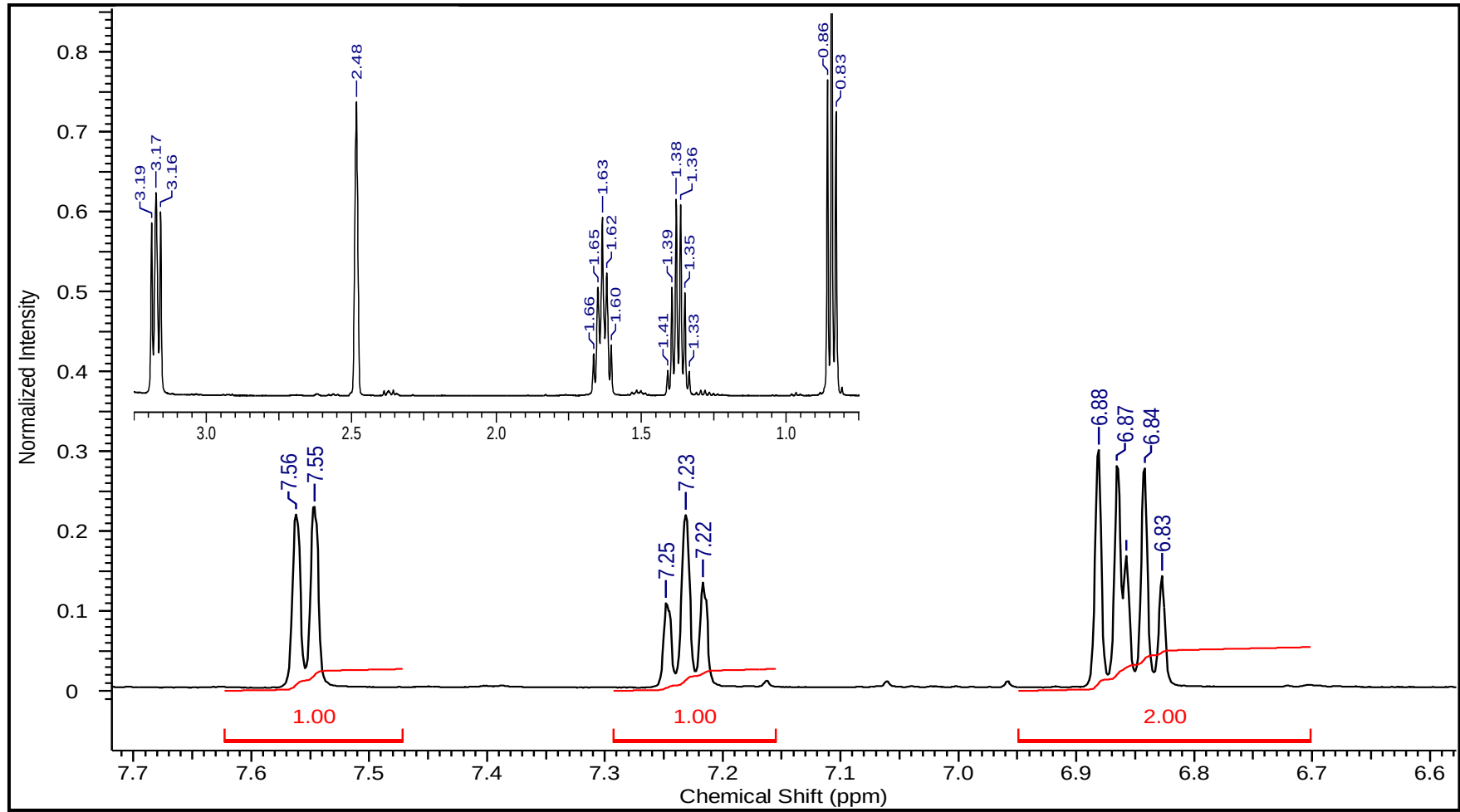
EK-4. L1 bileşğinin kütle spektrumu



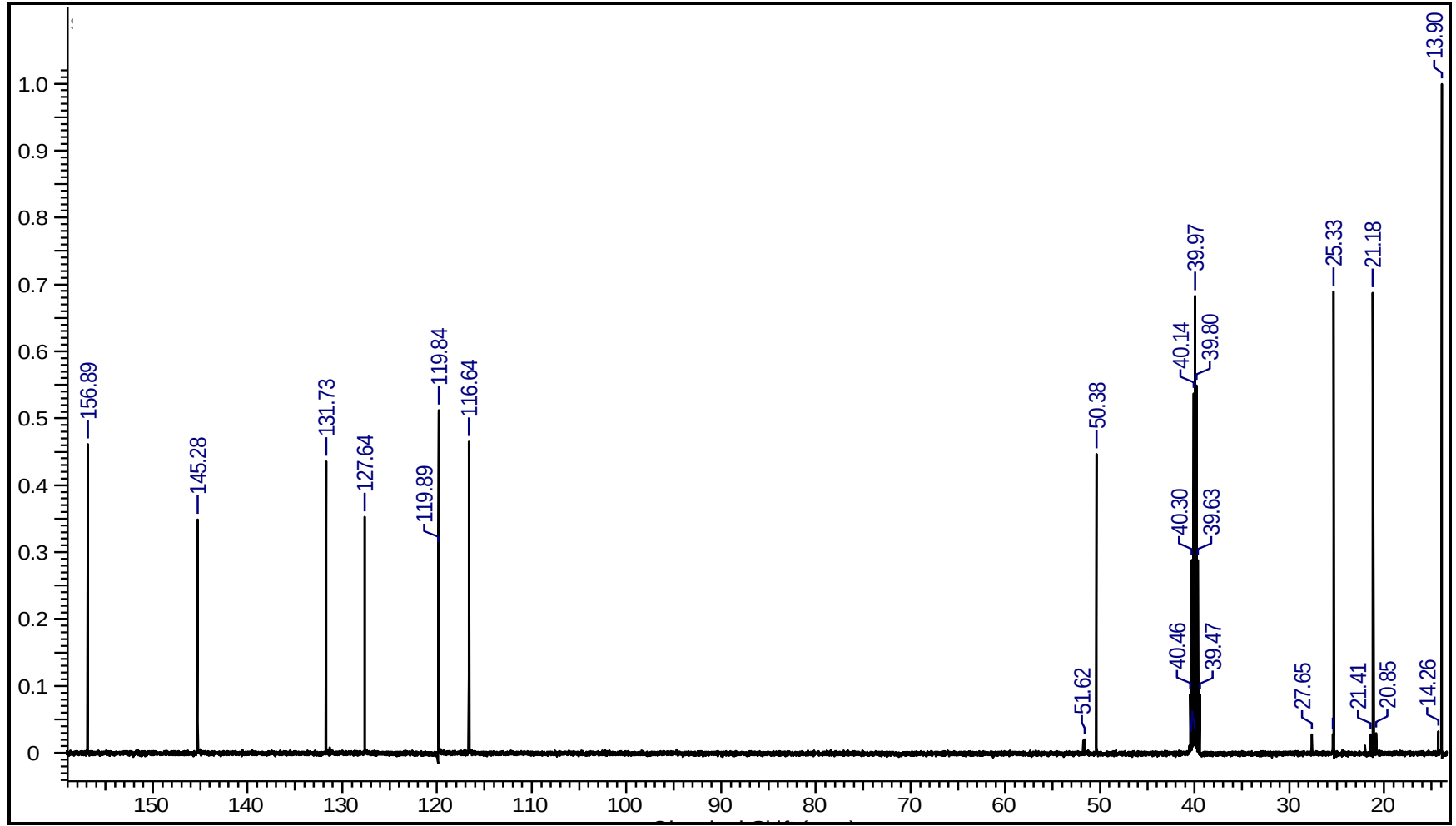
EK-5. H₂L2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



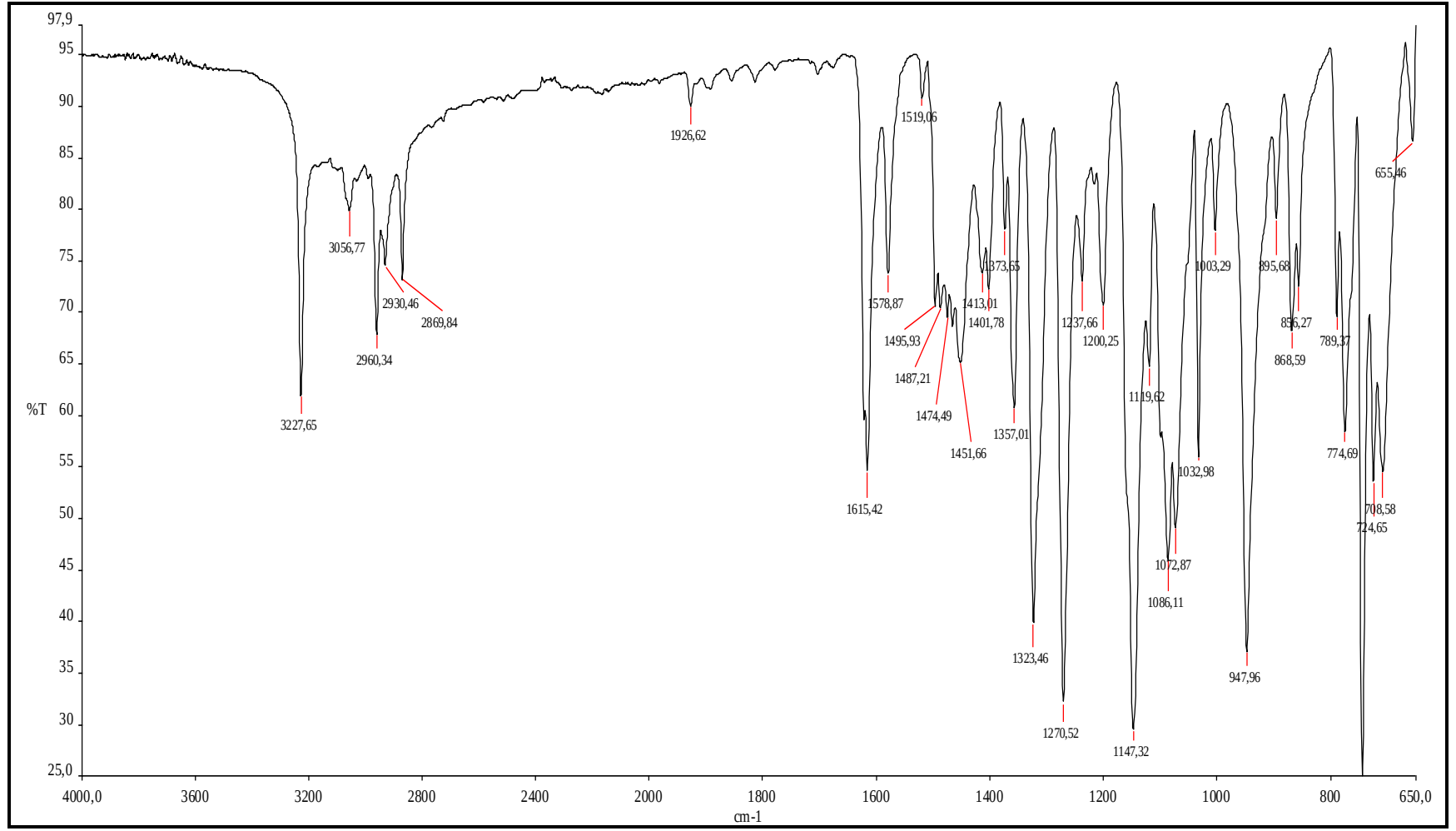
EK-5. (Devam) H₂L2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



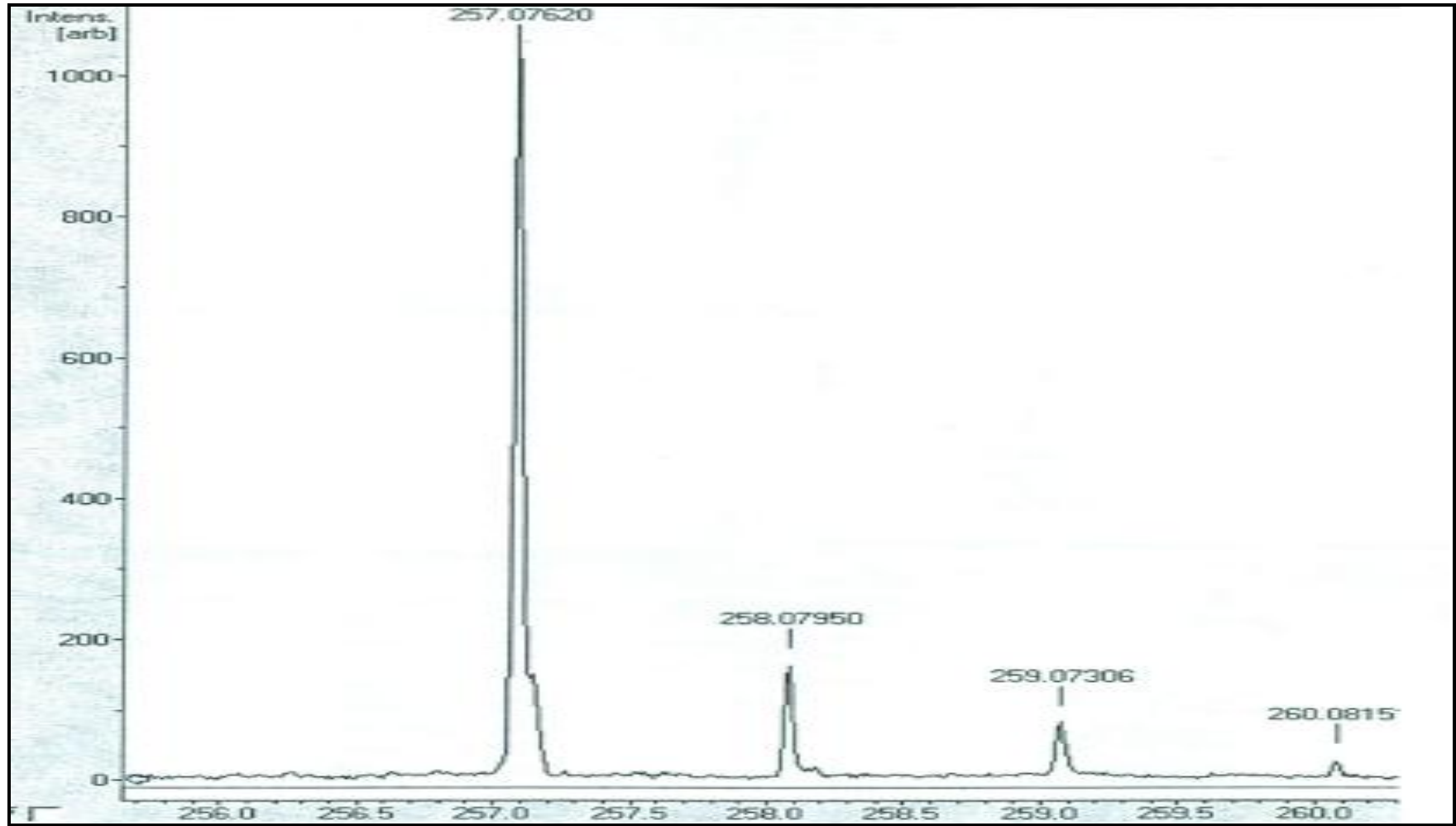
EK-6. H₂L2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



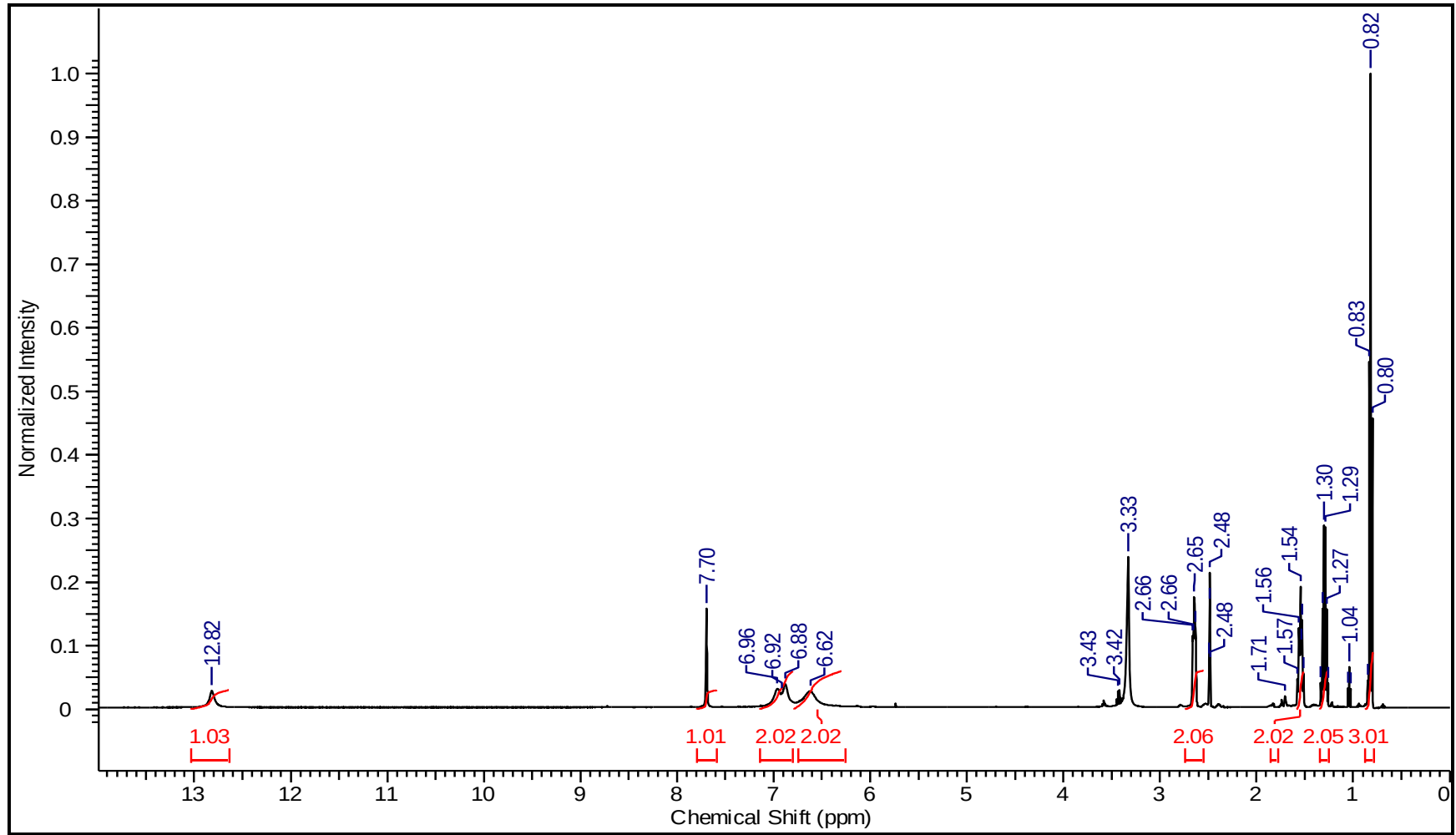
EK-7. H₂L2 bileşığının FT-IR spektrumu



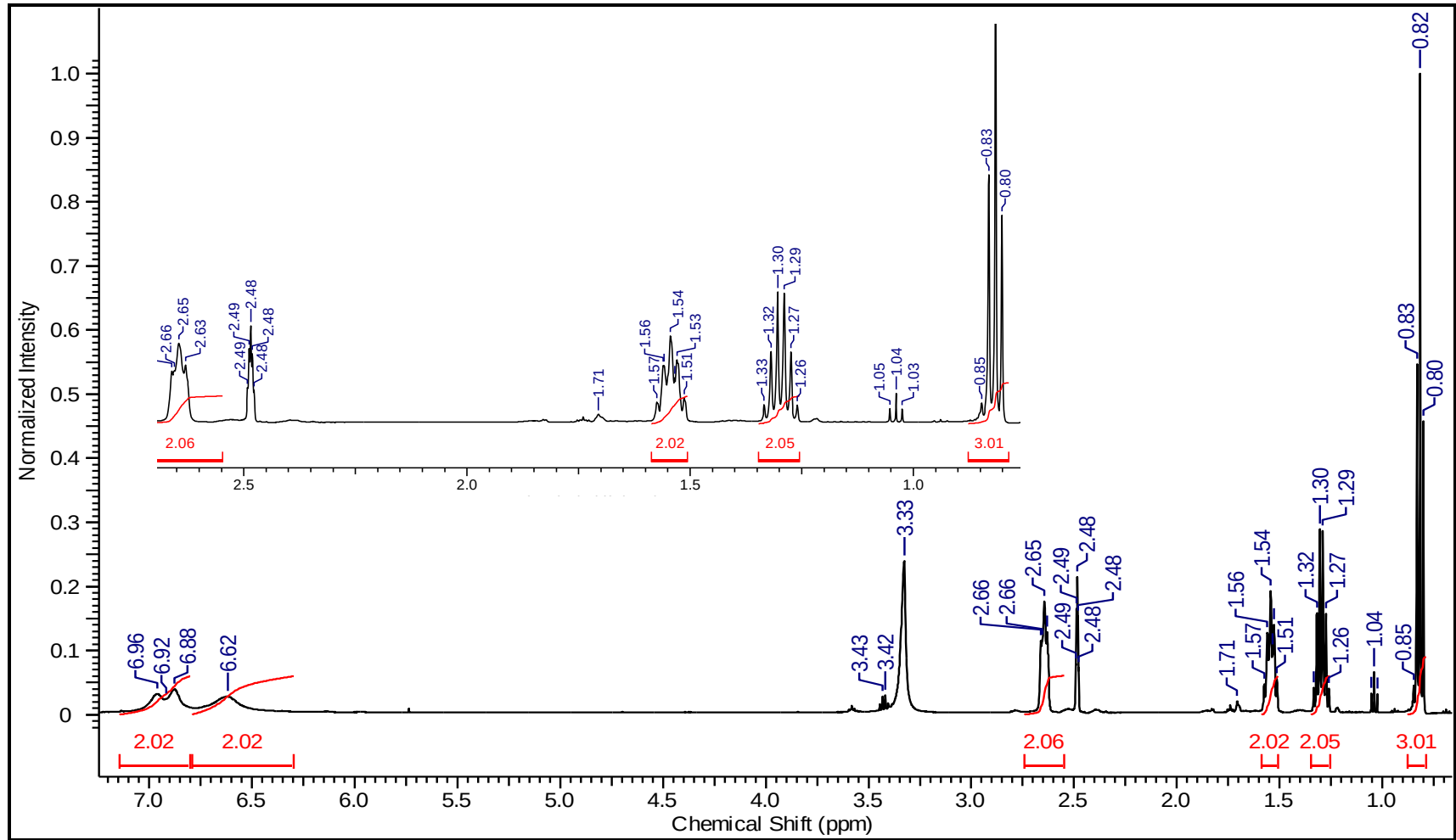
EK-8. H₂L2 bileşğinin kütle spektrumu



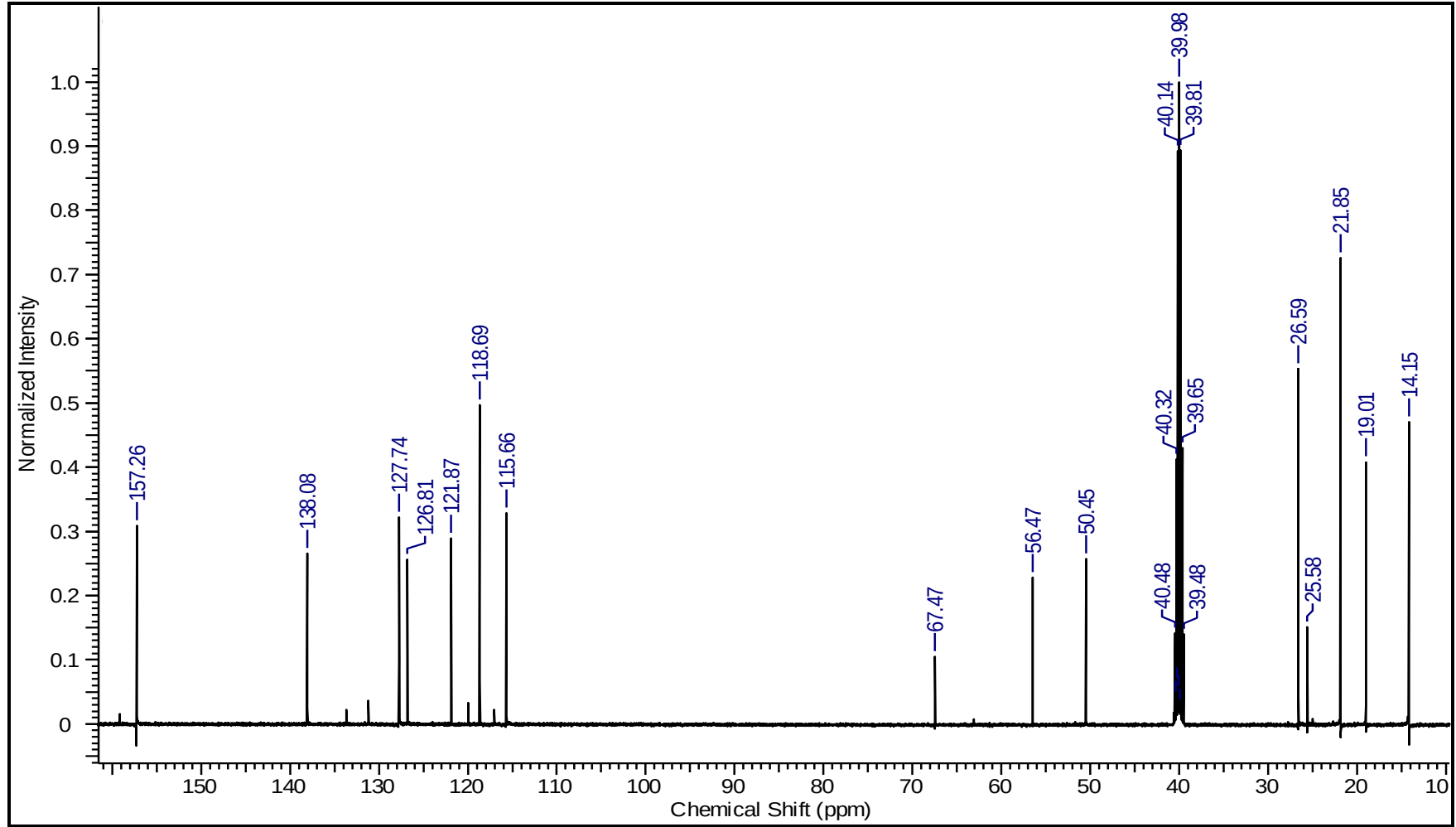
EK-9. NaHL2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



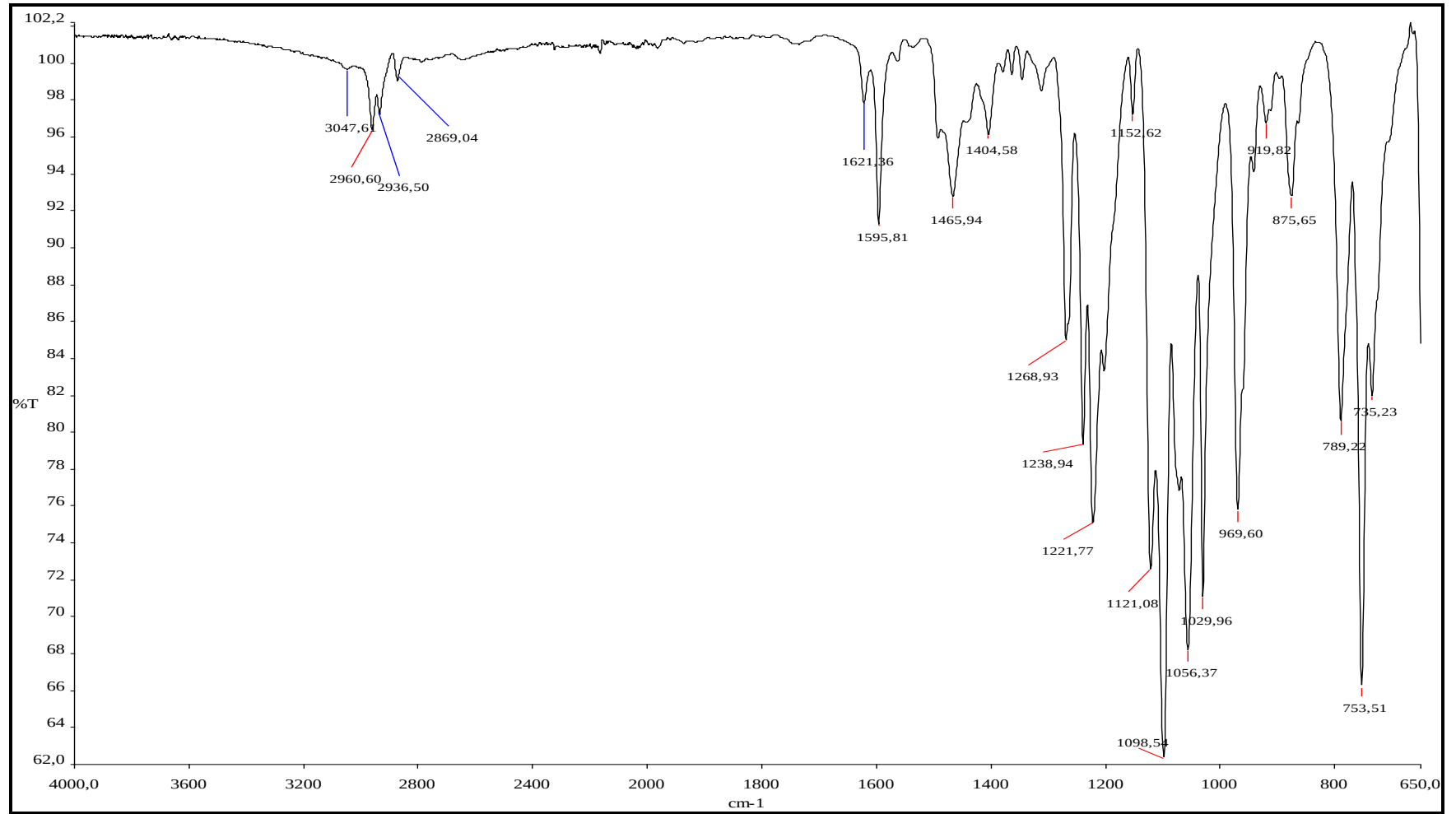
EK-9. (Devam) NaHL2 bileşığının ^1H -NMR spektrumu



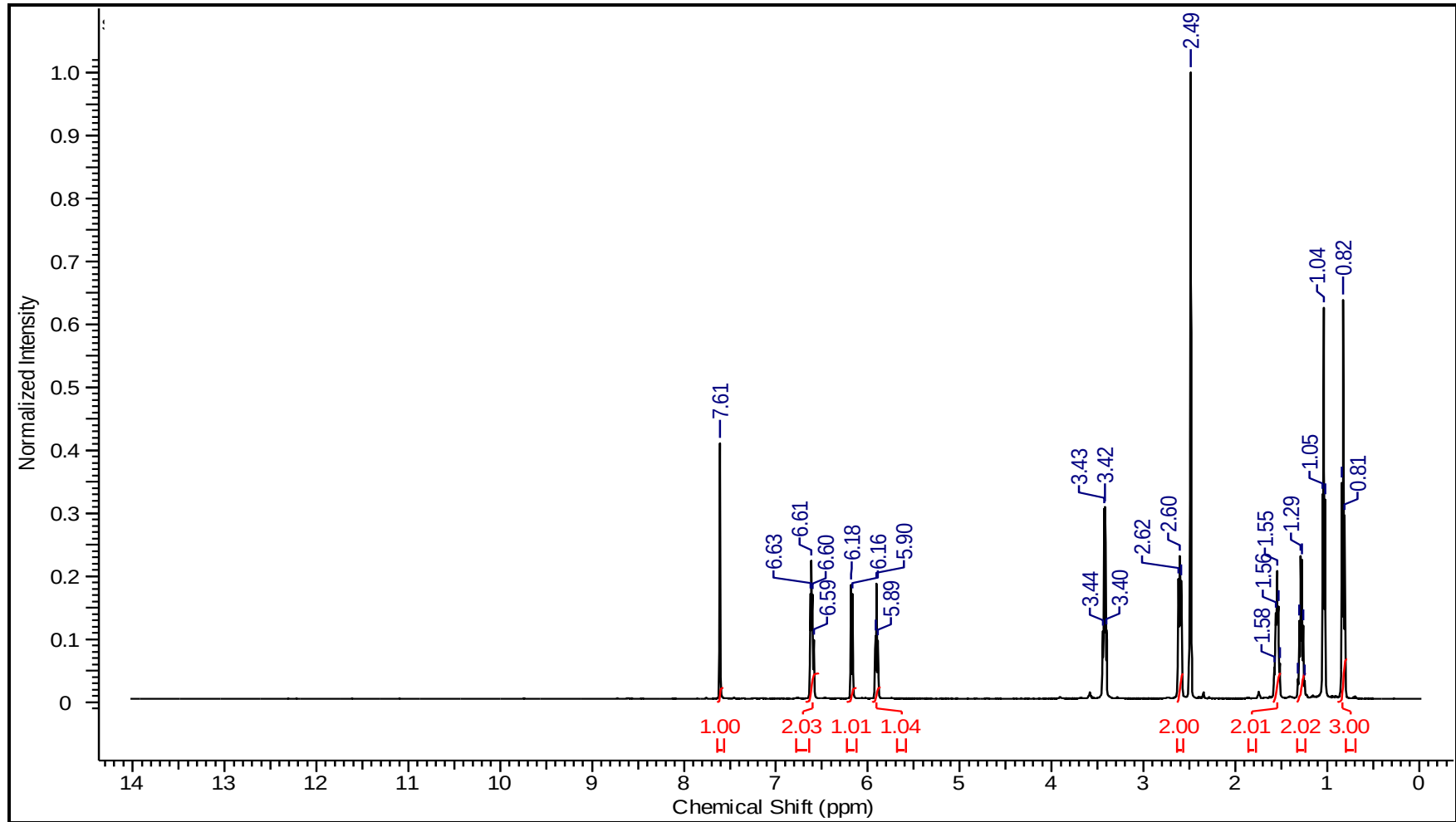
EK-10. NaHL2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



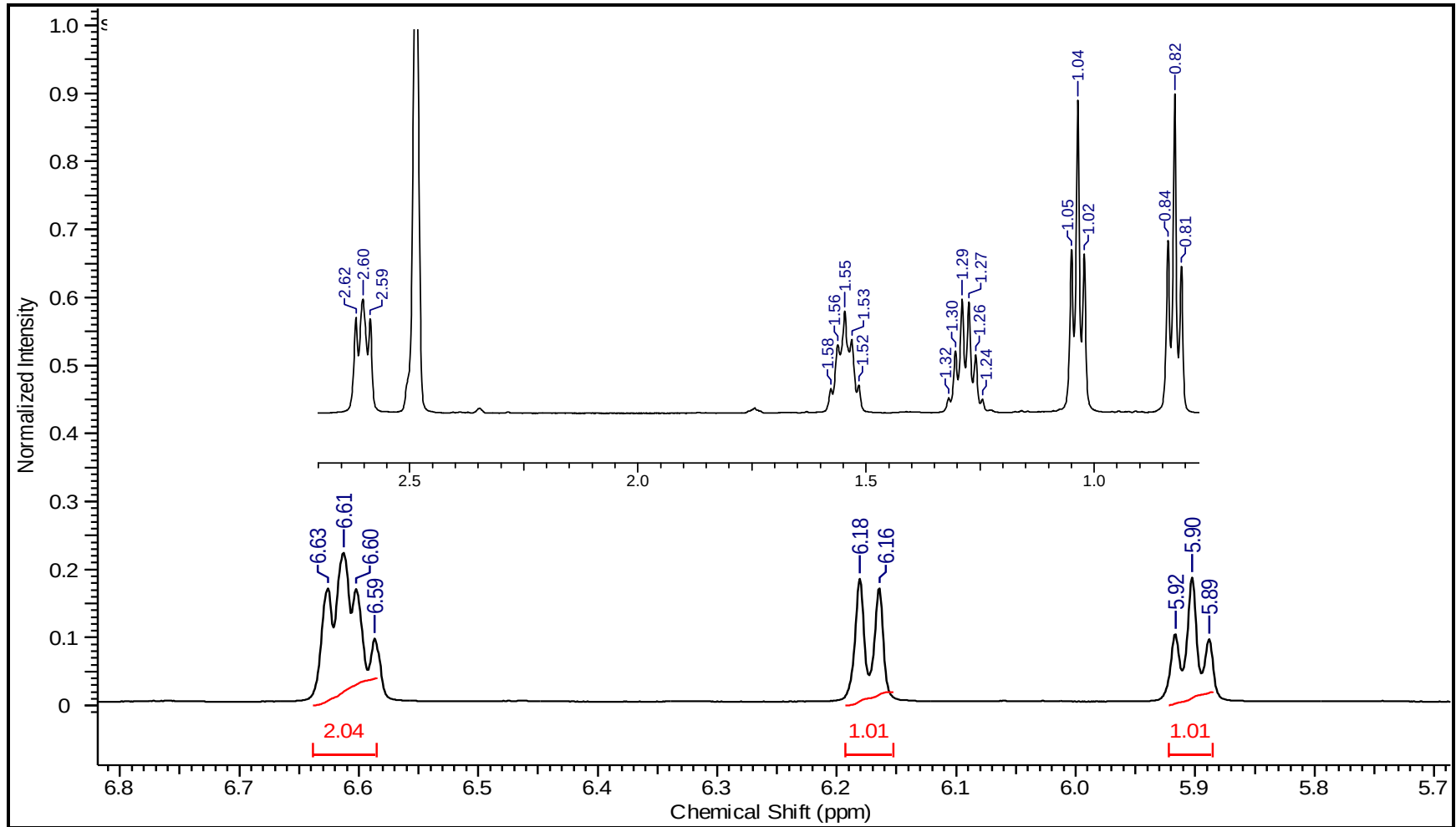
EK-11. NaHL2 bileşığının FT-IR spektrumu



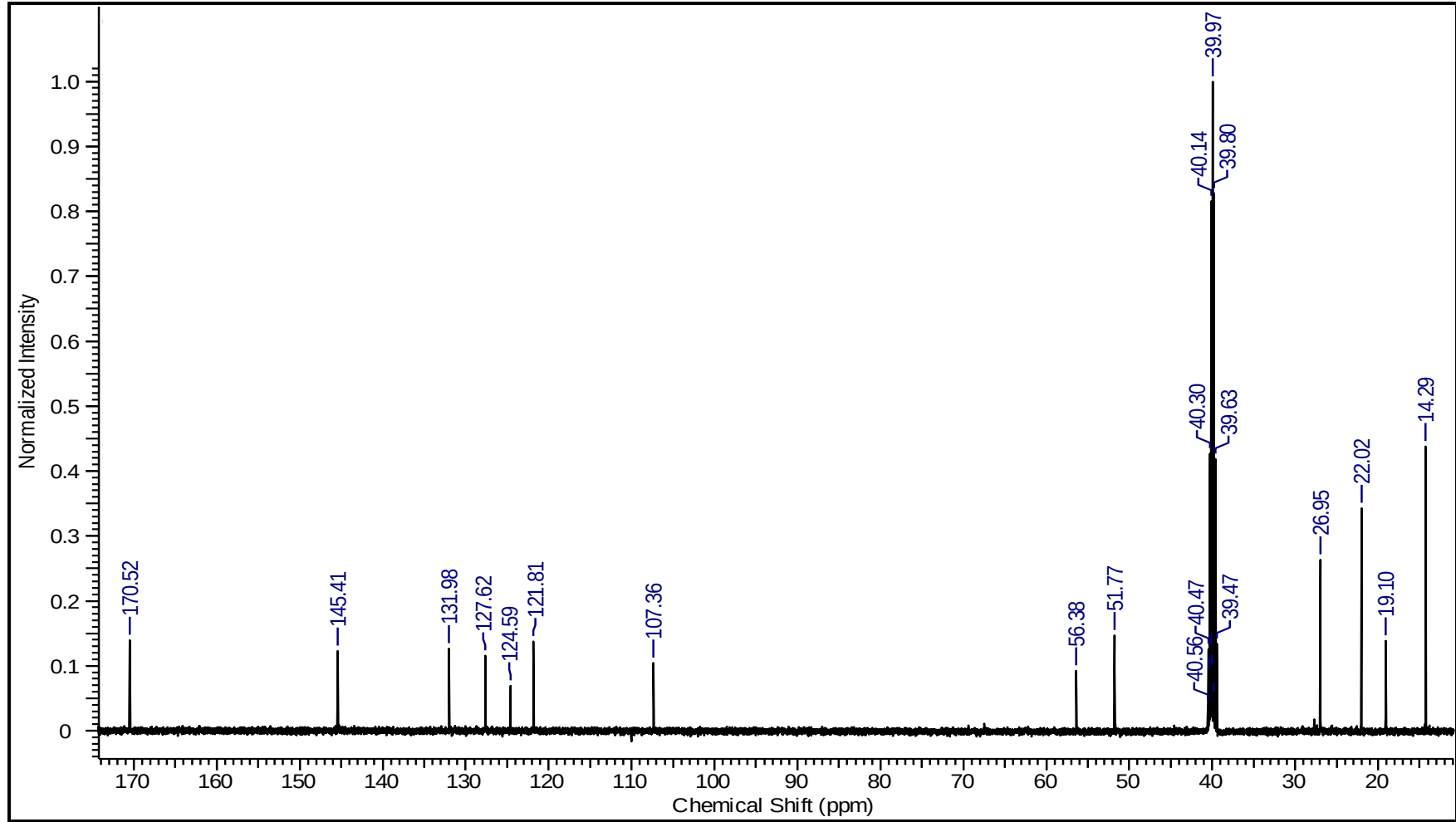
EK-12. Na₂L2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



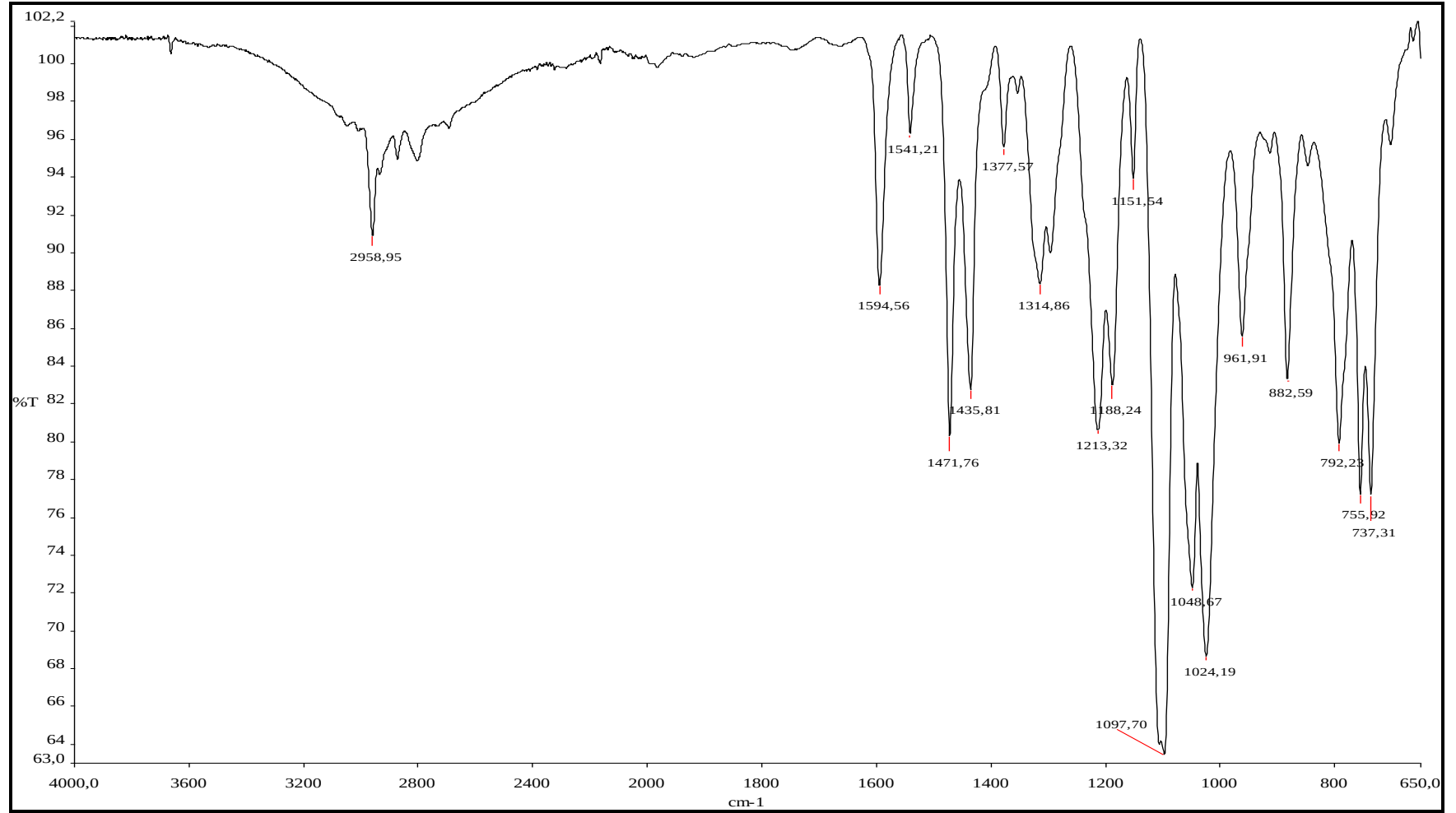
EK-12. (Devam) Na₂L2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



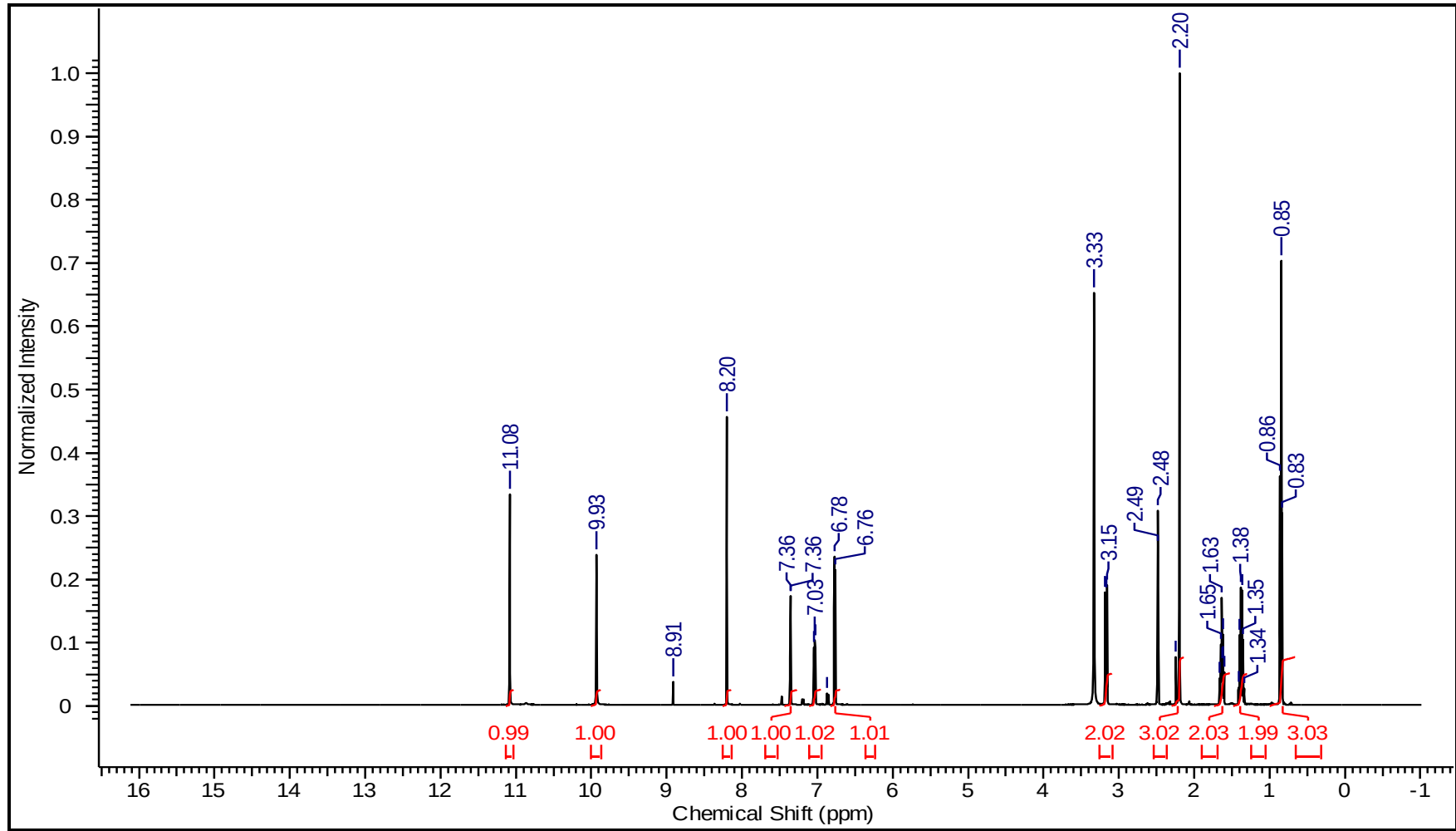
EK-13. Na₂L2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



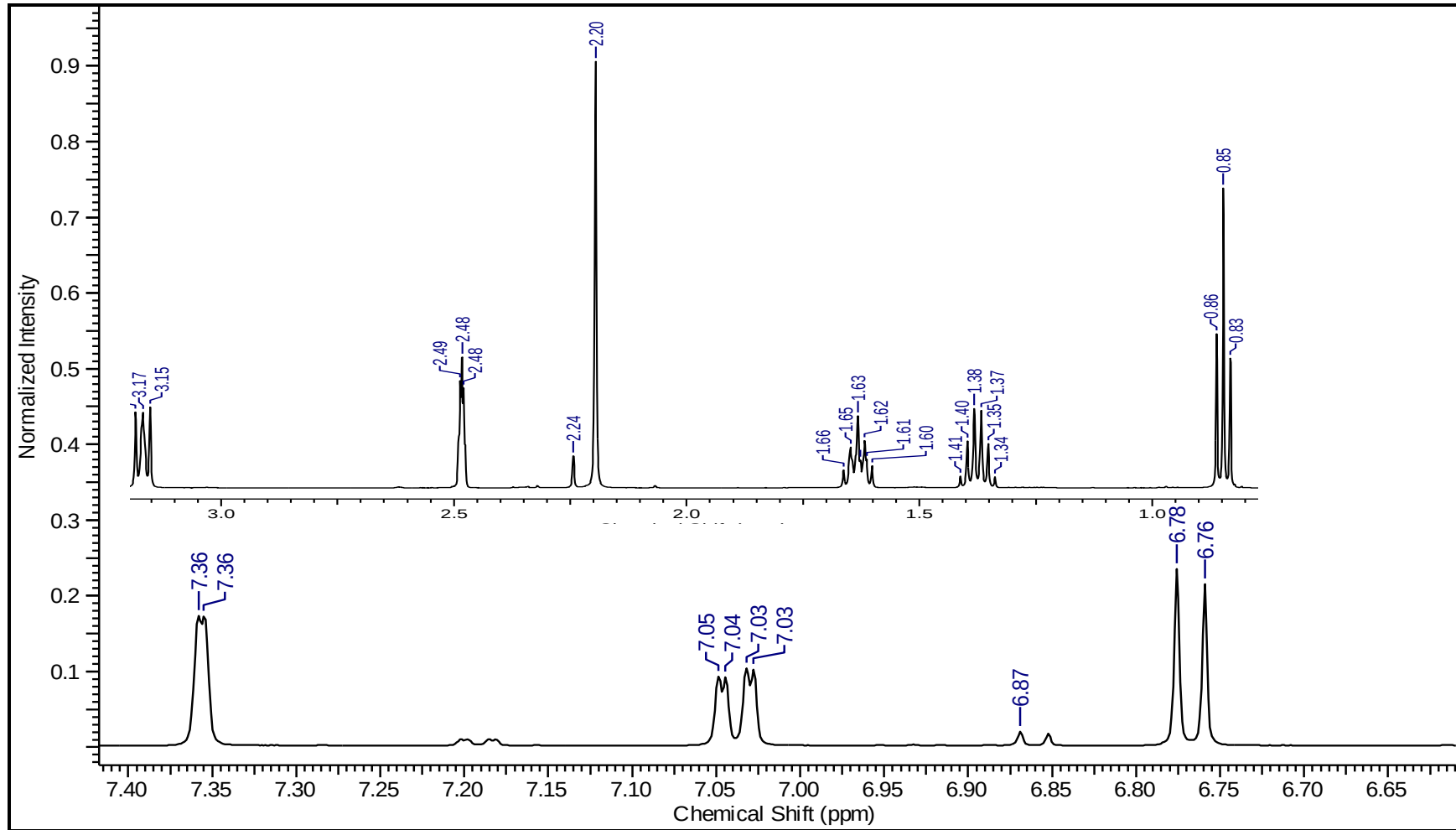
EK-14. Na₂L2 bileşiğinin FT-IR spektrumu



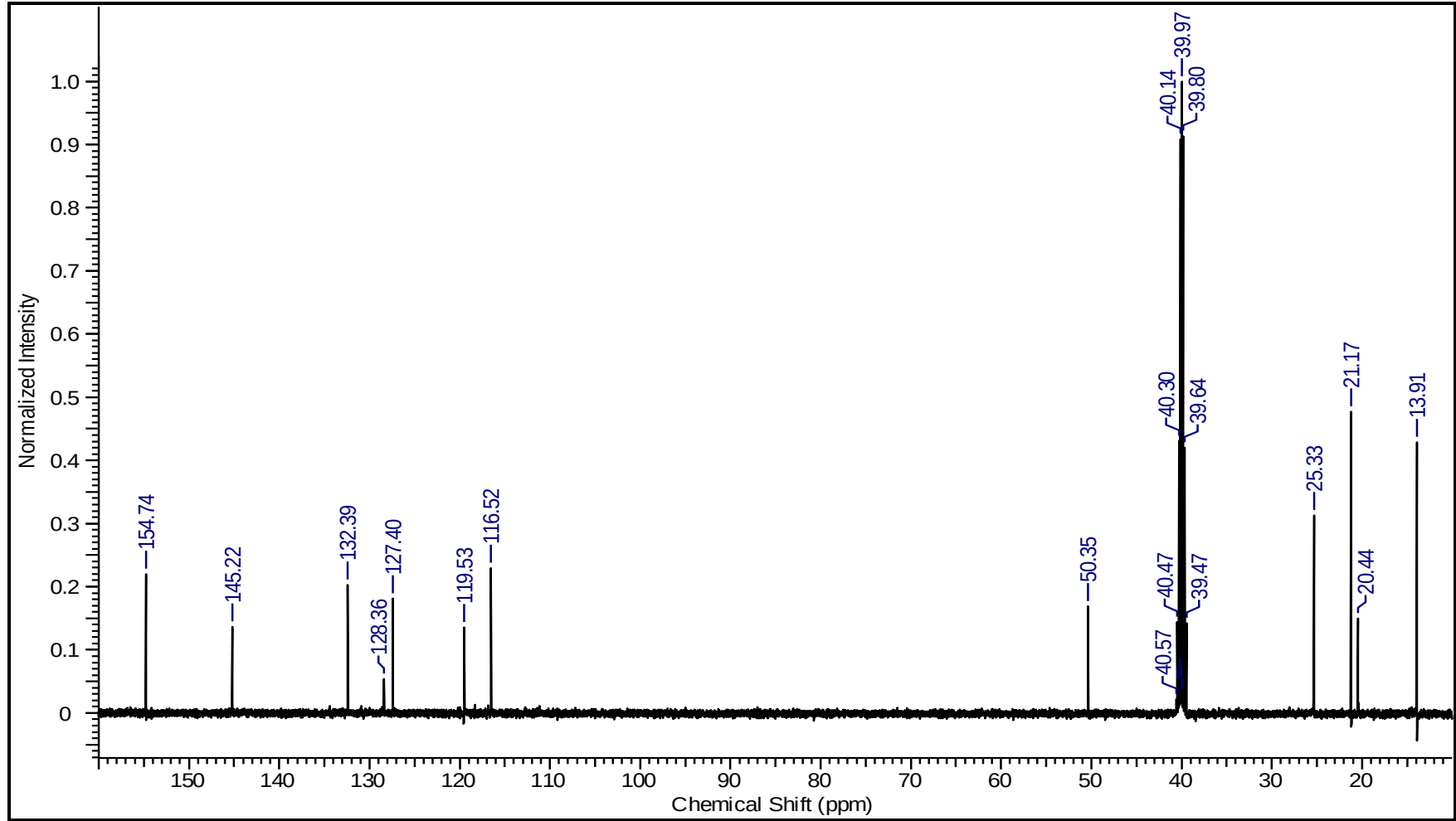
EK-15. H₂L3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



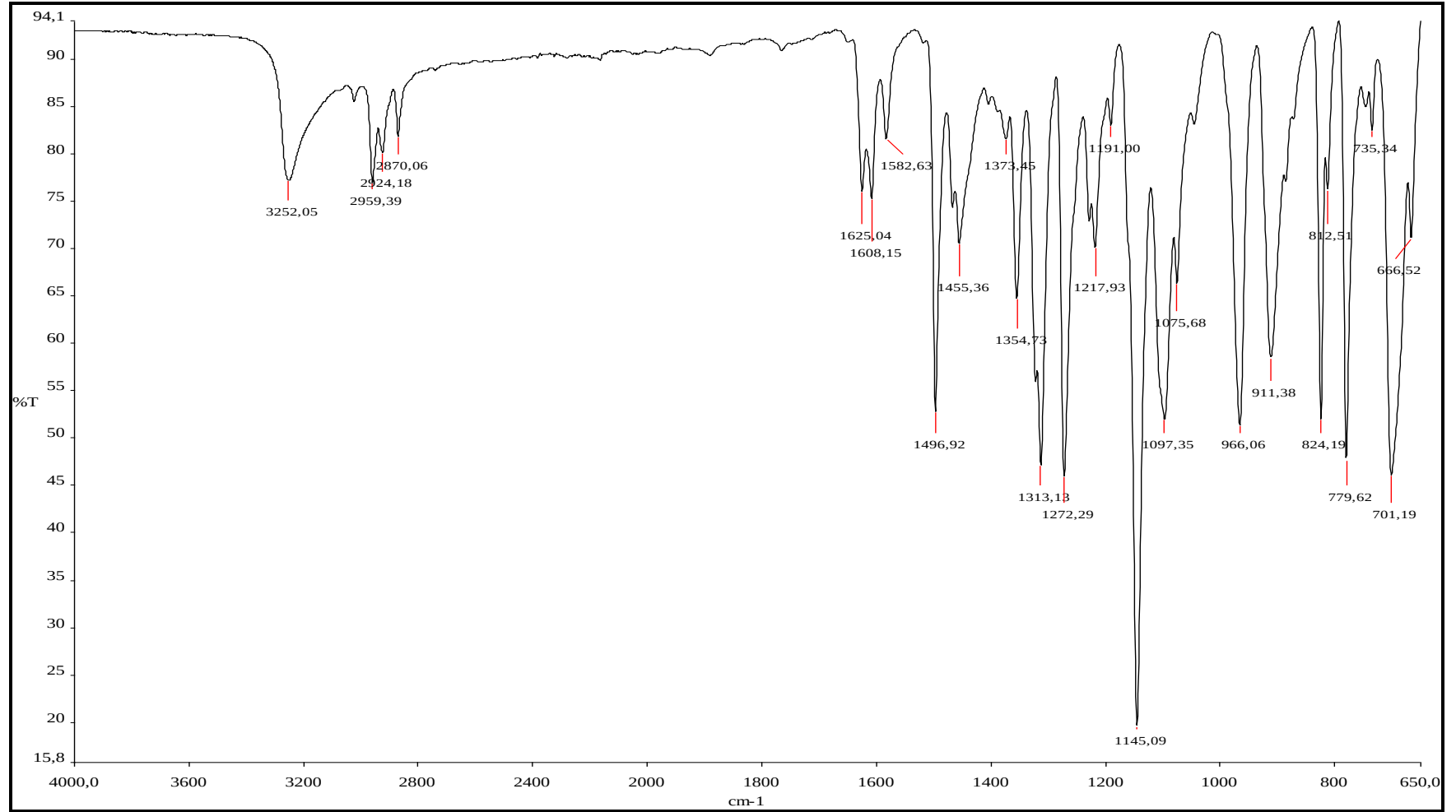
EK-15. (Devam) H₂L3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



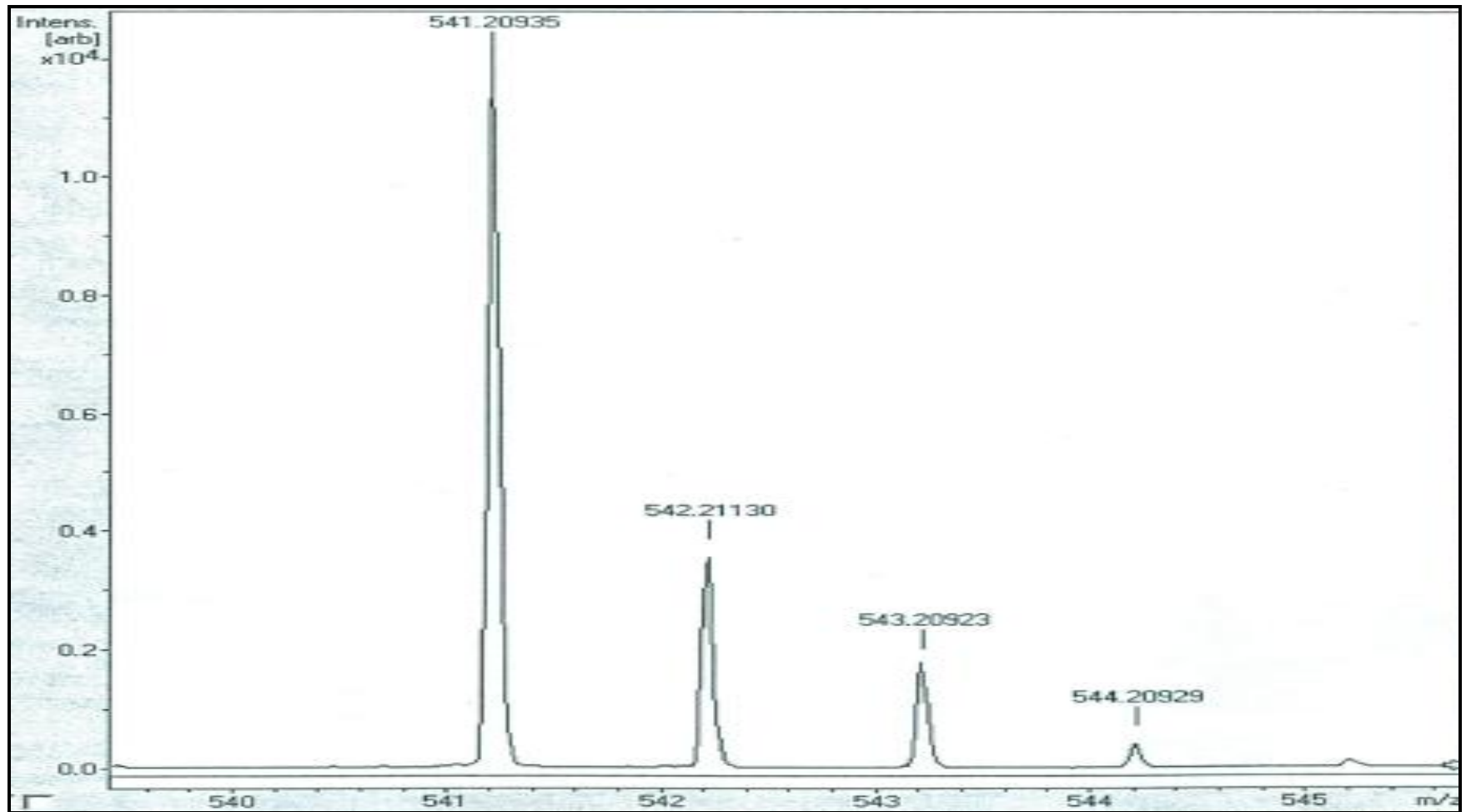
EK-16. H₂L3 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



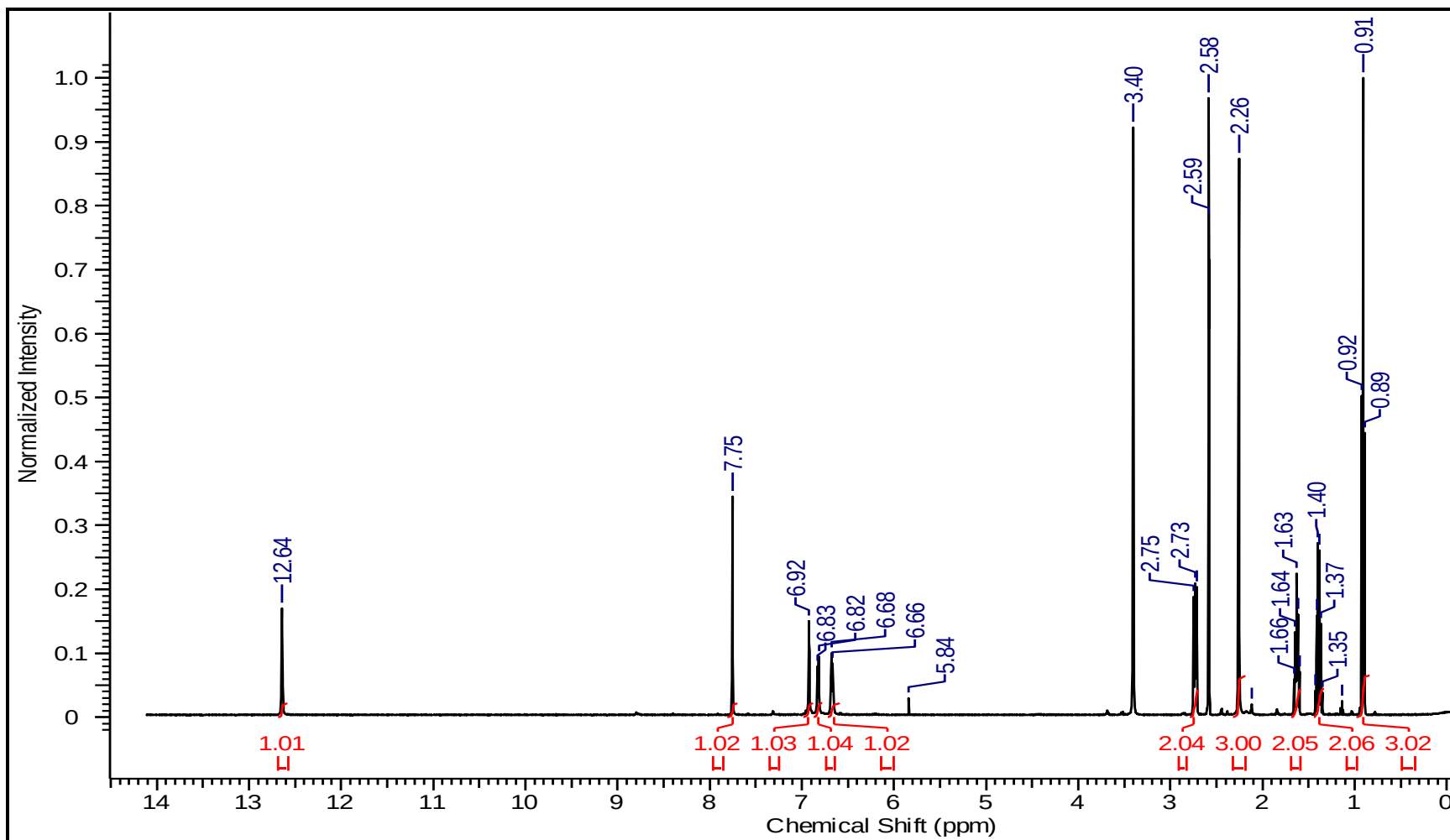
EK-17. H₂L3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



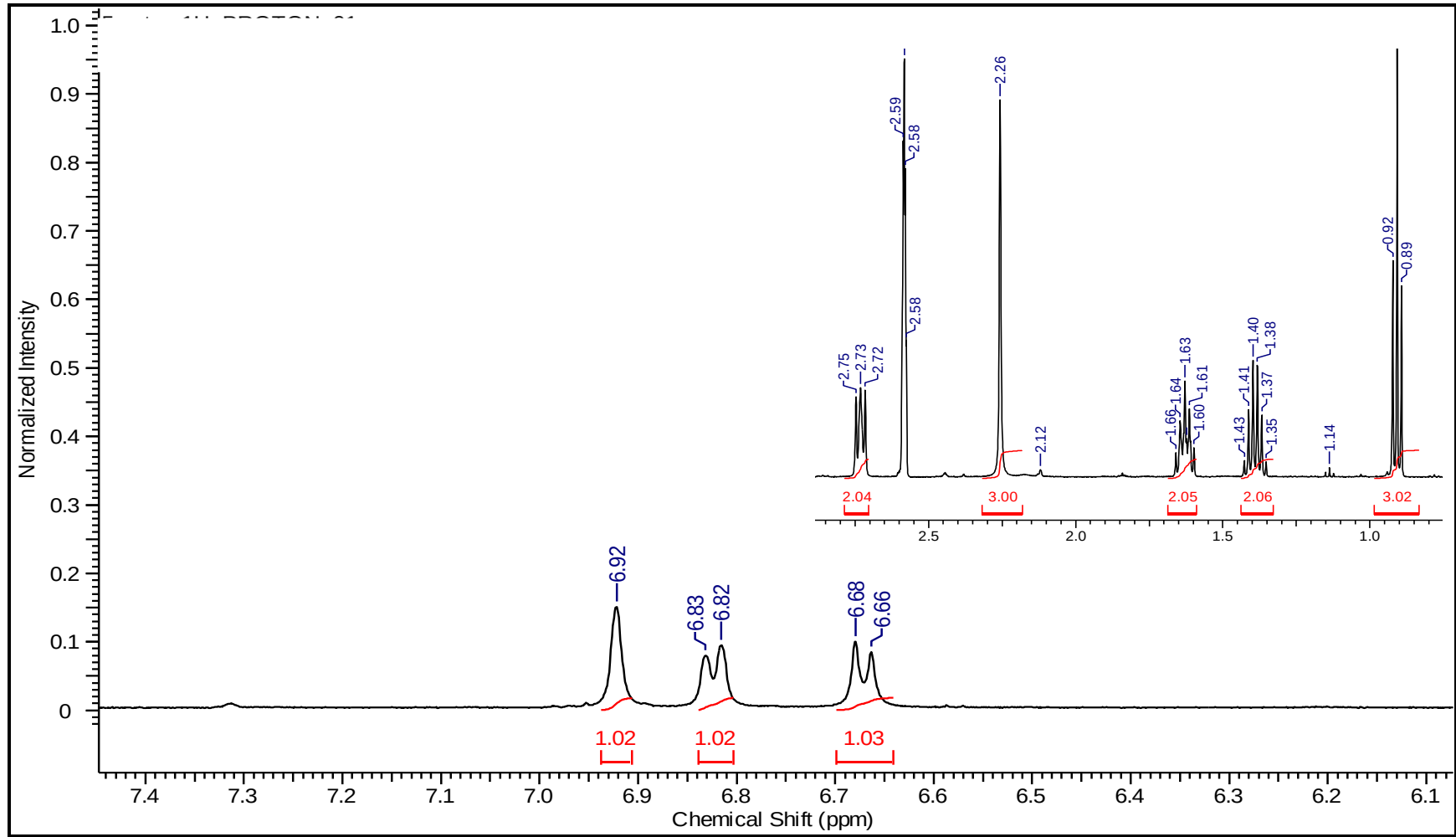
EK-18. H₂L3 bileşığının kütle spektrumu



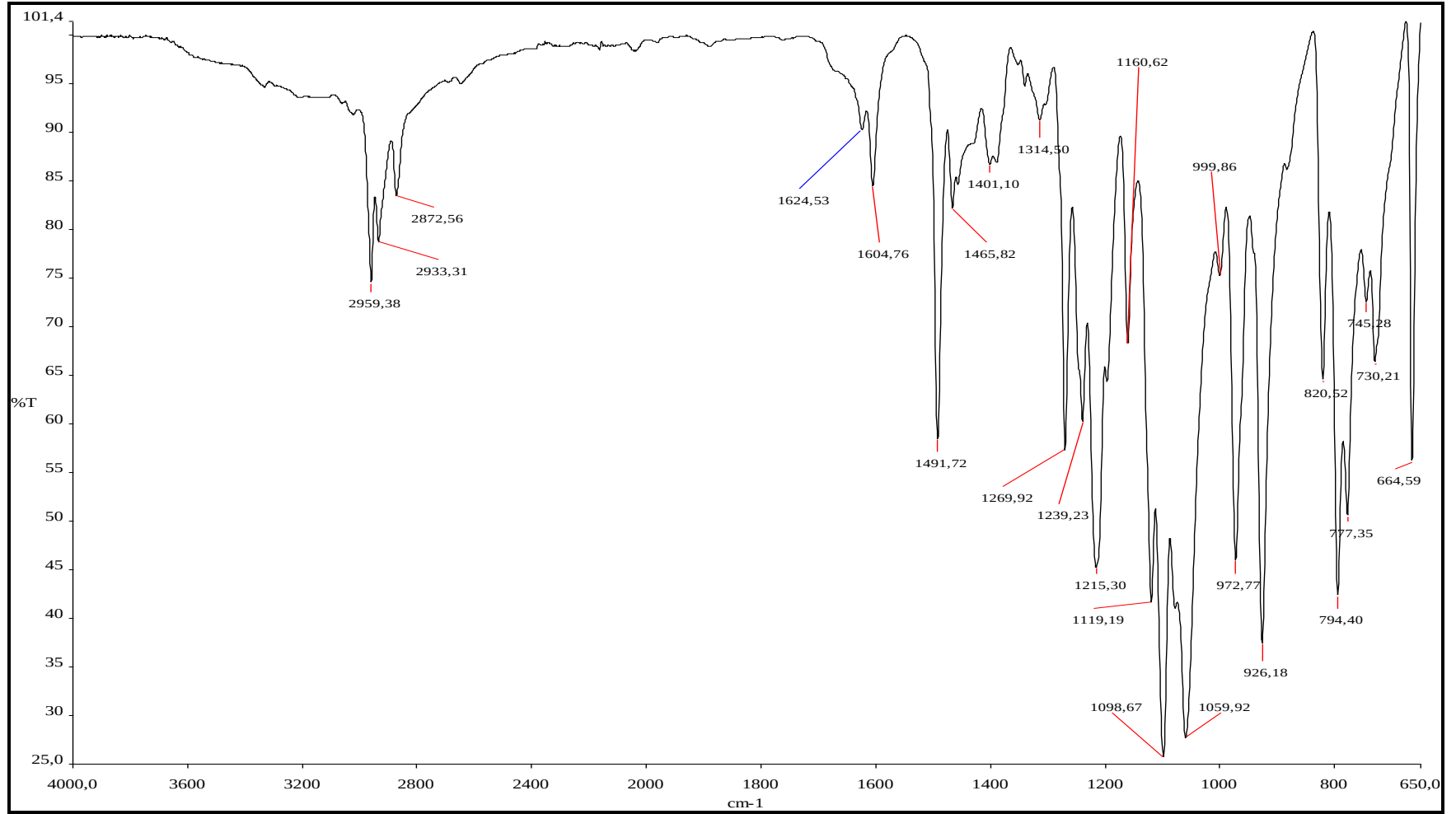
EK-19. NaHL3 bileşığının ¹H-NMR spektrumu



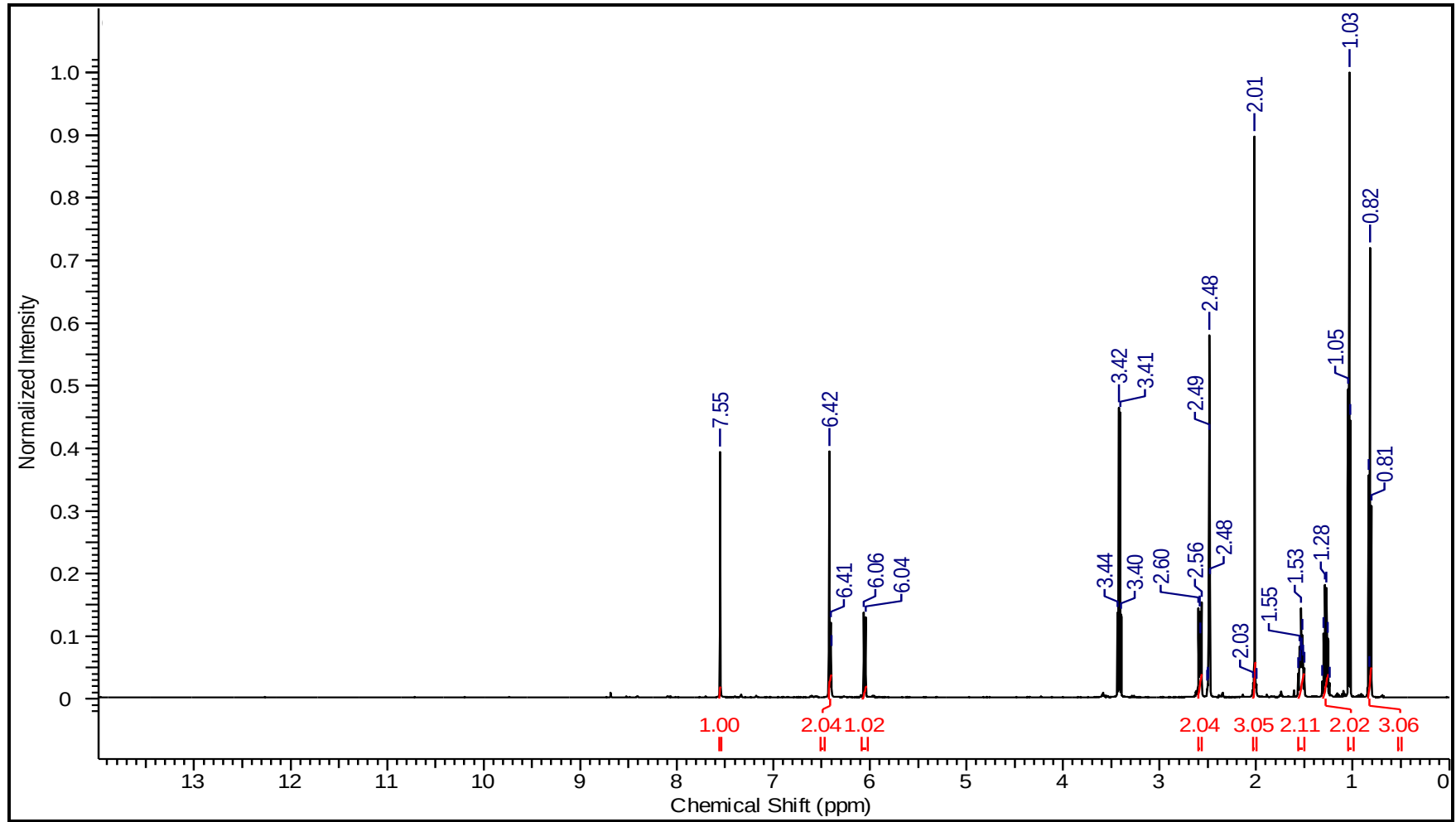
EK-19. (Devam) NaHL3 bileşığının ^1H -NMR spektrumu



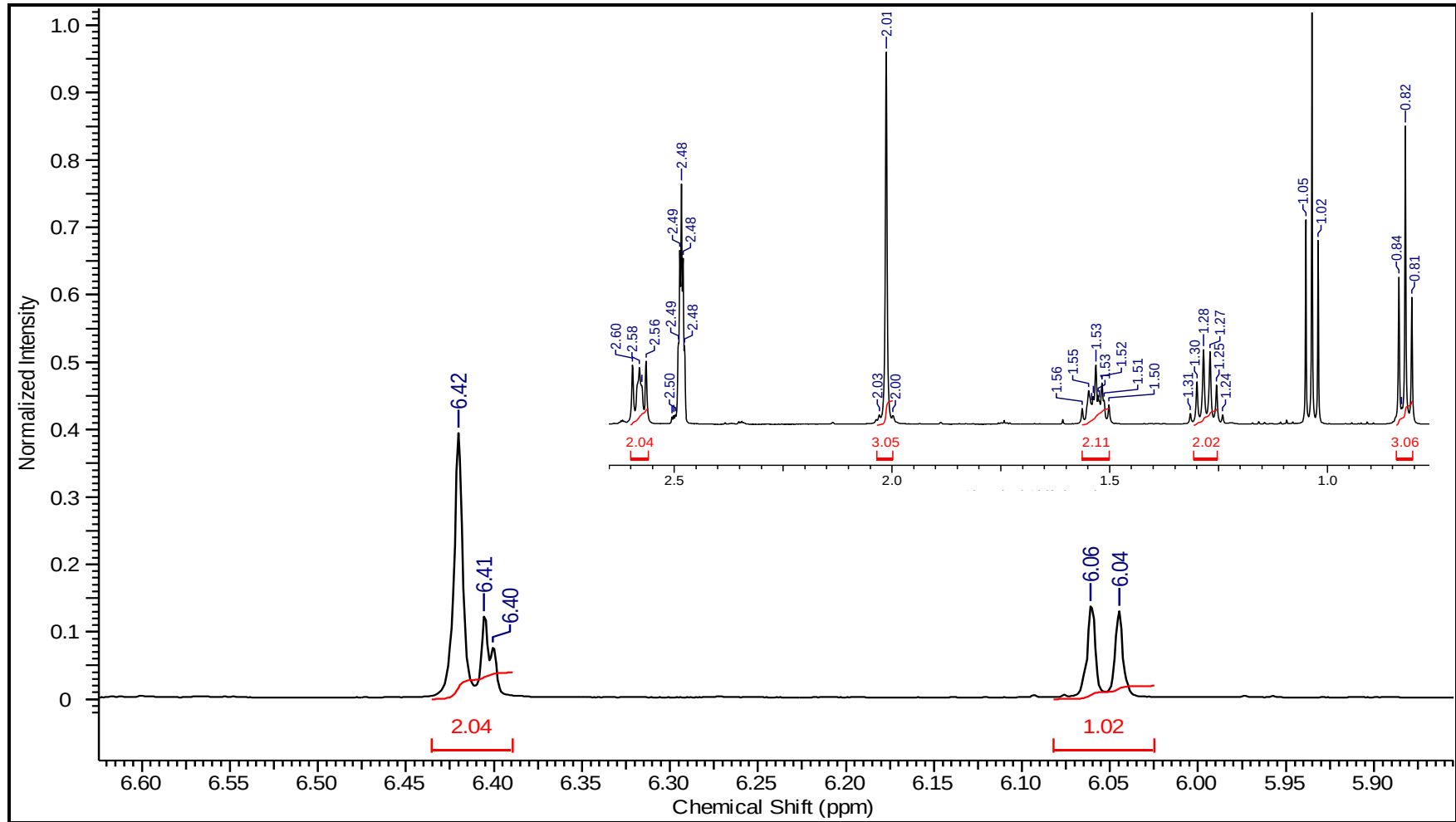
EK-20. NaHL3 bileşığının FT-IR spektrumu



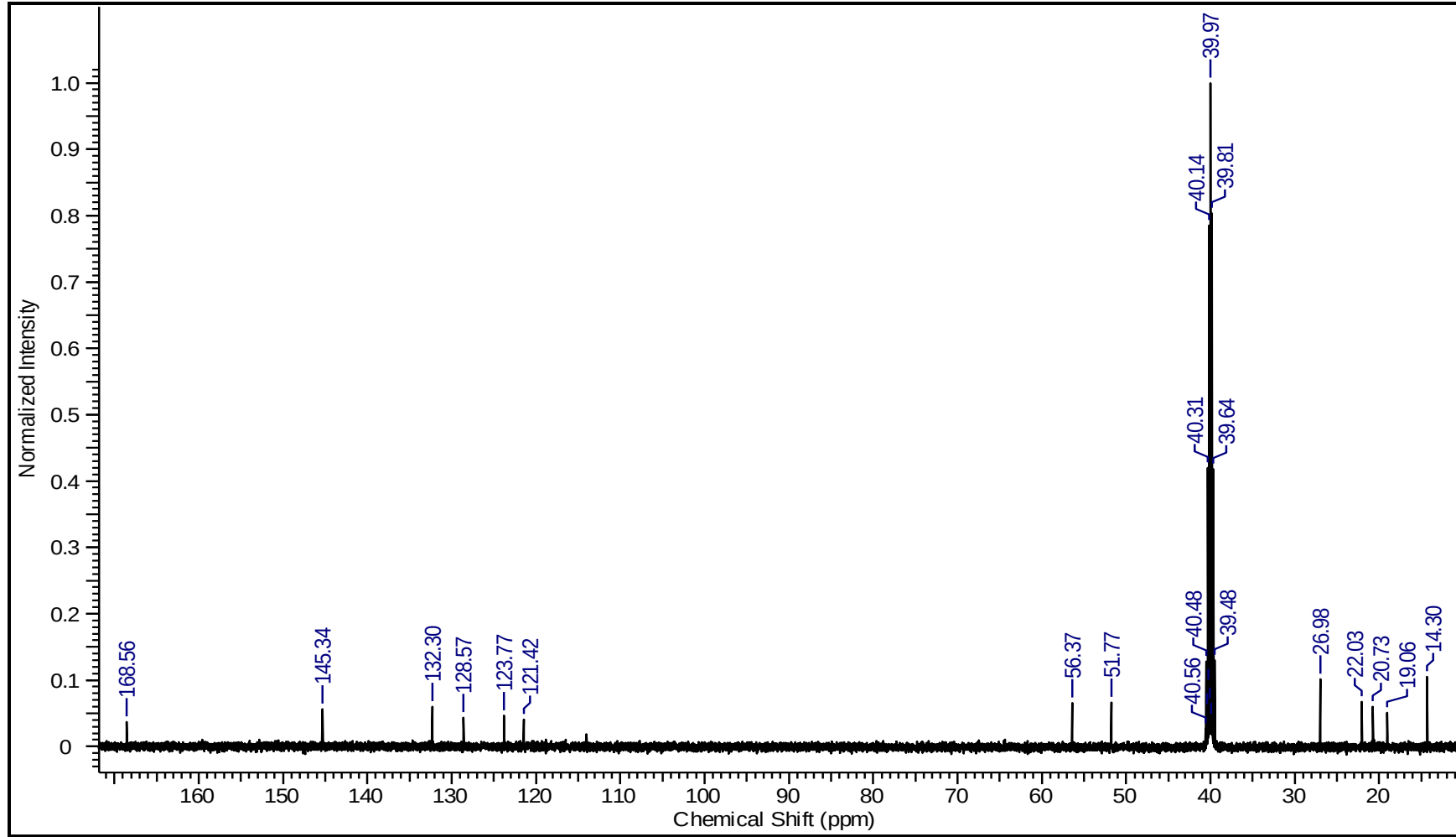
EK-21 Na₂L3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



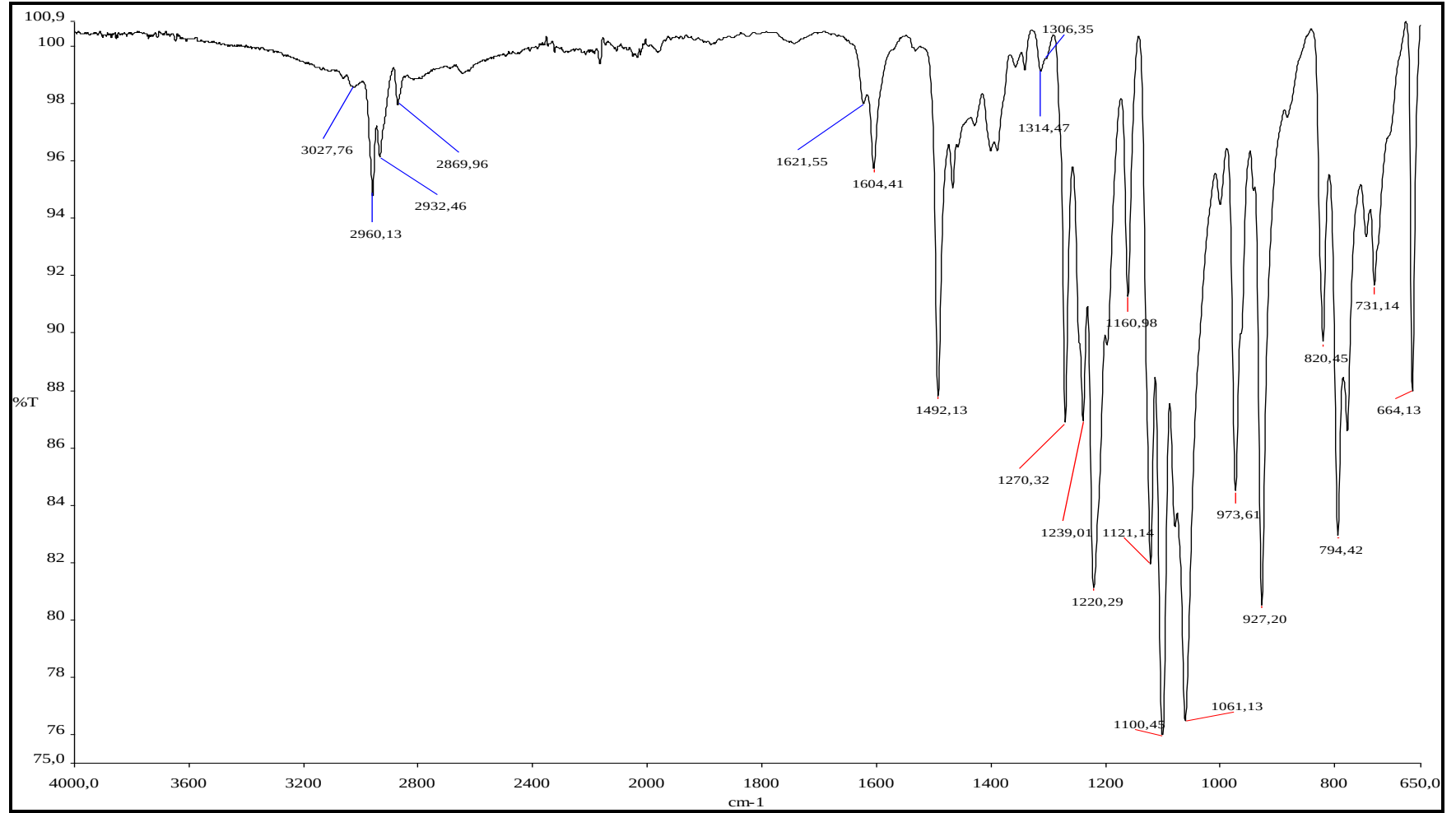
EK-21. (Devam) Na₂L3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



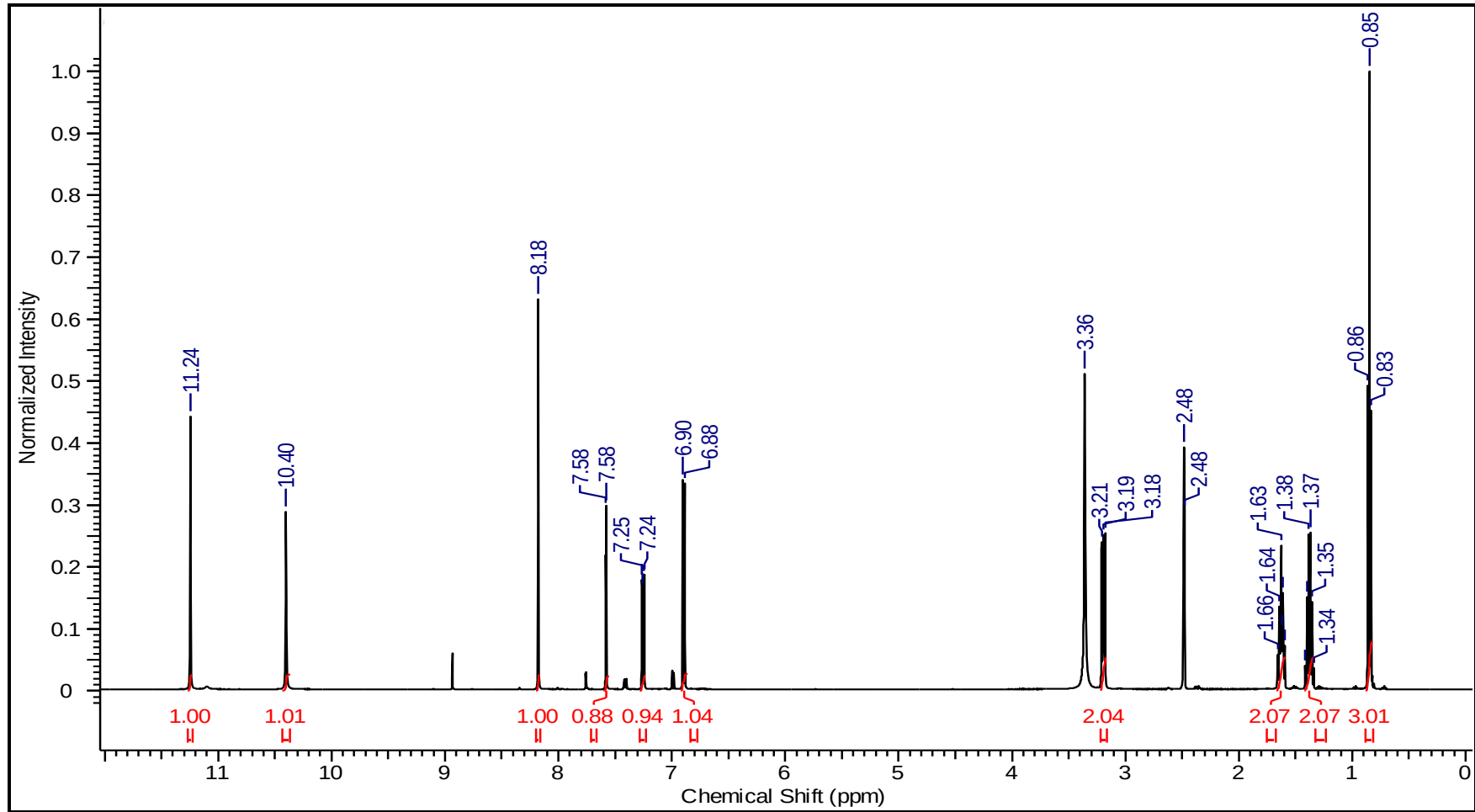
EK-22. Na₂L3 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



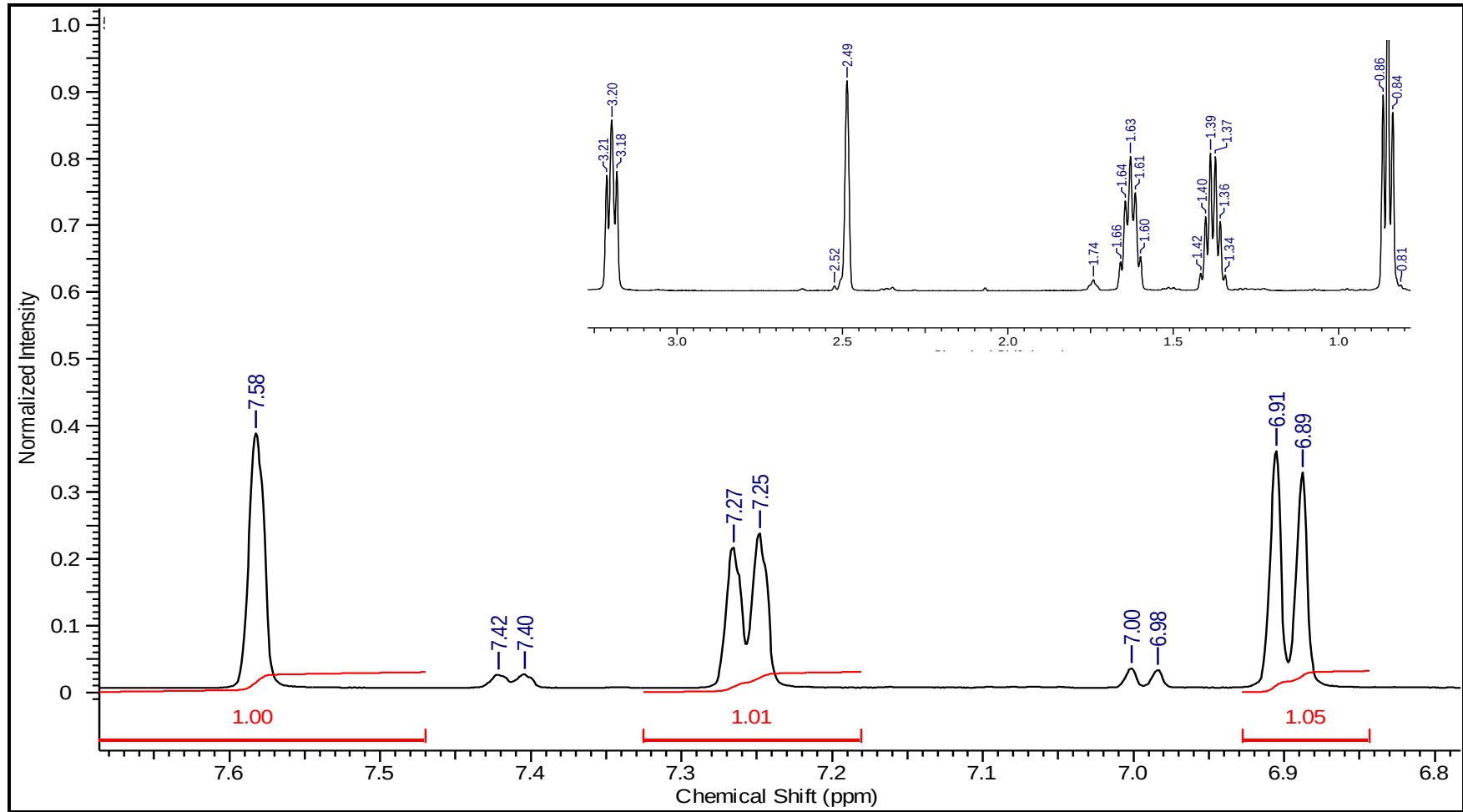
EK-23. Na₂L3 bileşığının FT-IR spektrumu



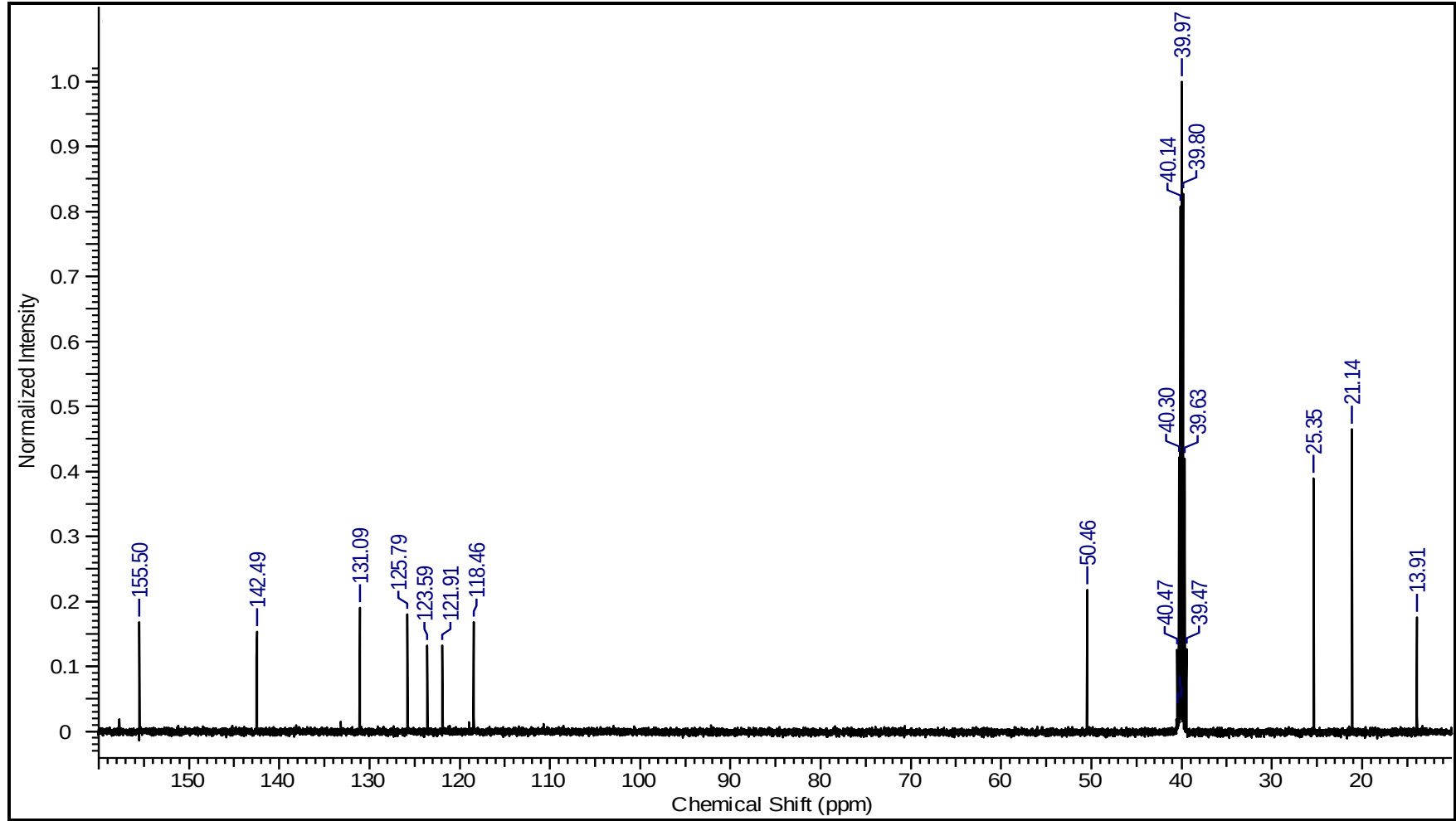
EK-24. H₂L4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



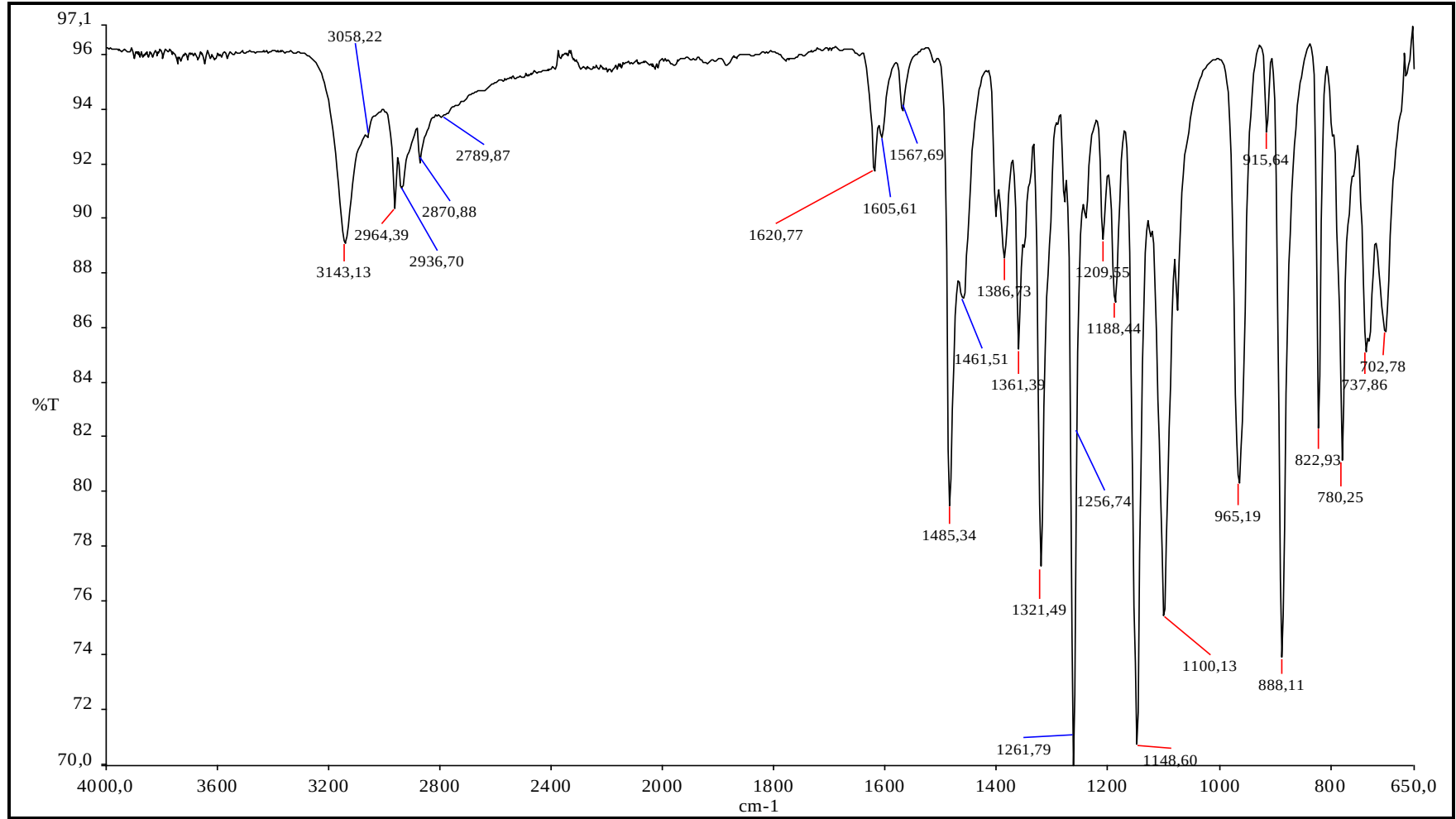
EK-24. (Devam) H₂L4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



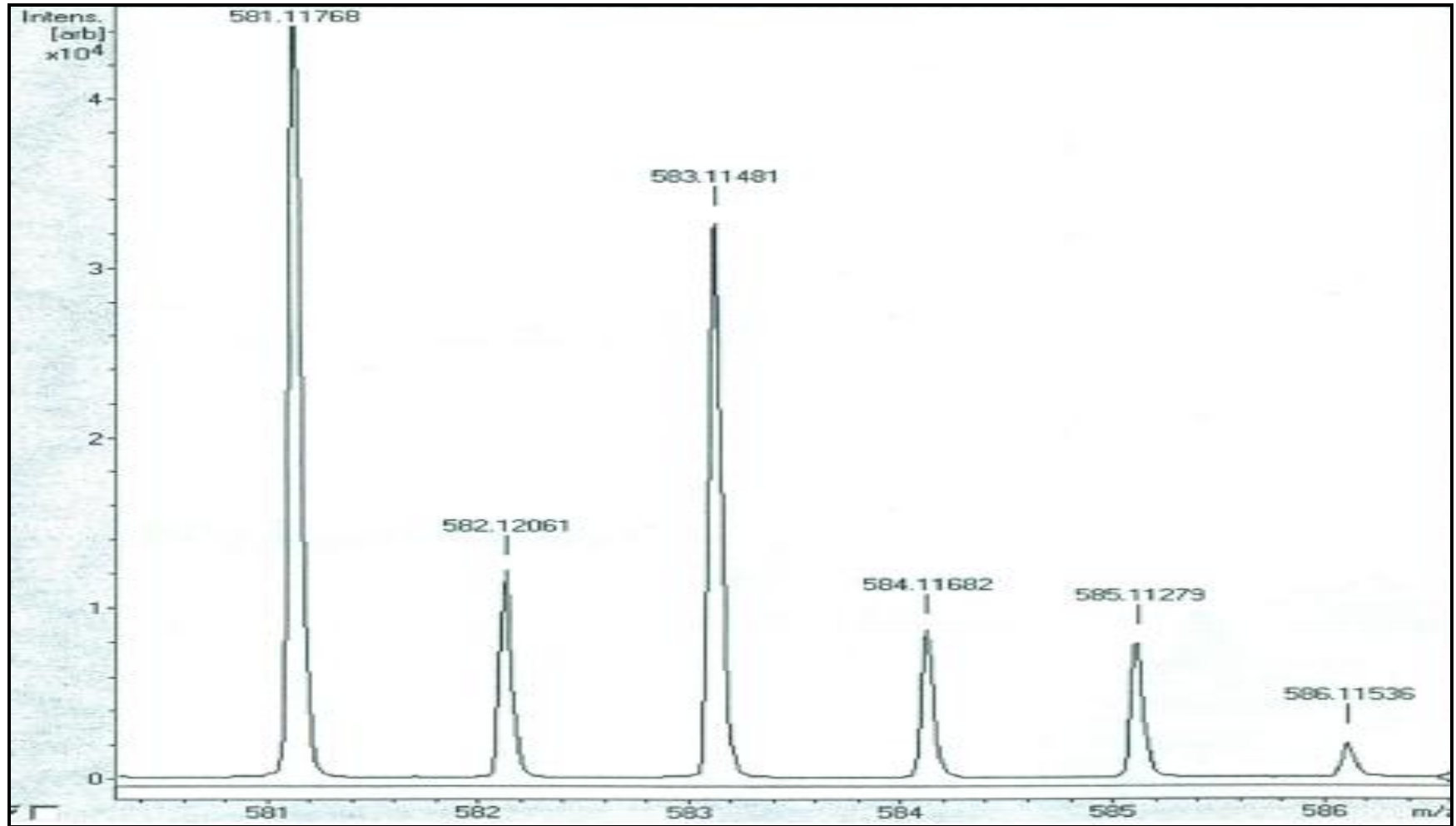
EK-25 H₂L4 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



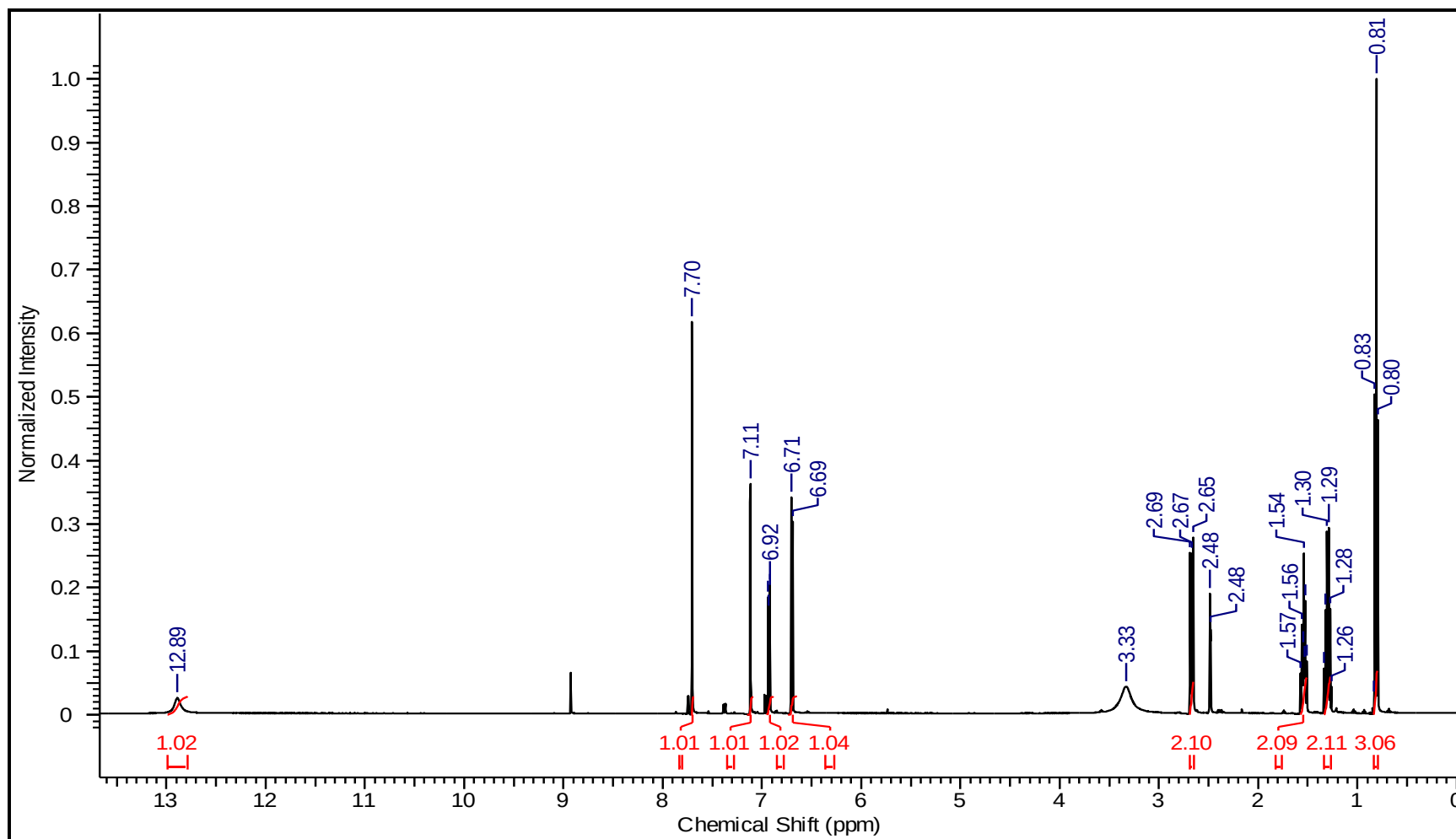
EK-26. H₂L4 bileşiğinin FT-IR spektrumu



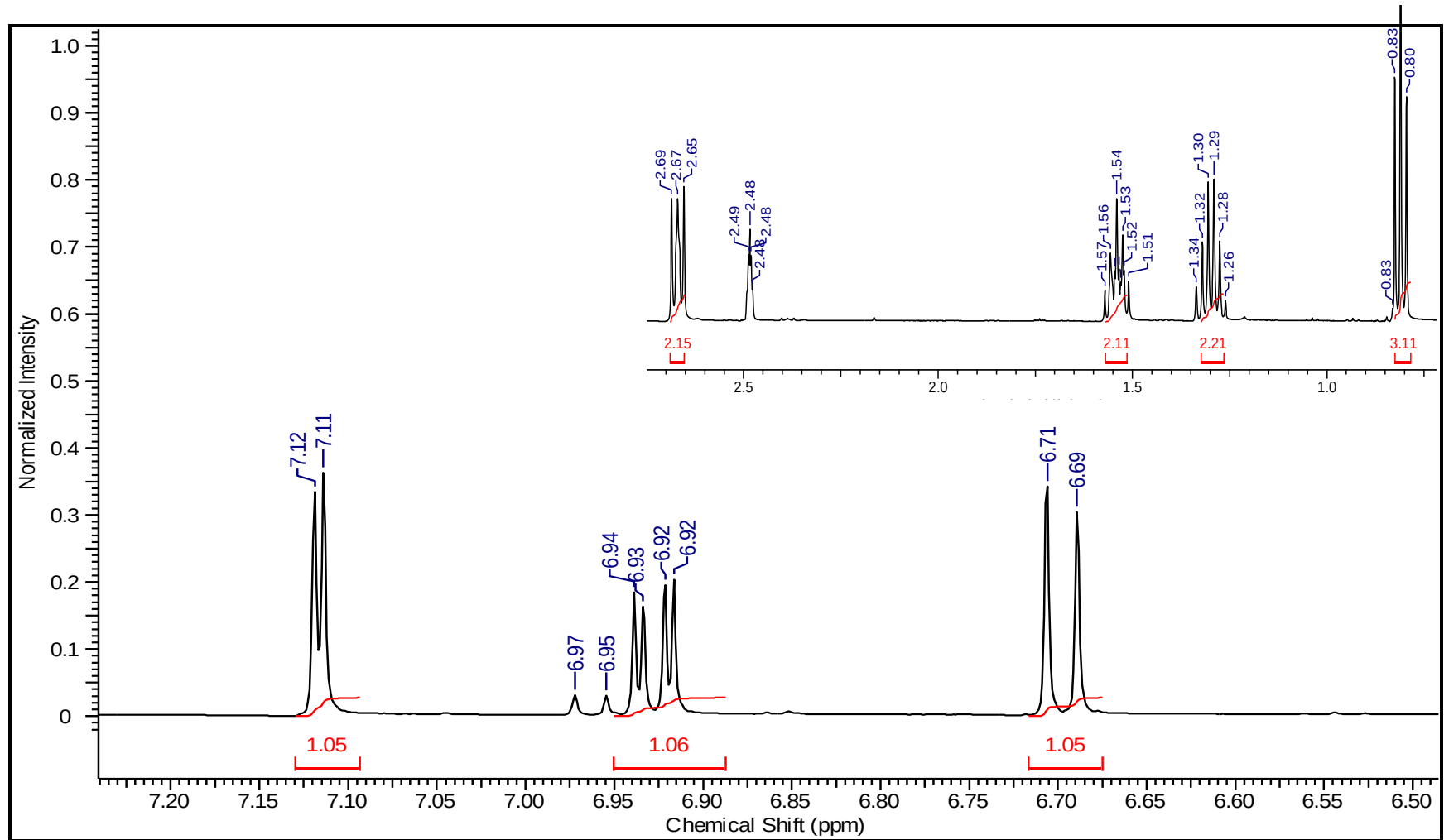
EK-27. H₂L4 bileşiğinin kütle spektrumu



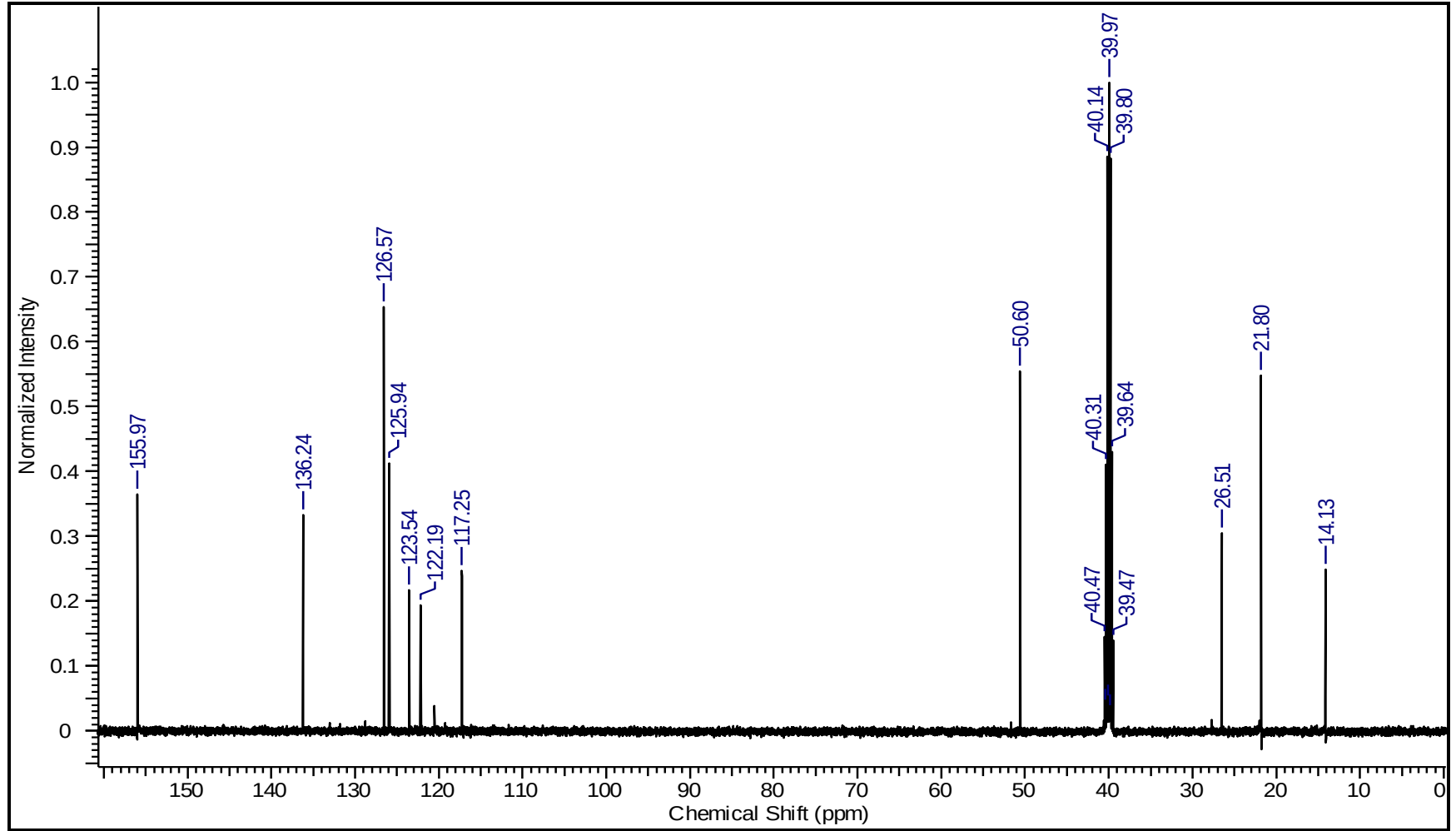
EK-28. NaHL4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



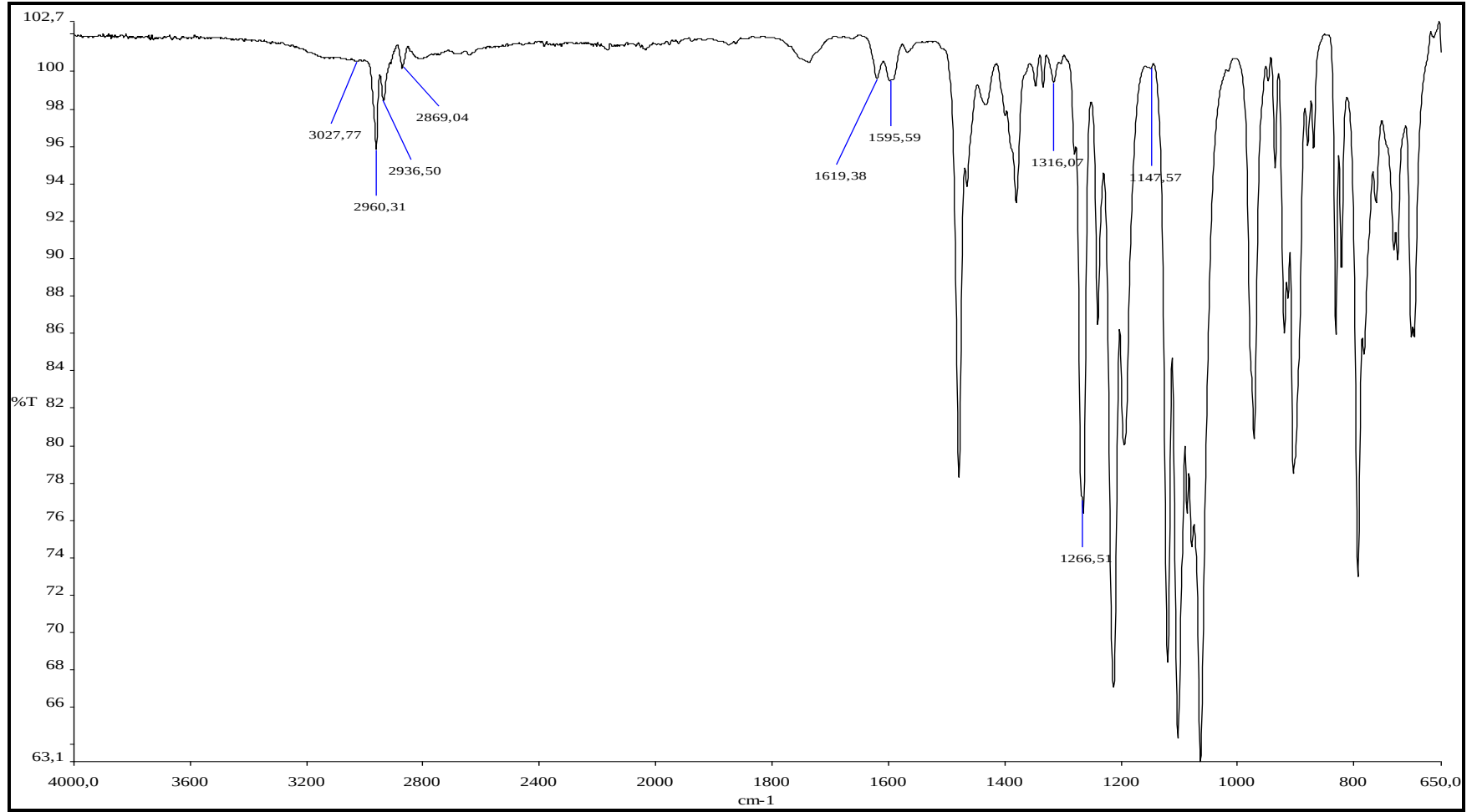
EK-28. (Devam) NaHL4 bileşğinin ^1H -NMR spektrumu



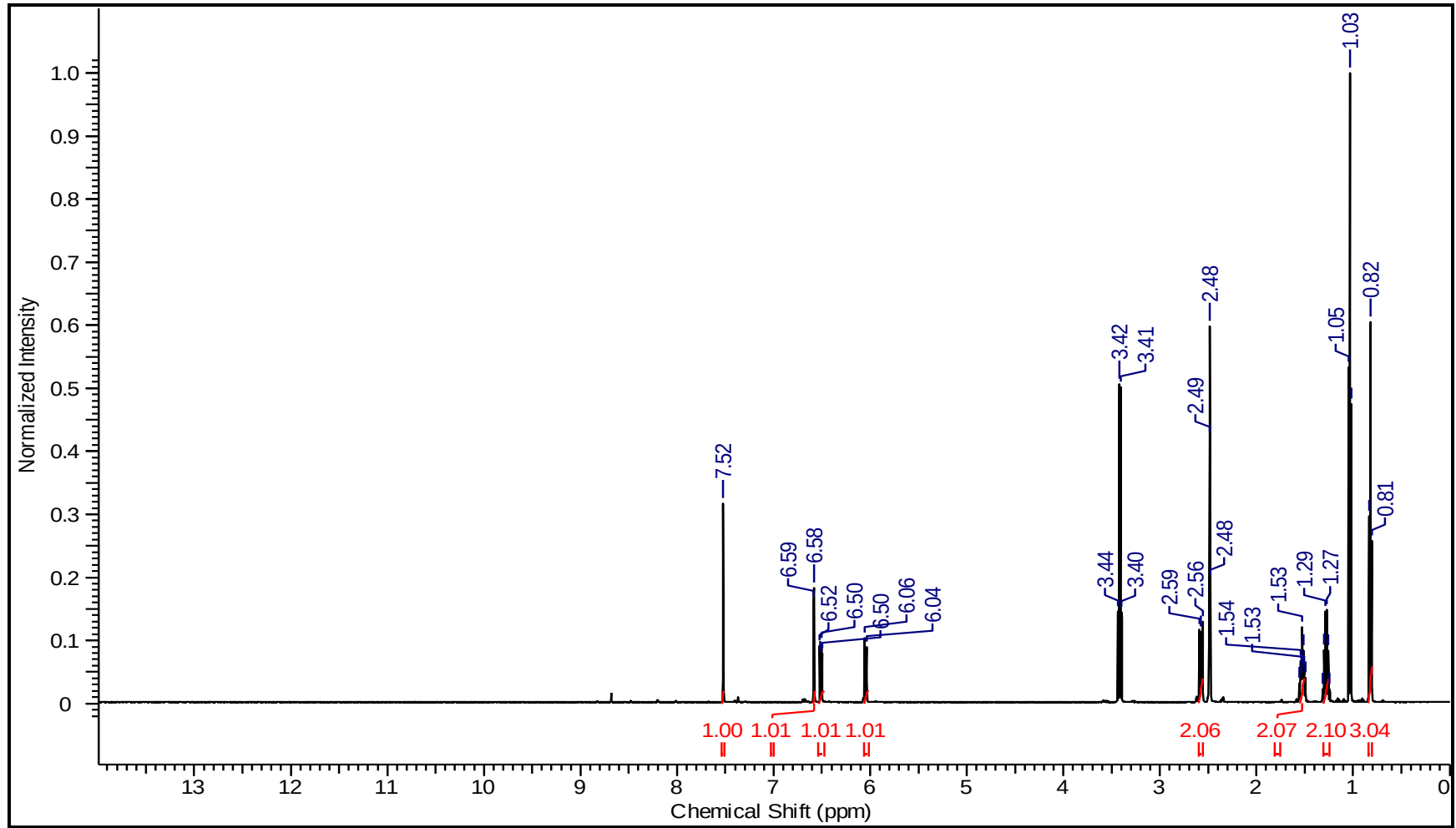
EK-29. NaHL4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



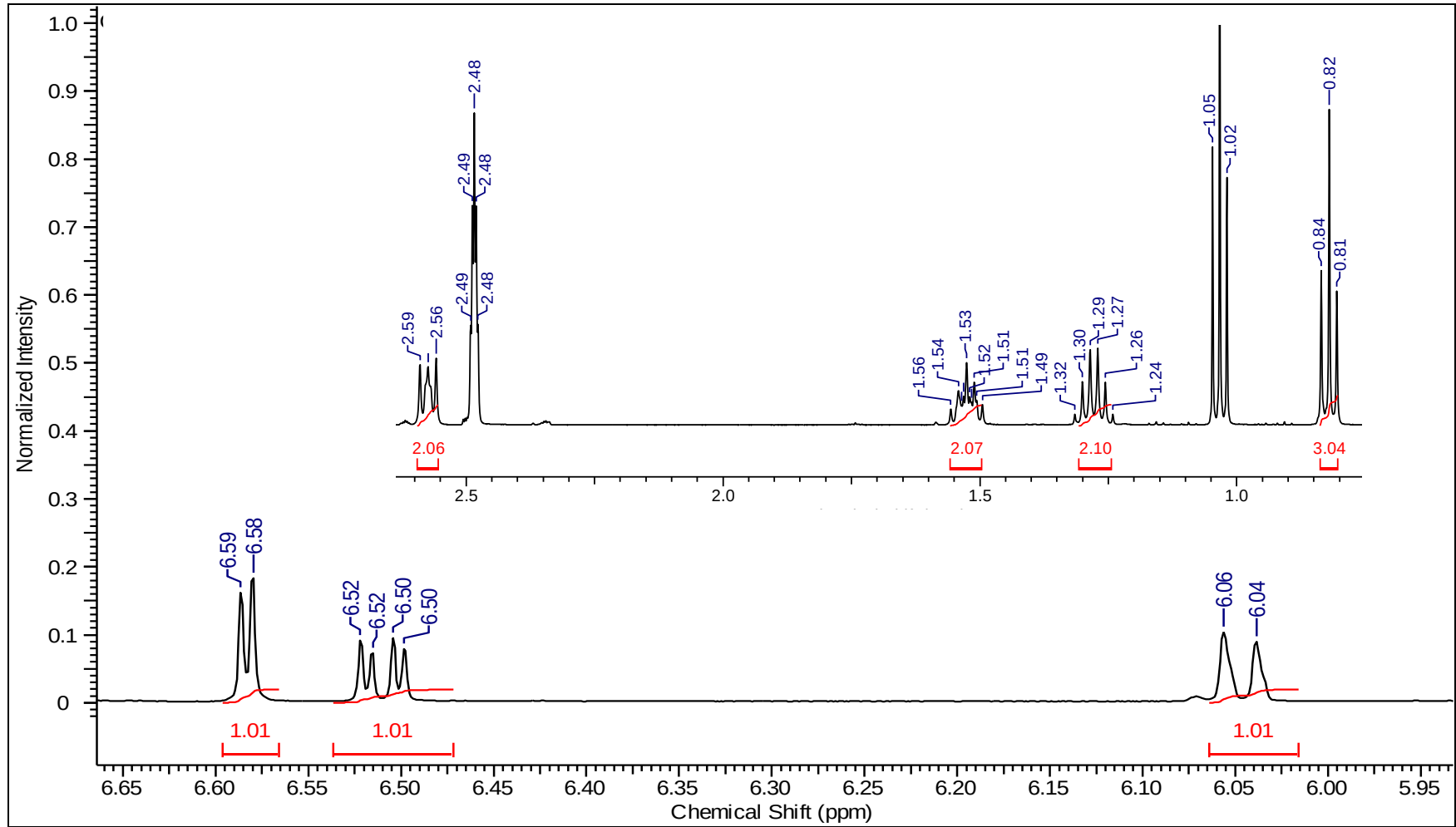
EK-30. NaHL4 bileşğinin FT-IR spektrumu



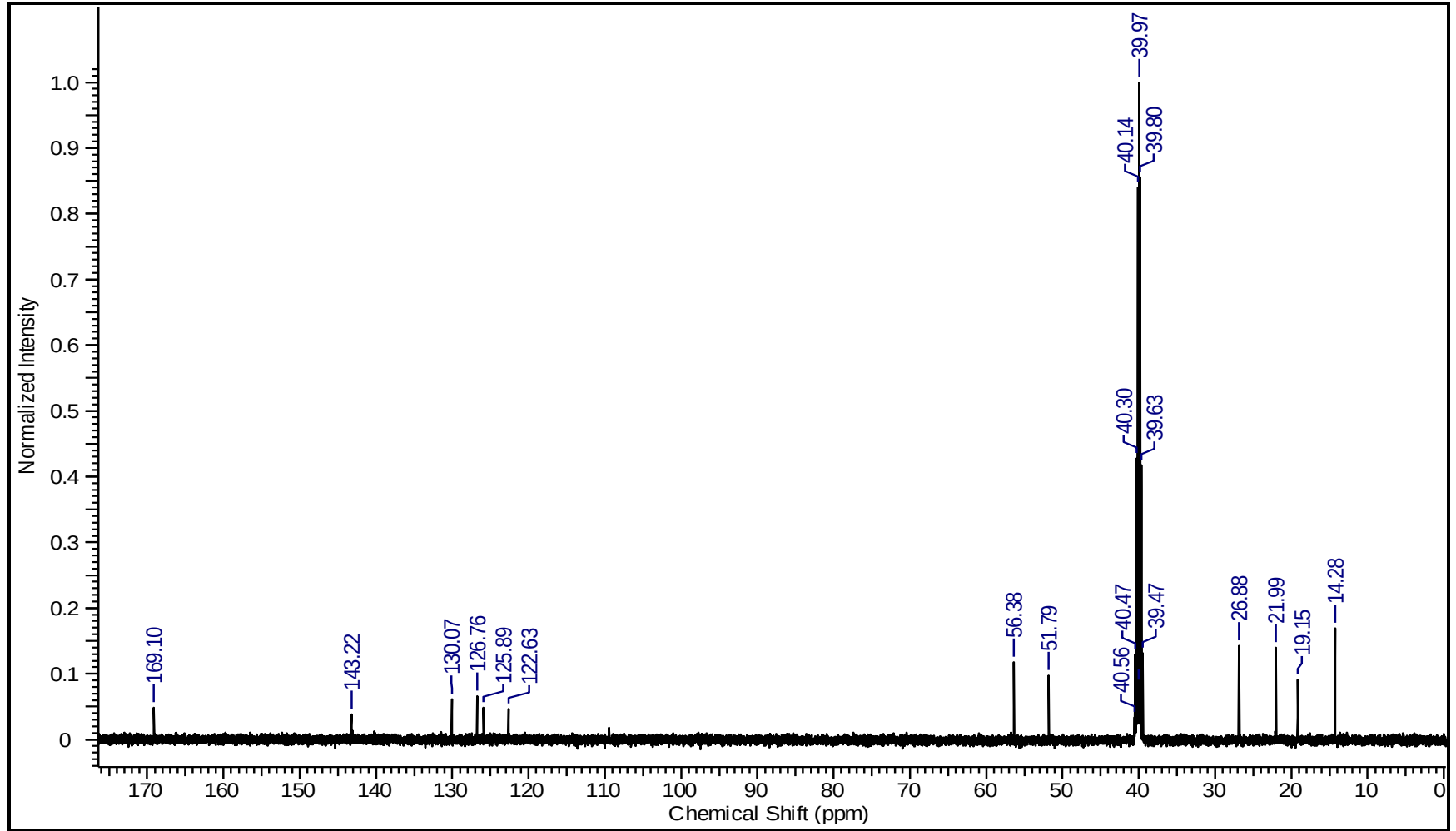
EK-31. Na₂L4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



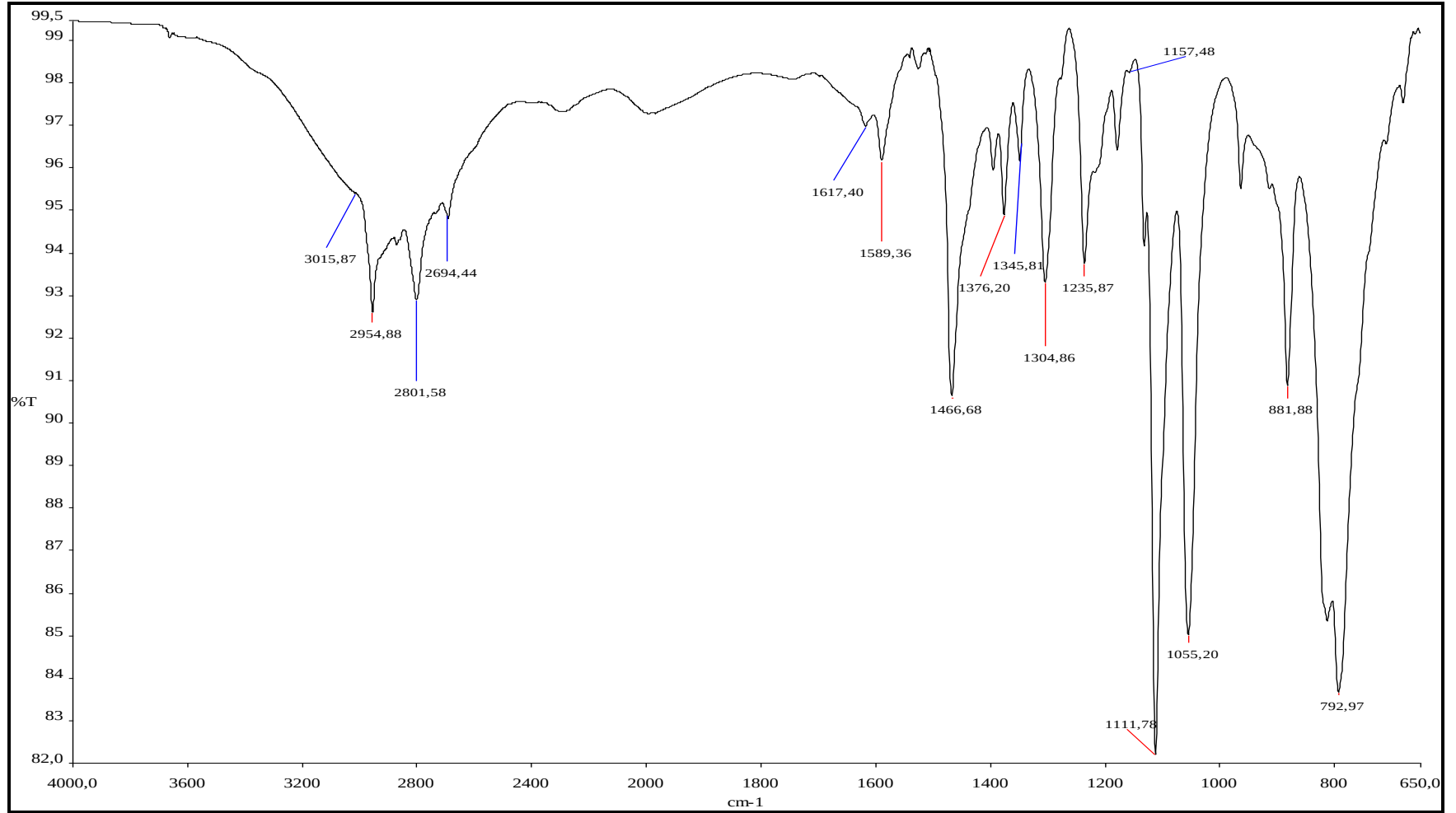
EK-31. (Devam) Na₂L4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



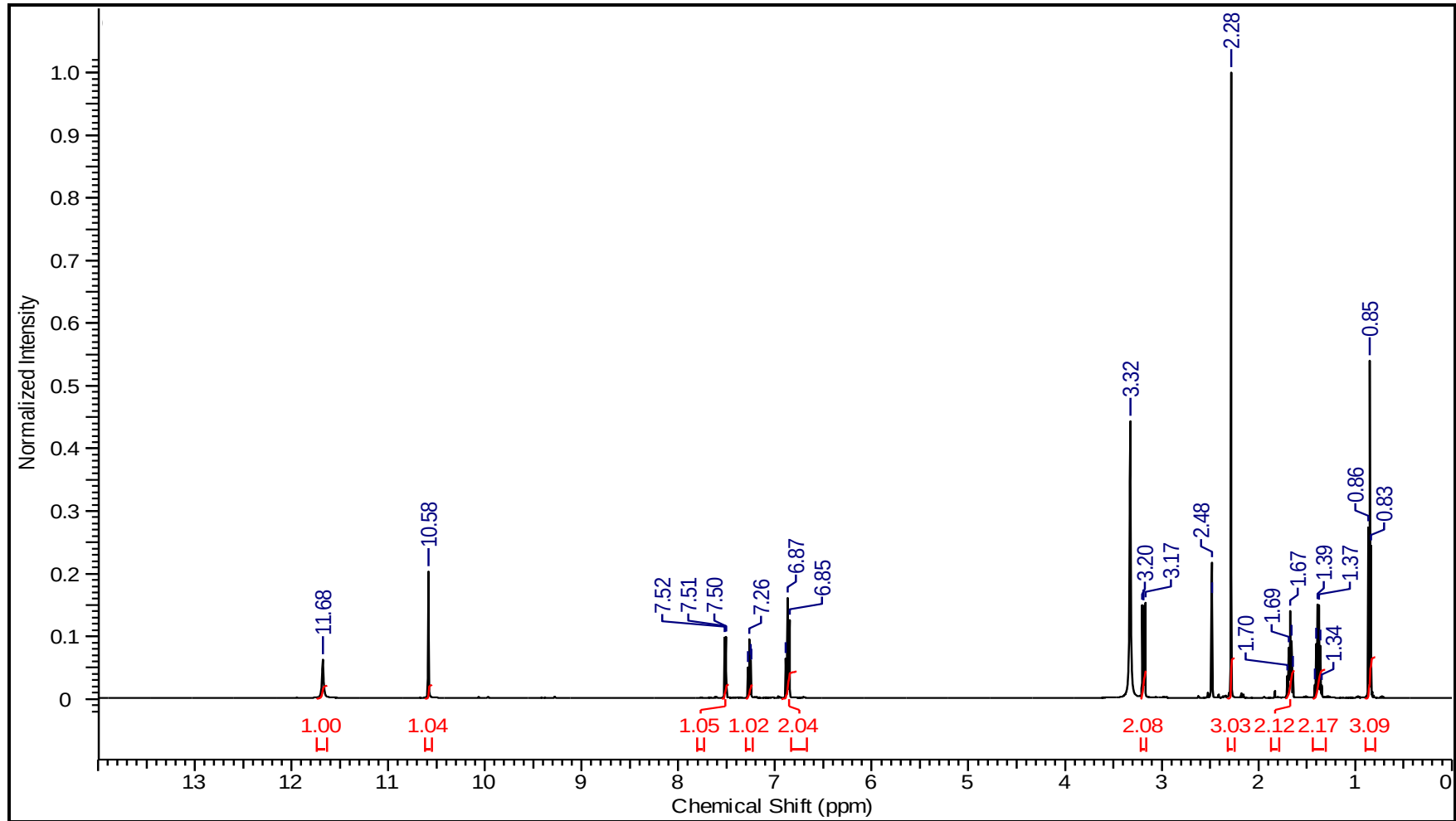
EK-32. Na₂L4 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



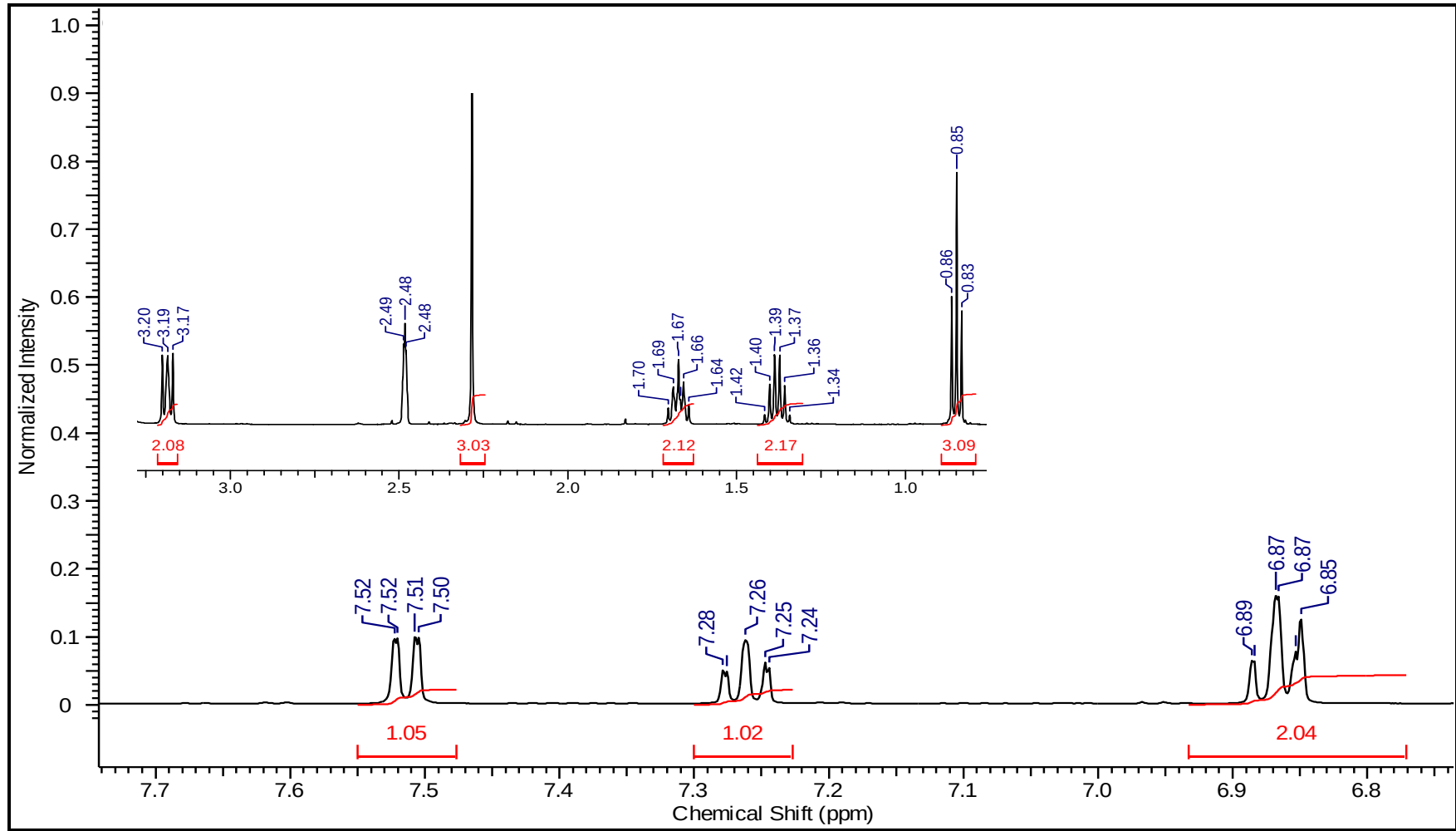
EK-33. Na₂L4 bileşiğinin FT-IR spektrumu



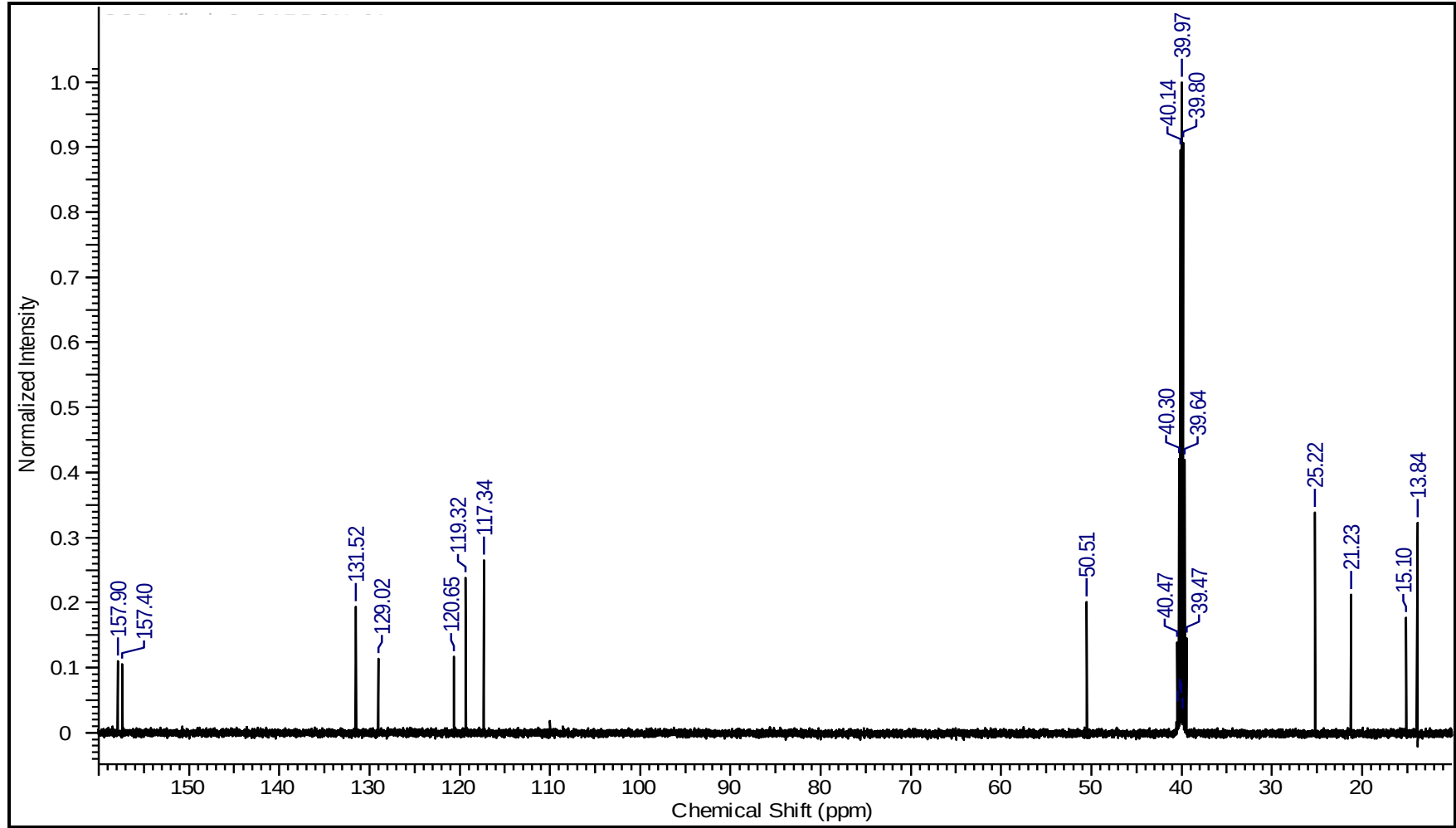
EK-34. H₂L5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



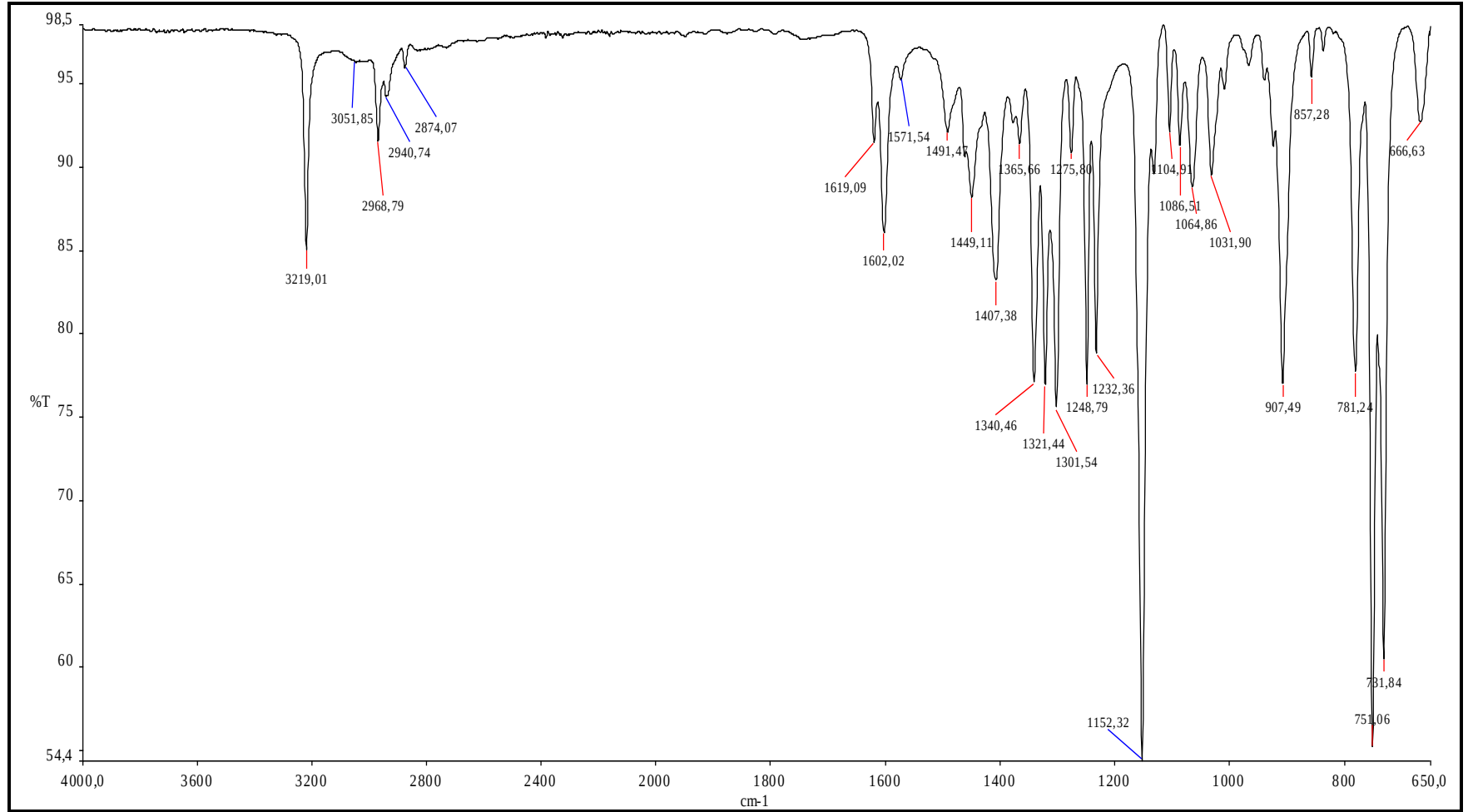
EK-34. (Devam) H₂L5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



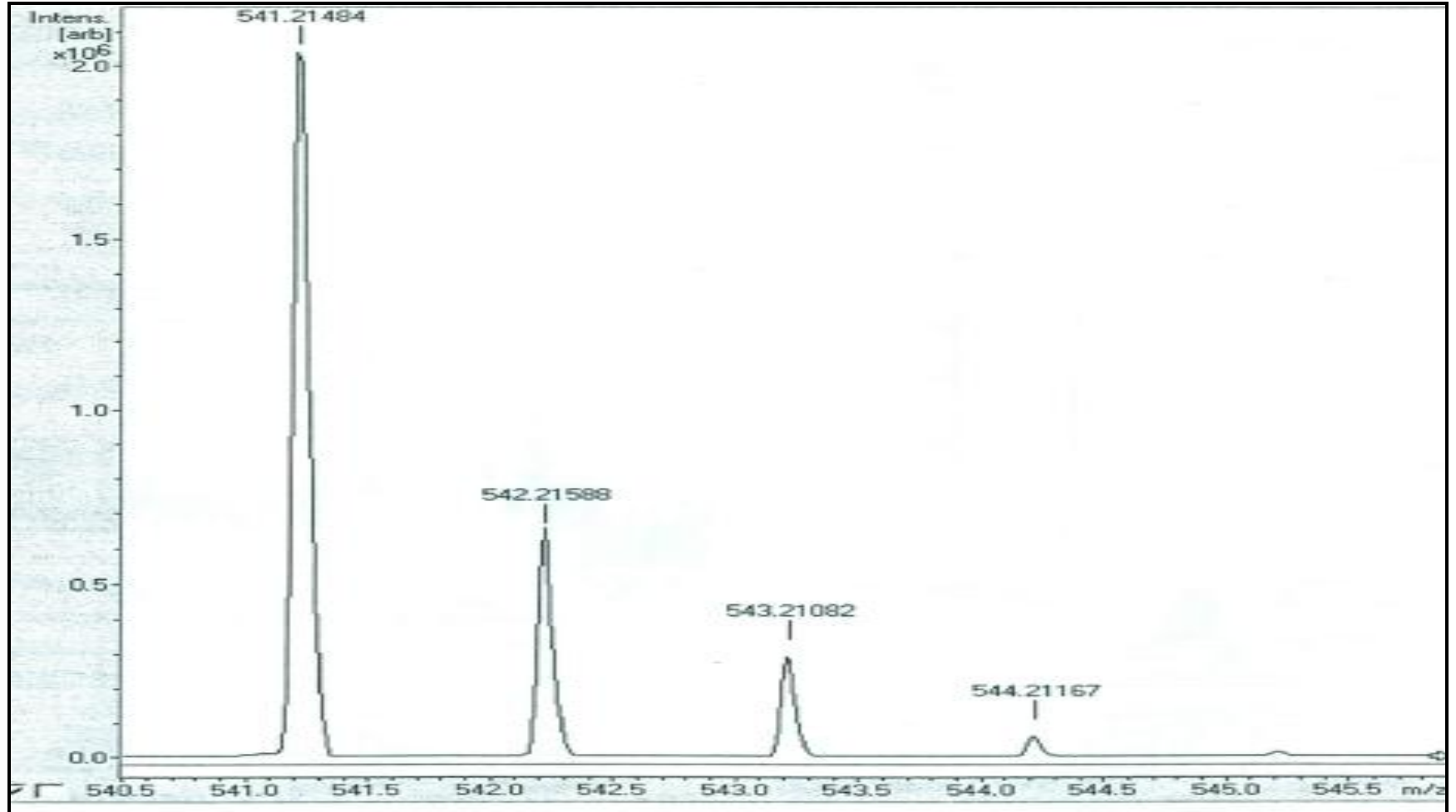
EK-35. H₂L5 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



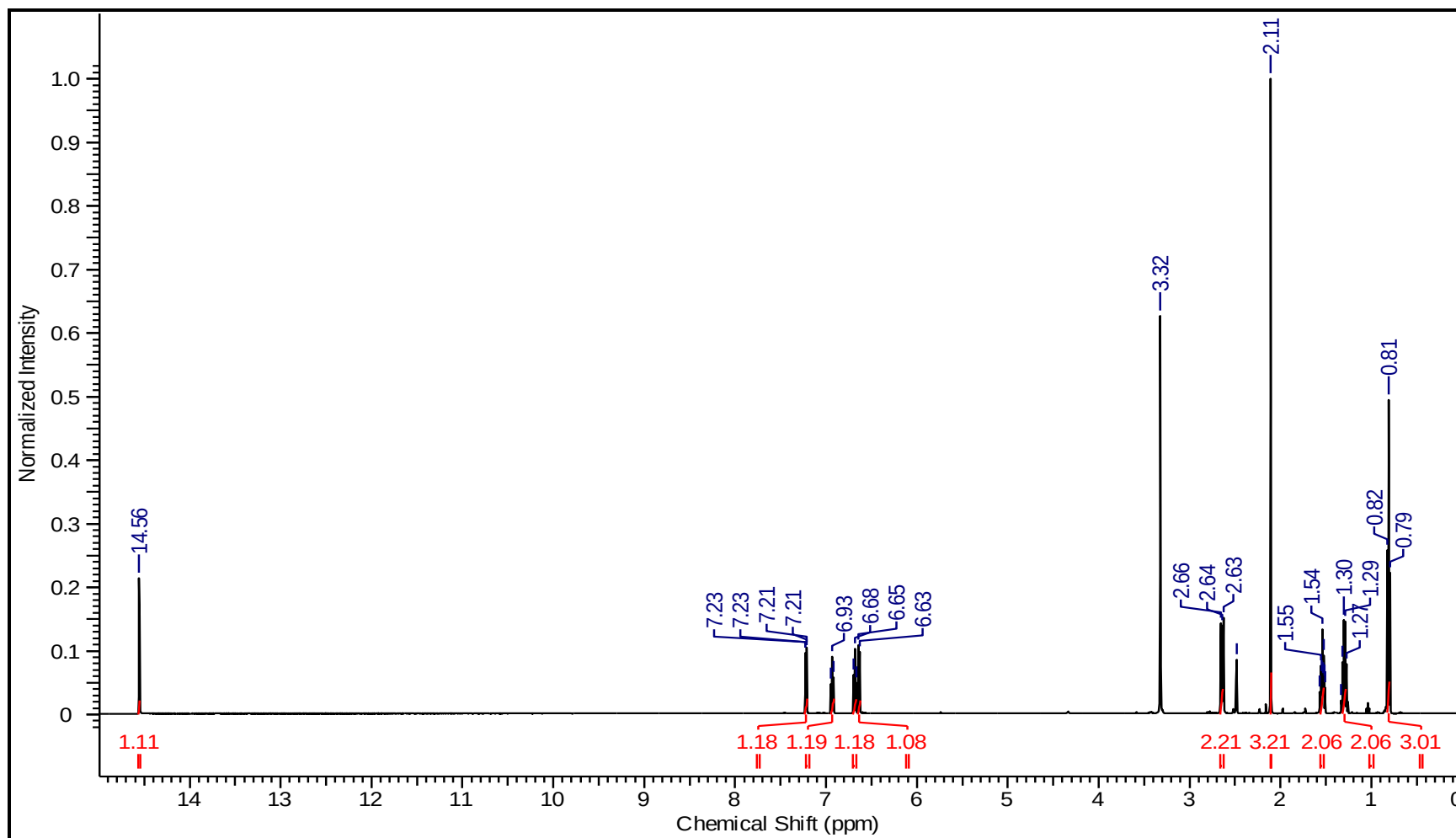
EK-36. H₂L5 bileşiğinin FT-IR spektrumu



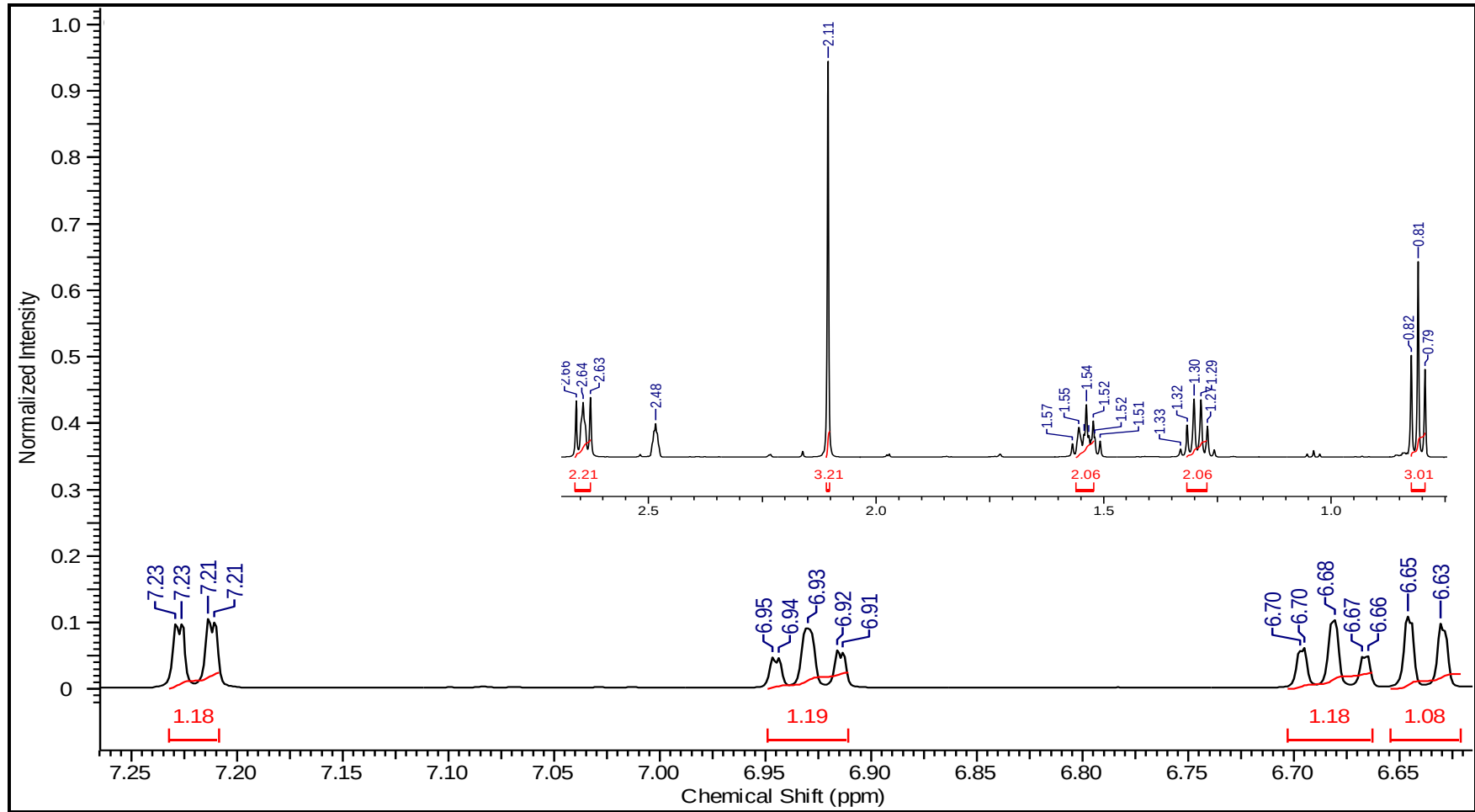
EK-37. H₂L5 bileşğinin kütle spektrumu



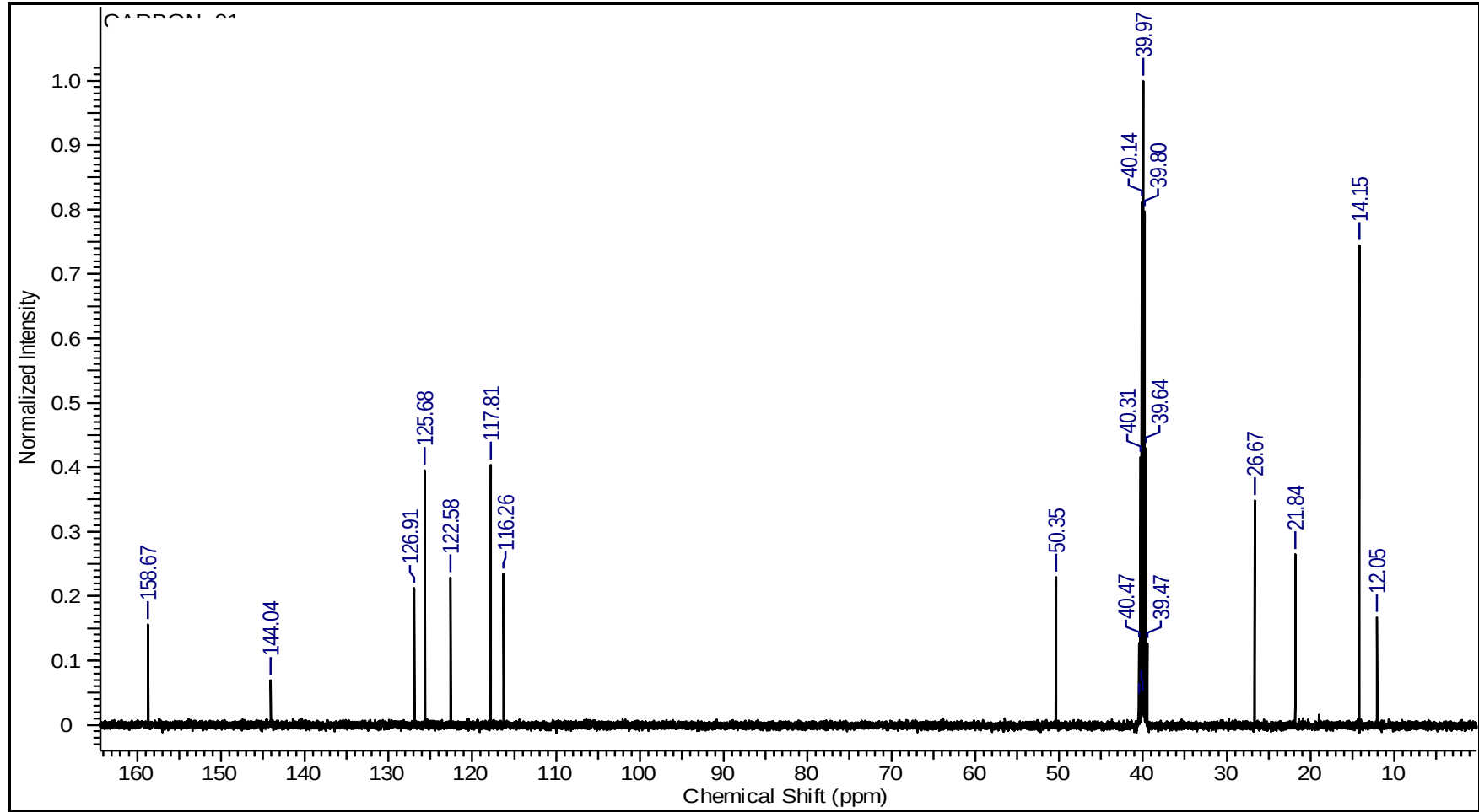
EK-38. NaHL5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



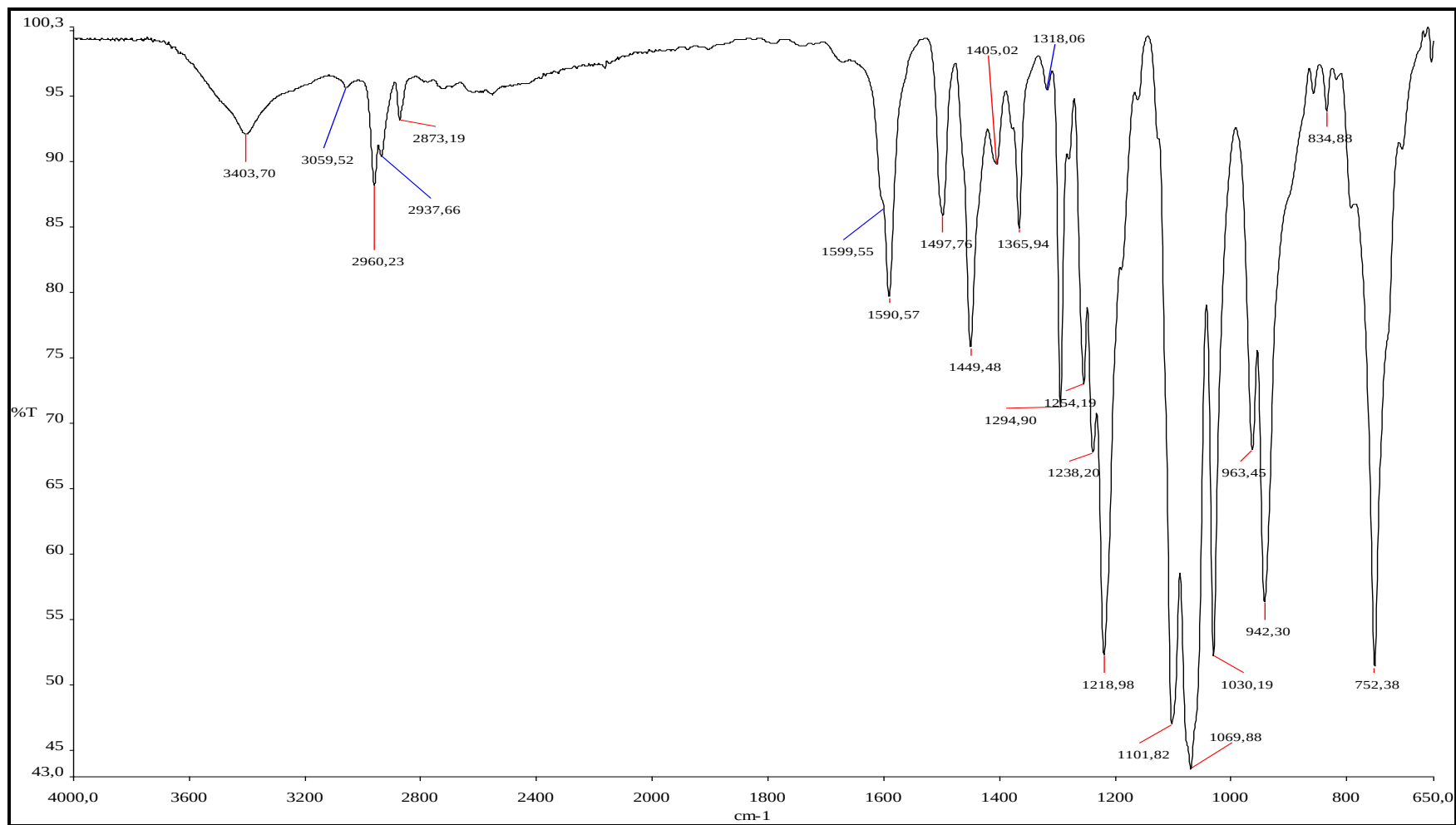
EK-38. (Devam) NaHL5 bileşığının ^1H -NMR spektrumu



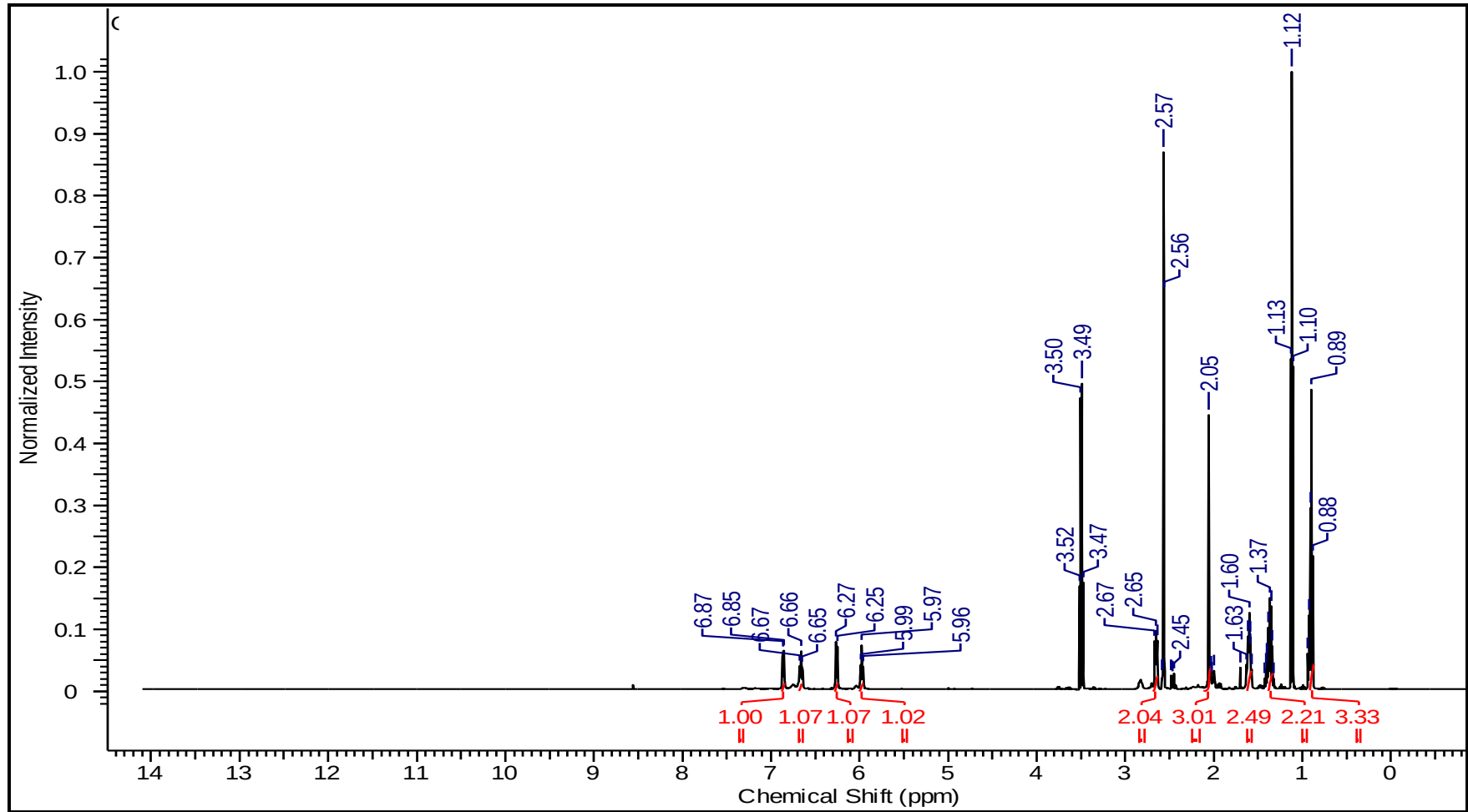
EK-39. NaHL5 bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu



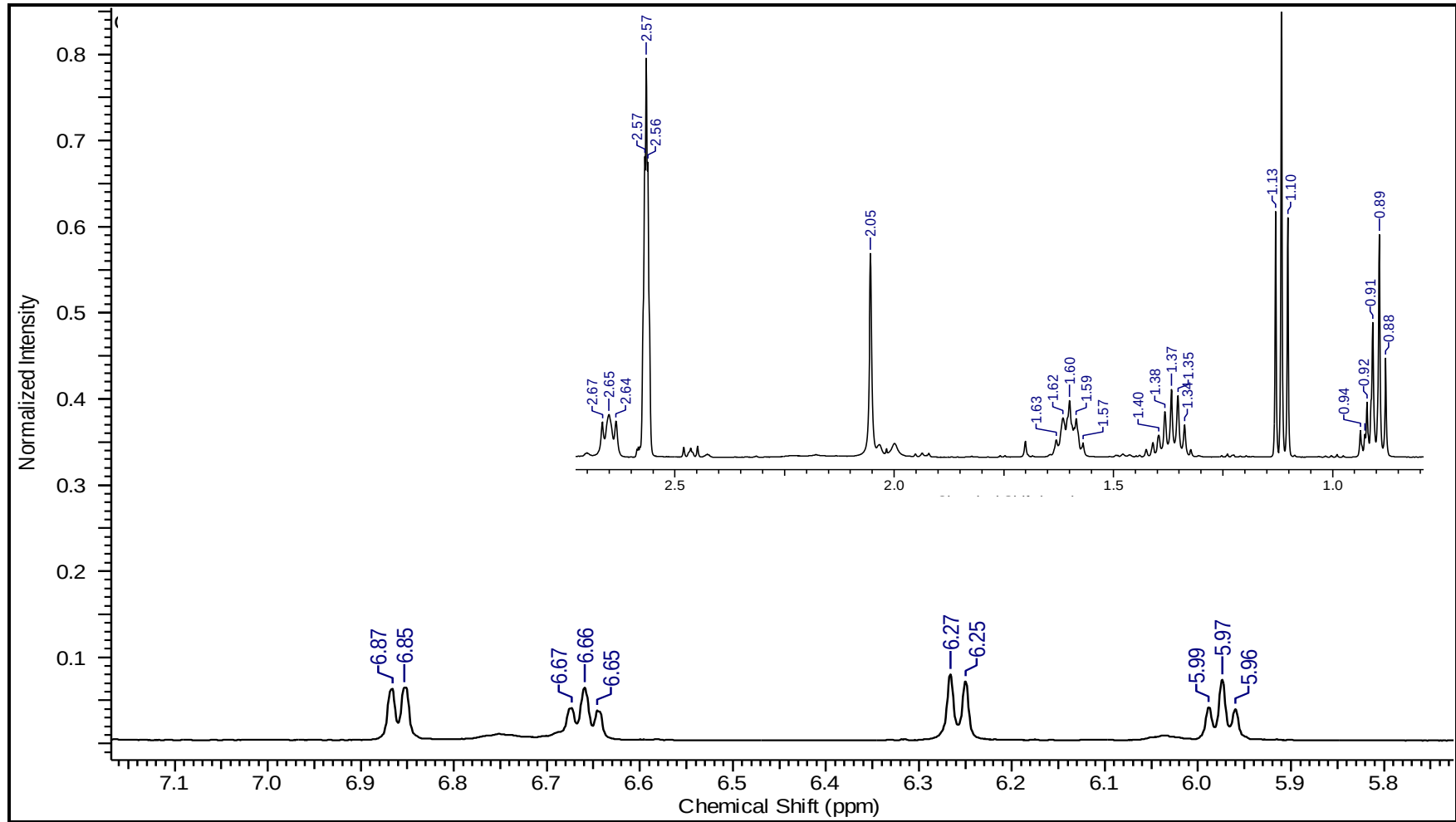
EK-40. NaHL5 bileşığının FT-IR spektrumu



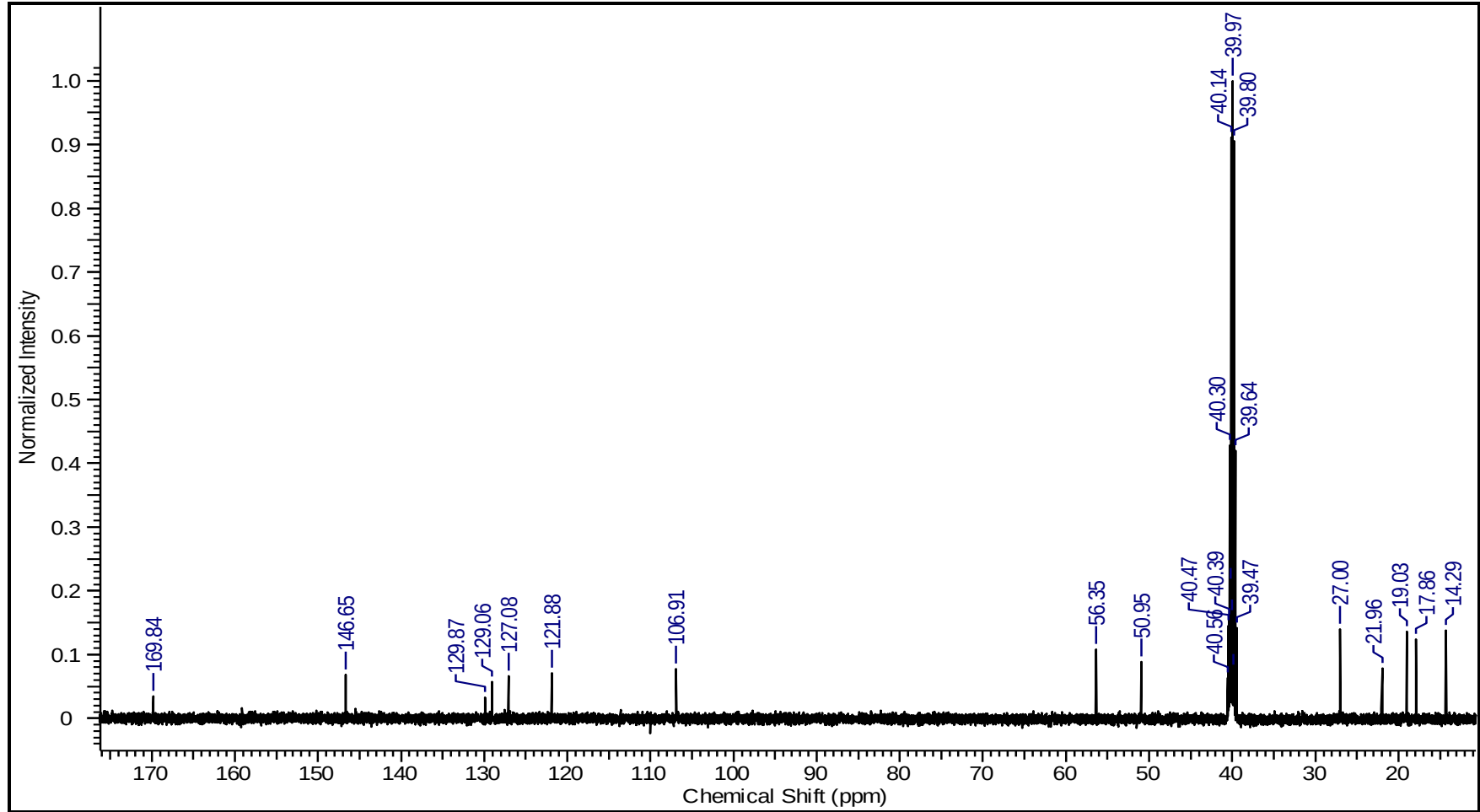
EK-41. Na₂L5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



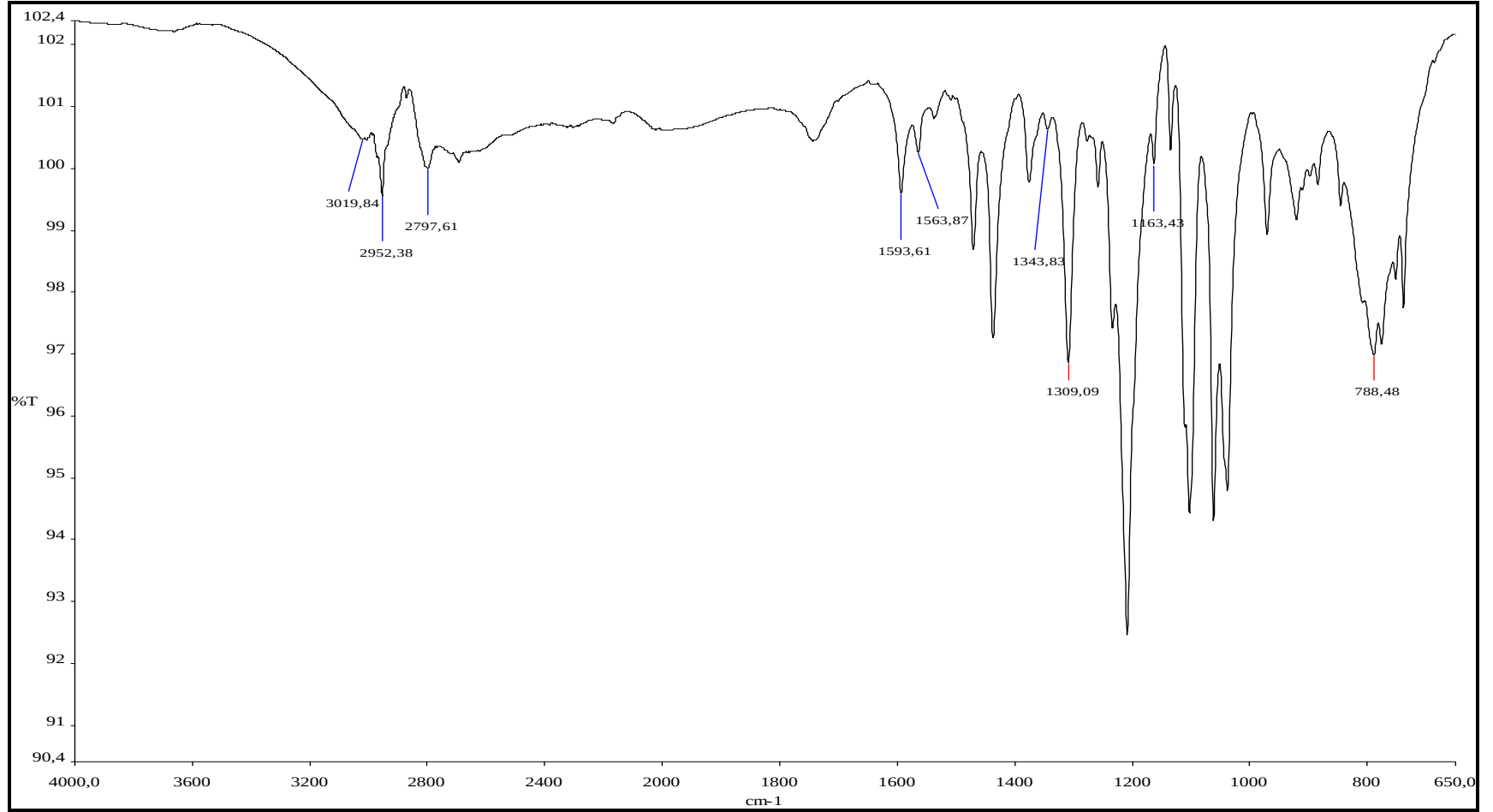
EK-41. (Devam) Na₂L5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



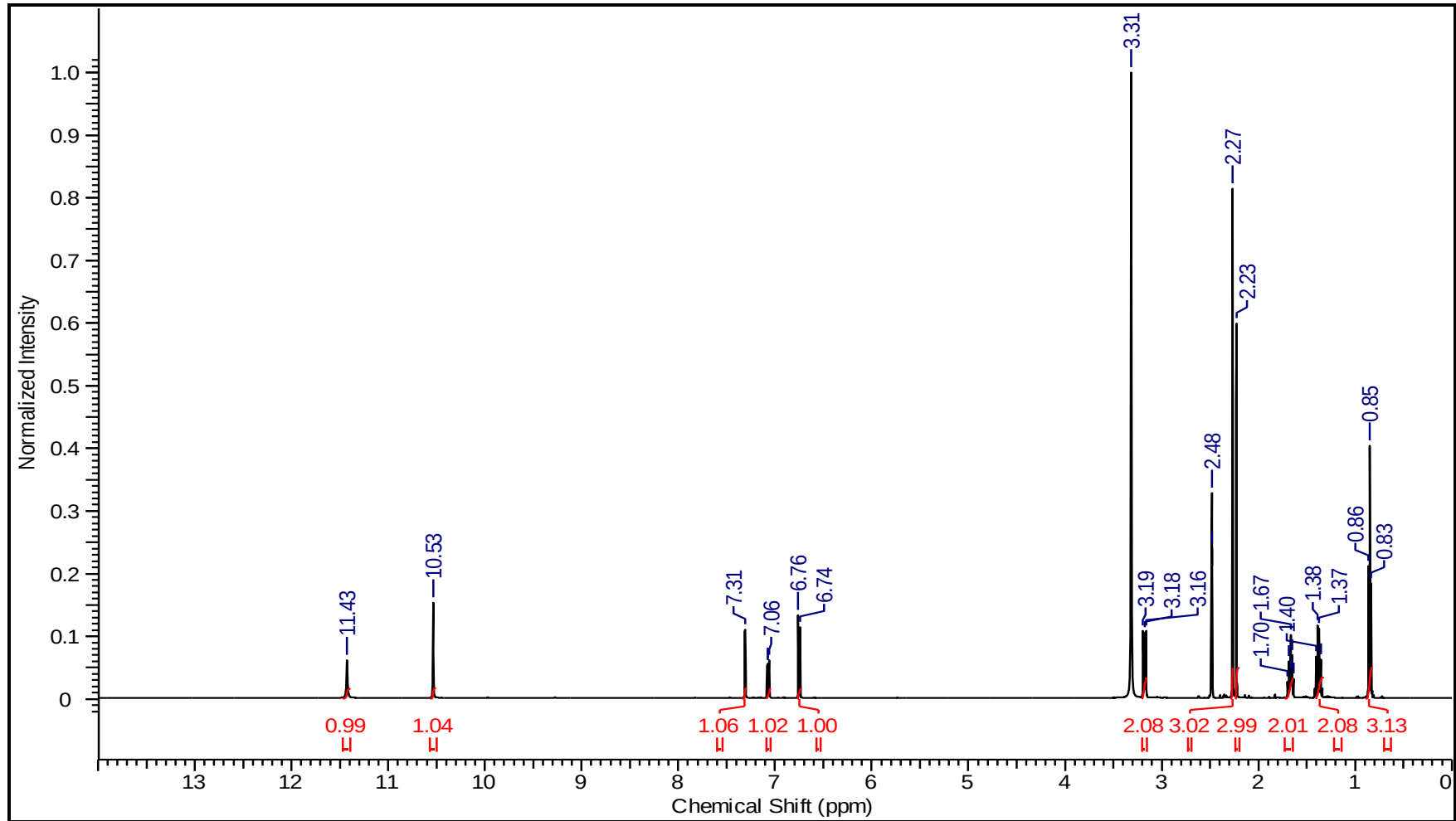
EK-42. Na₂L5 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



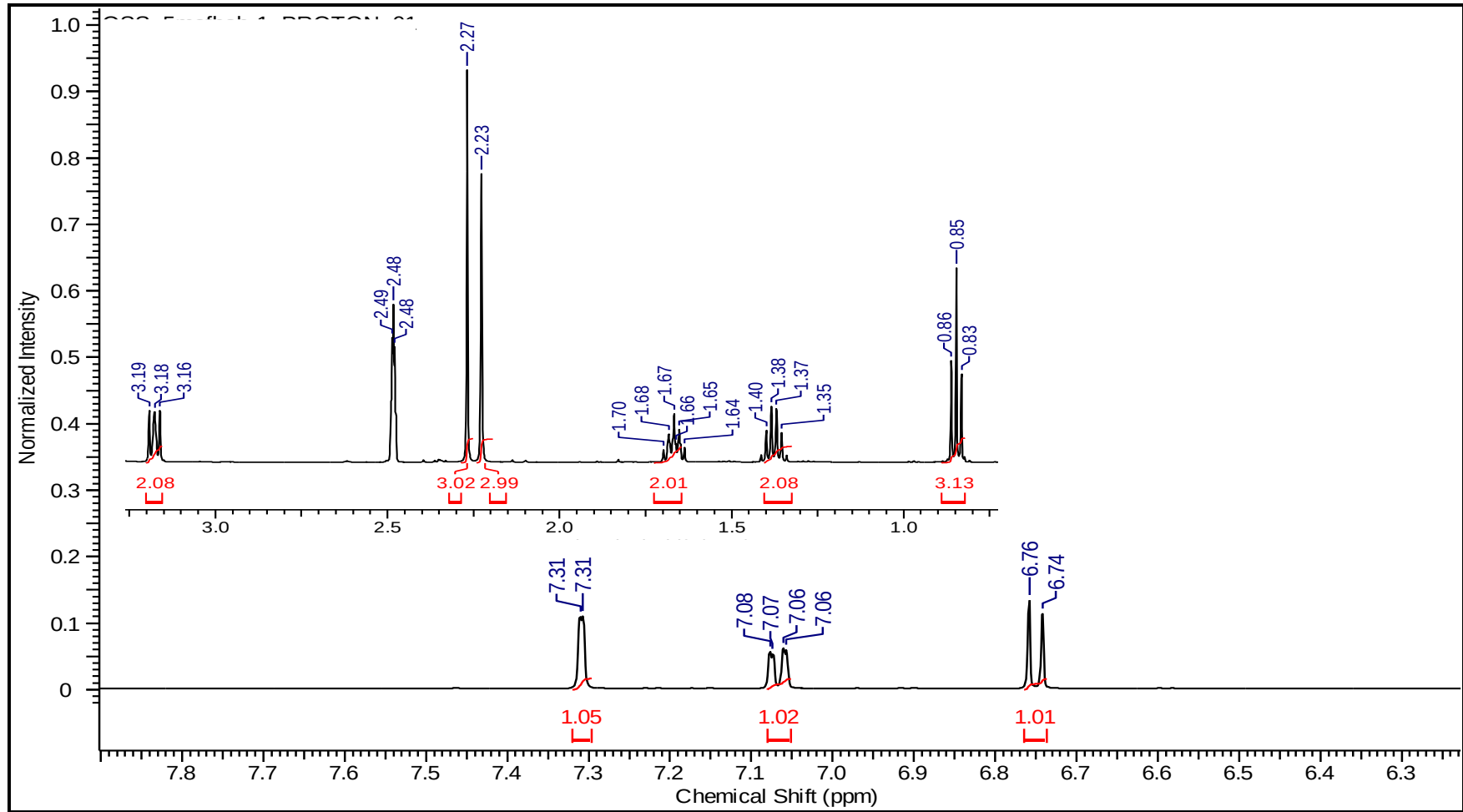
EK-43. Na₂L5 bileşığının FT-IR spektrumu



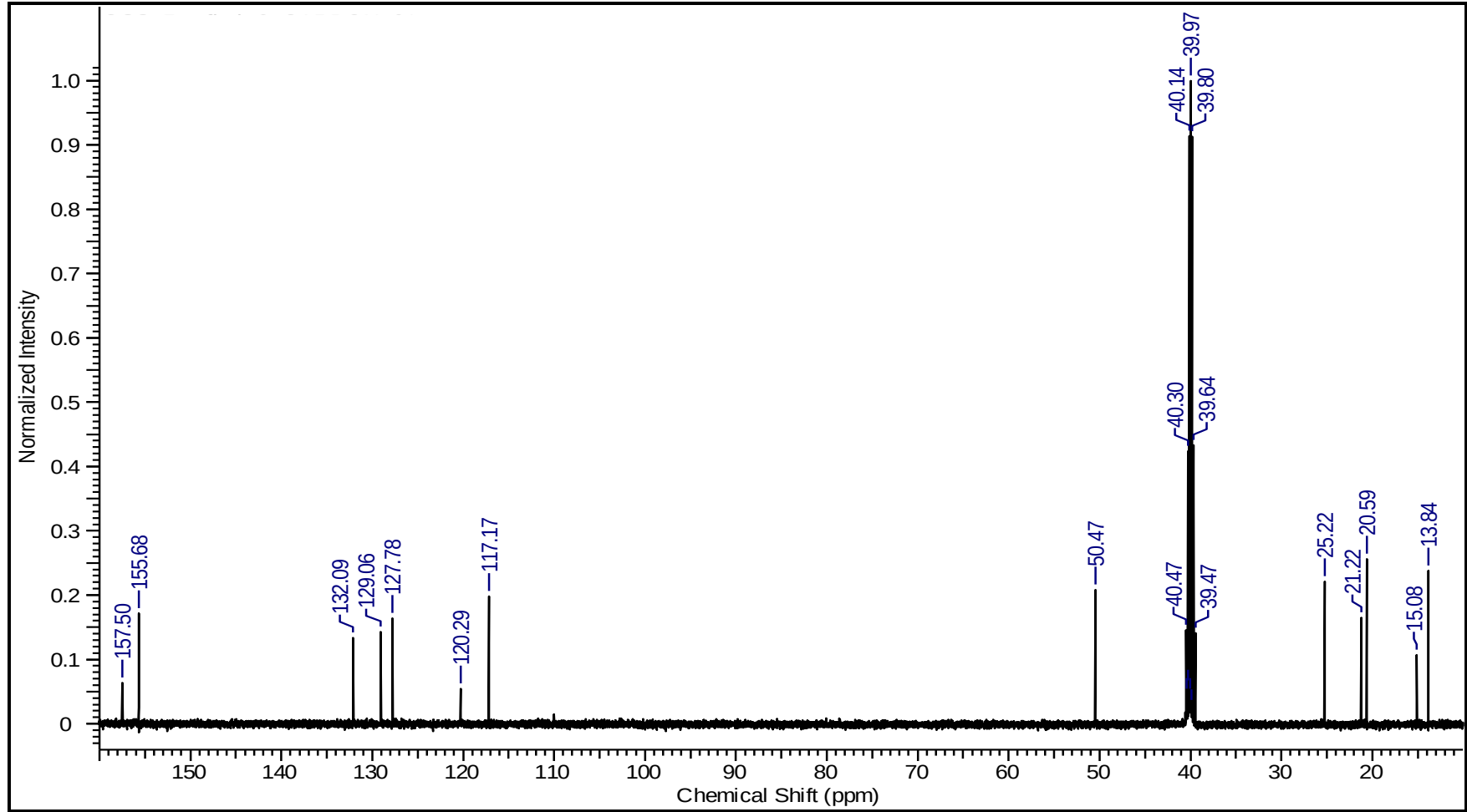
EK-44. H₂L6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



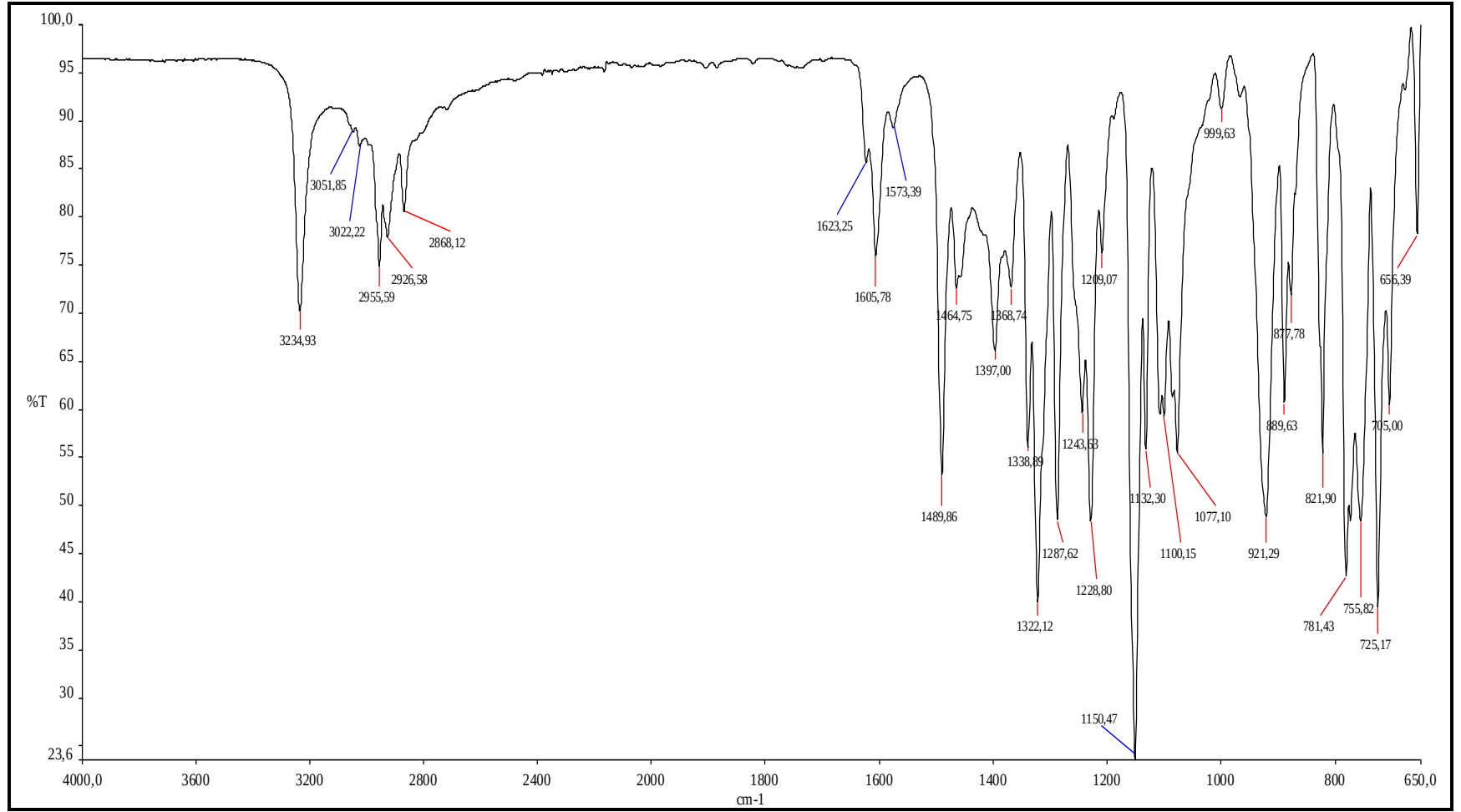
EK-44. (Devam) H₂L6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



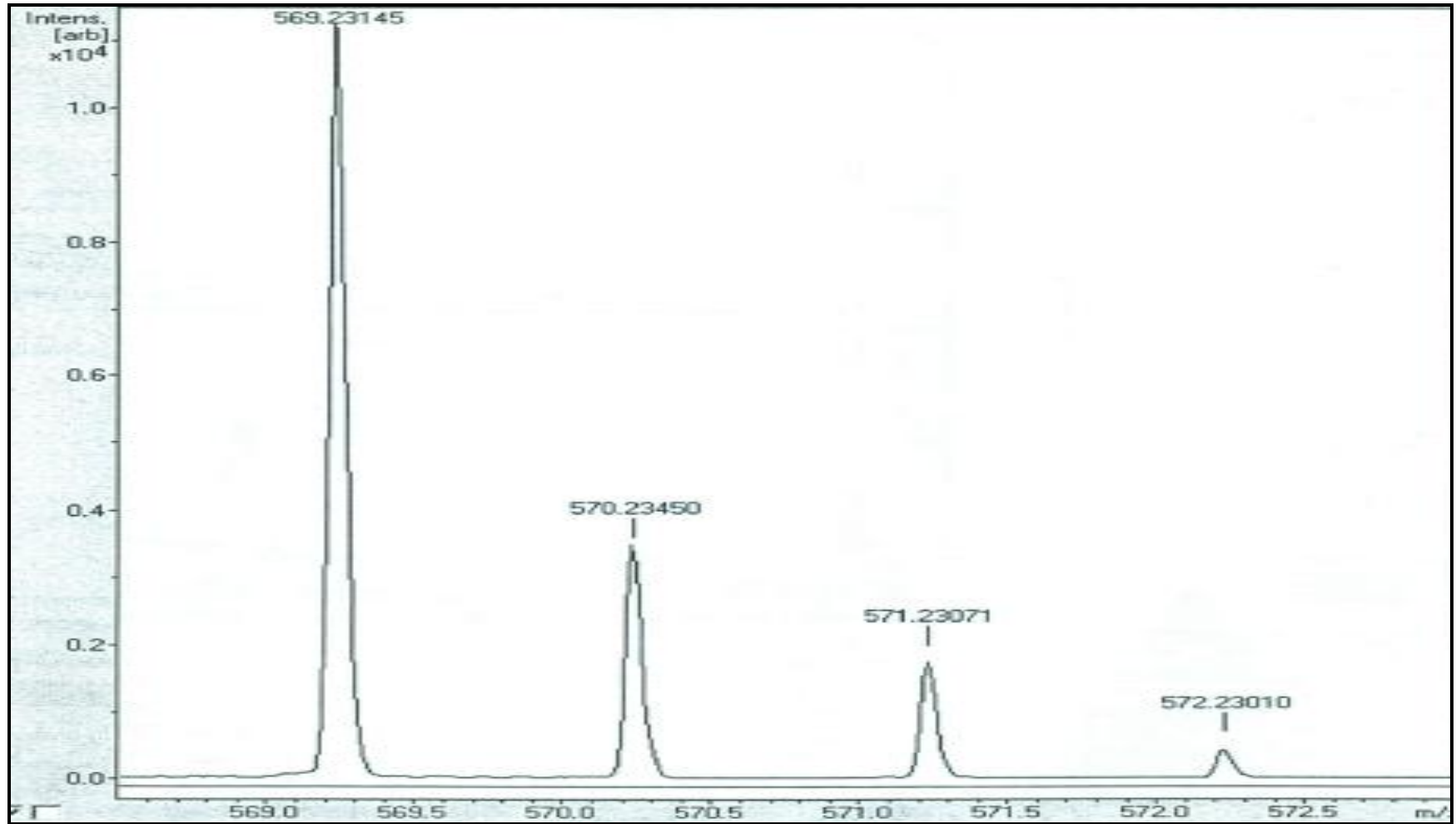
EK-45. H₂L6 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



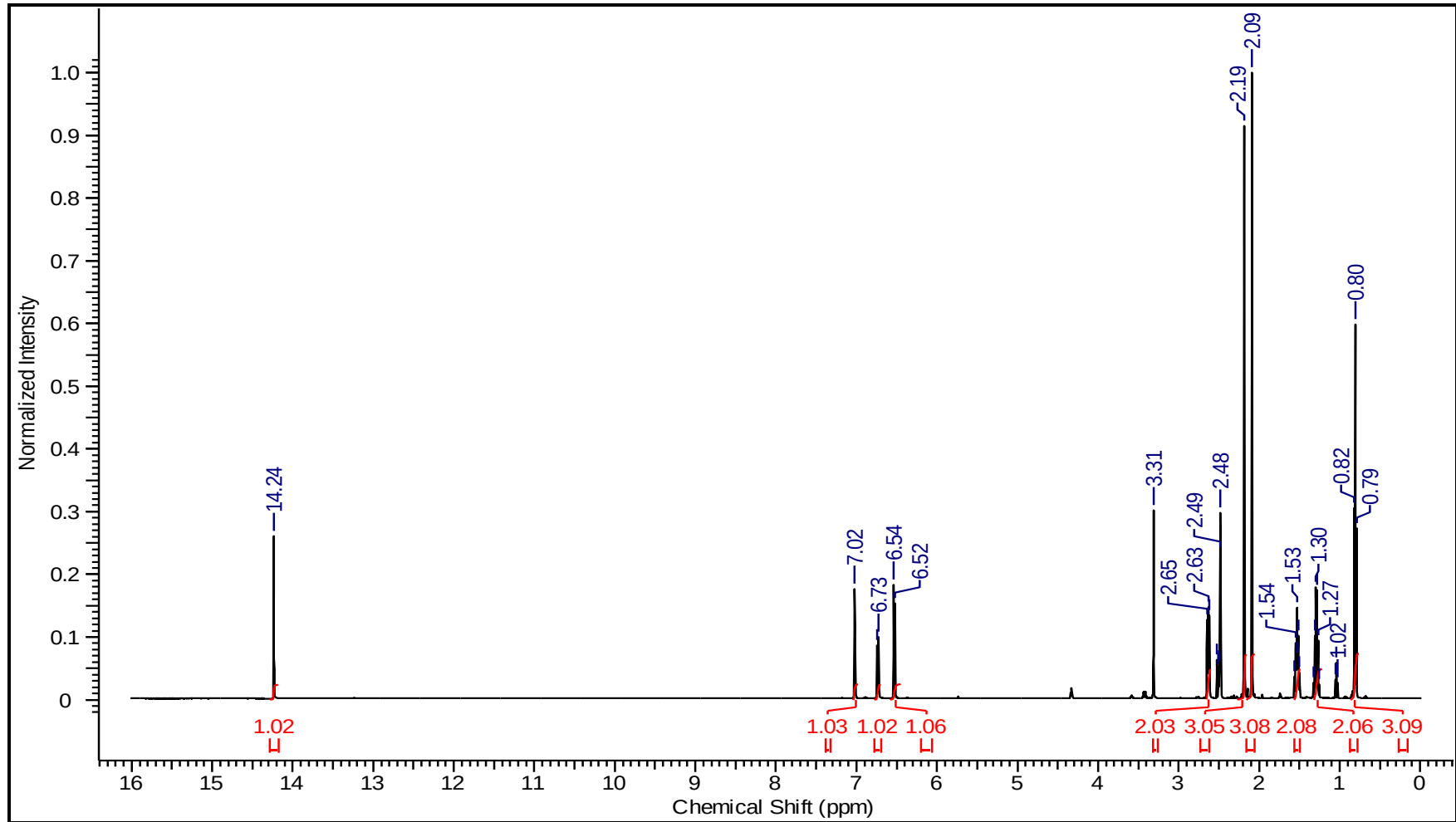
EK-46. H₂L6 bileşiğinin FT-IR spektrumu



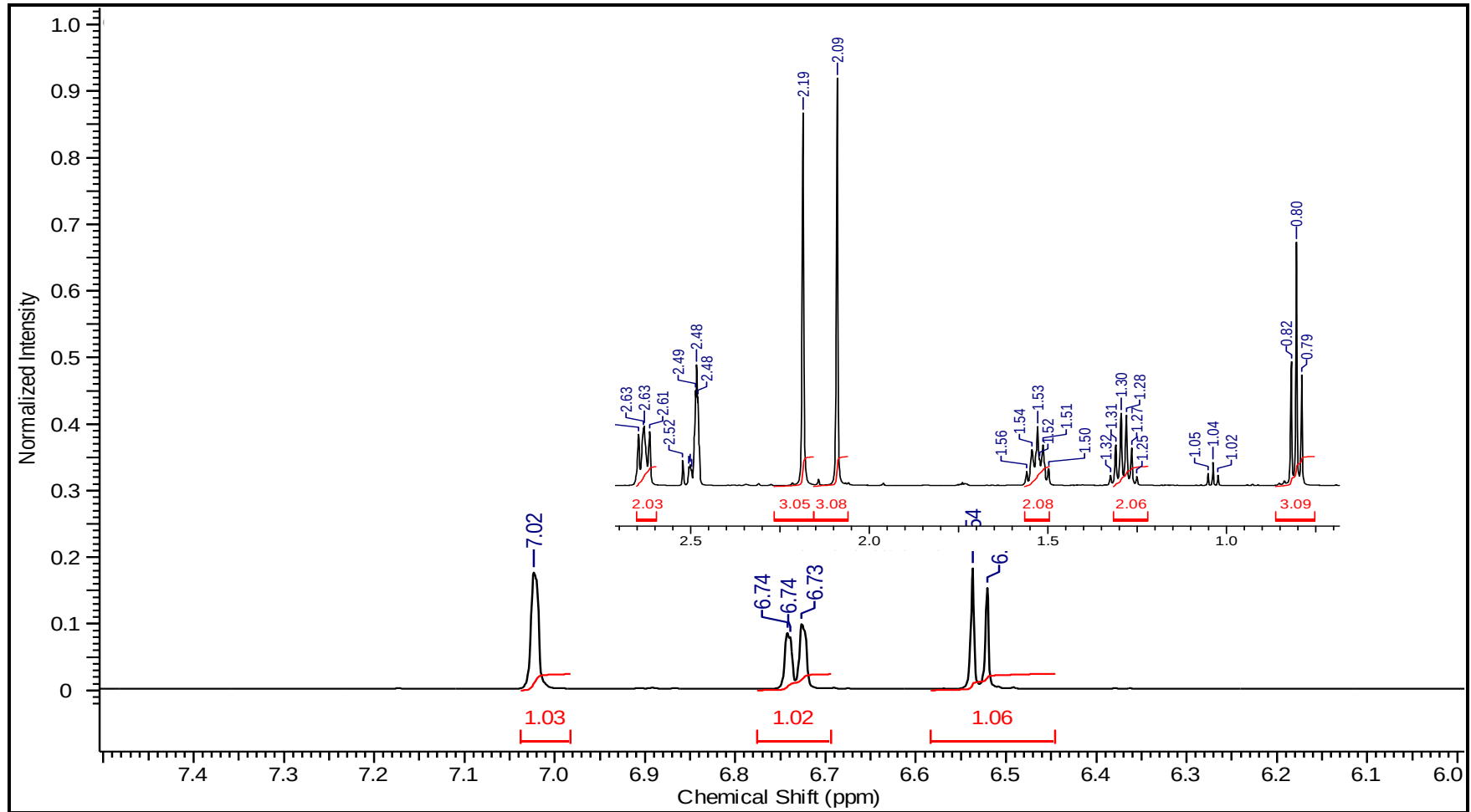
EK-47. H₂L6 bileşğinin kütle spektrumu



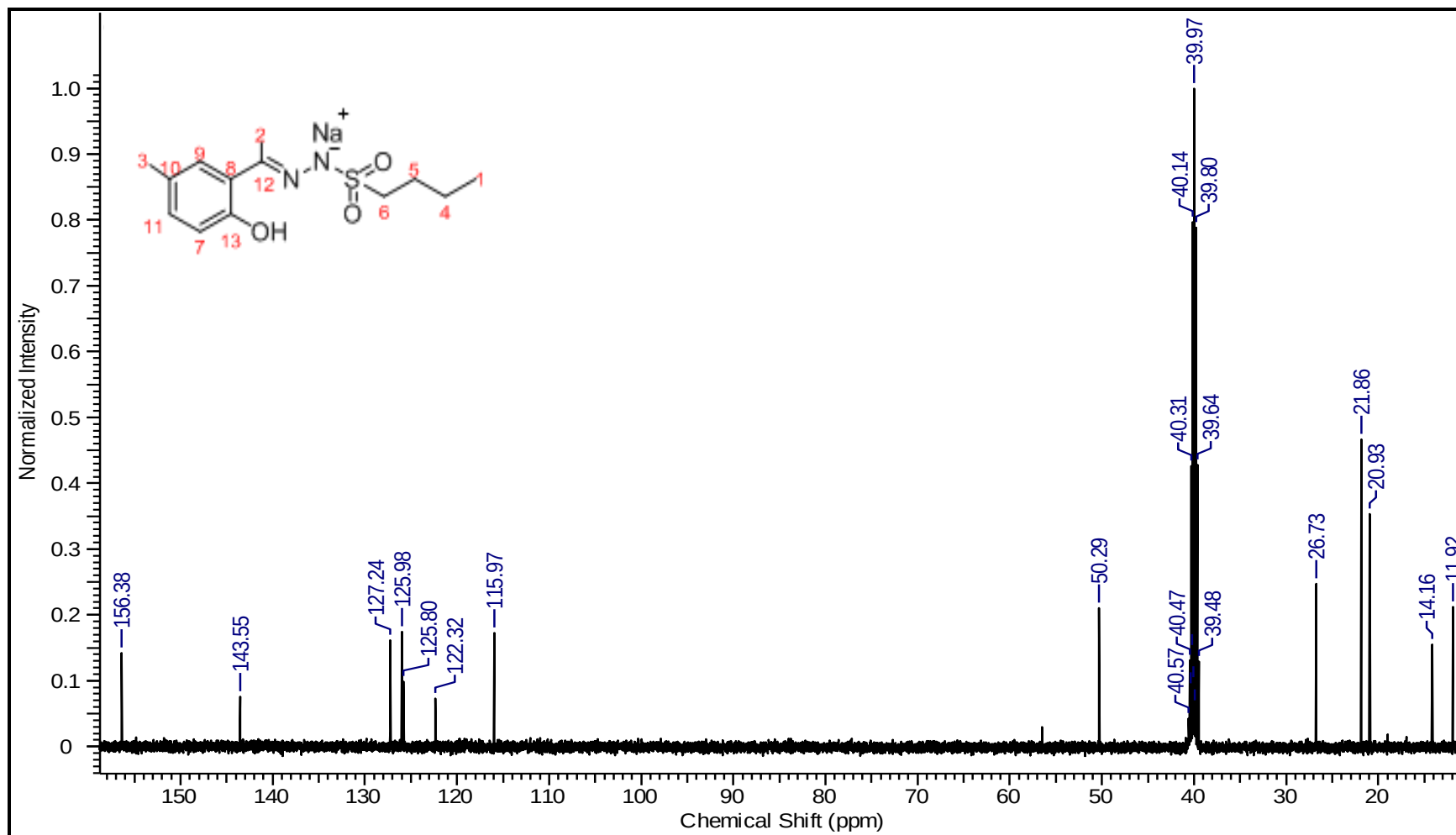
EK-48. NaHL6 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



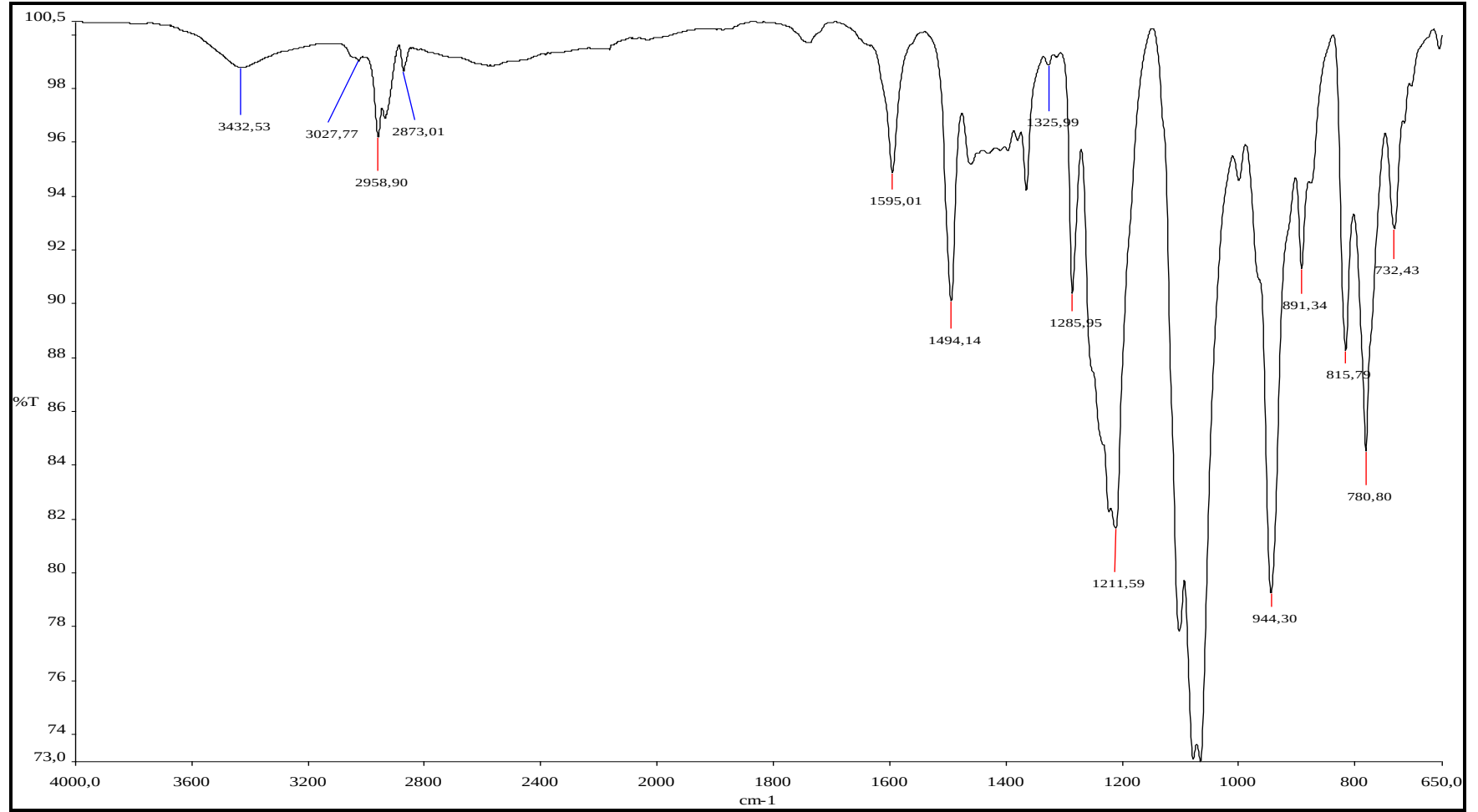
EK-48. (Devam) NaHL6 bileşığının ^1H -NMR spektrumu



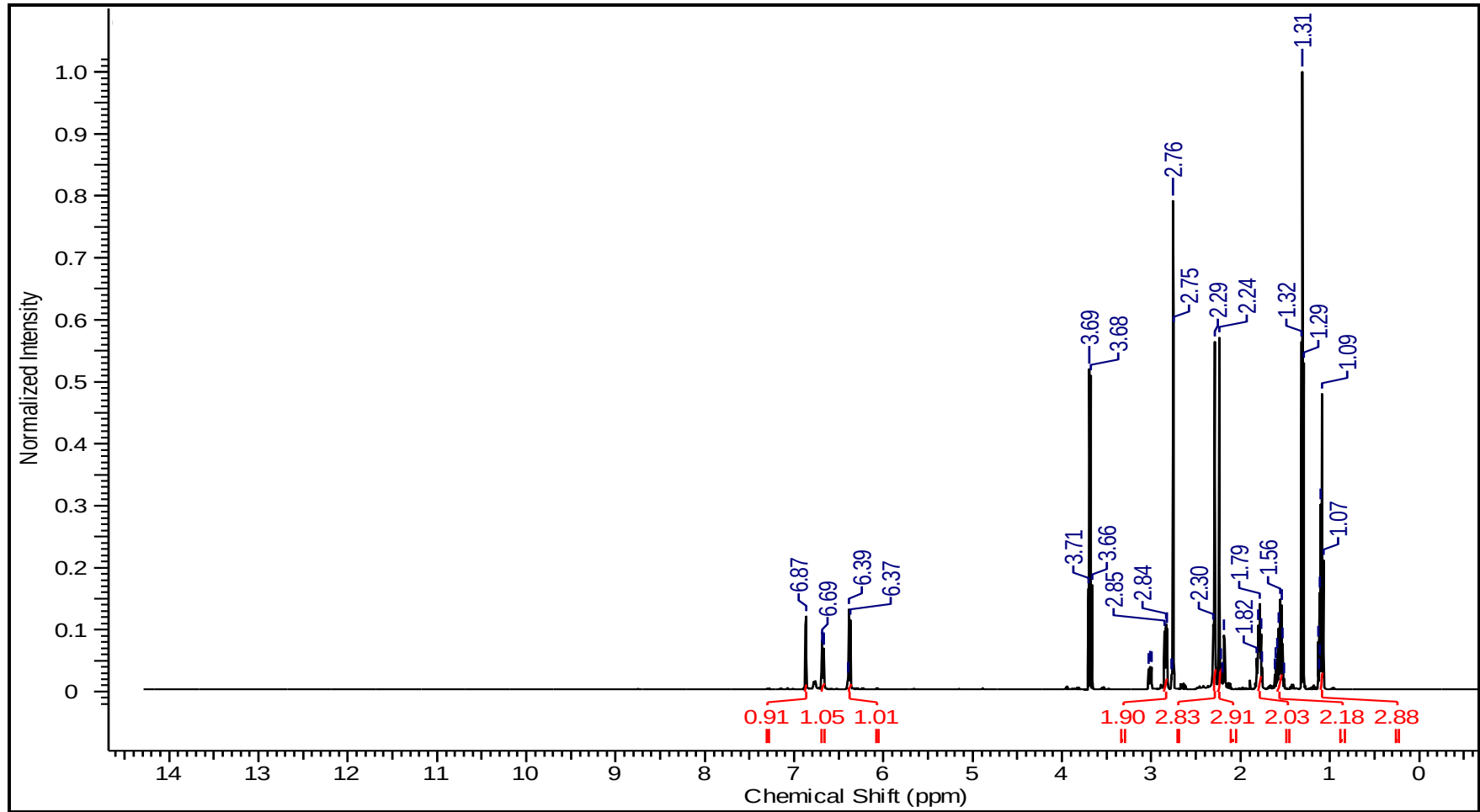
EK-49. NaHL6 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



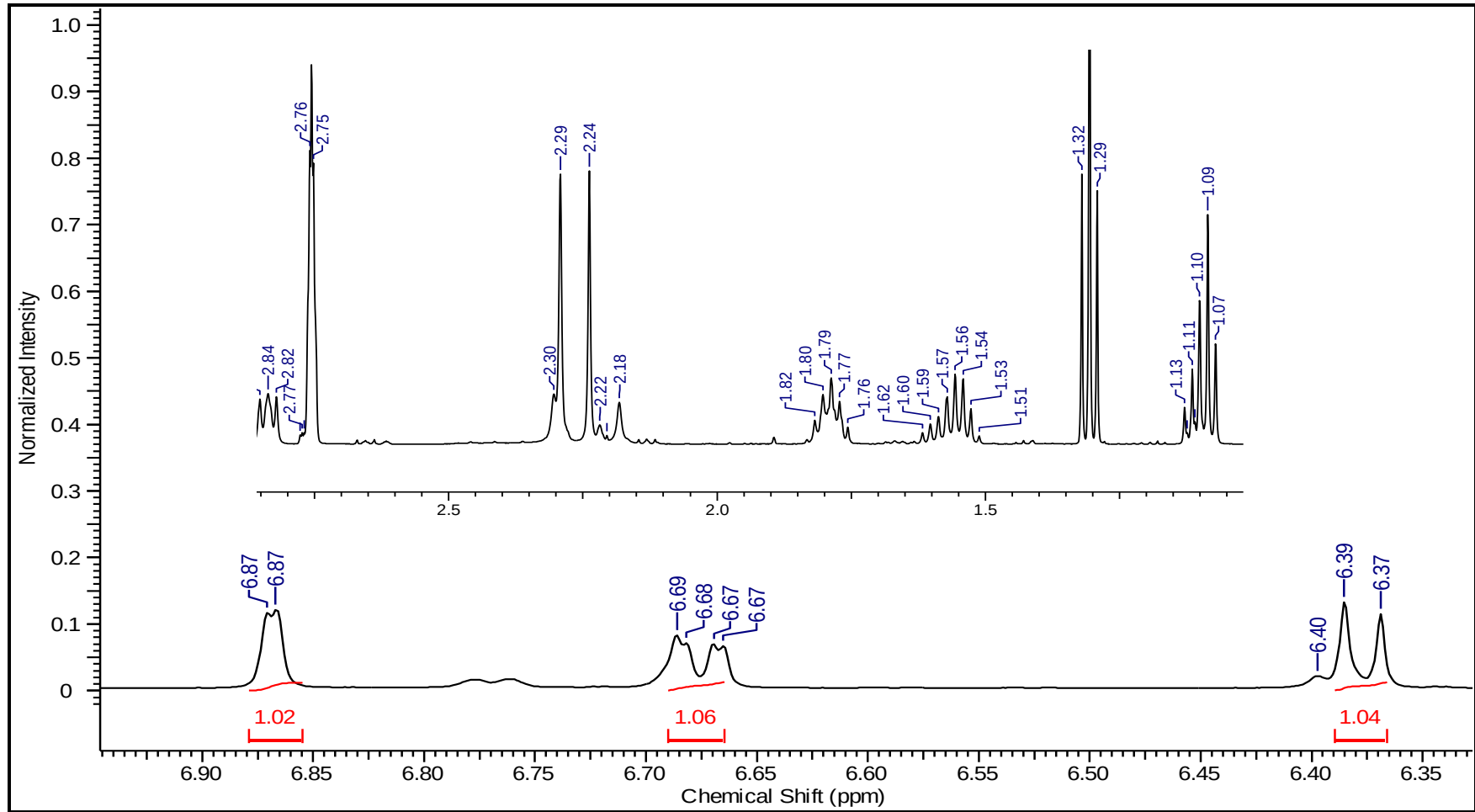
EK-50. NaHL6 bileşığının FT-IR spektrumu



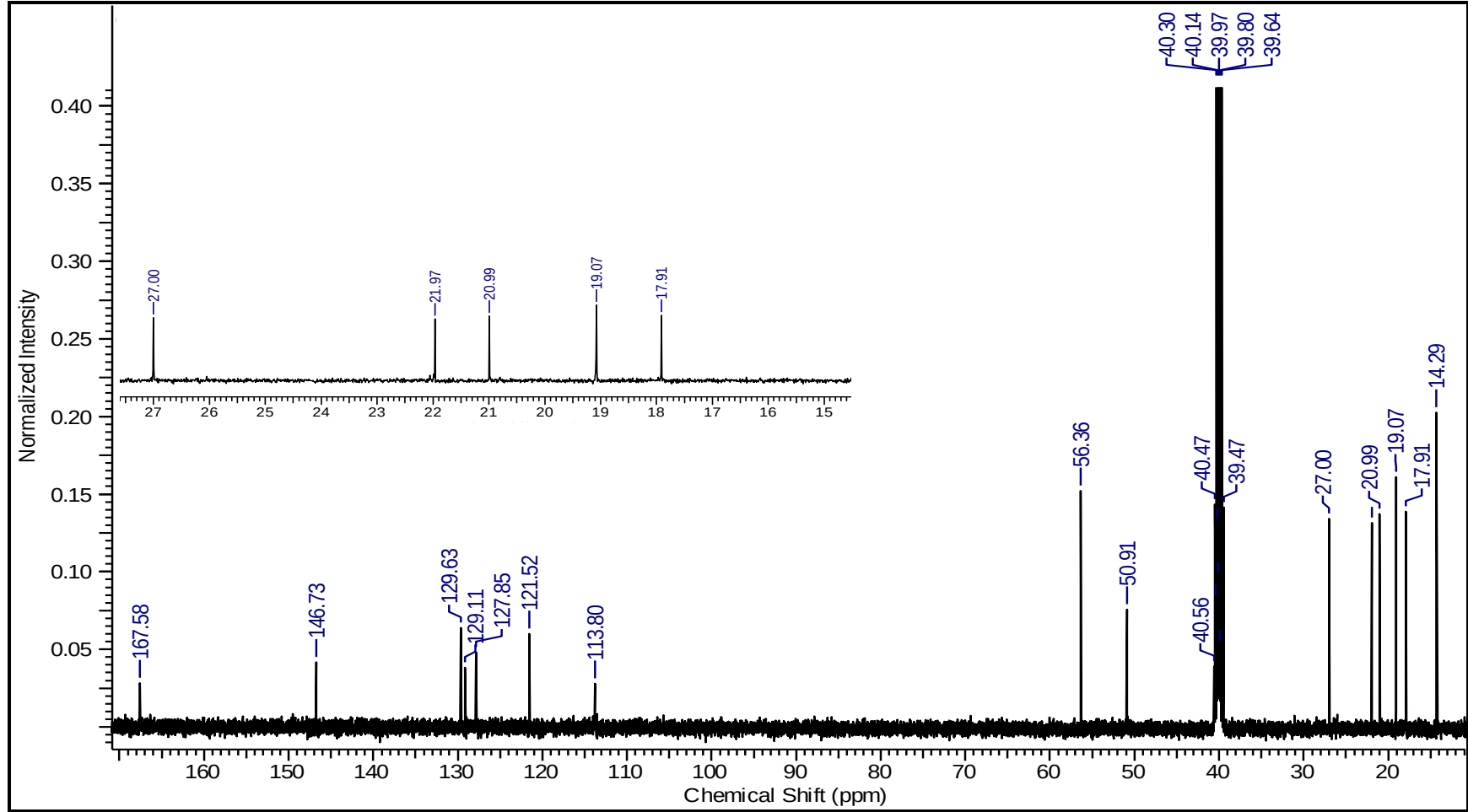
EK-51. Na₂L6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



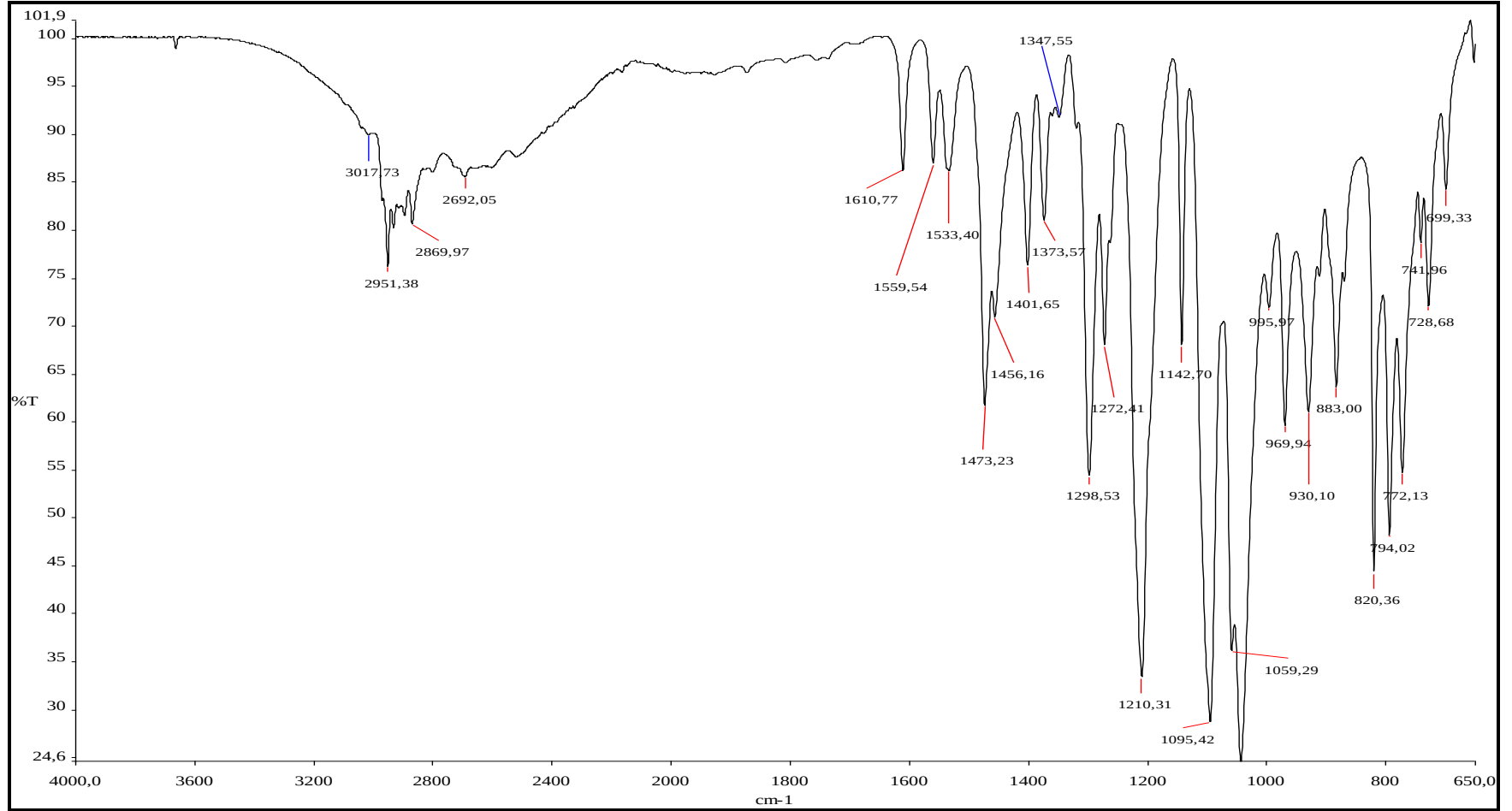
EK-51. (Devam) Na₂L6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



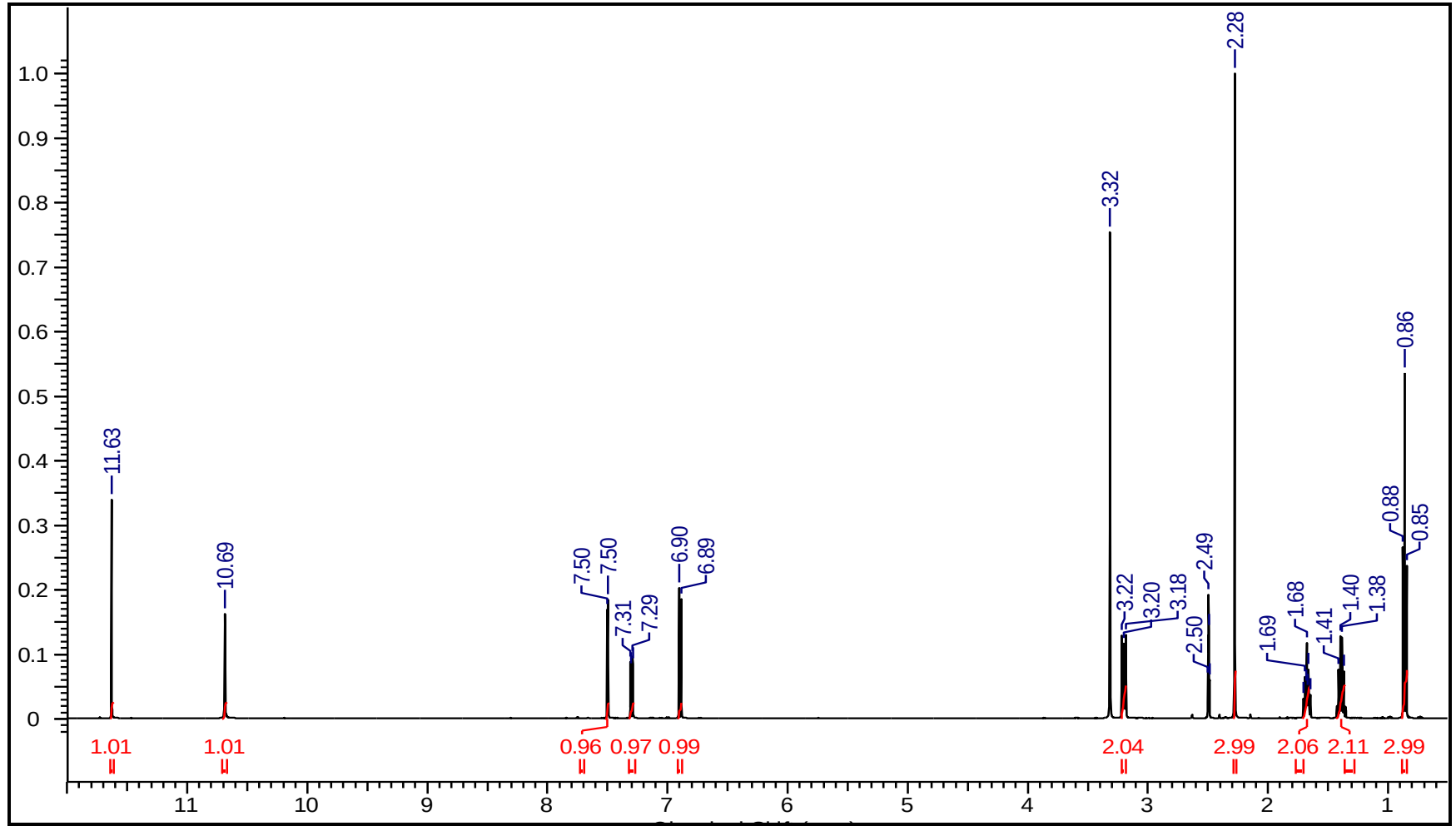
EK-52. Na₂L6 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



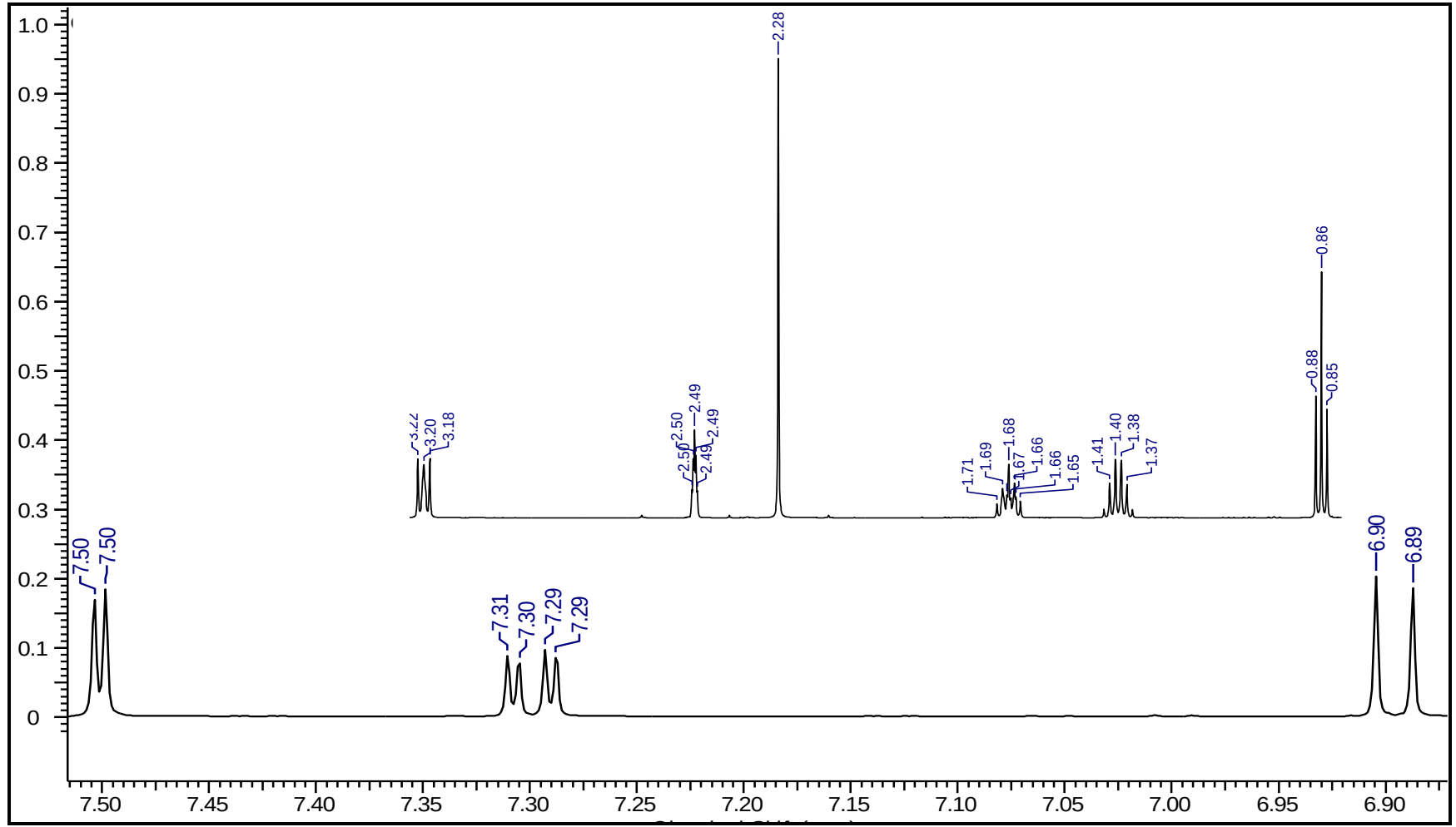
EK-53. $\text{Na}_2\text{L6}$ bileşığının FT-IR spektrumu



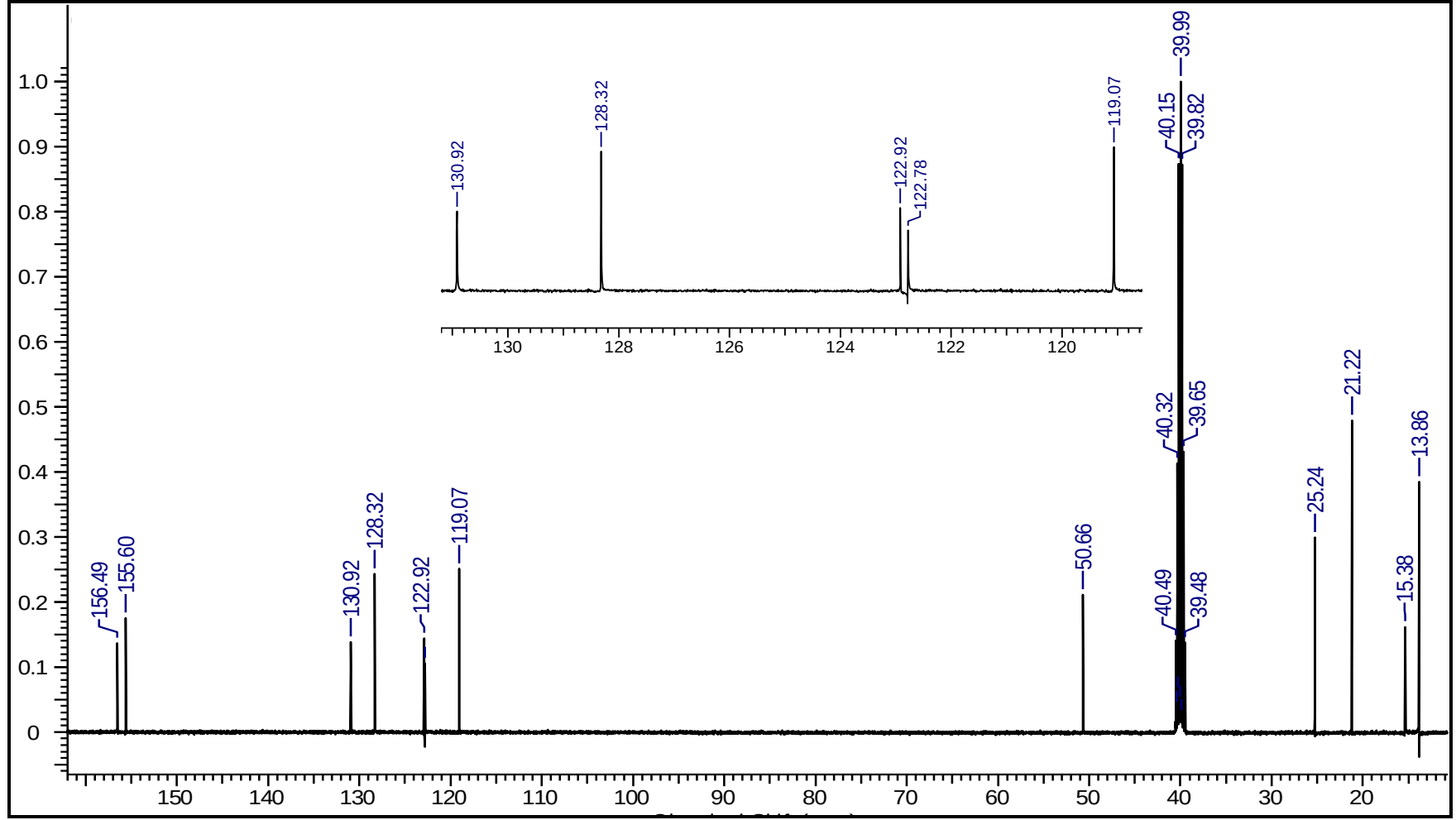
EK-54. H₂L7 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



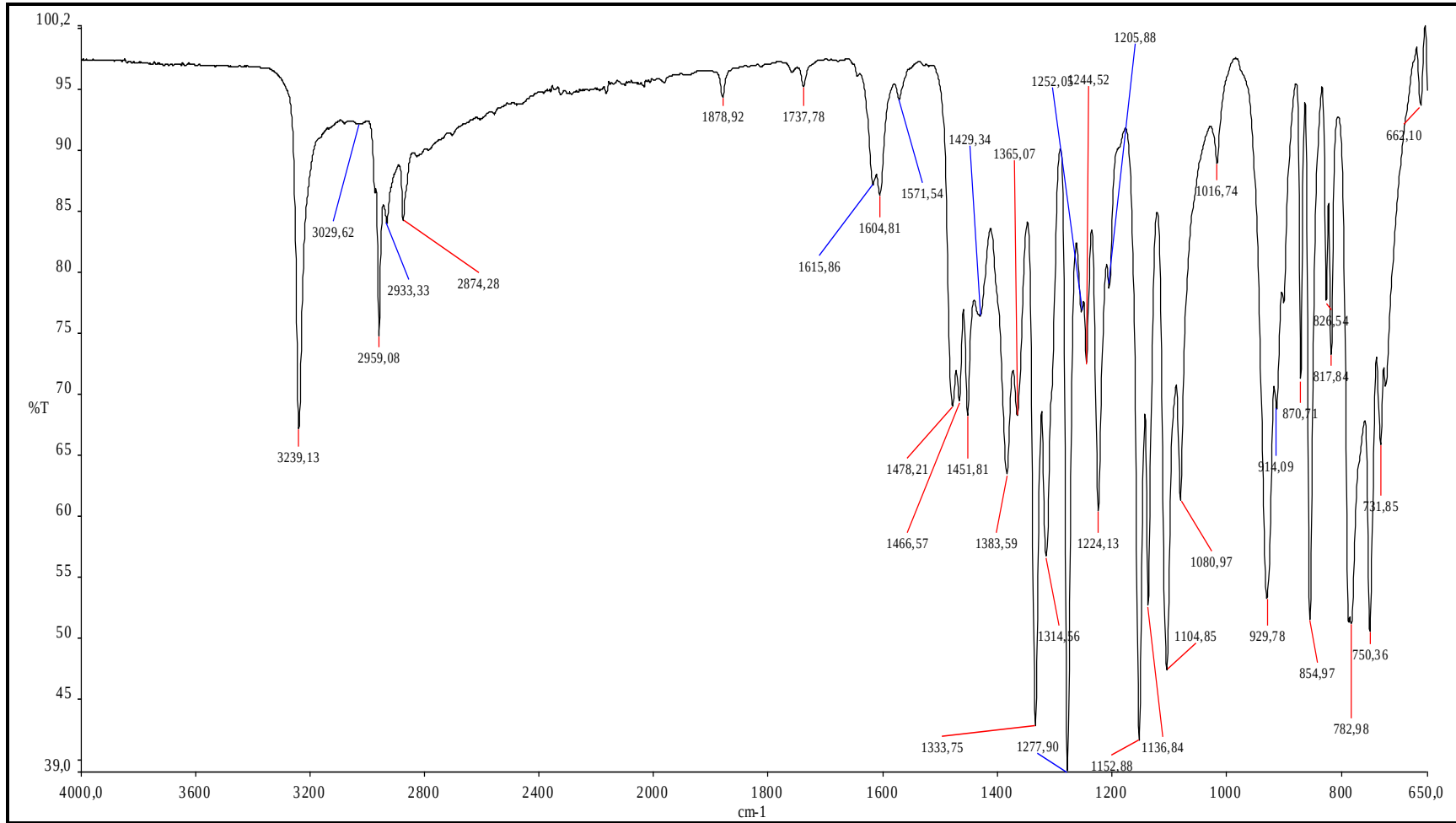
EK-54. (Devam) $\text{H}_2\text{L7}$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



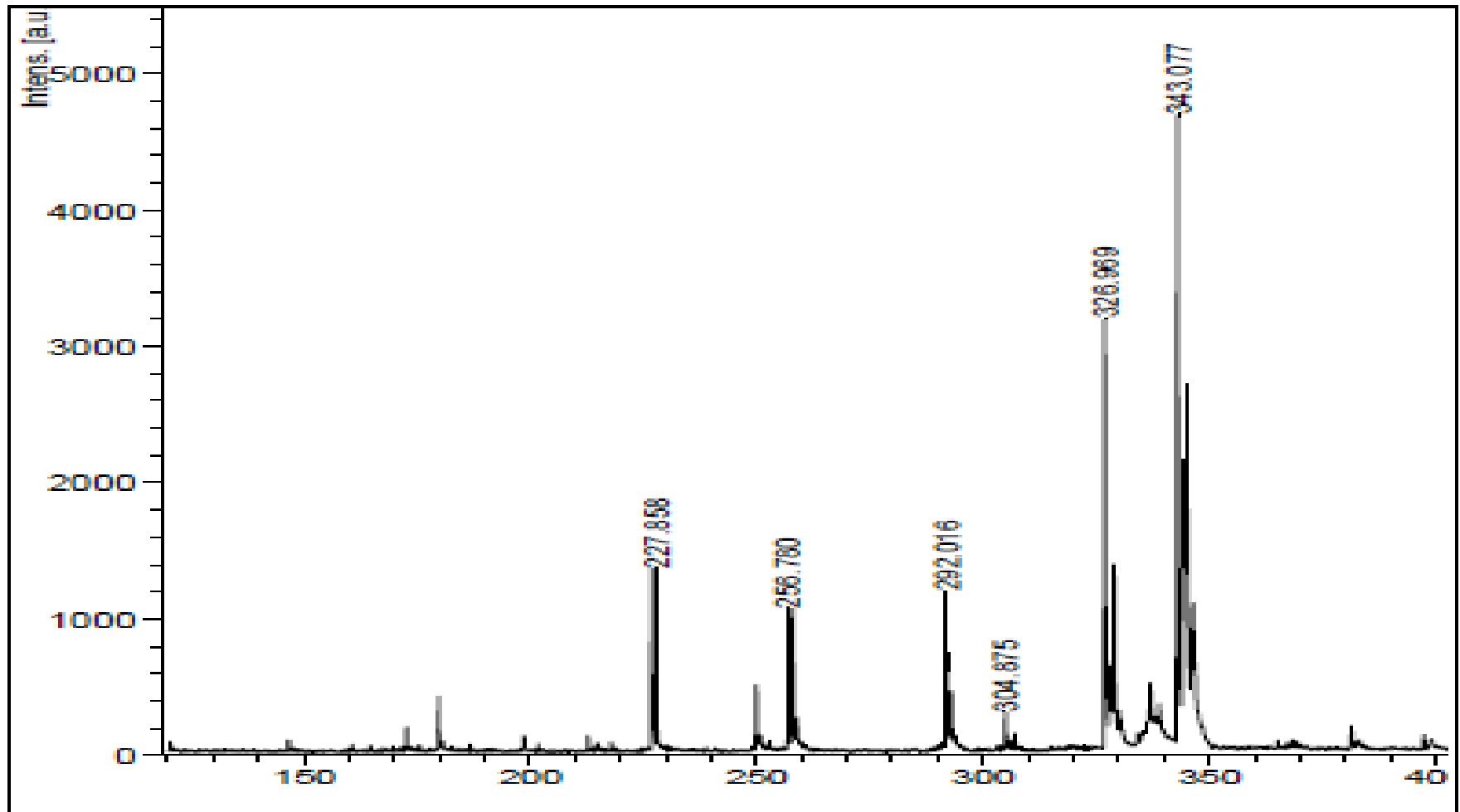
EK-55, H₂L7 bileşiginin ^{13}C -NMR spektrumu



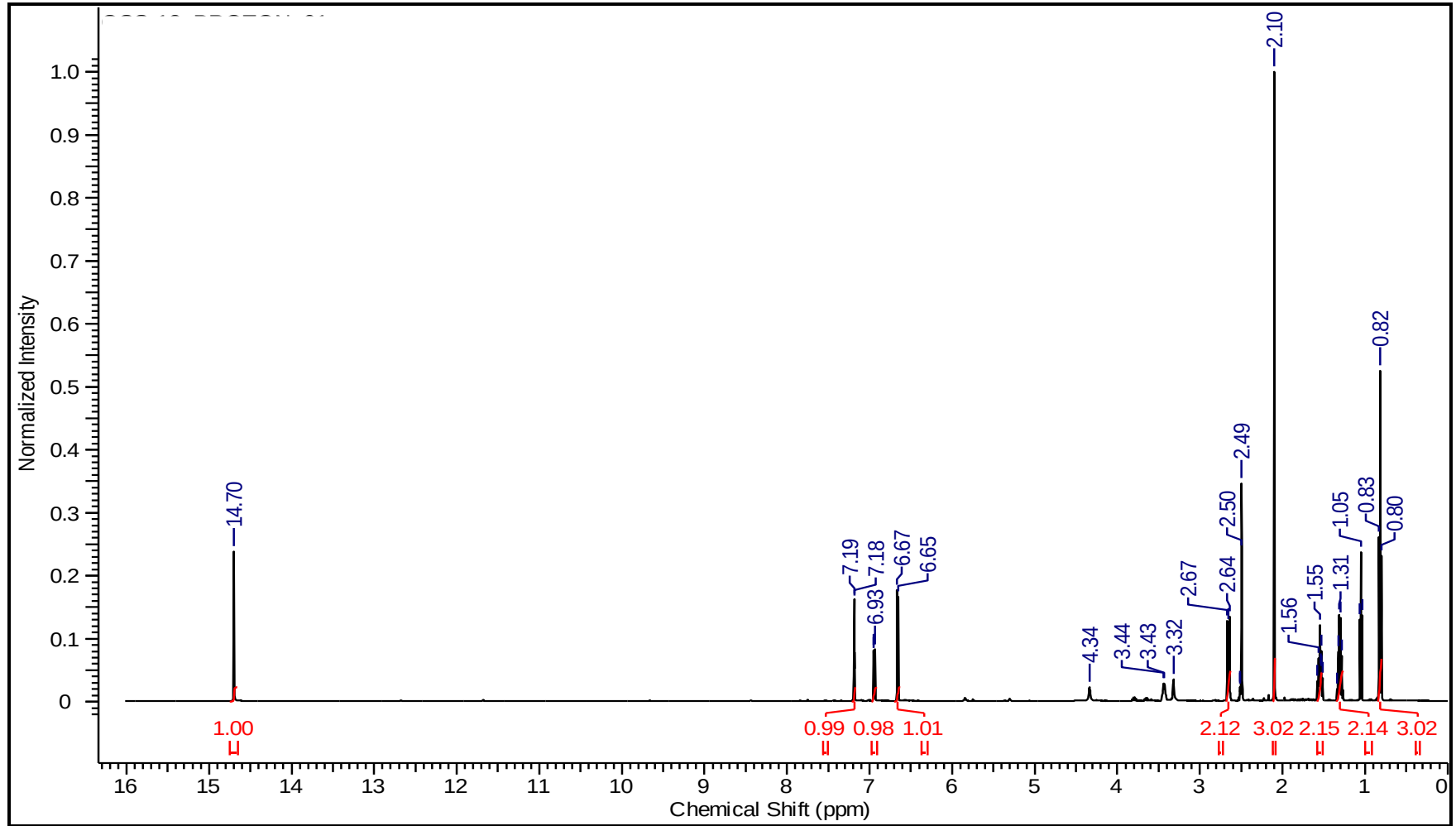
EK-56. H₂L7 bileşiğinin FT-IR spektrumu



EK-57. H₂L7 bileşğinin kütle spektrumu



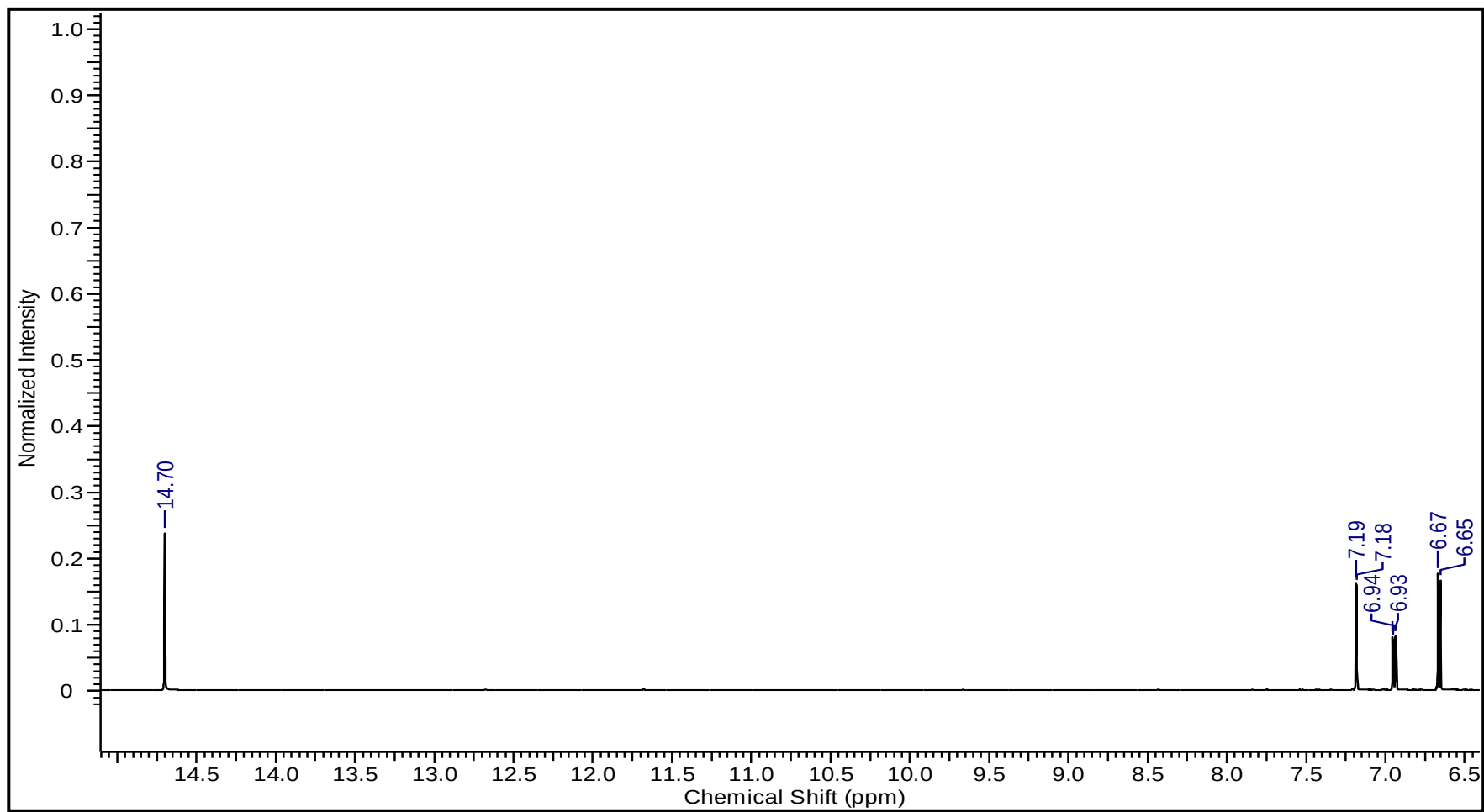
EK-58. NaHL7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



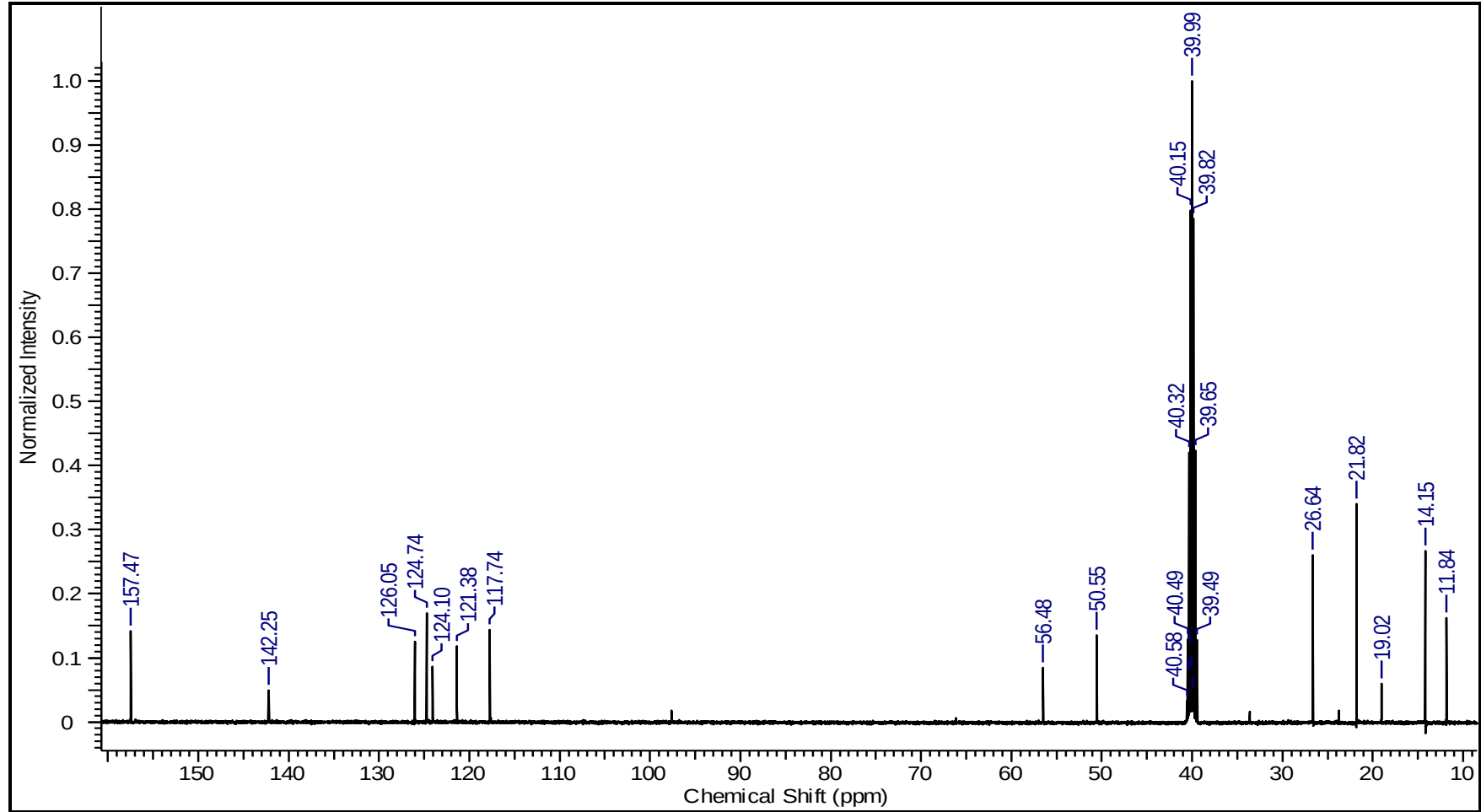
EK-58. (Devam) NaHL7 bileşığının ¹H-NMR spektrumu

S-13_PROTON_01

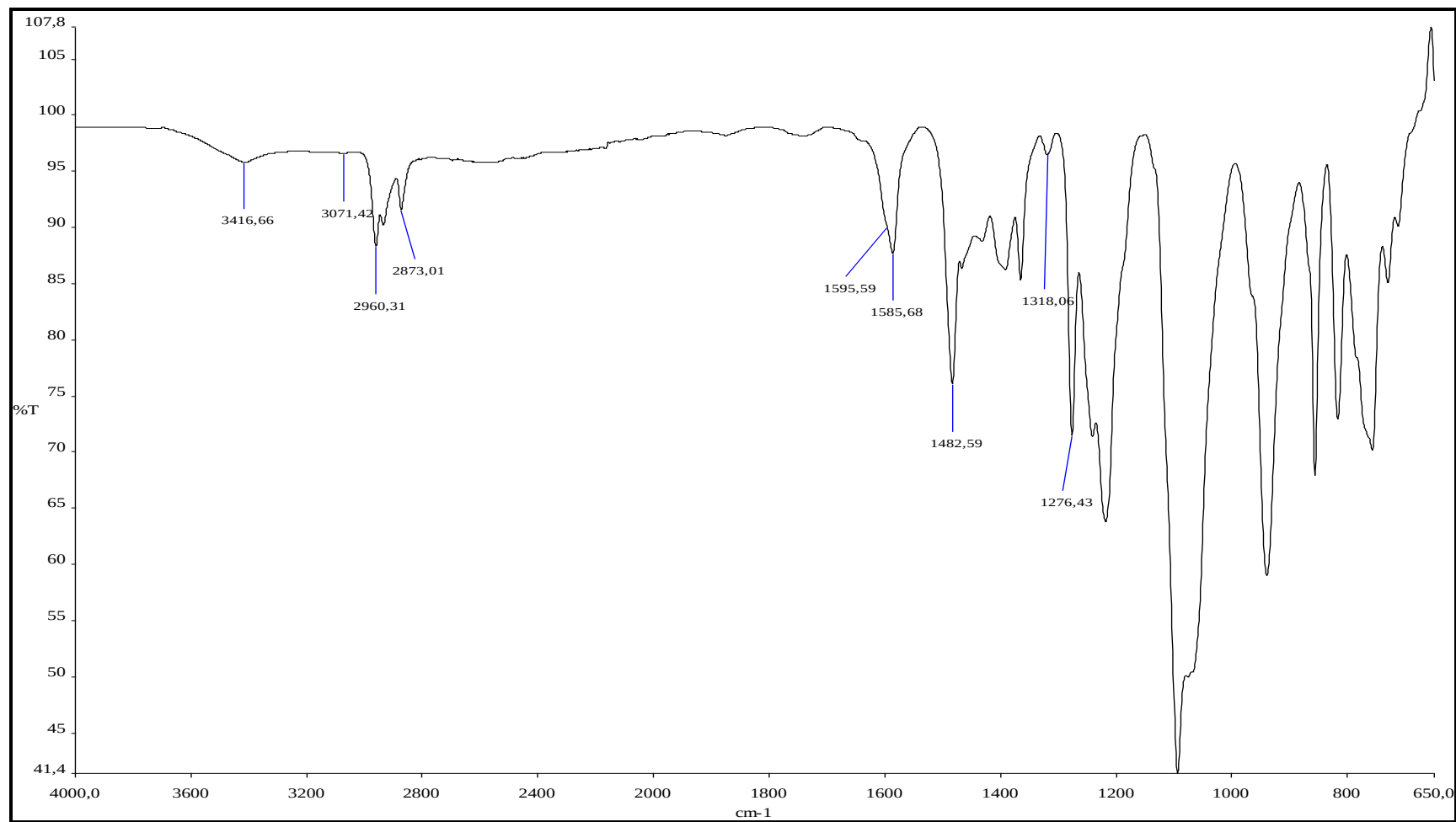
2.10



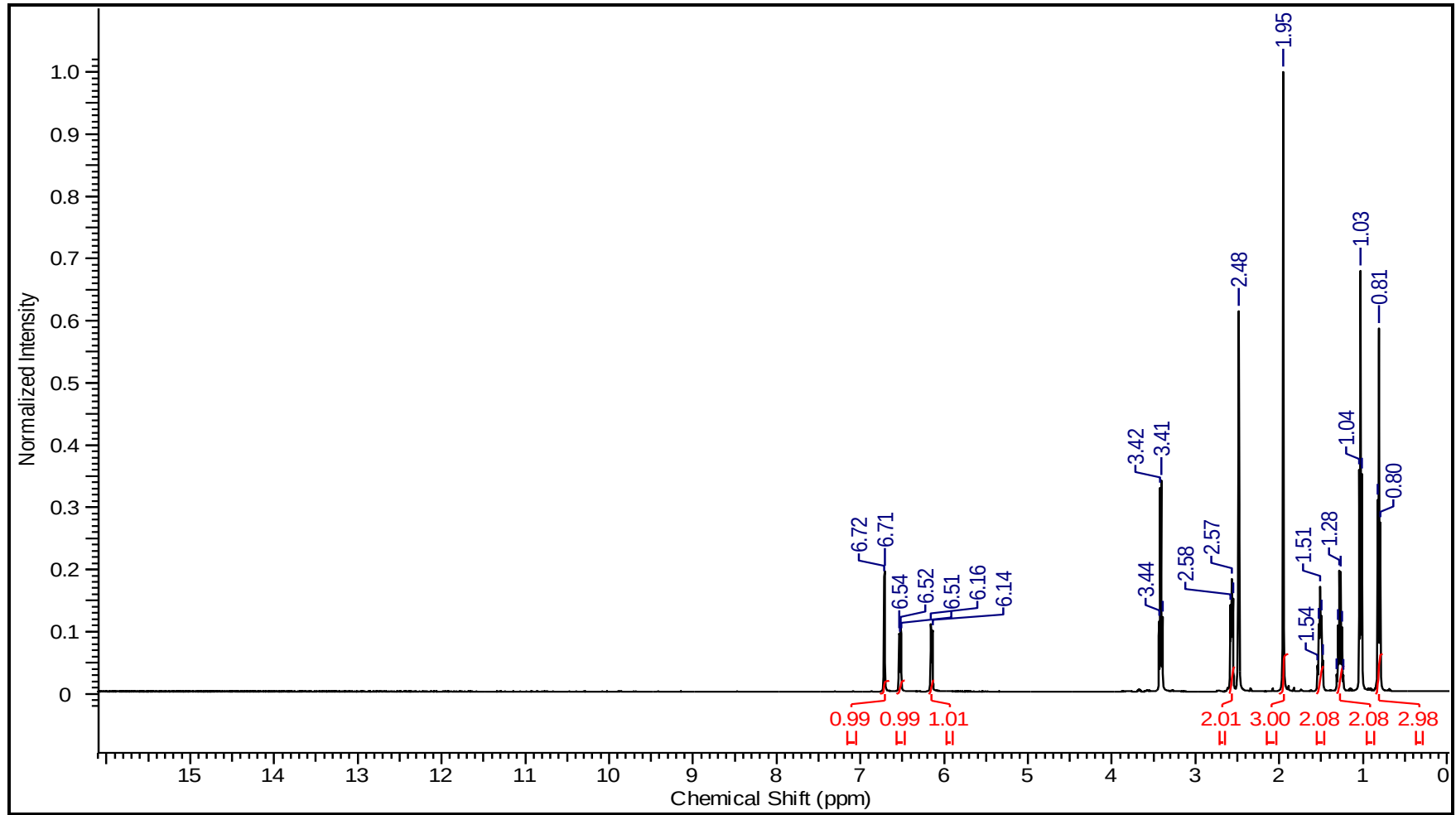
EK-59. NaHL7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



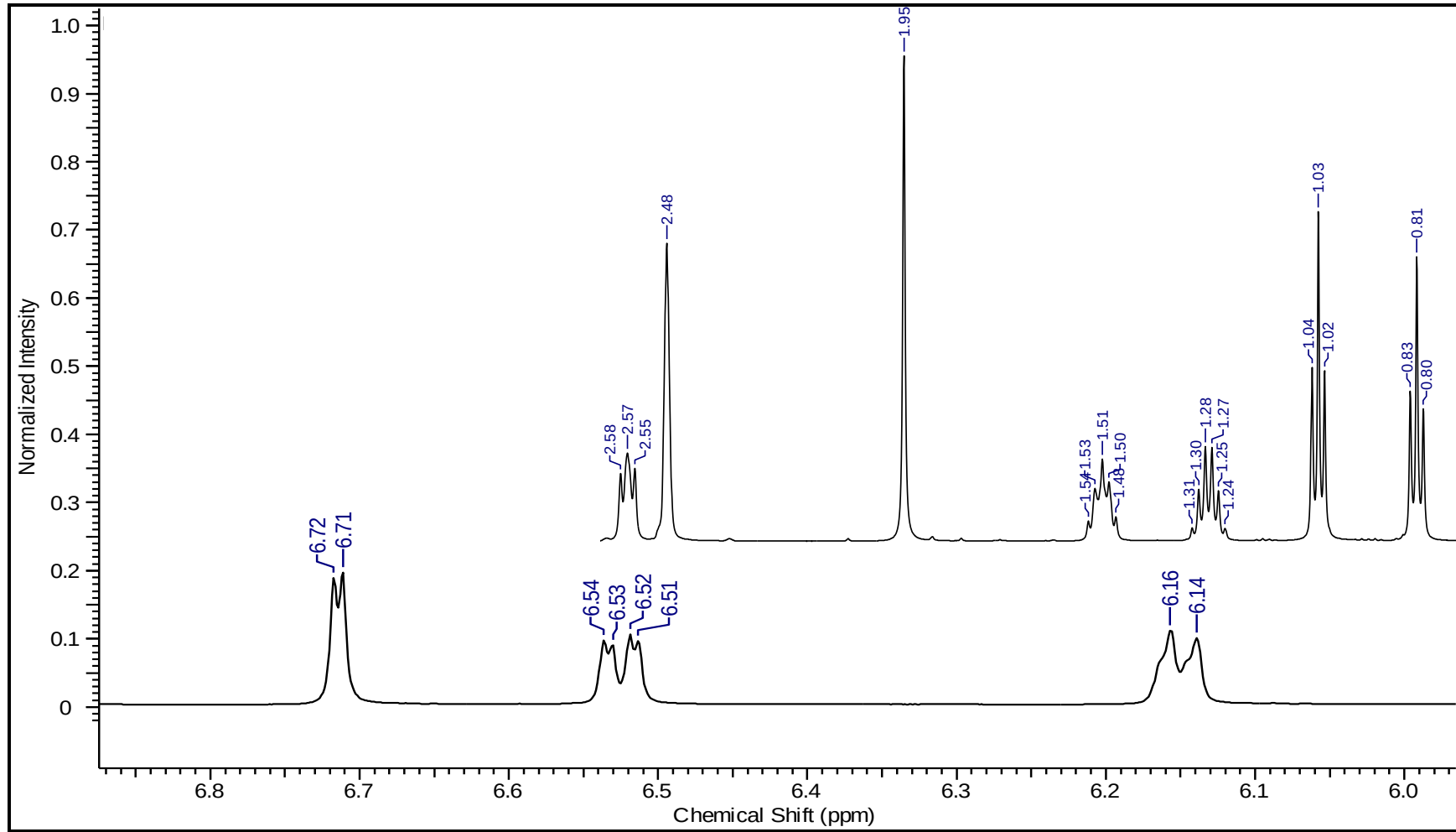
EK-60. NaHL7 bileşiğinin FT-IR spektrumu



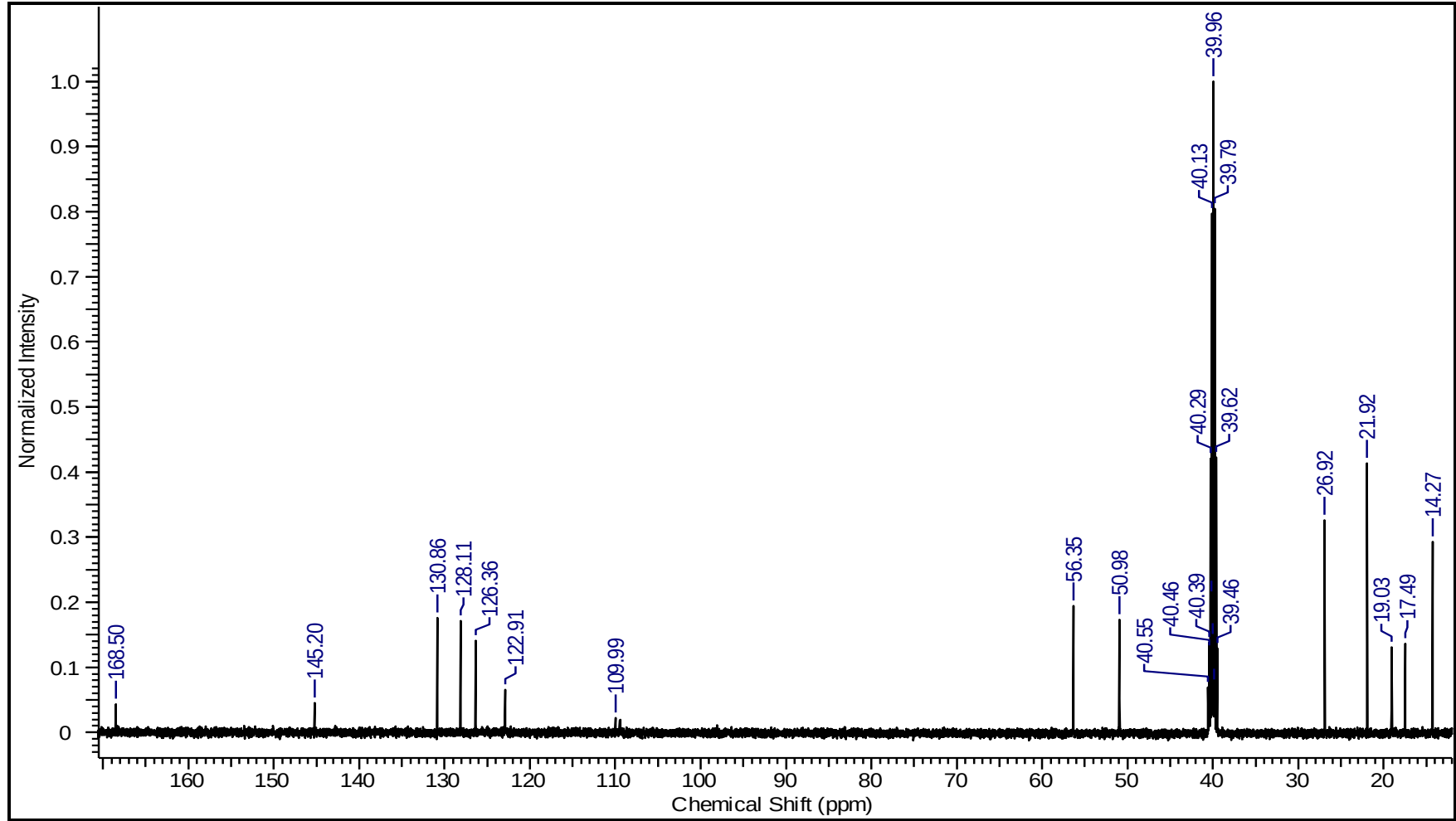
EK-61. Na₂L7 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



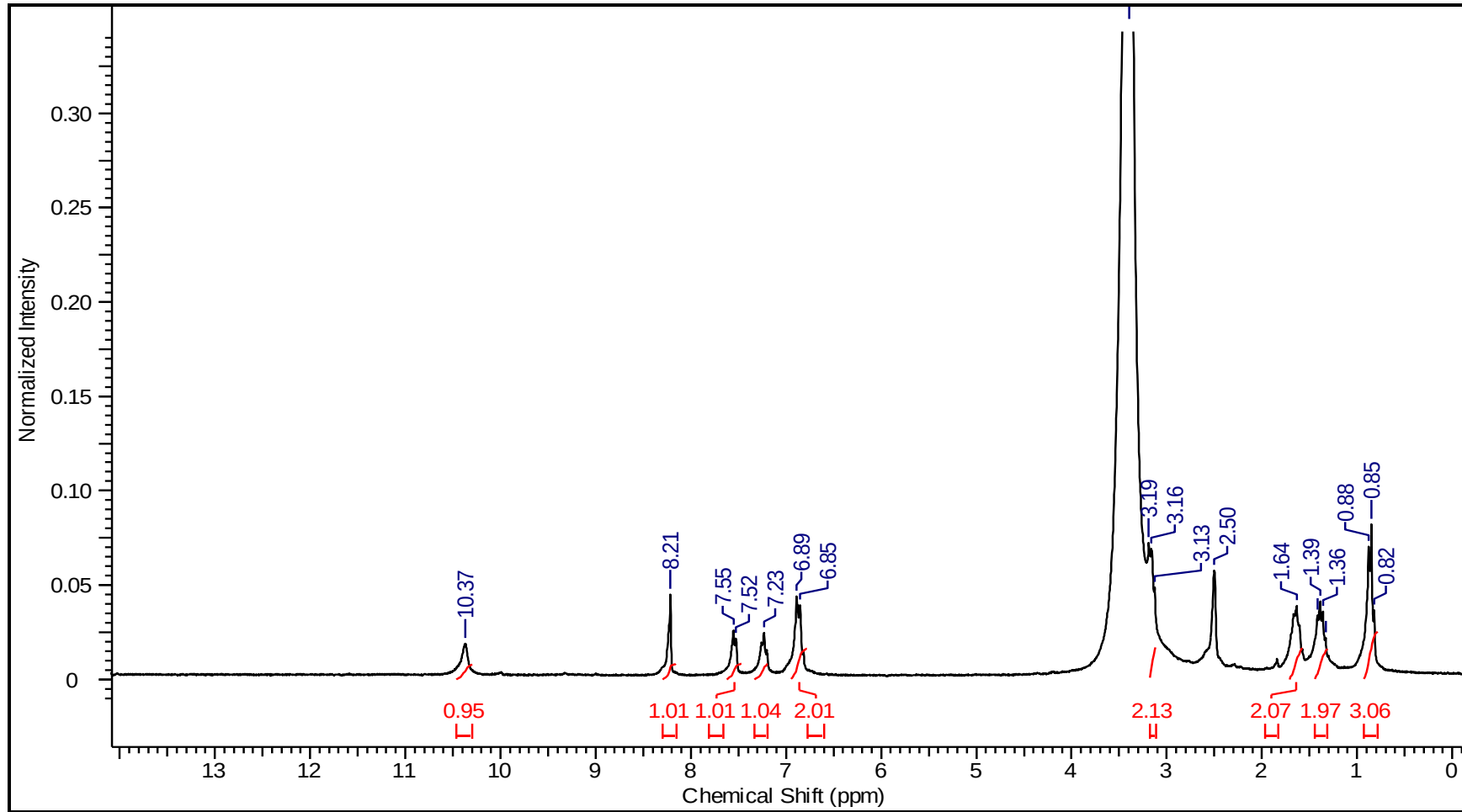
EK-61. (Devam) Na₂L7 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



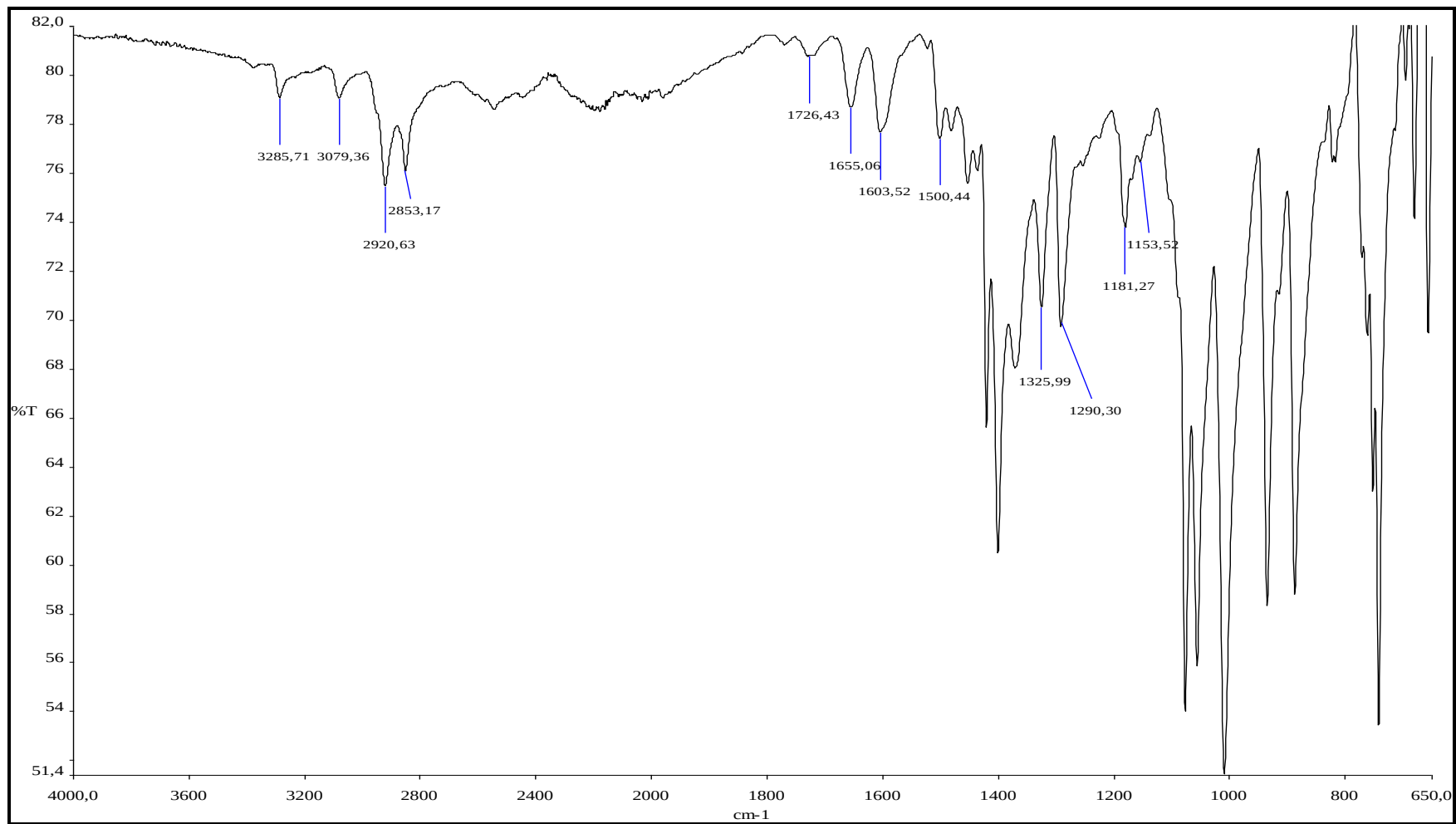
EK- 62. Na₂L7 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



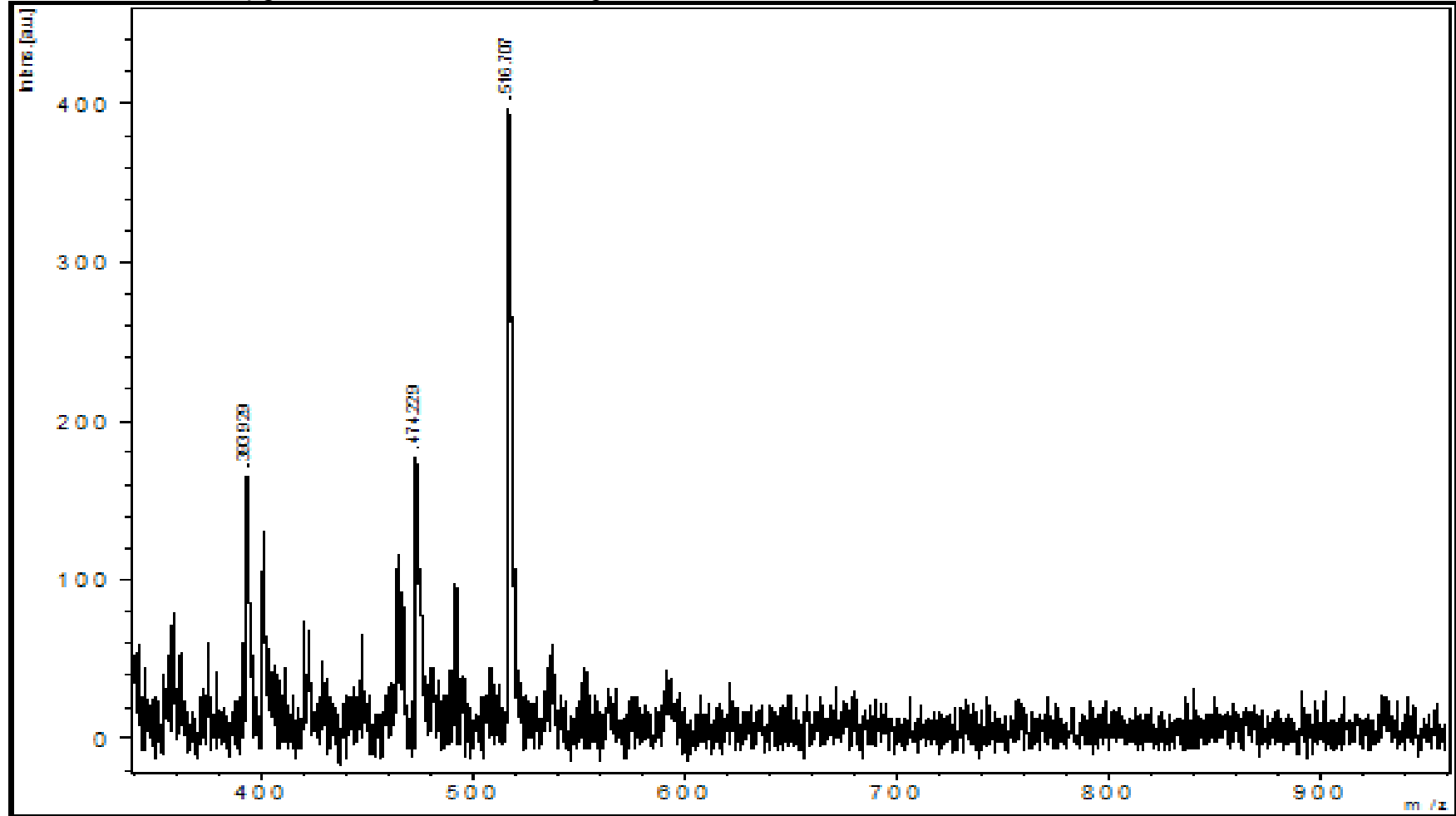
EK-63. ZrHL2Cl₃ bileşığının ¹H-NMR spektrumu



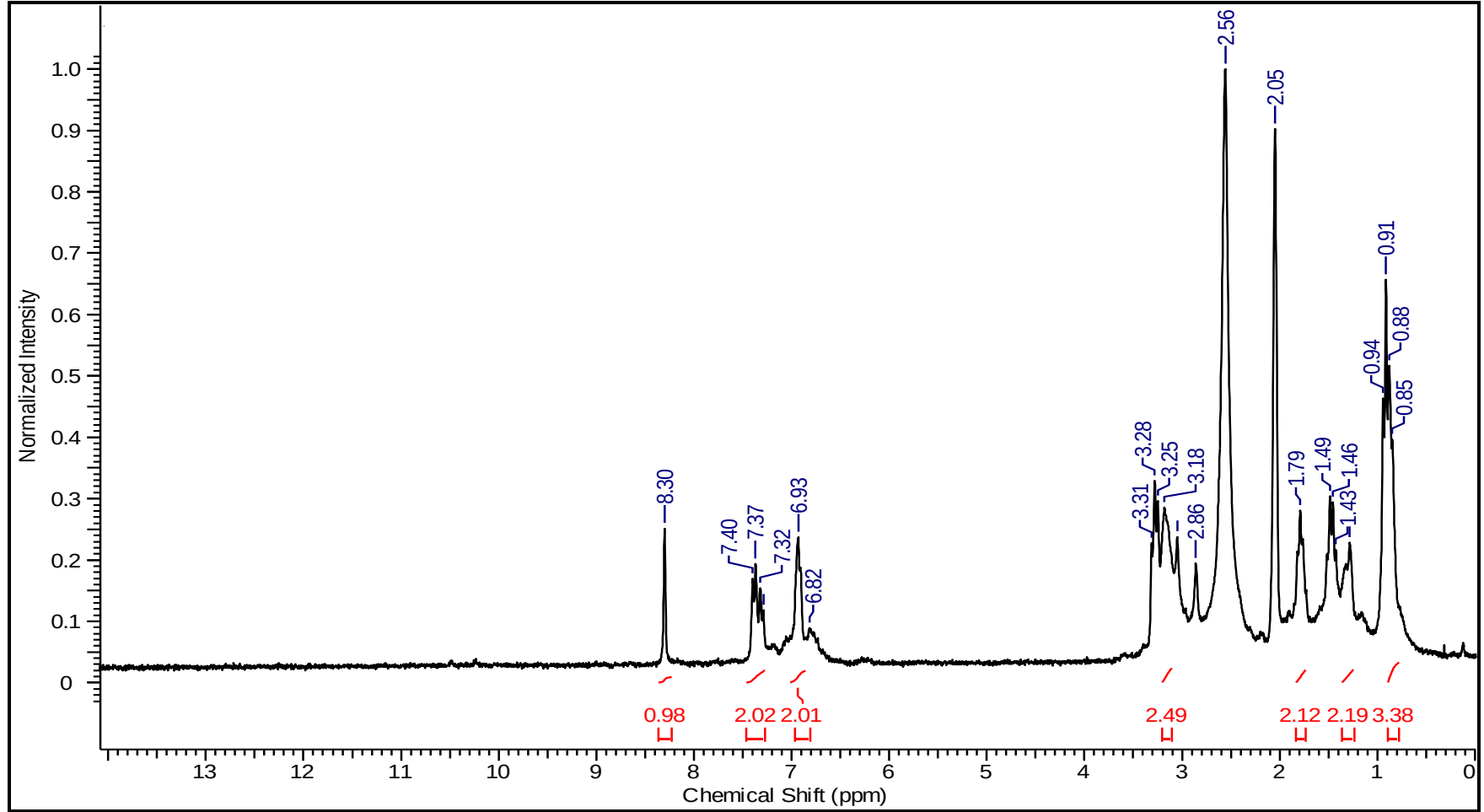
EK- 64. ZrHL2Cl₃ bileşığının FT-IR spektrumu



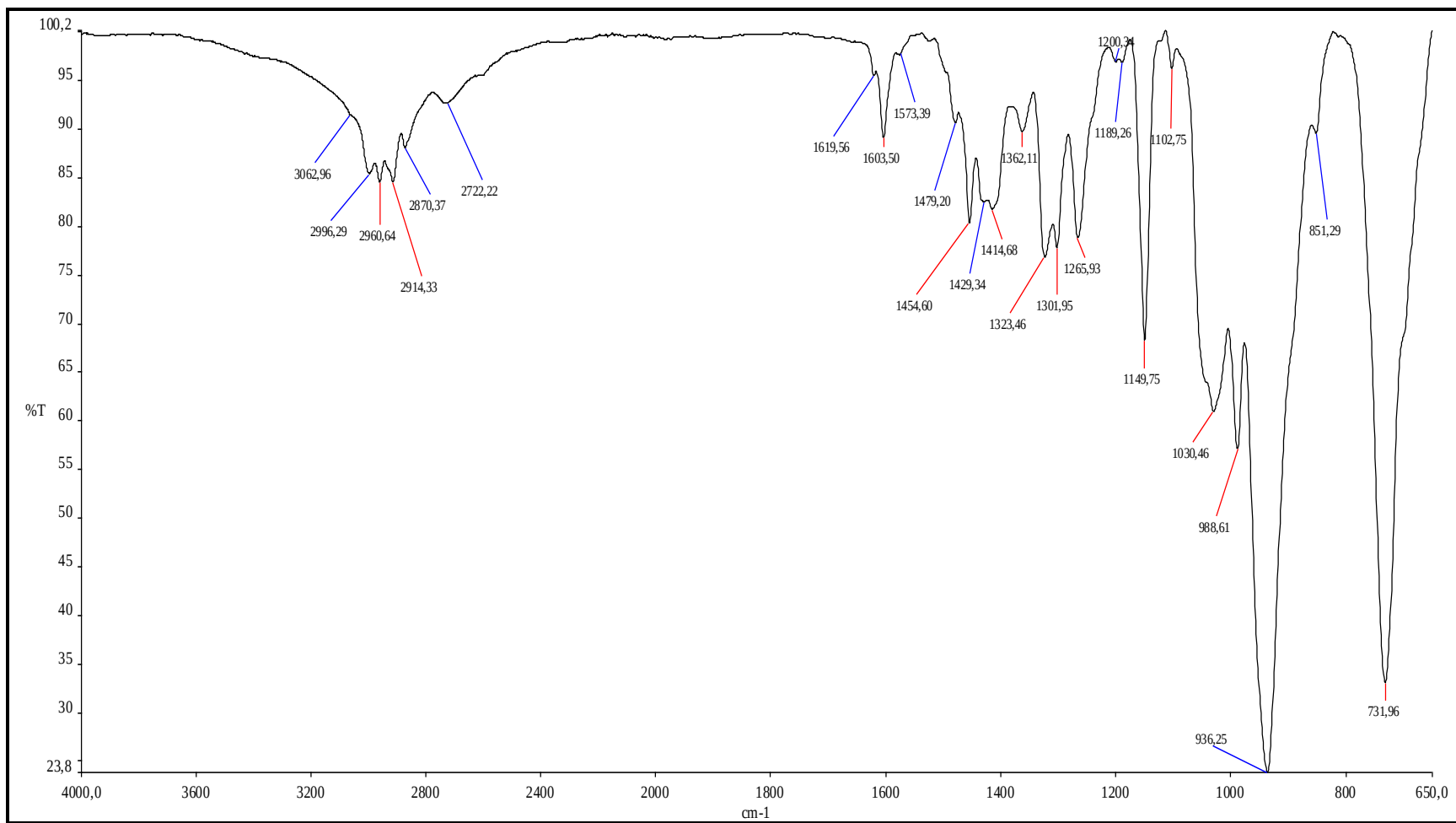
EK- 65. ZrHL2Cl₃ bileşığının MALDI-TOF MS kütle spektrumu



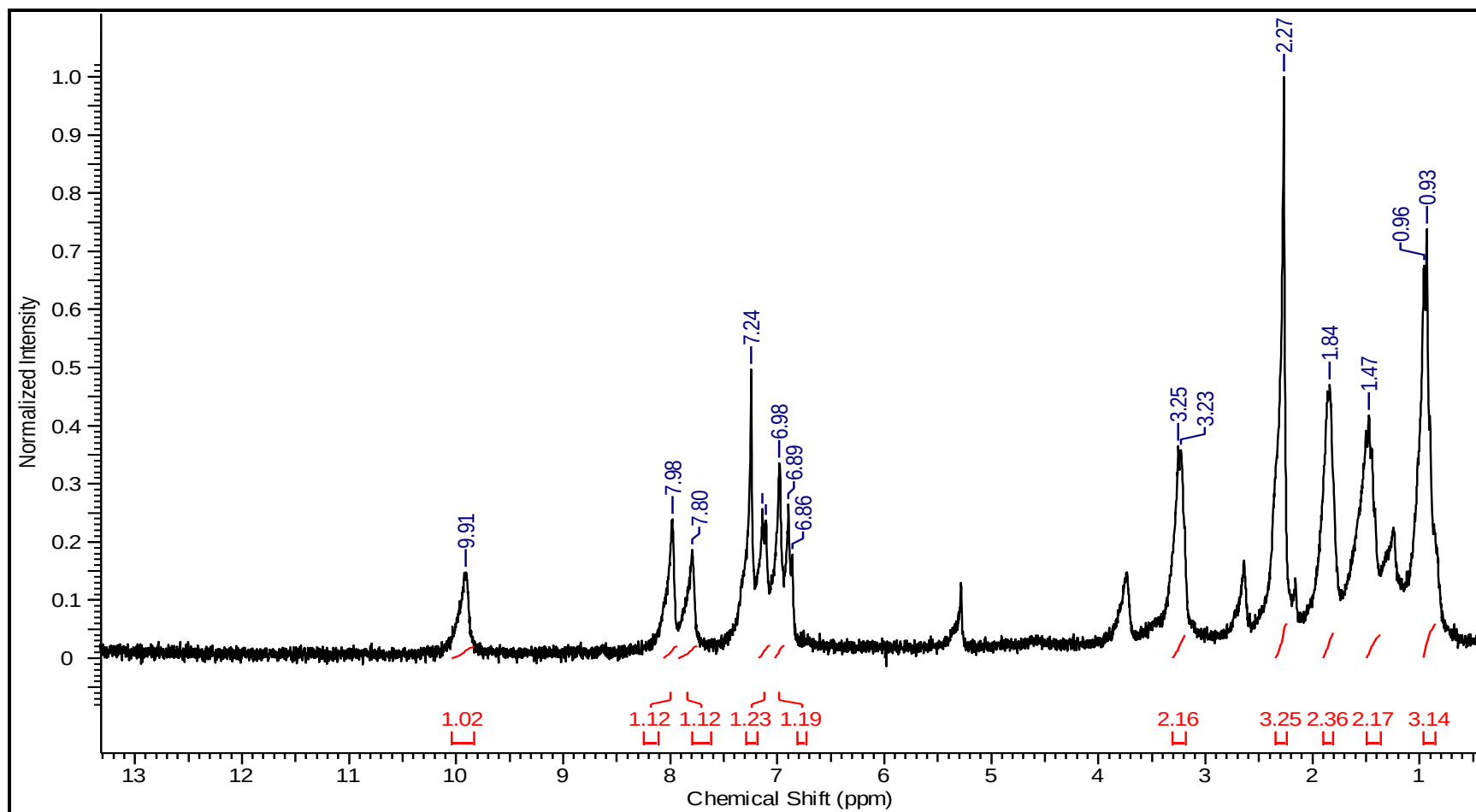
EK-66. ZrL2Cl₂ bileşığının ¹H-NMR spektrumu



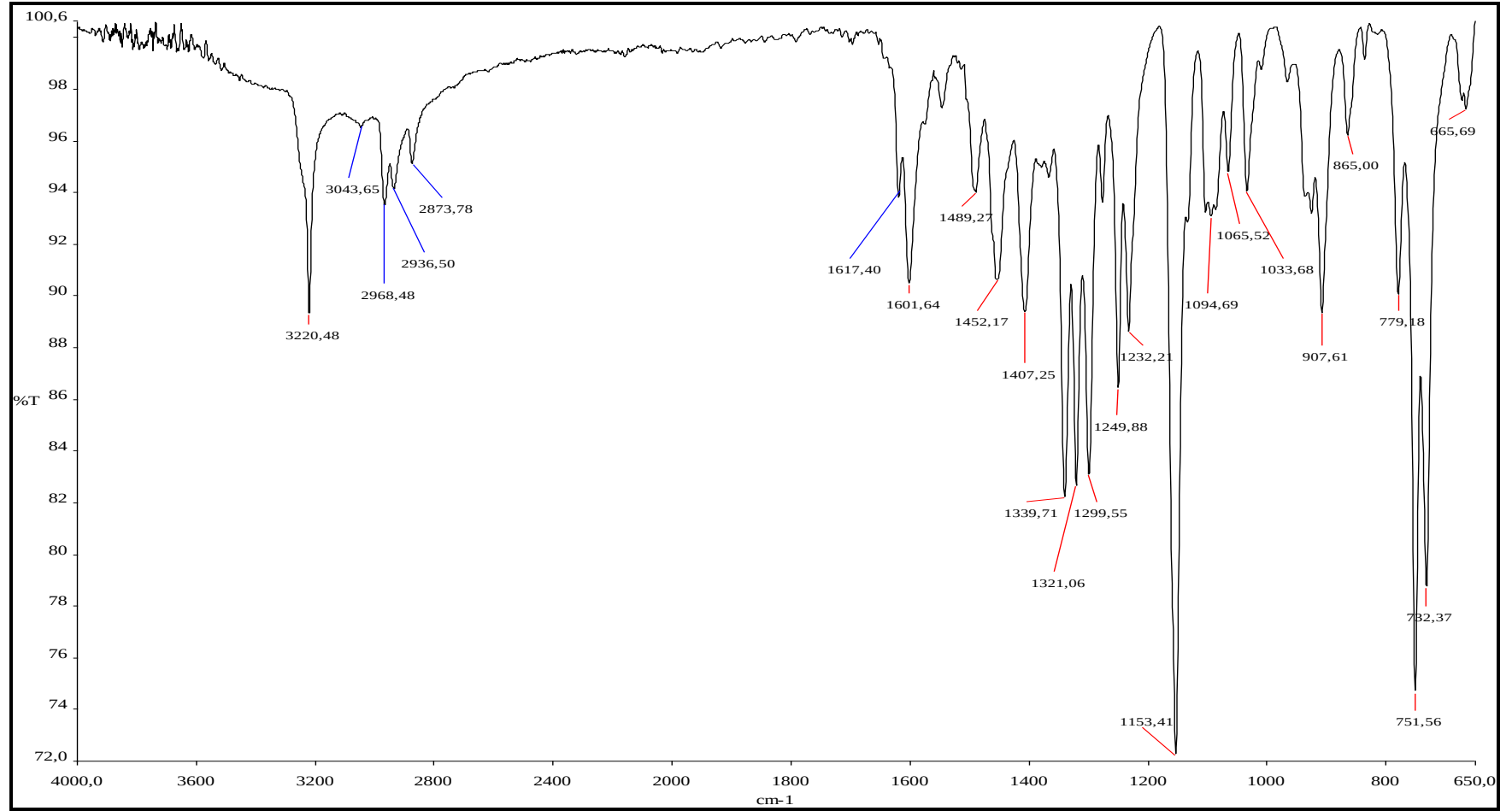
EK-67. ZrL₂Cl₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu



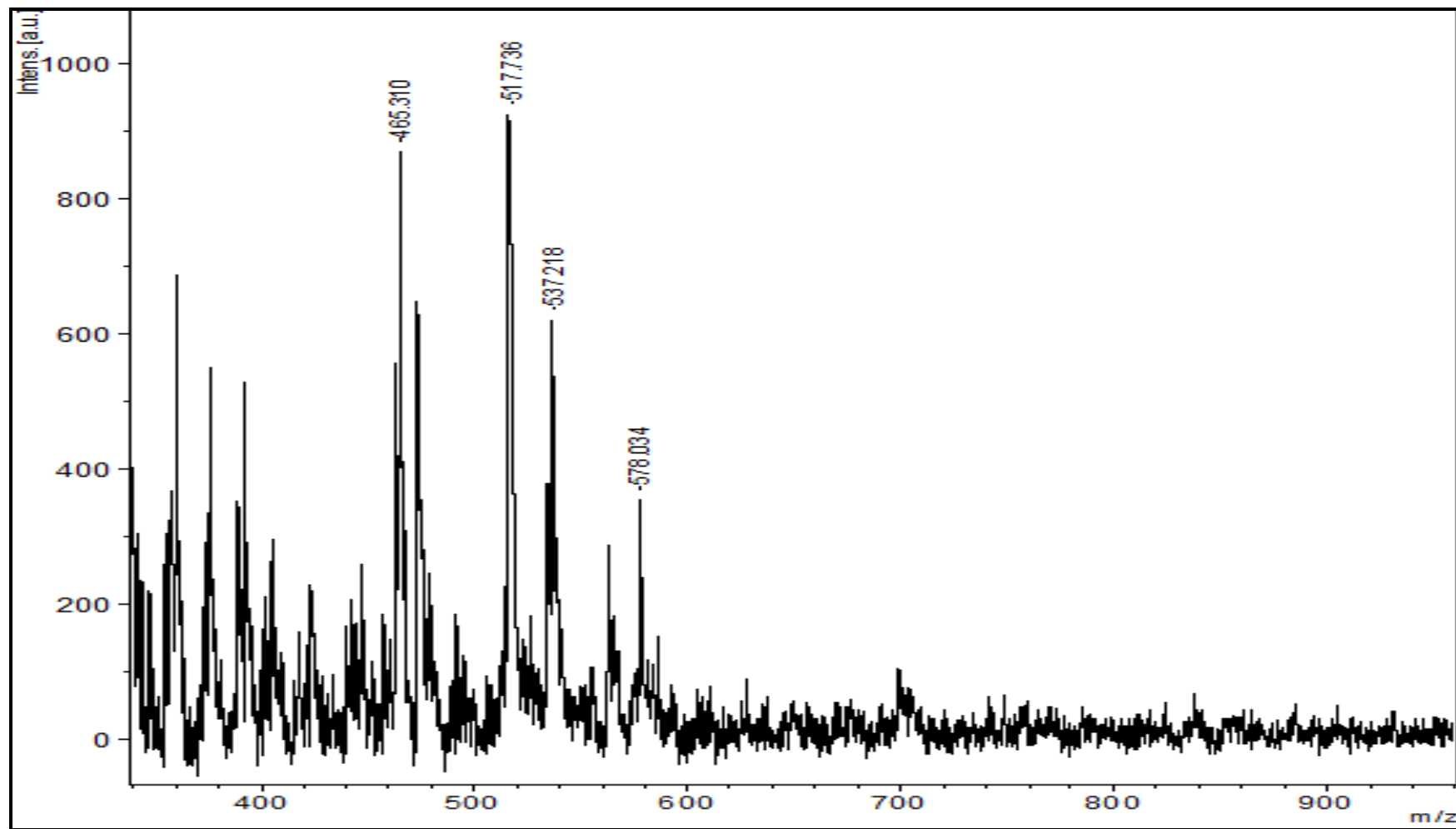
EK-68. ZrHL3Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



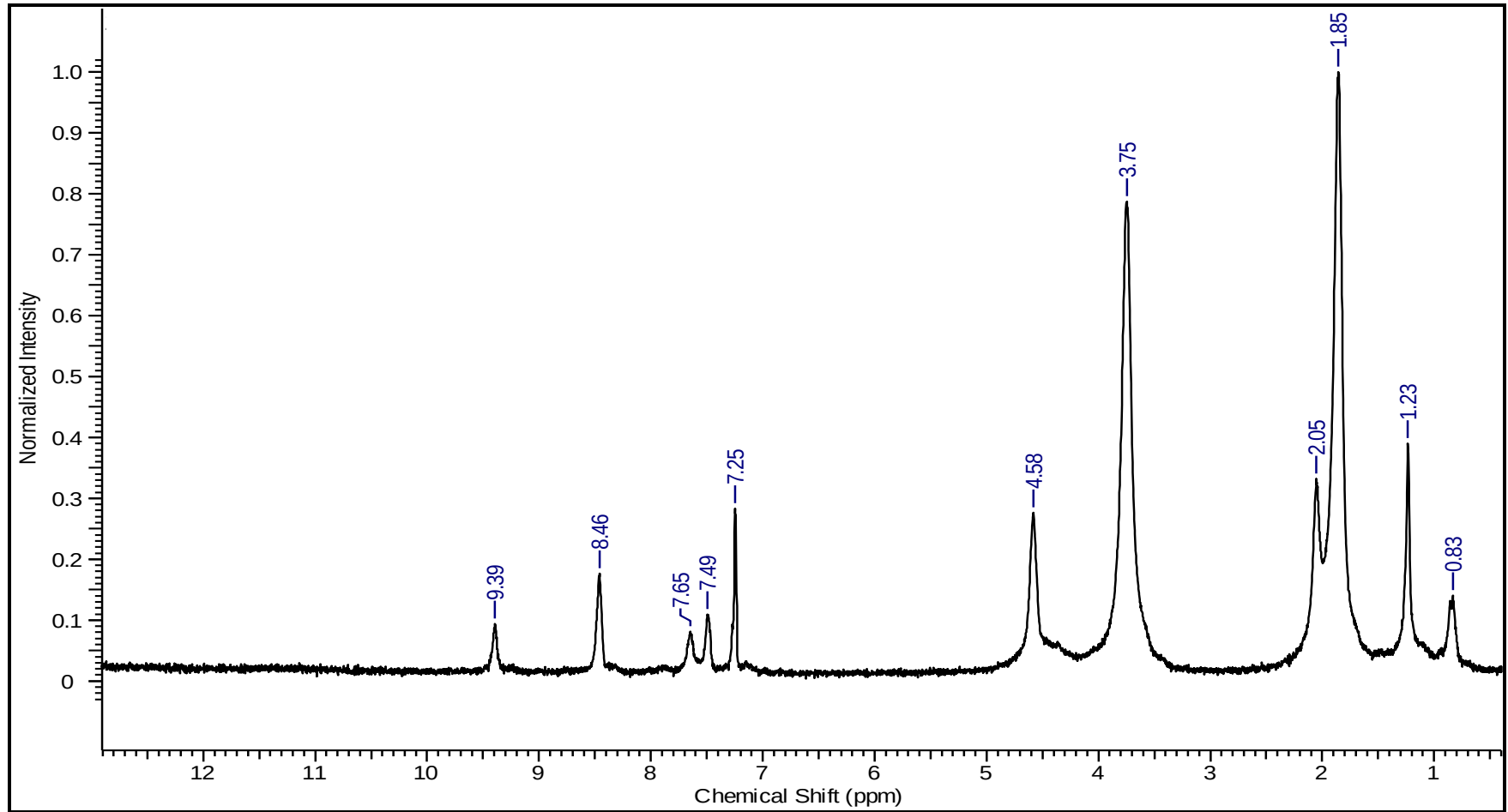
EK- 69. ZrHL3Cl₃ bileşığının FT-IR spektrumu



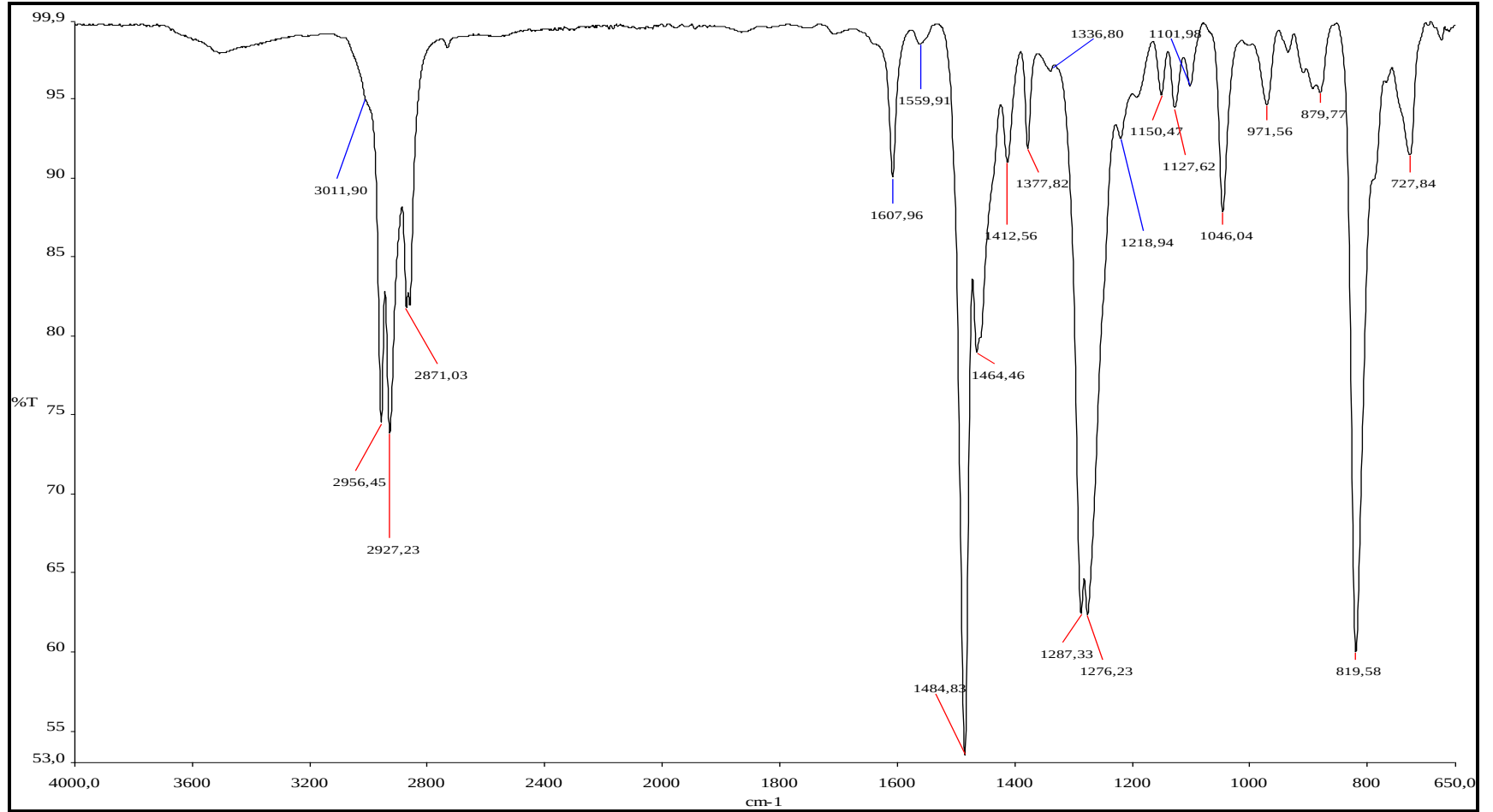
EK-70. ZrHL3Cl₃ bileşığının MALDI-TOF MS kütle spektrumu



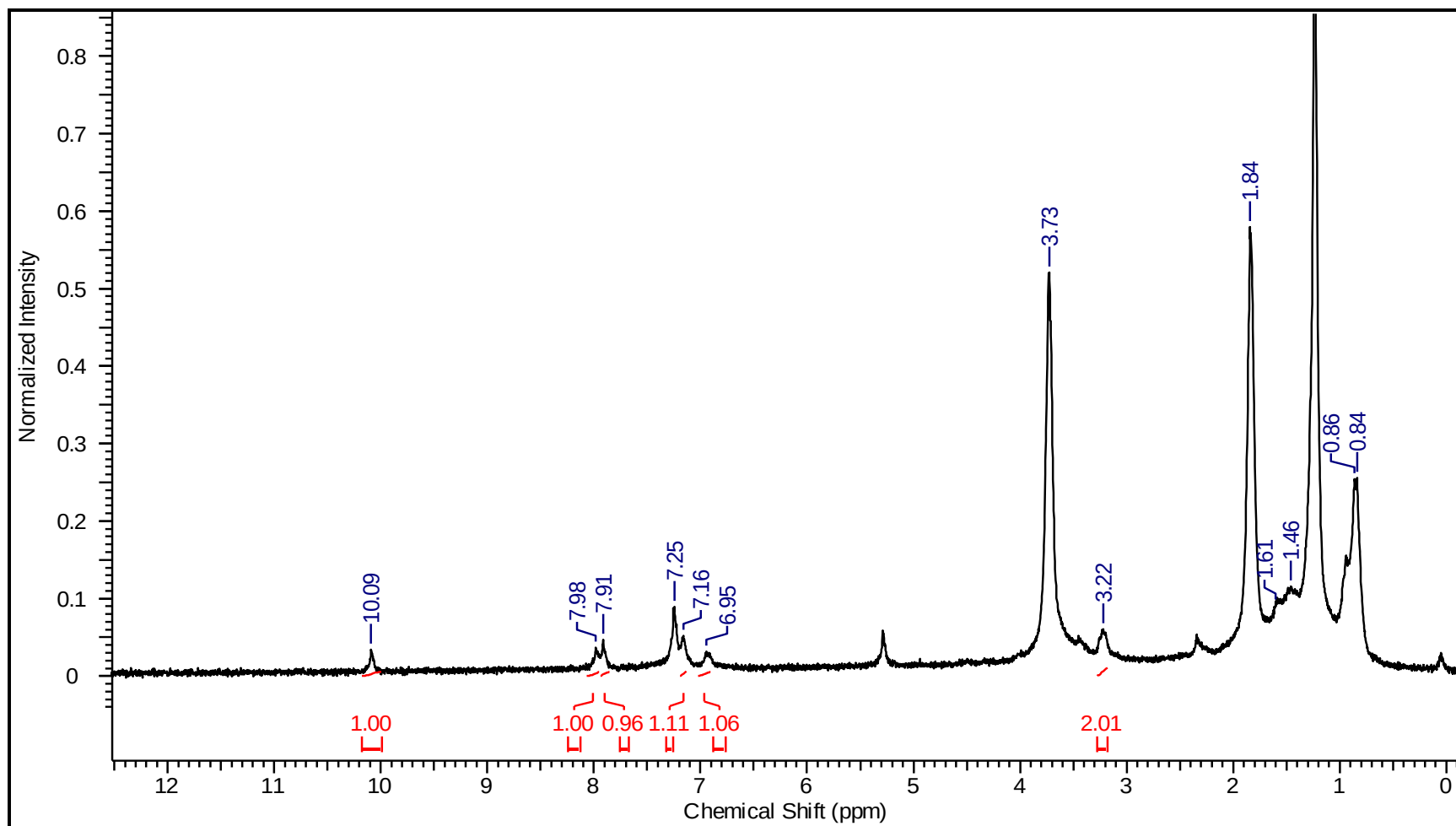
EK-71. ZrL3Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



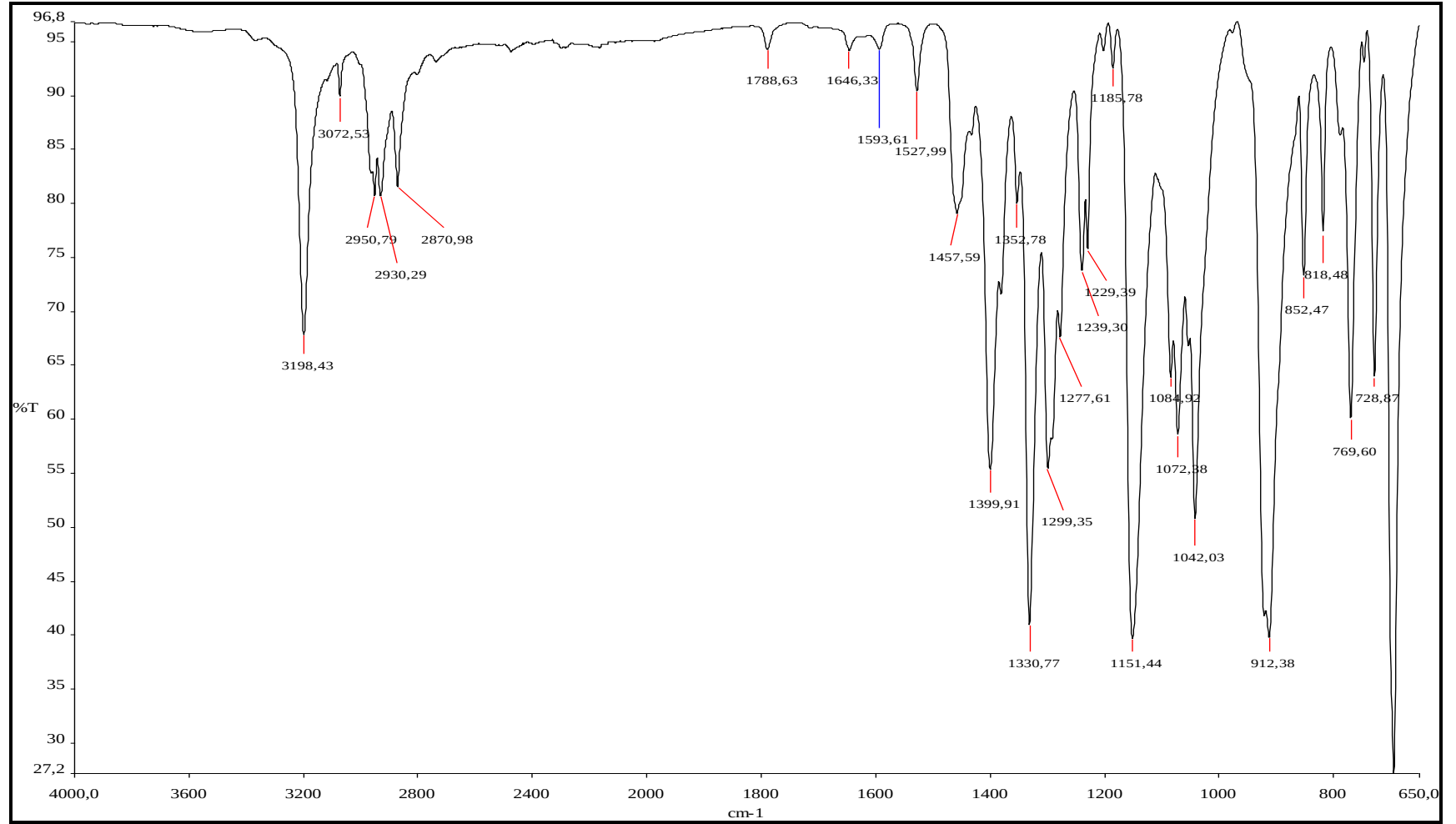
EK-72. ZrL_3Cl_2 bileşığının FT-IR spektrumu



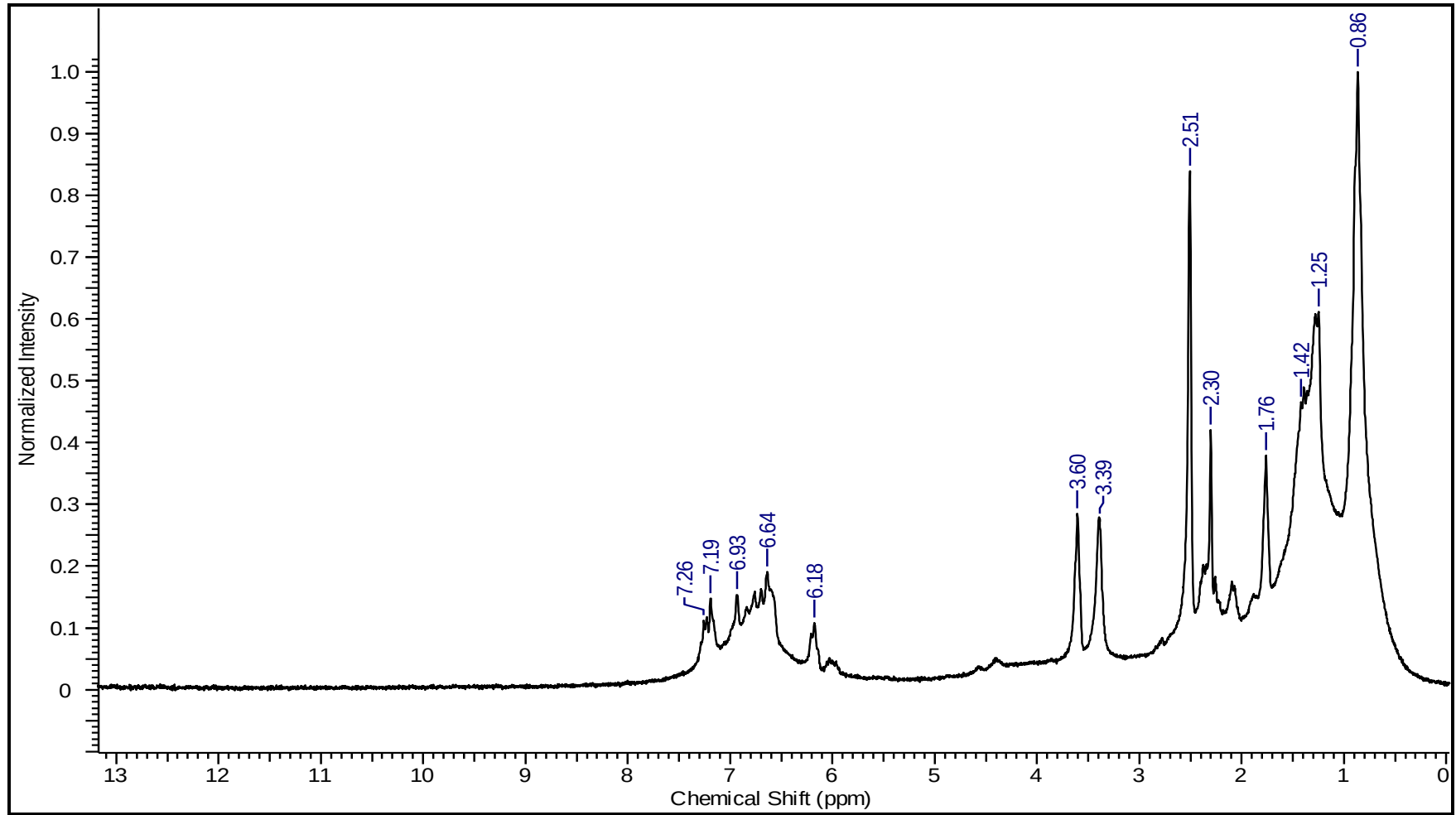
EK-73. ZrHL4Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



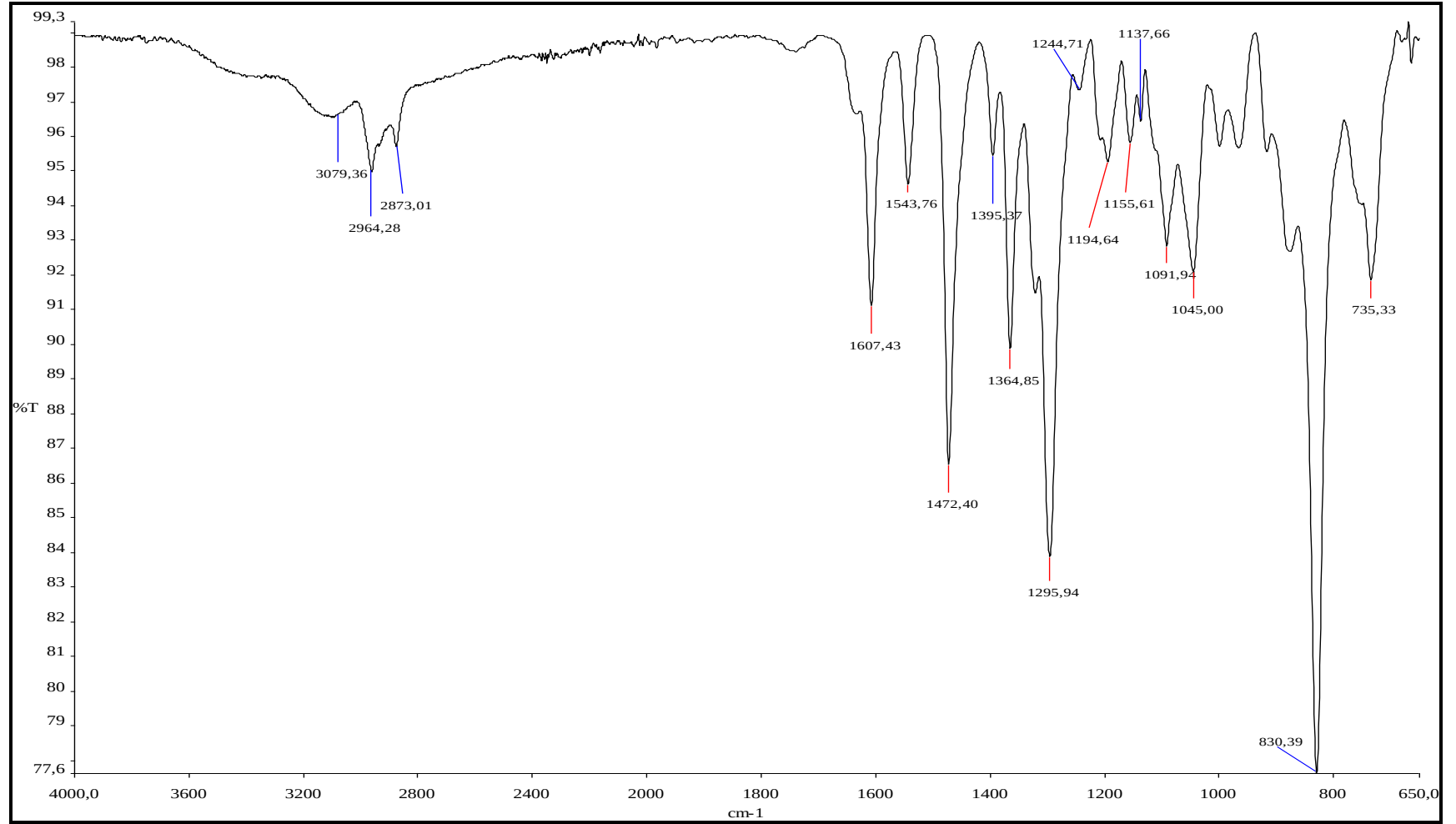
EK-74. ZrHL4Cl₃ bileşığının FT-IR spektrumu



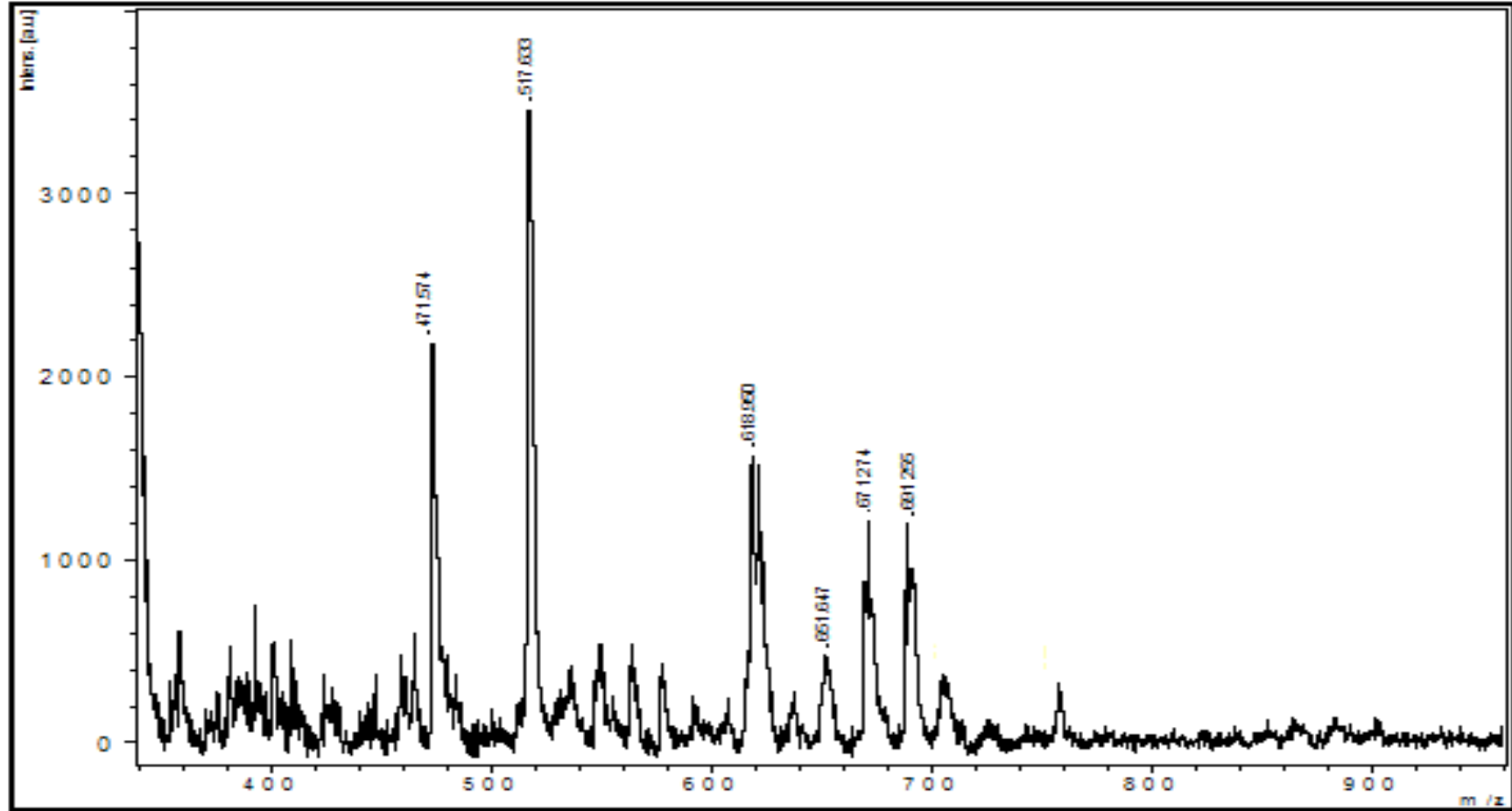
EK-75. ZrL4Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



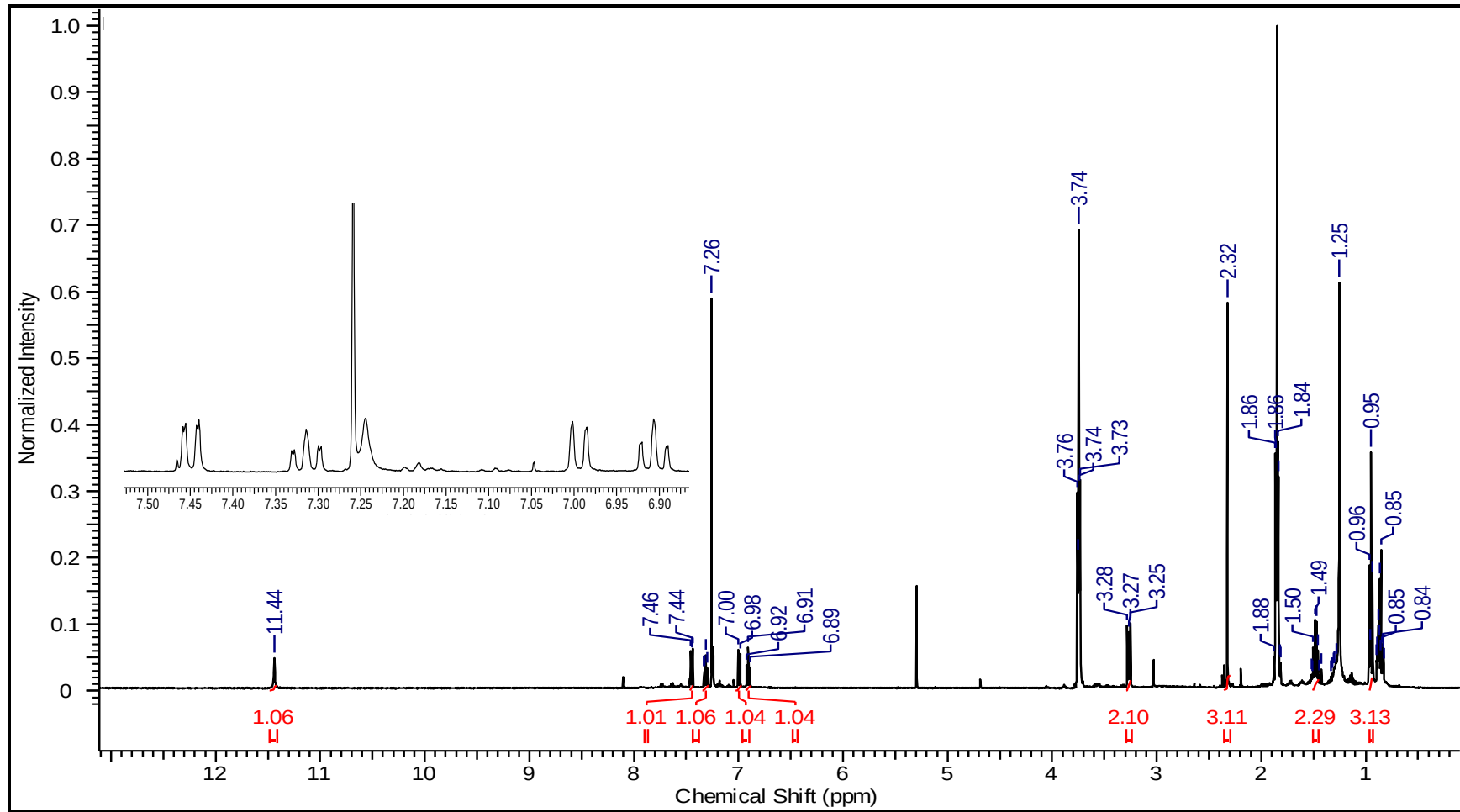
EK-76. ZrL4Cl₂ bileşığının FT-IR spektrumu



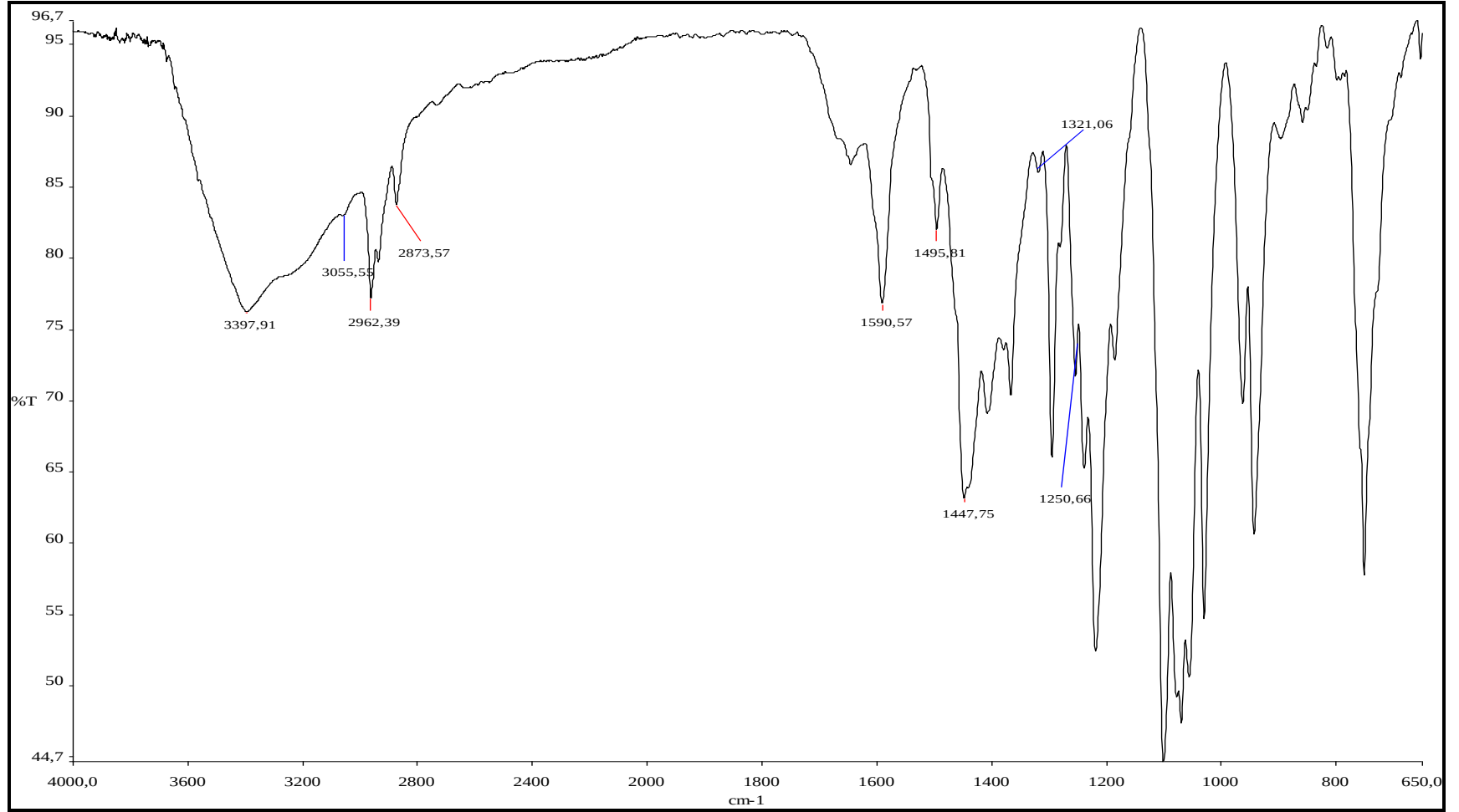
EK-77. ZrL4Cl₂ bileşığının MALDI-TOF MS kütle spektrumu



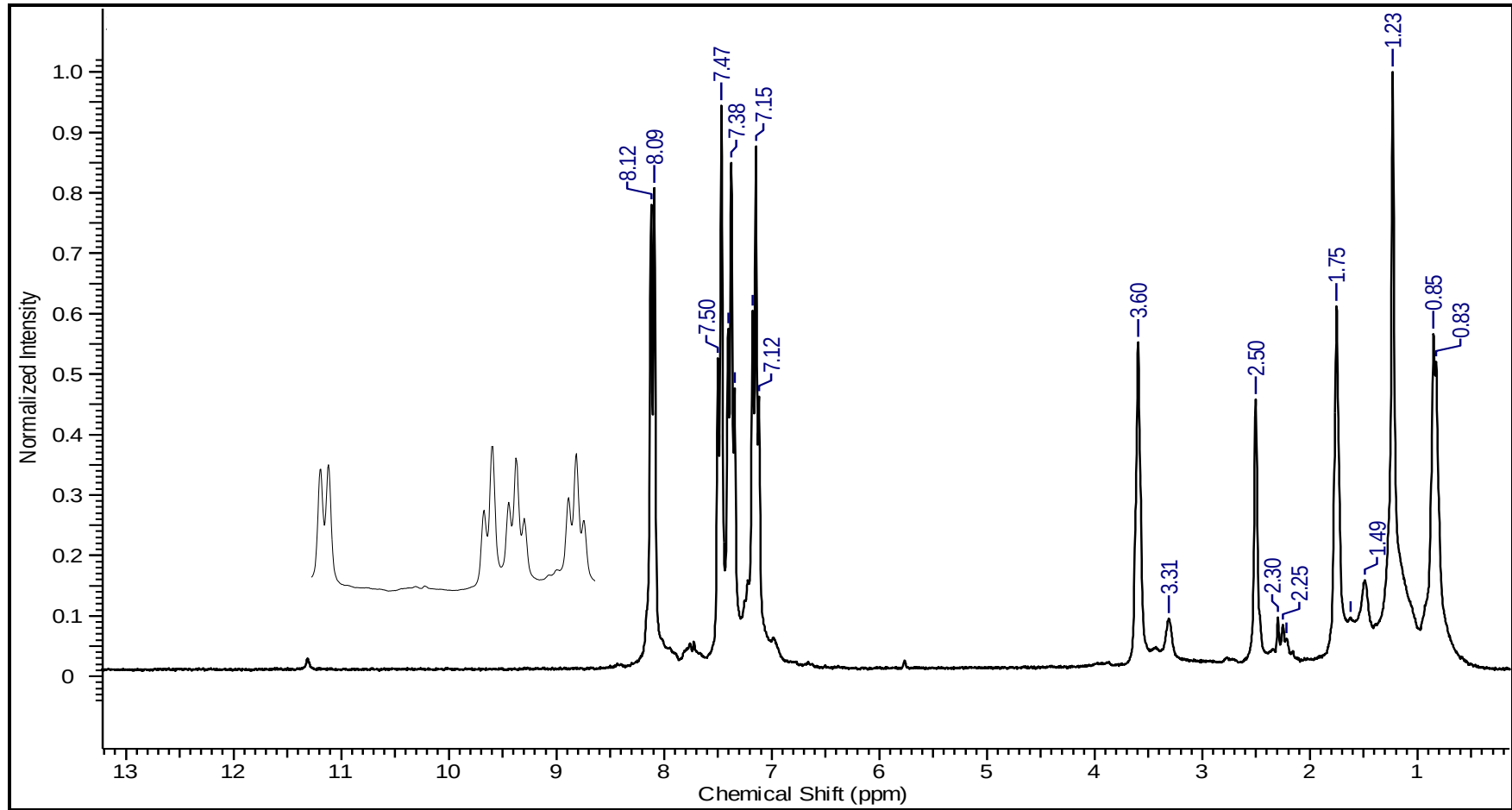
EK-78. ZrHL5Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



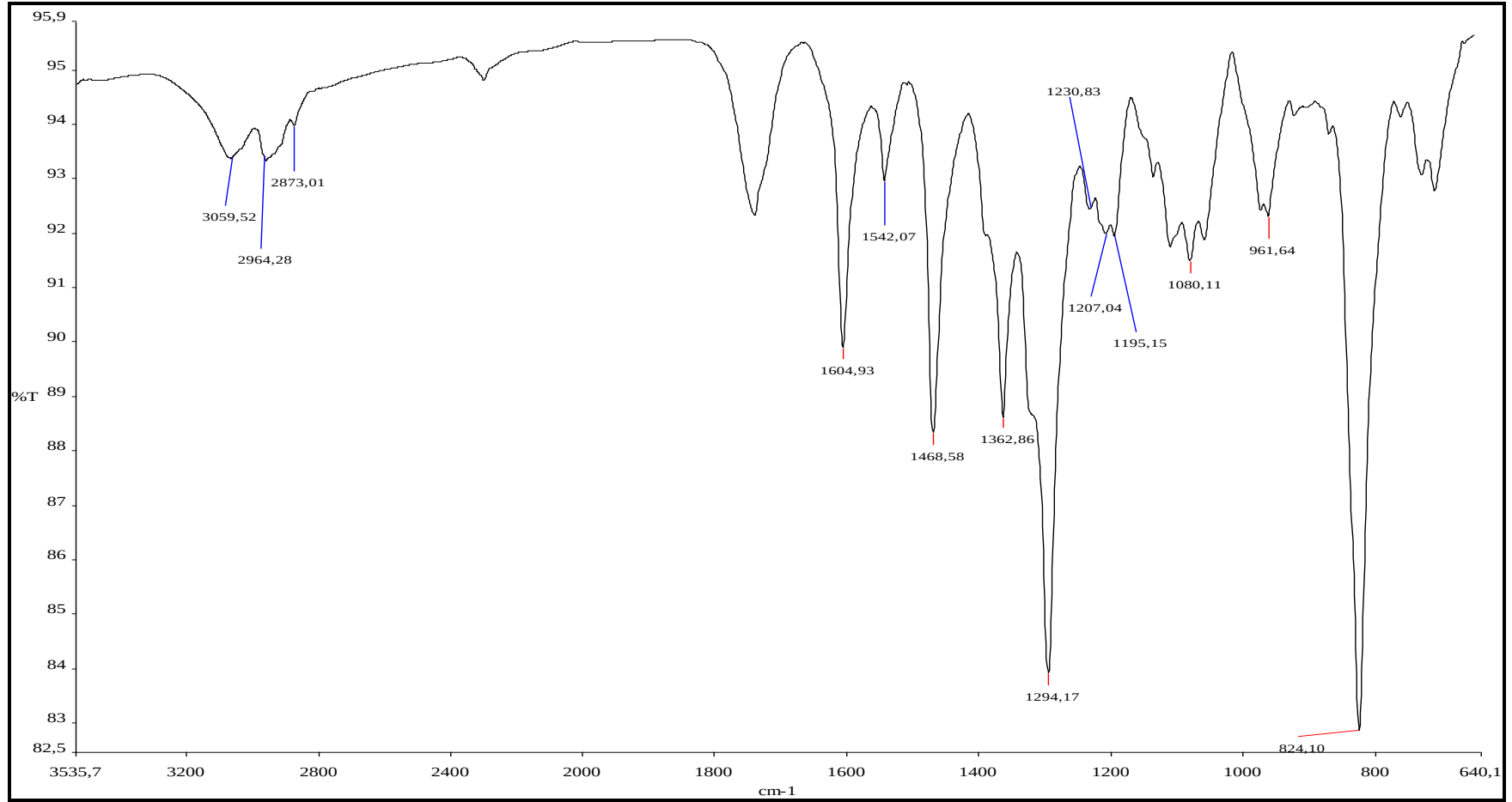
EK-79. ZrHL5Cl₃ bileşğinin FT-IR spektrumu



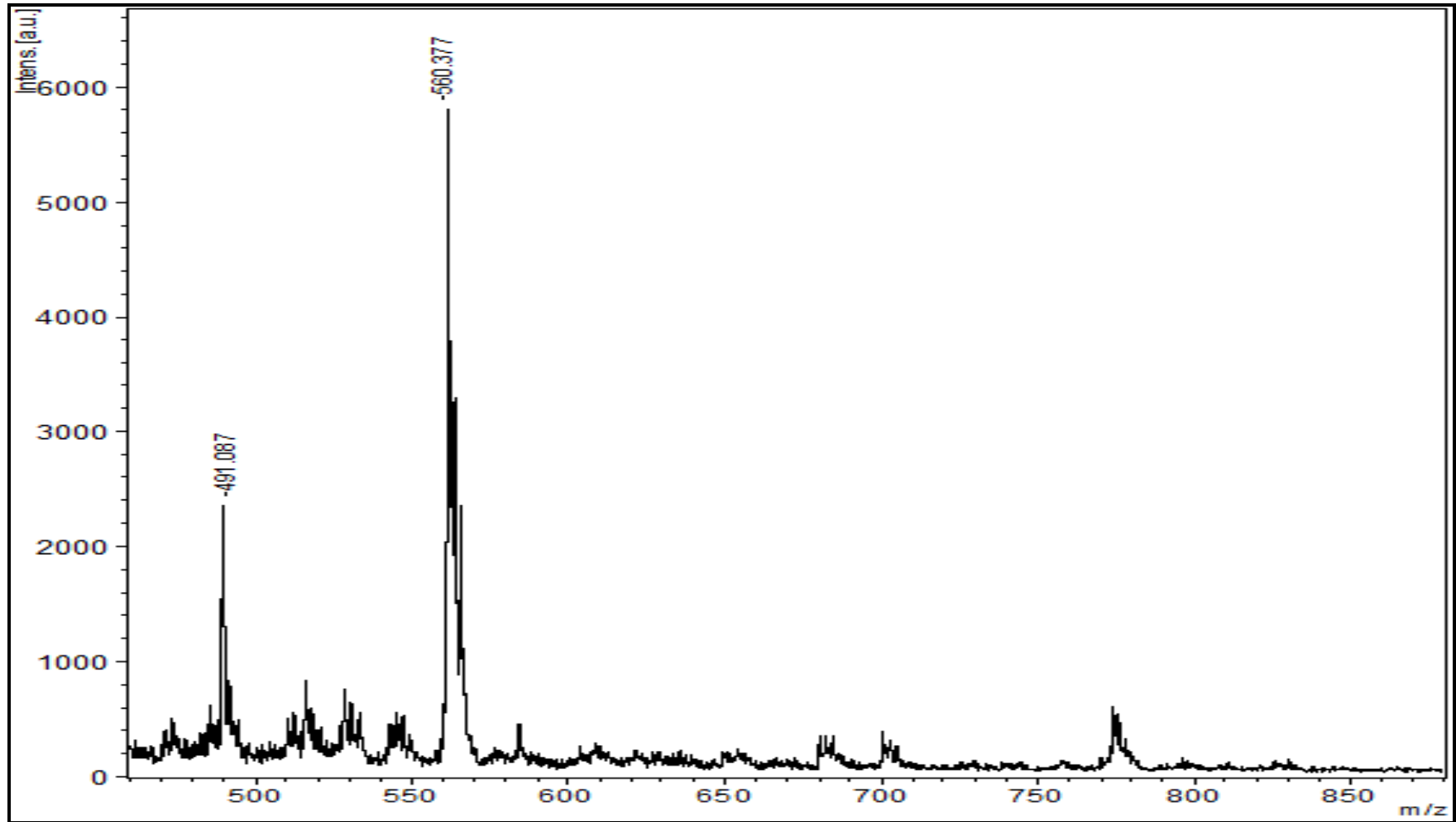
EK-80. ZrL5Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



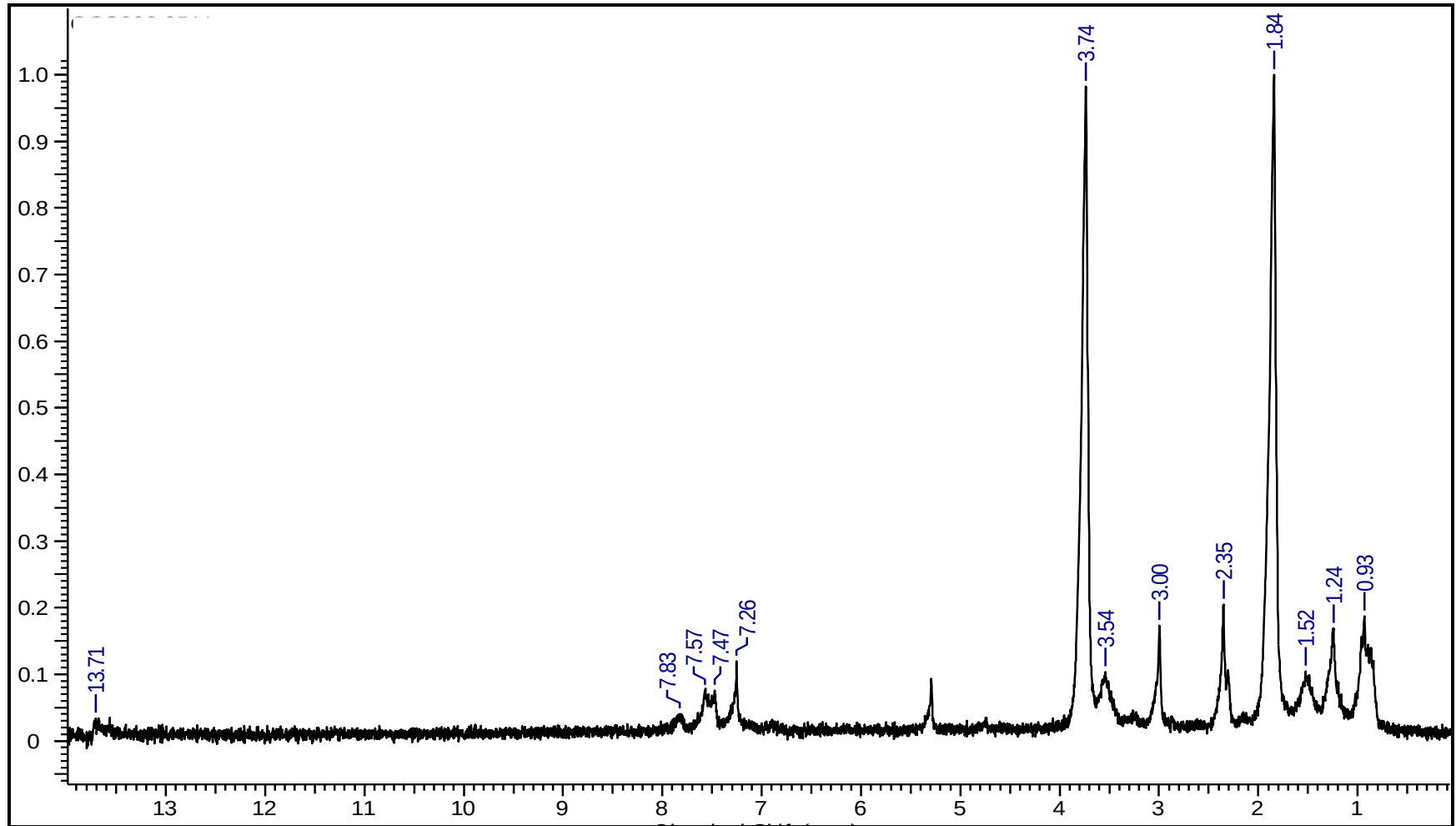
EK-81. ZrL5Cl₂ bileşığının FT-IR spektrumu



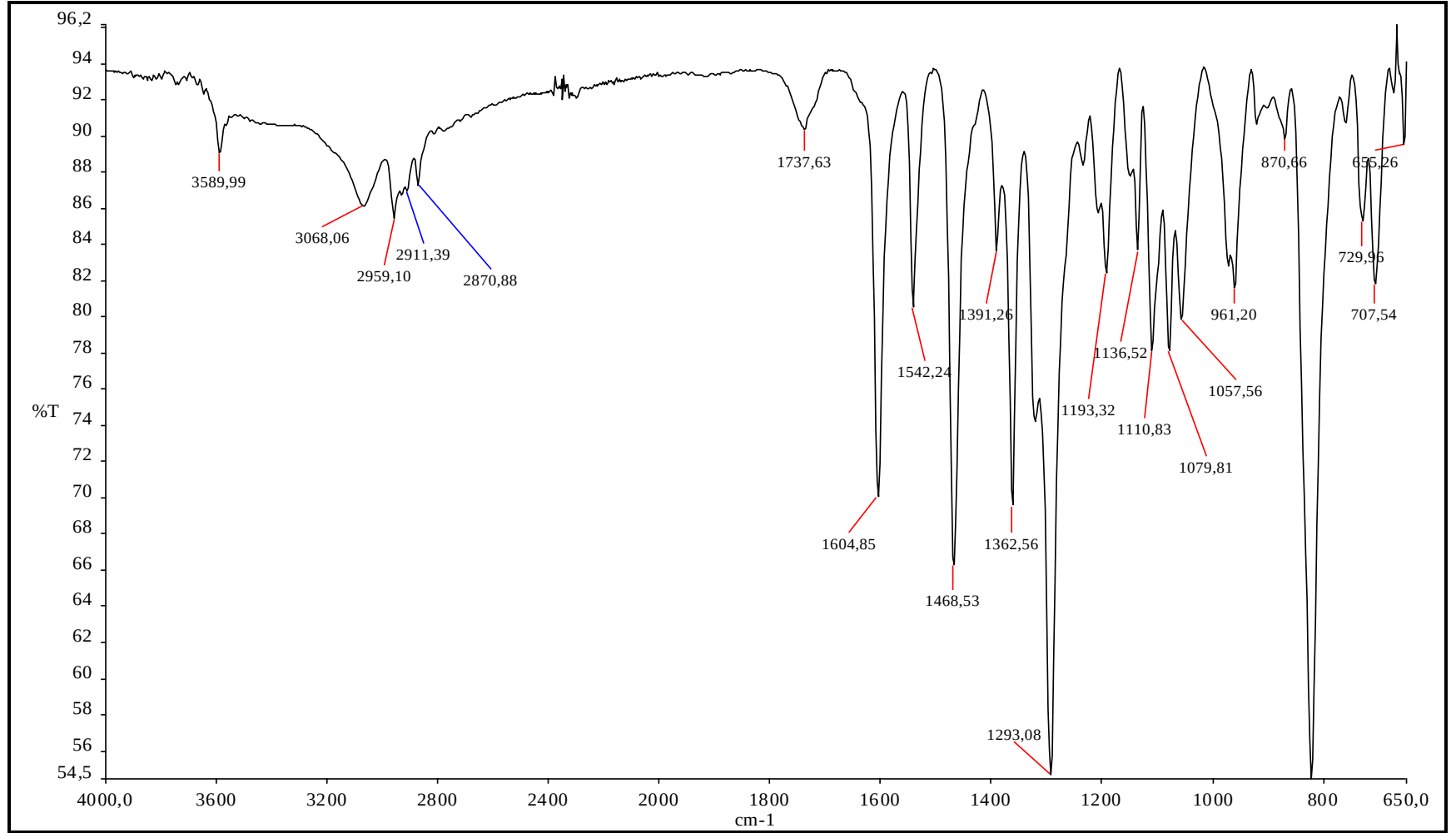
EK-82. ZrL5Cl₂ bileşığının MALDI-TOF MS kütle spektrumu



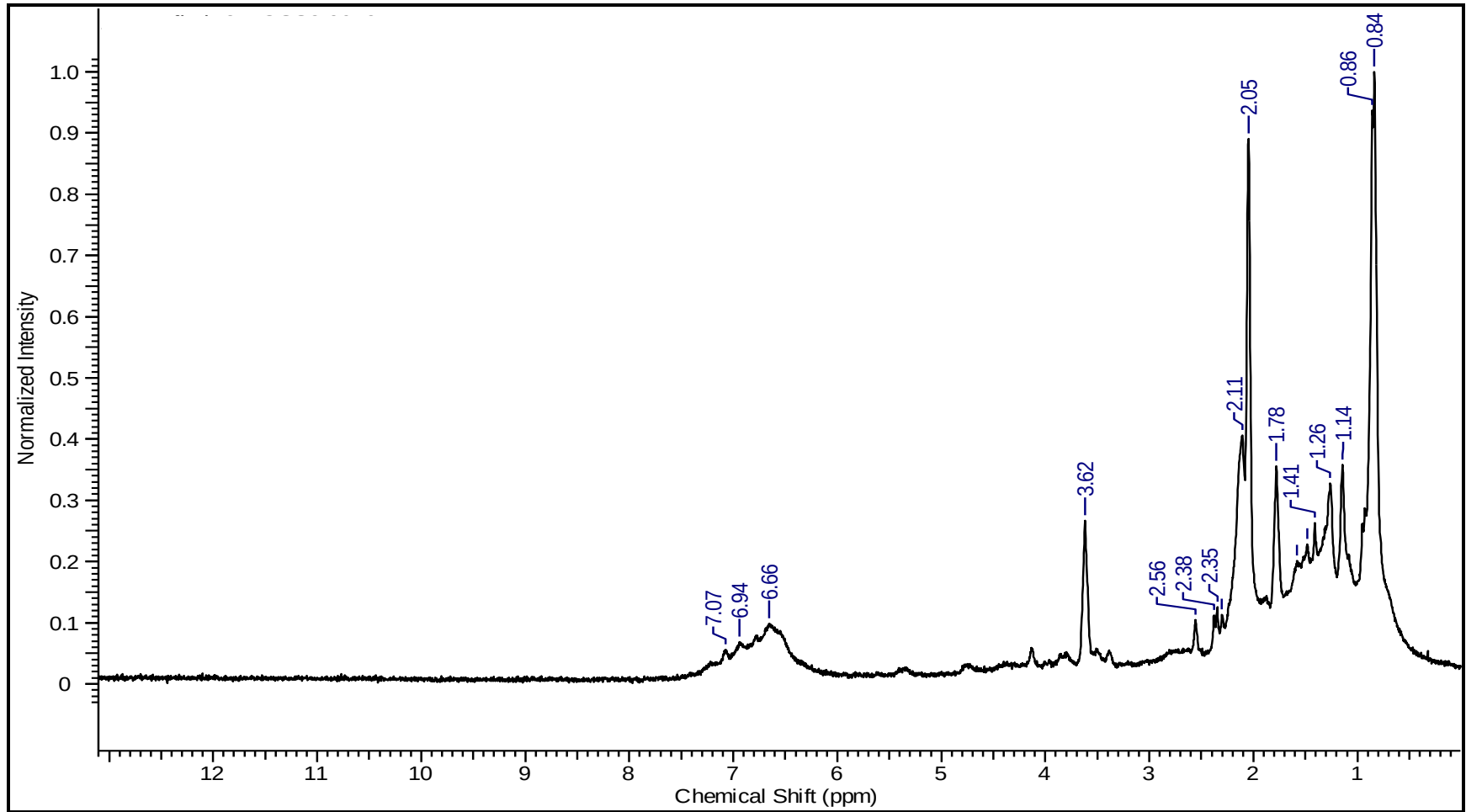
EK-83. ZrHL6Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



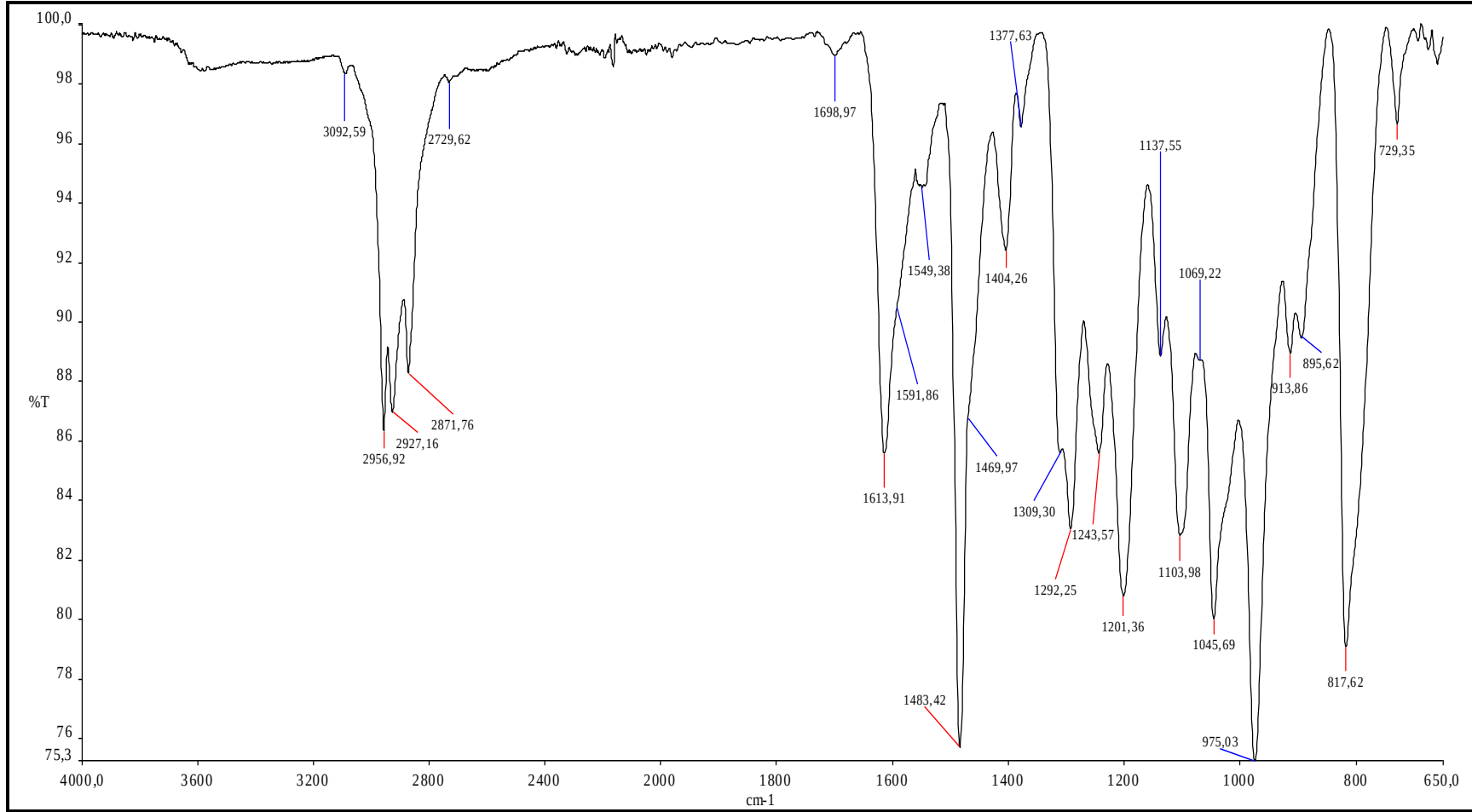
EK-84. ZrHL6Cl₃ bileşğinin FT-IR spektrumu



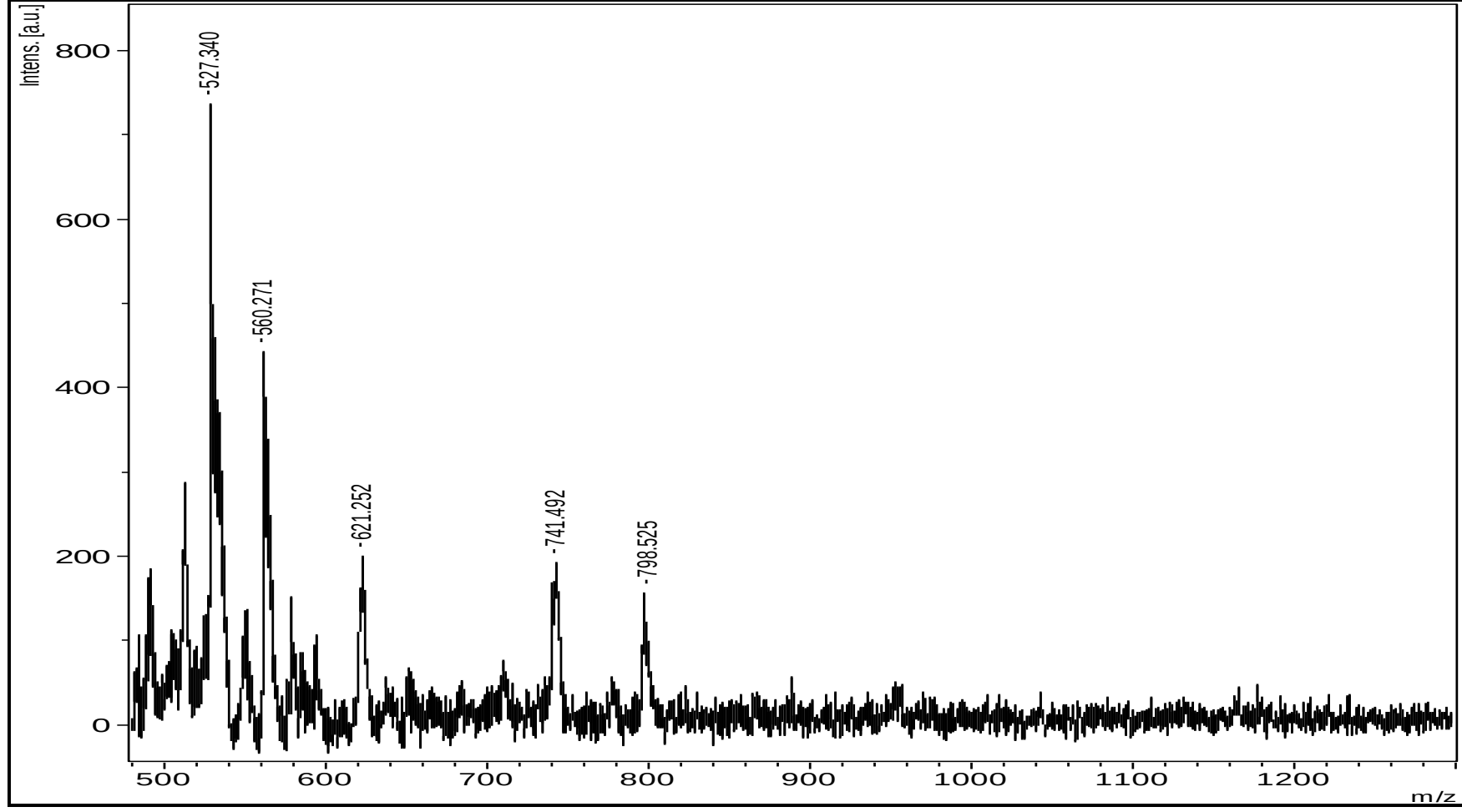
EK-85. ZrL6Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



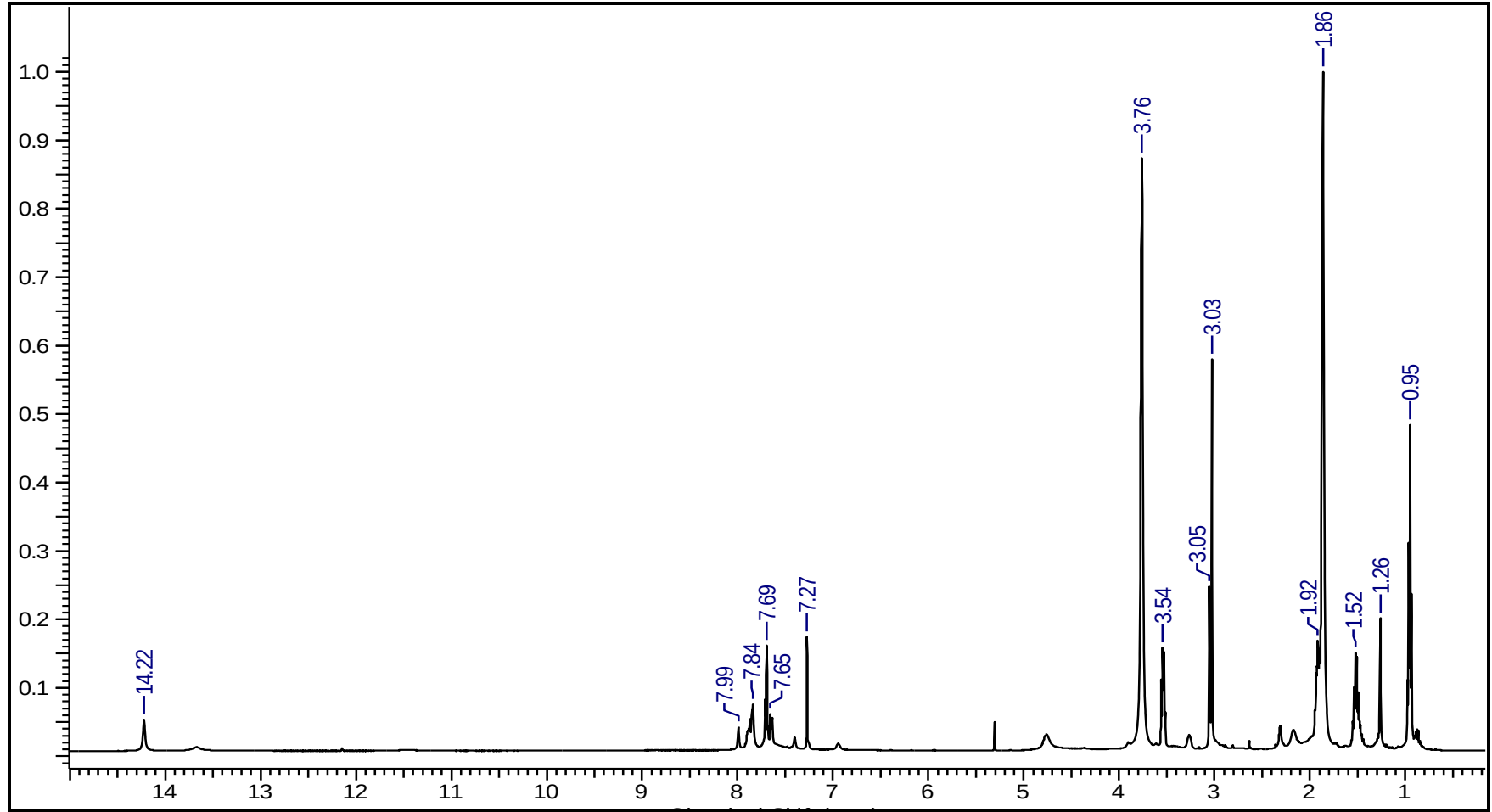
EK-86. ZrL6Cl₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu



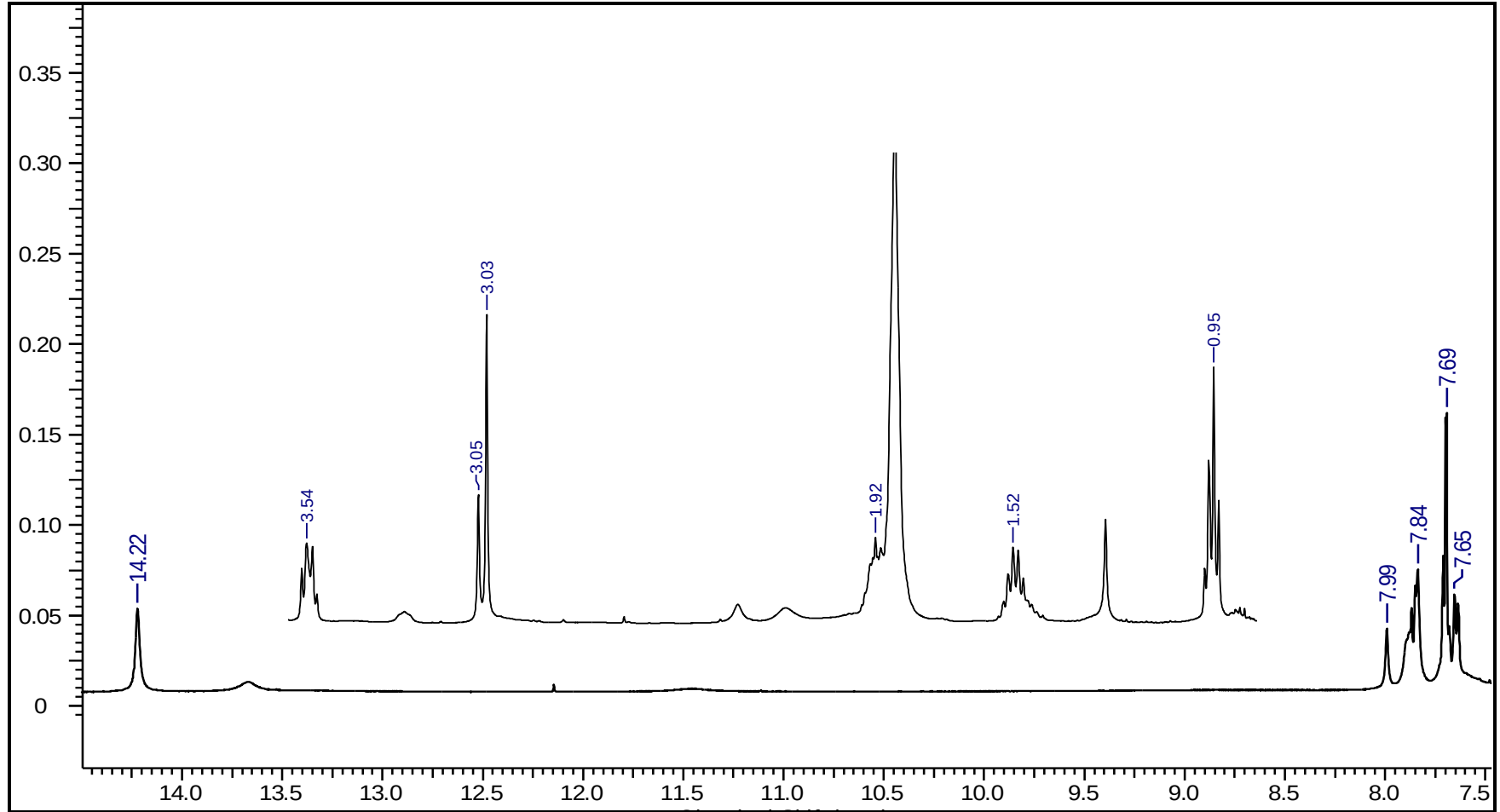
EK-87. ZrL6Cl₂ bileşığının MALDI-TOF MS kütle spektrumu



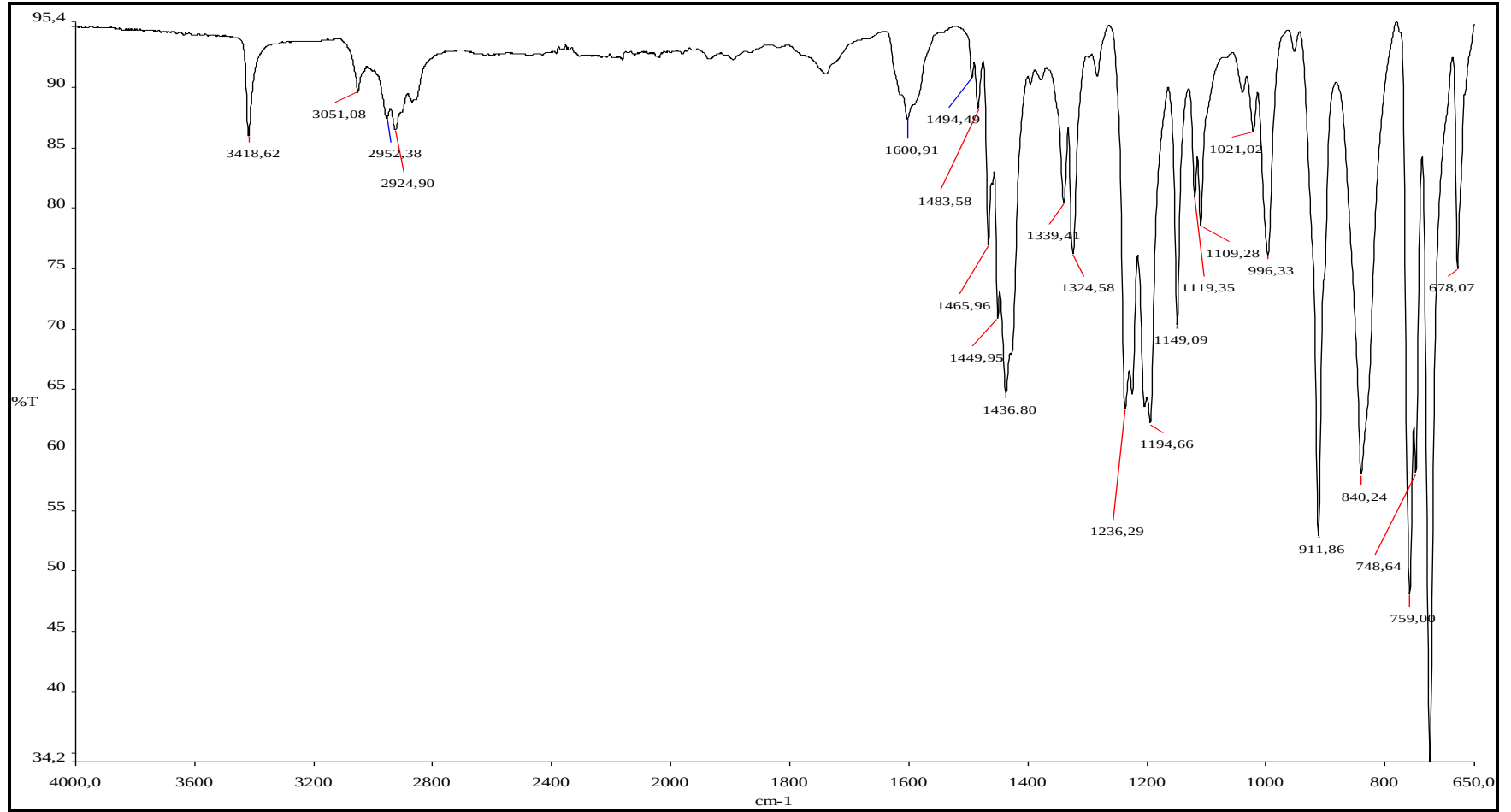
EK-88. ZrHL7Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



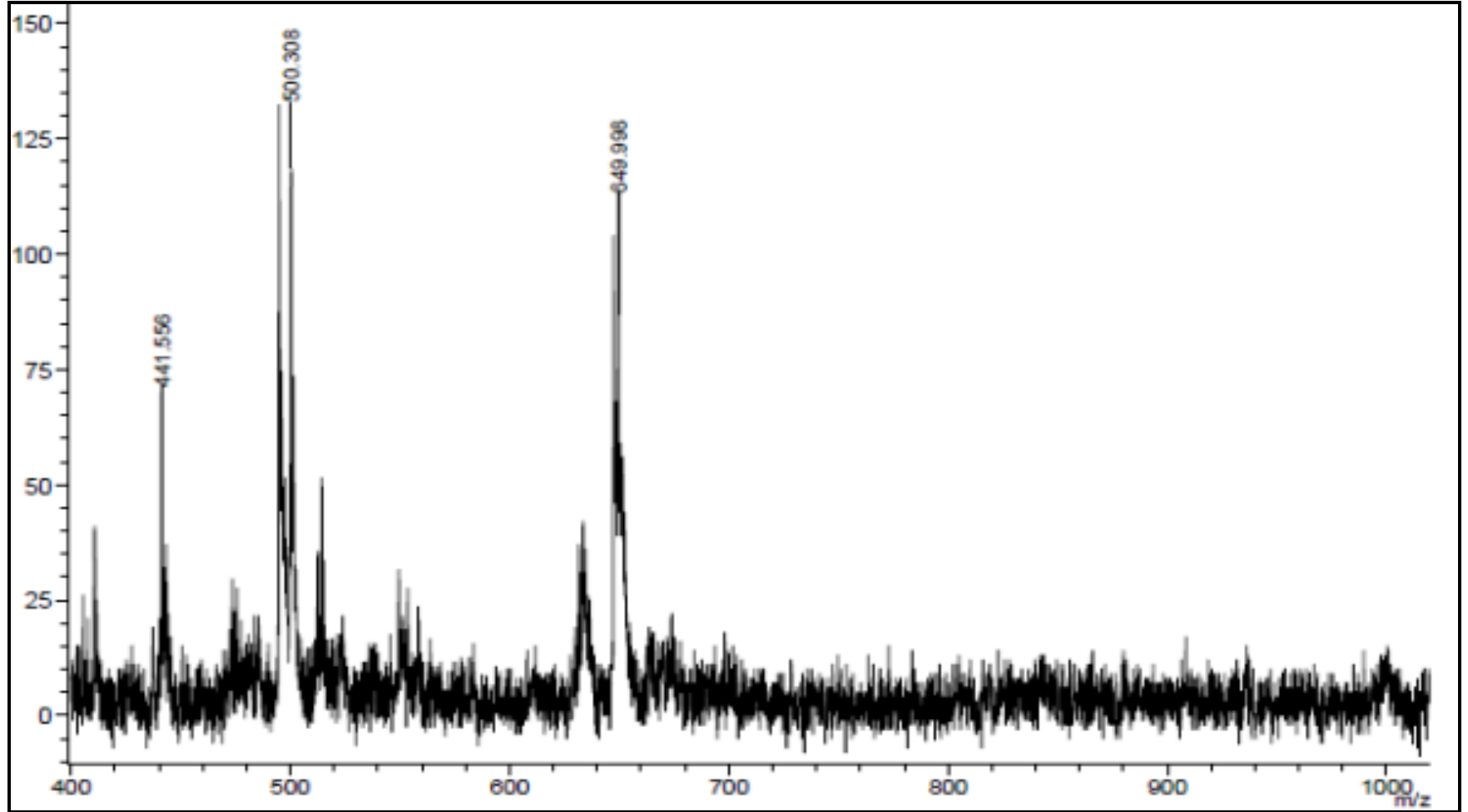
EK-88. (Devam) ZrHL7Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



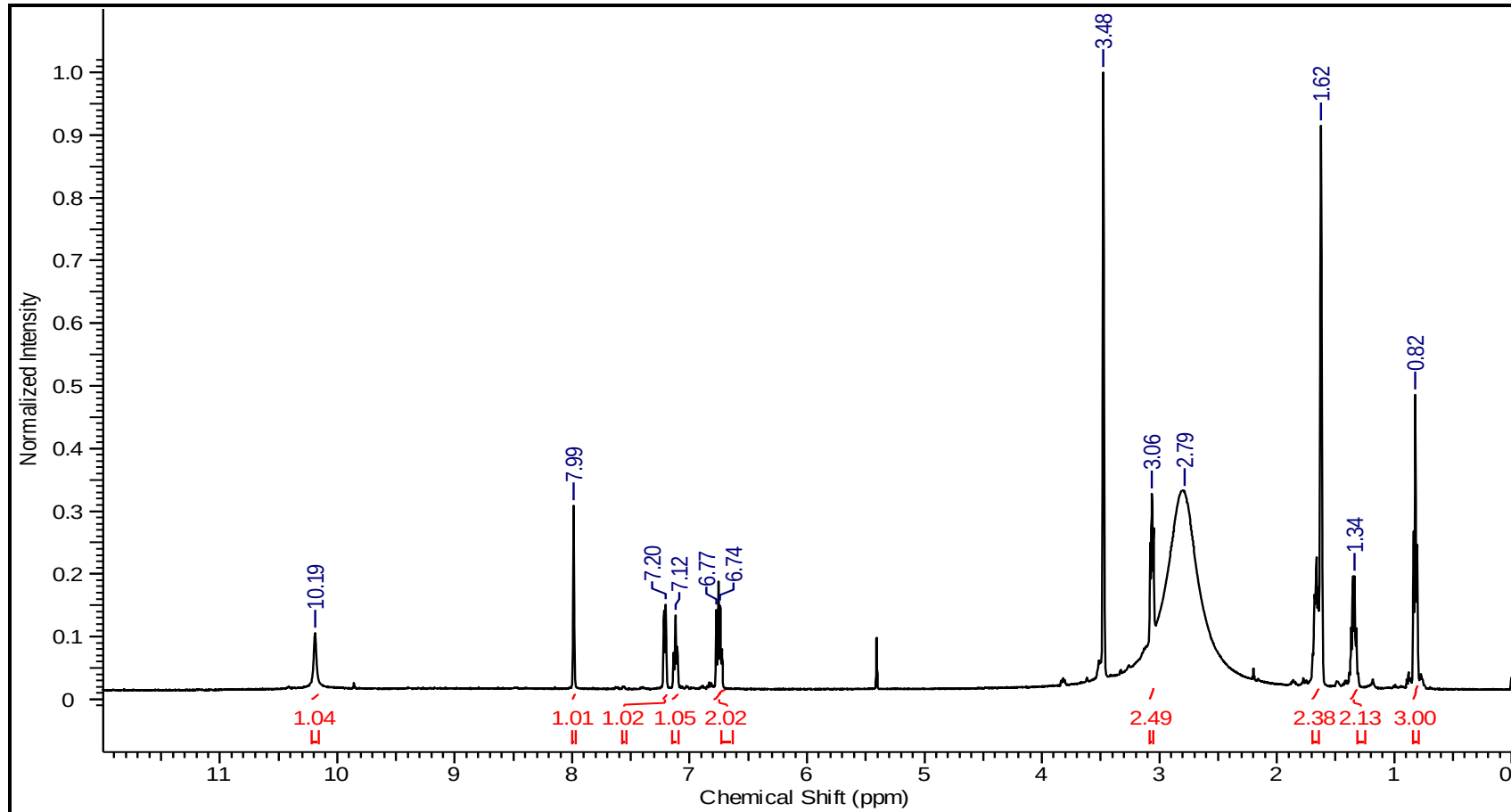
EK-89. ZrHL7Cl₃ bileşığının FT-IR spektrumu



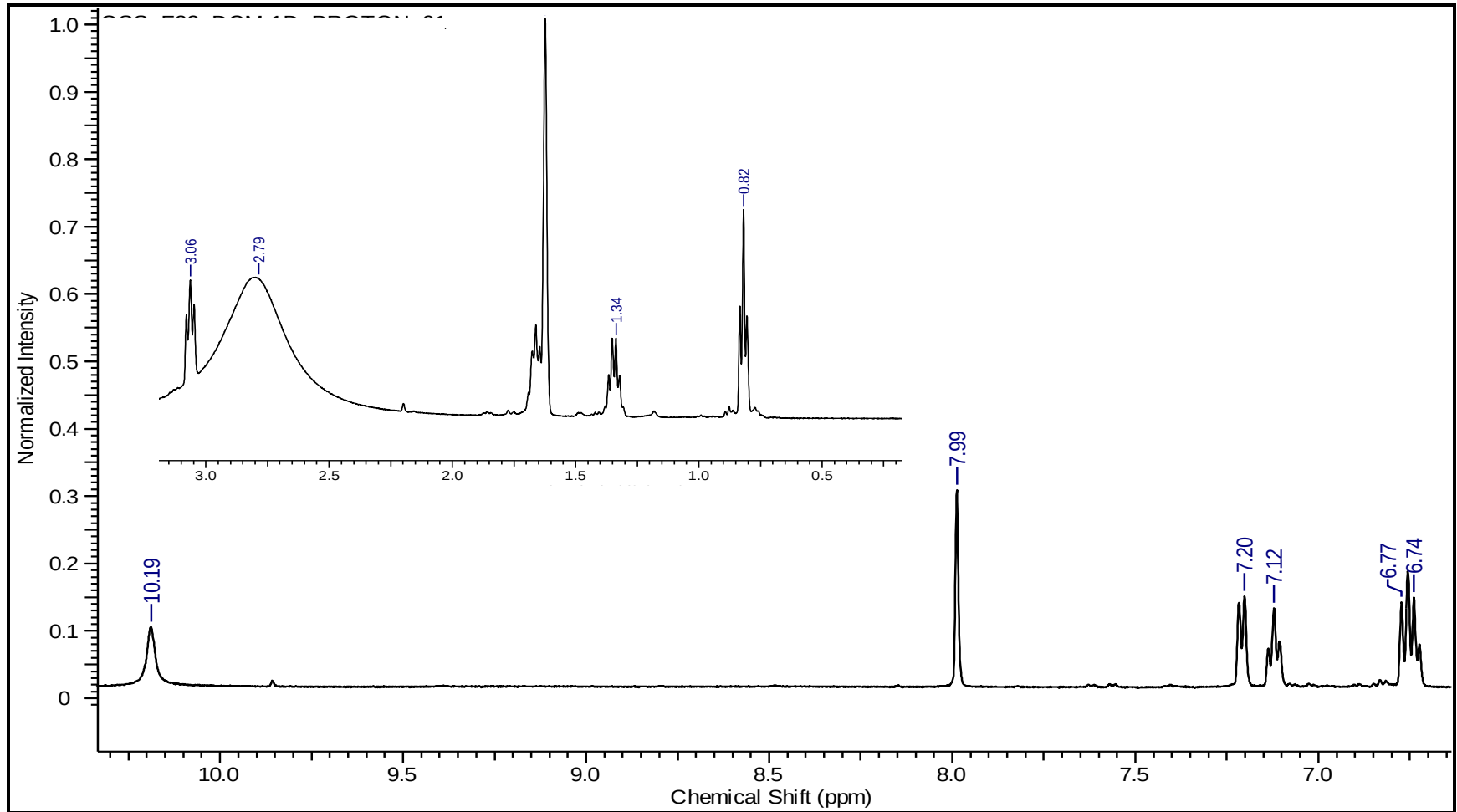
EK-90. ZrHL7Cl₃ bileşğinin MALDI-TOF MS kütle spektrumu



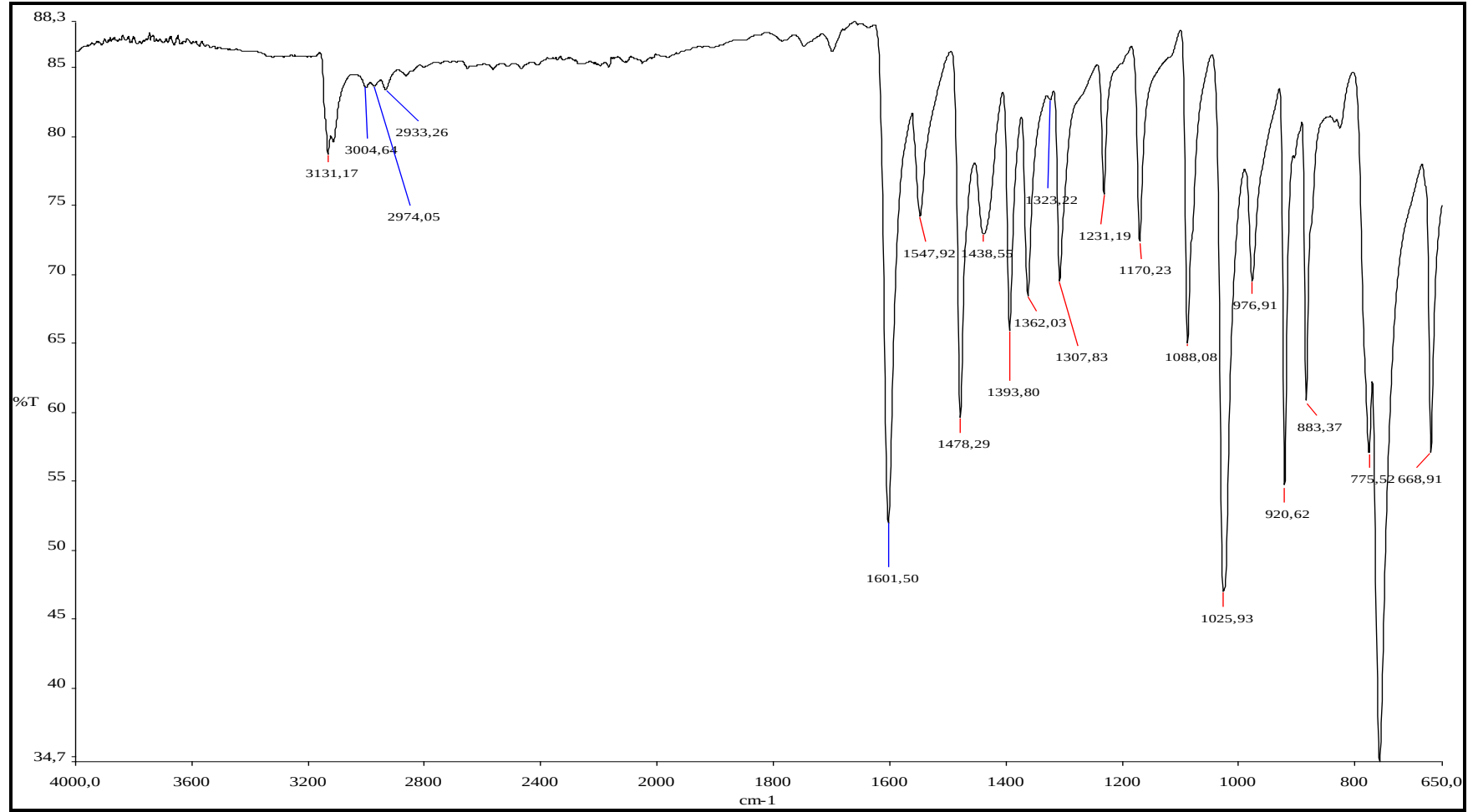
EK-91. HfHL2Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



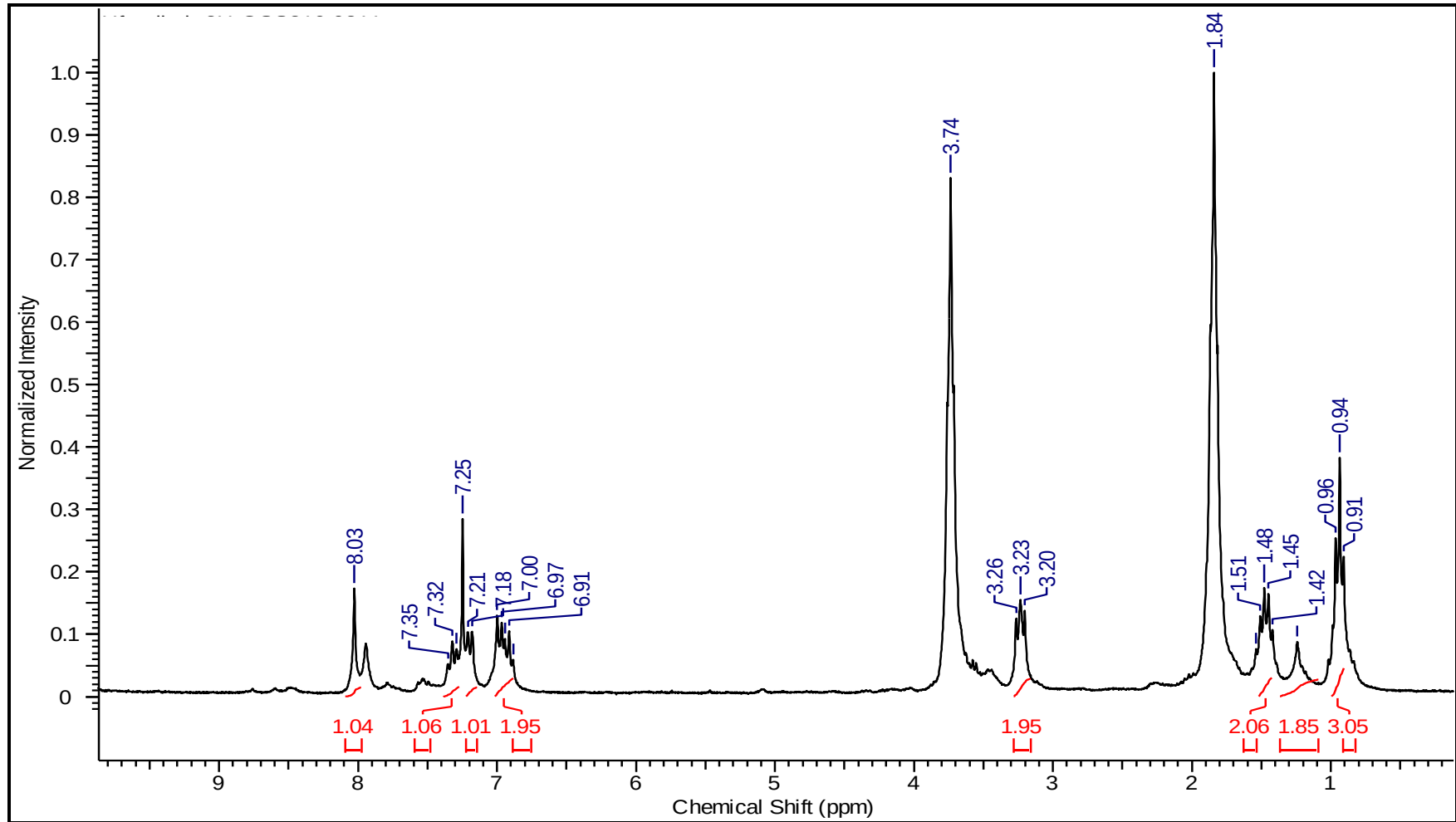
EK-91. (Devam) HfHL2Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



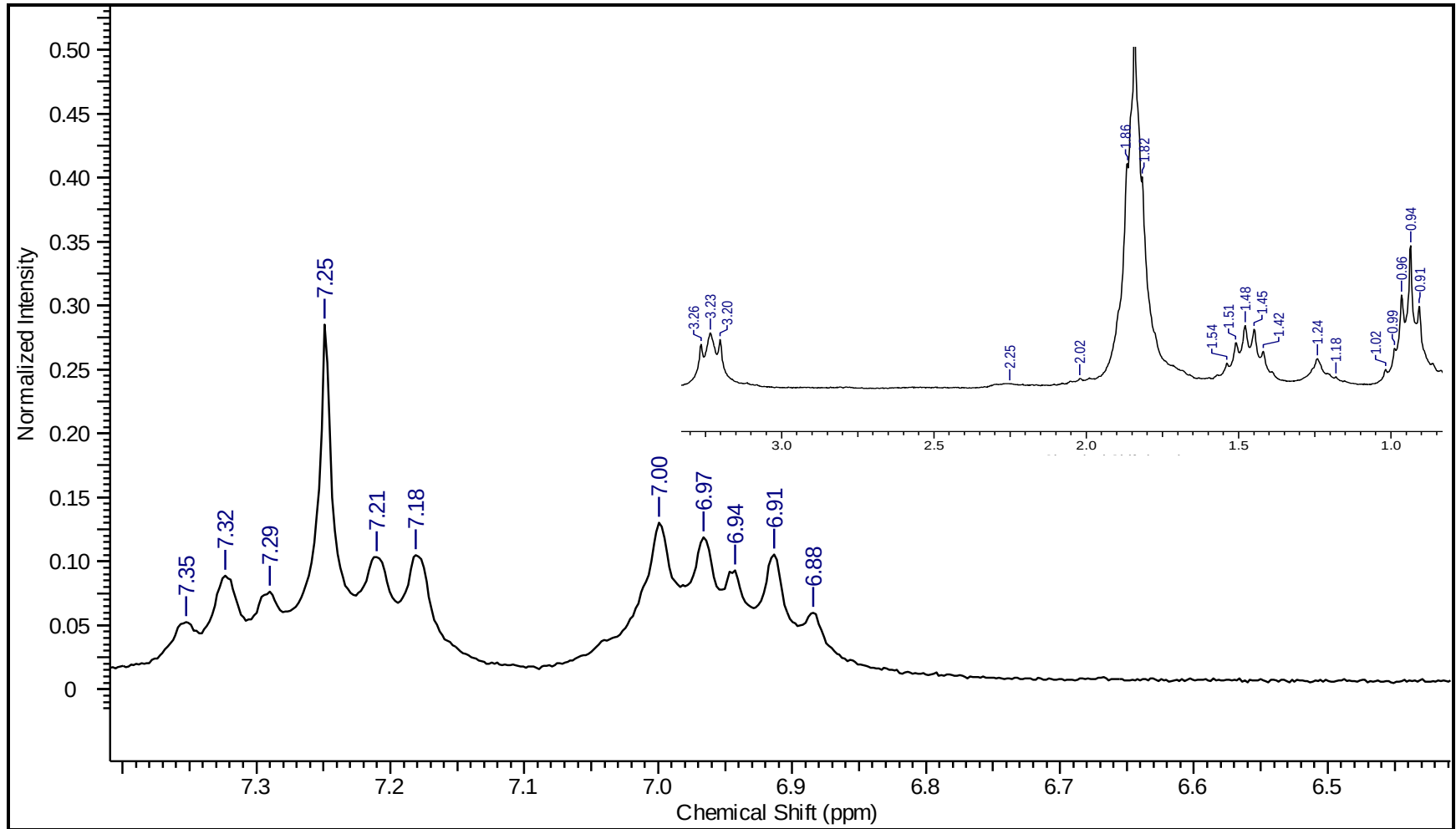
EK-92. HfHL2Cl₃ bileşğinin FT-IR spektrumu



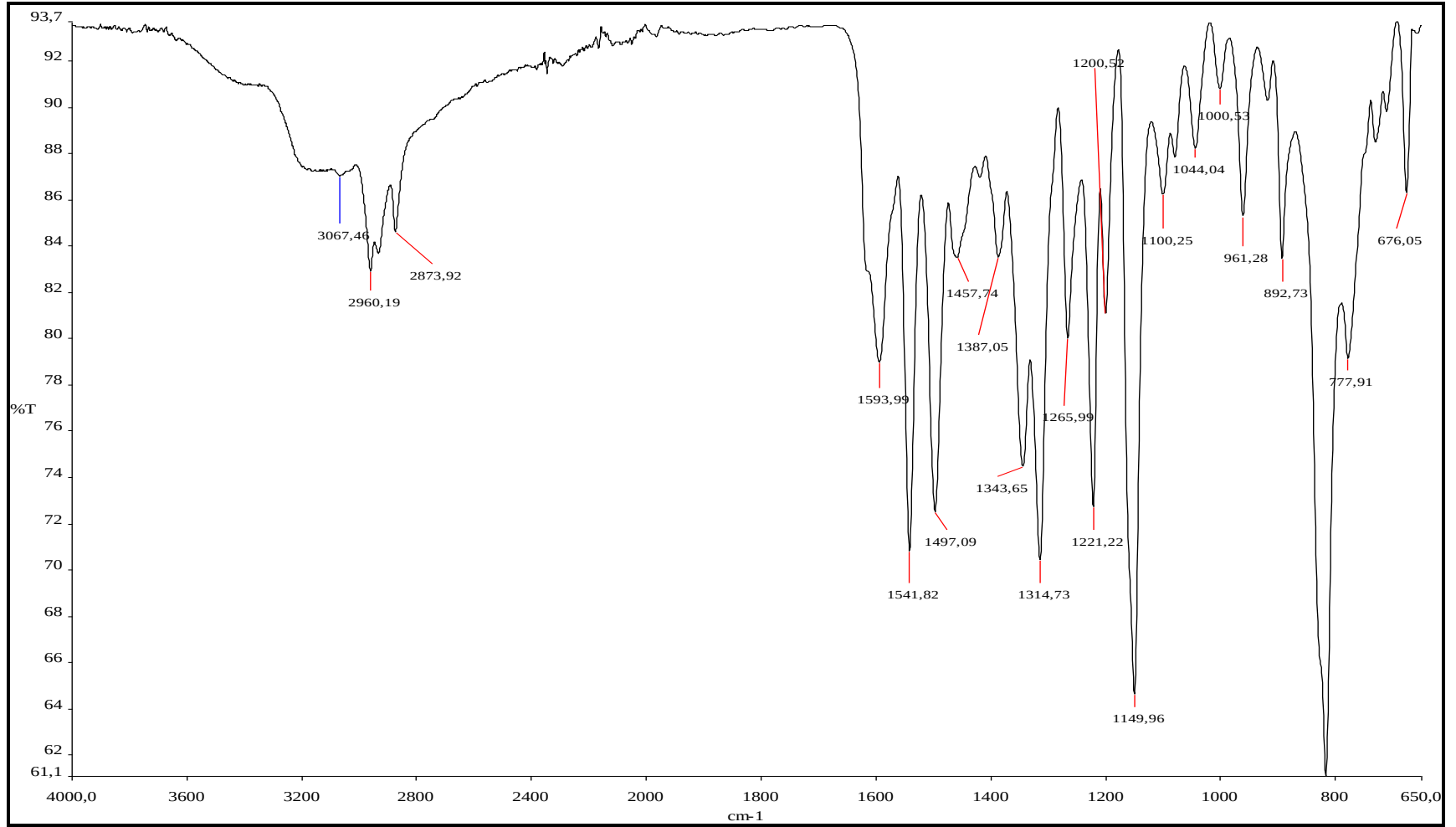
EK-93. HfL2Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



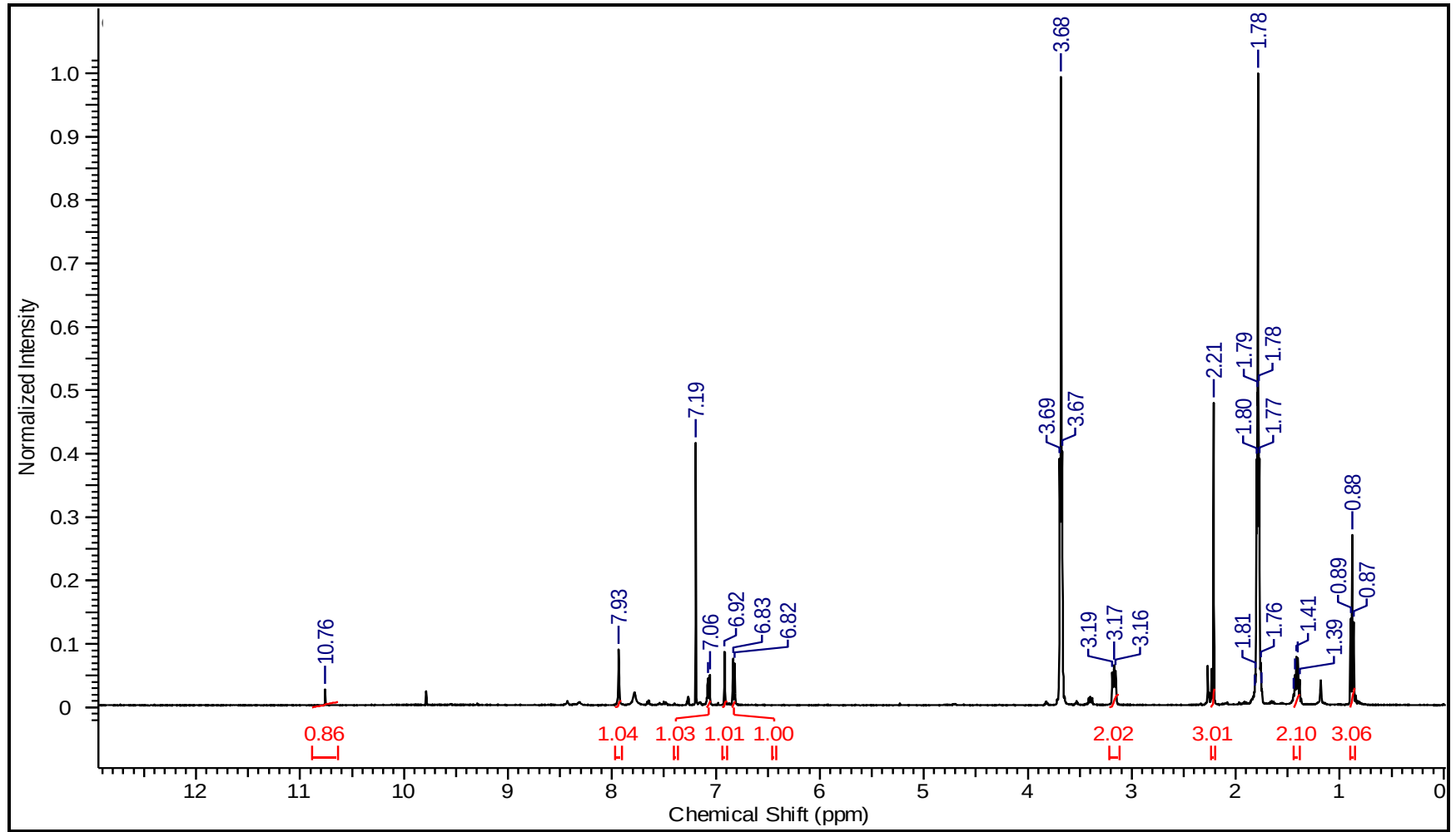
EK-93. (Devam) HfL2Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



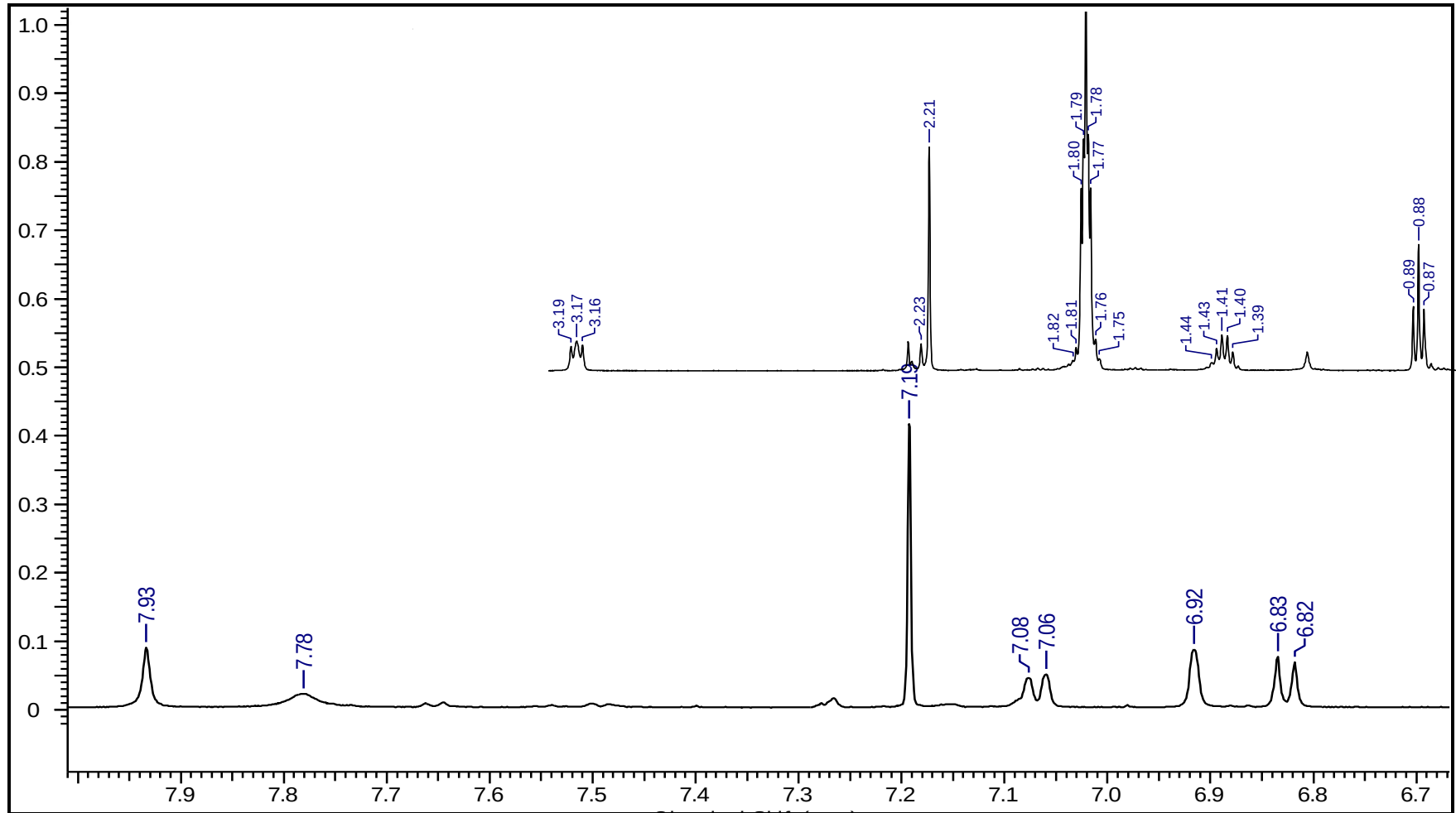
EK-94. HfL2Cl₂ bileşğinin FT-IR spektrumu



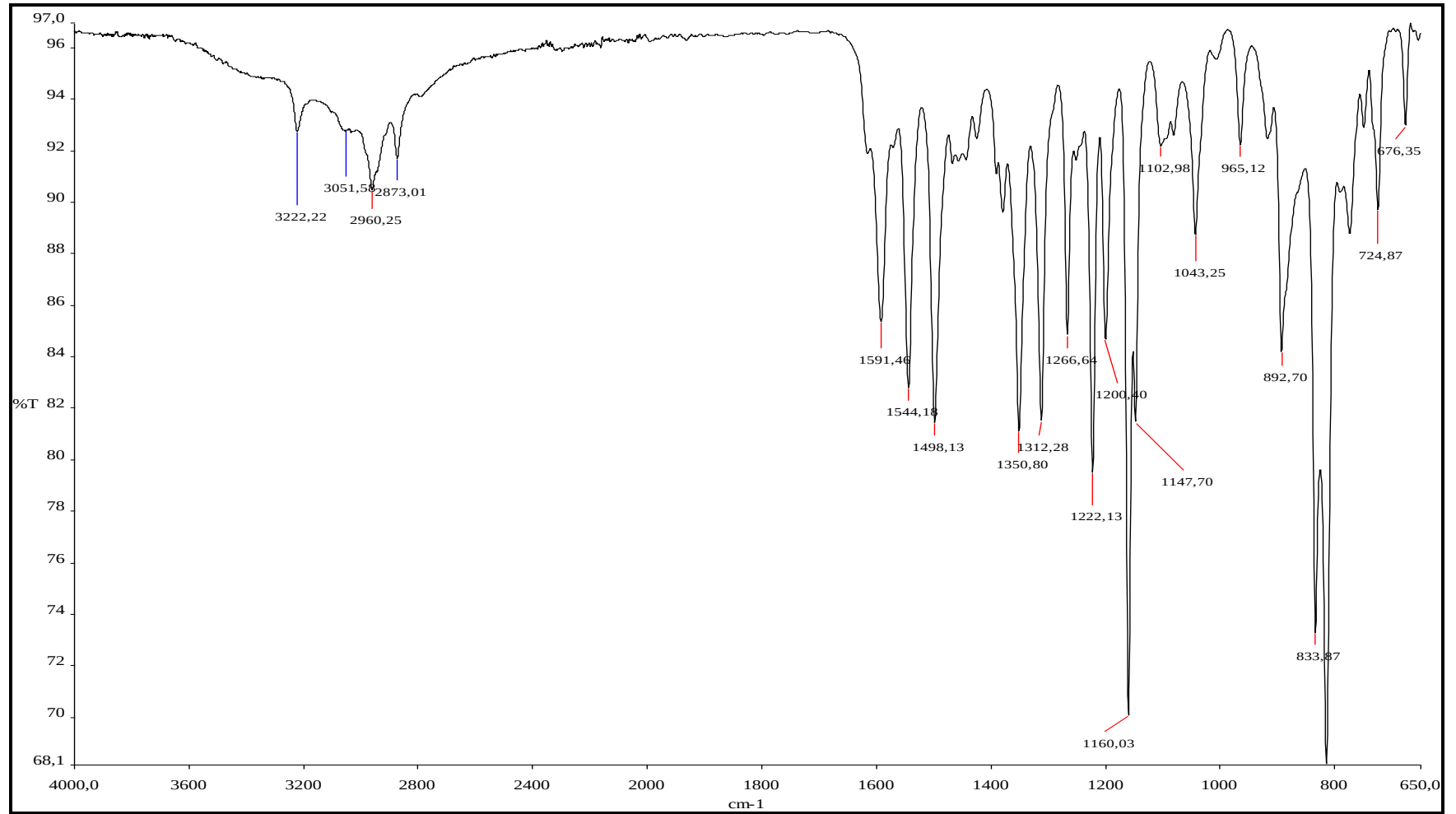
EK-95. HfHL3Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



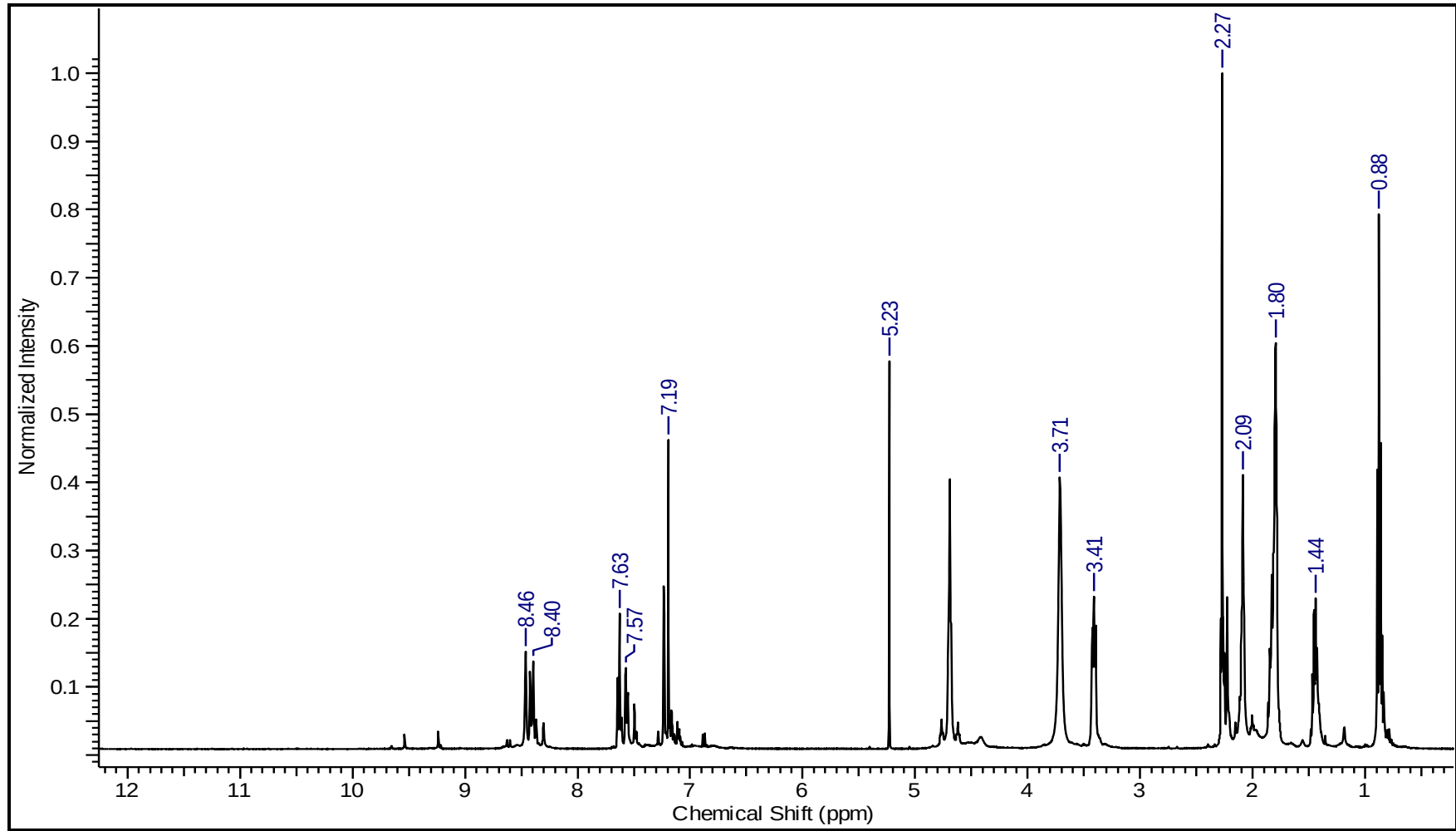
EK-95. (Devam) HfHL3Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



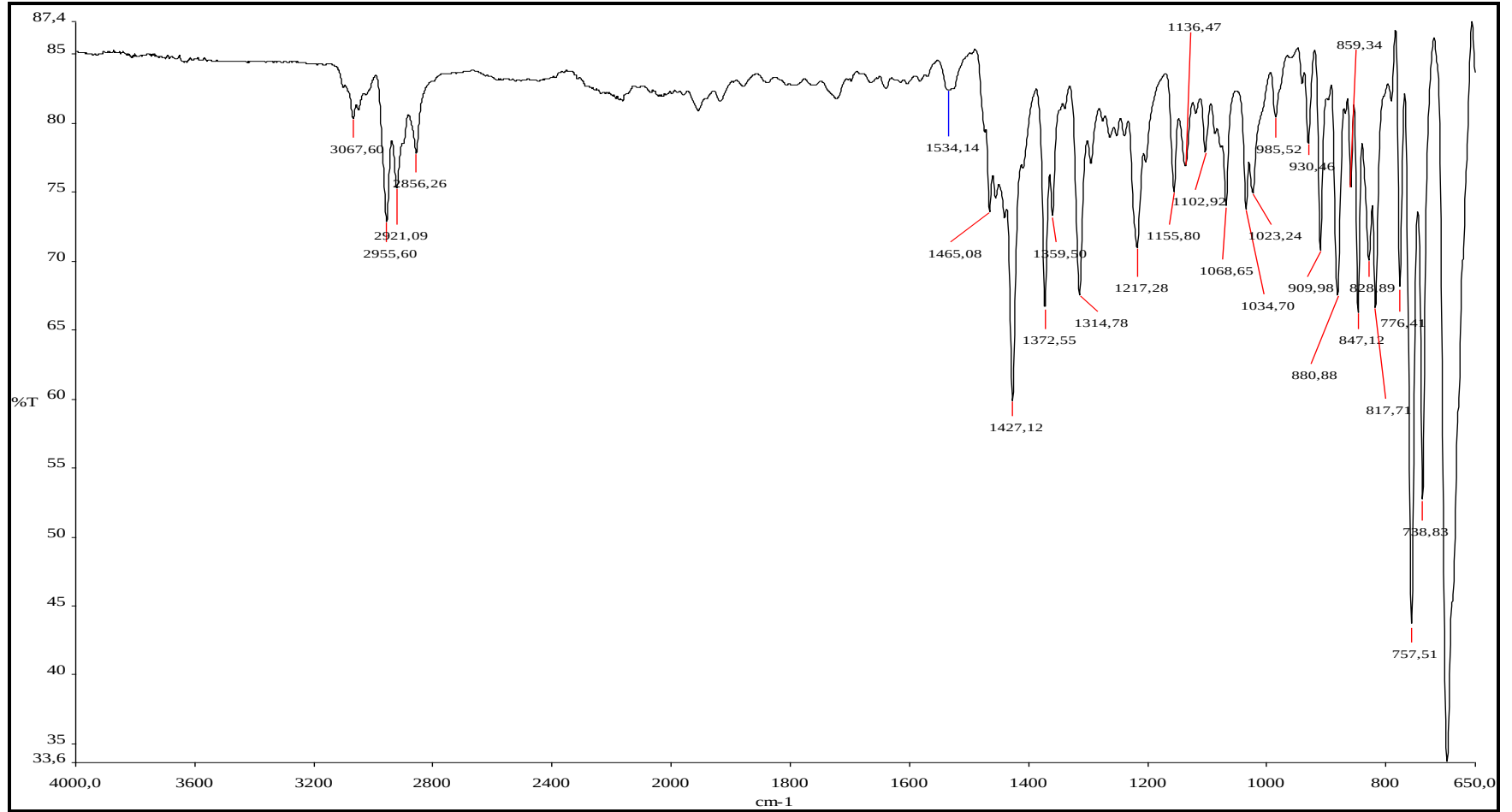
EK-96. HfHL3Cl₃ bileşğinin FT-IR spektrumu



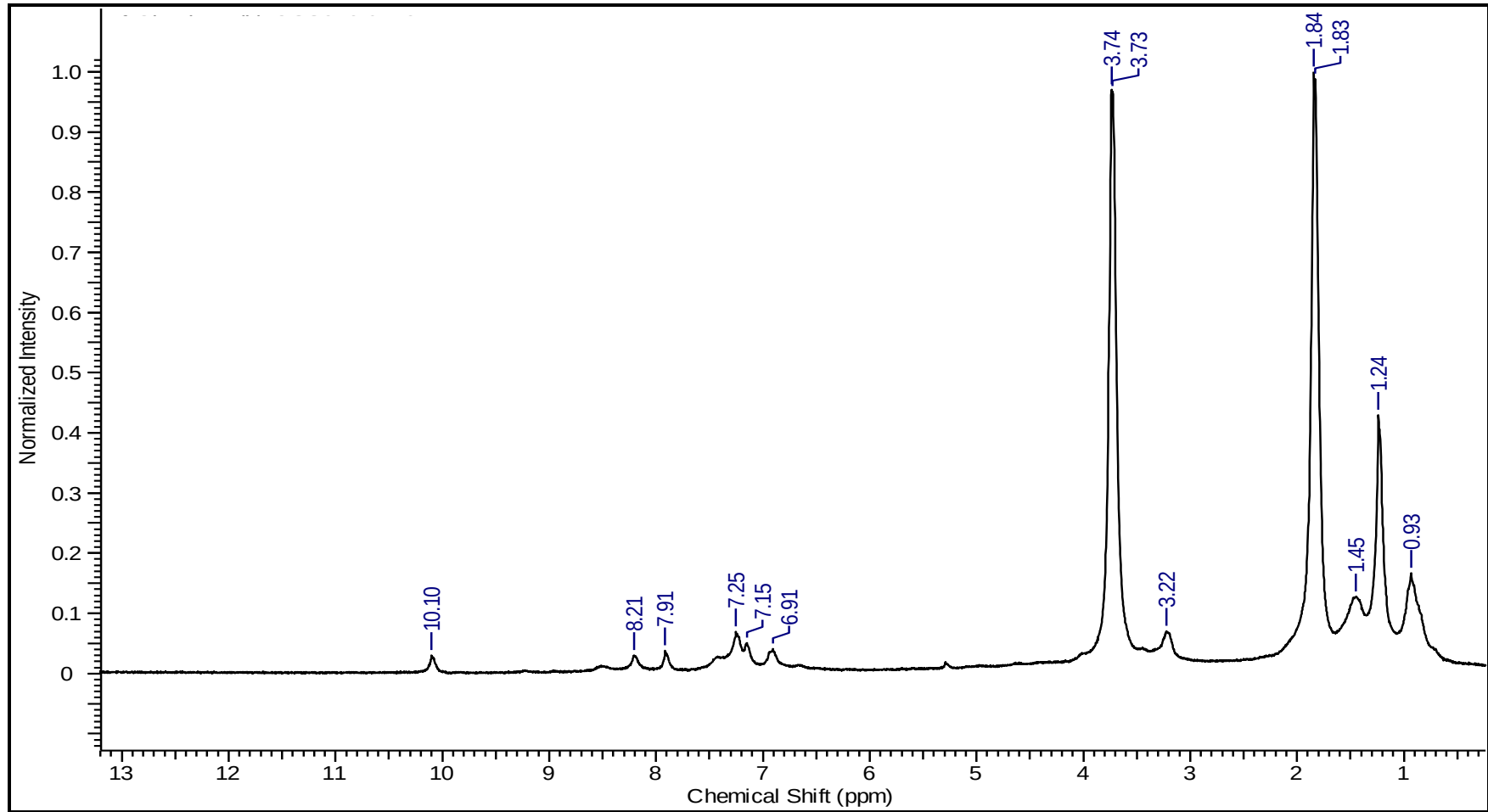
EK-97. HfL3Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



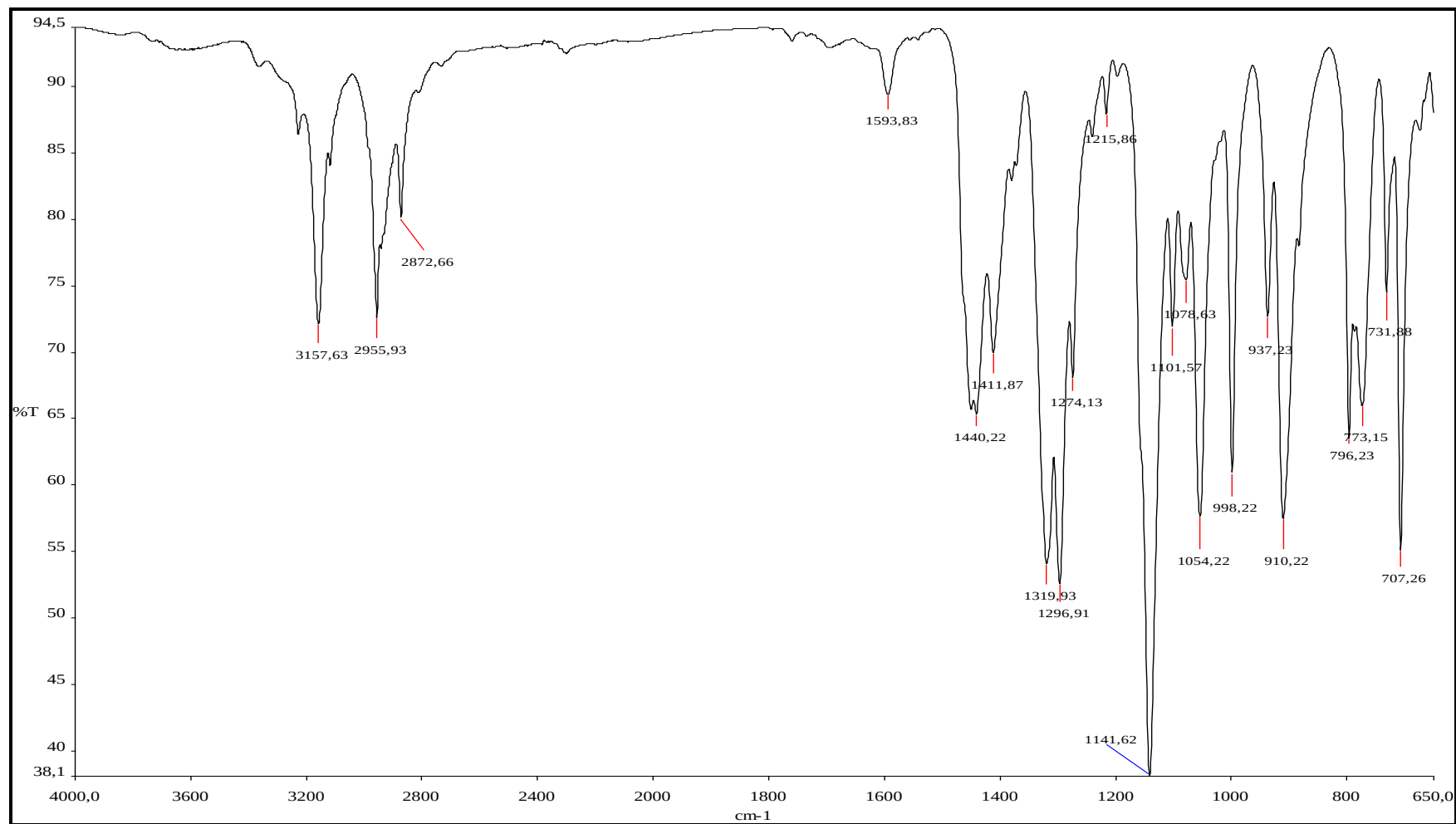
EK-98. HfL3Cl₂ bileşığının FT-IR spektrumu



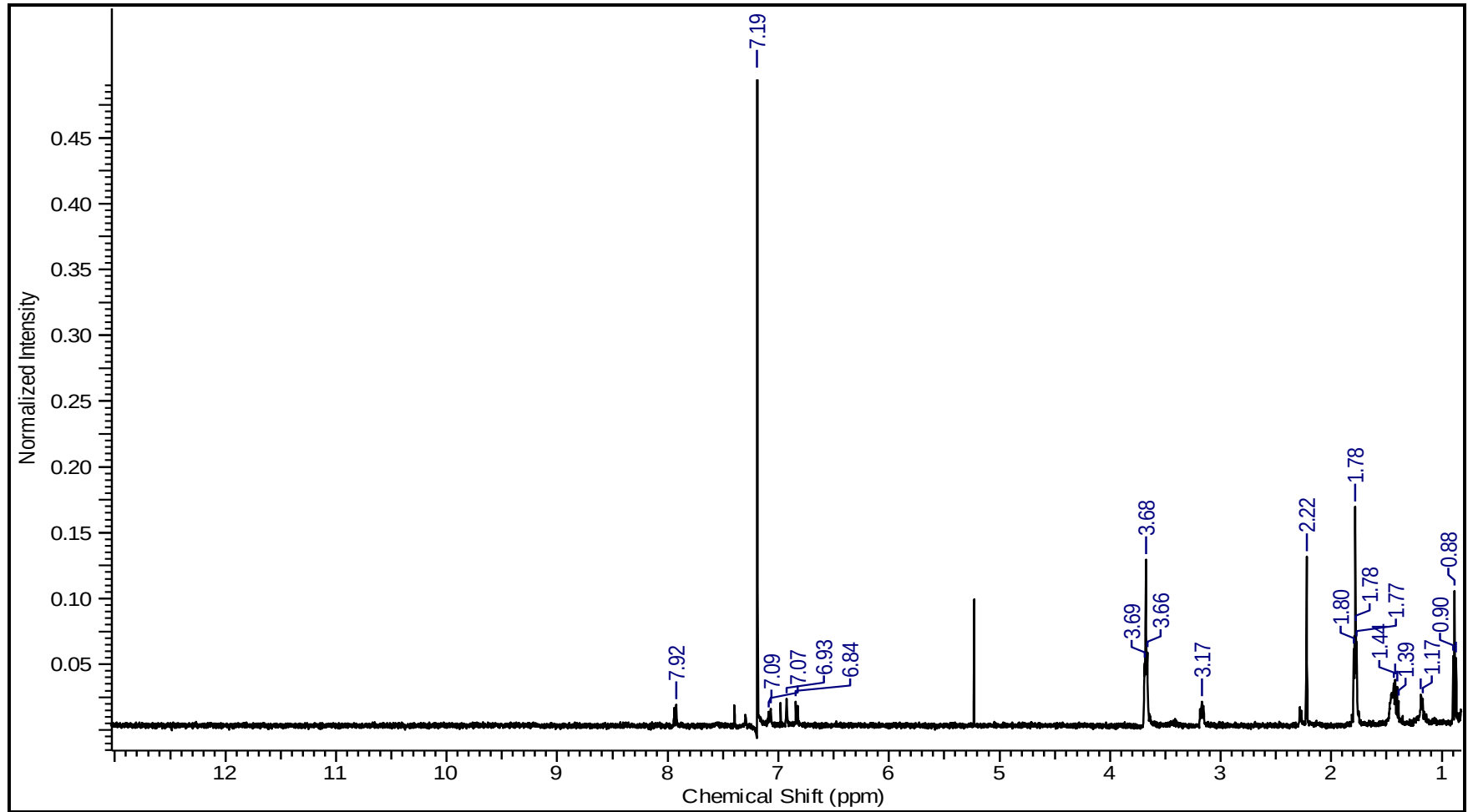
EK-99. HfHL4Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



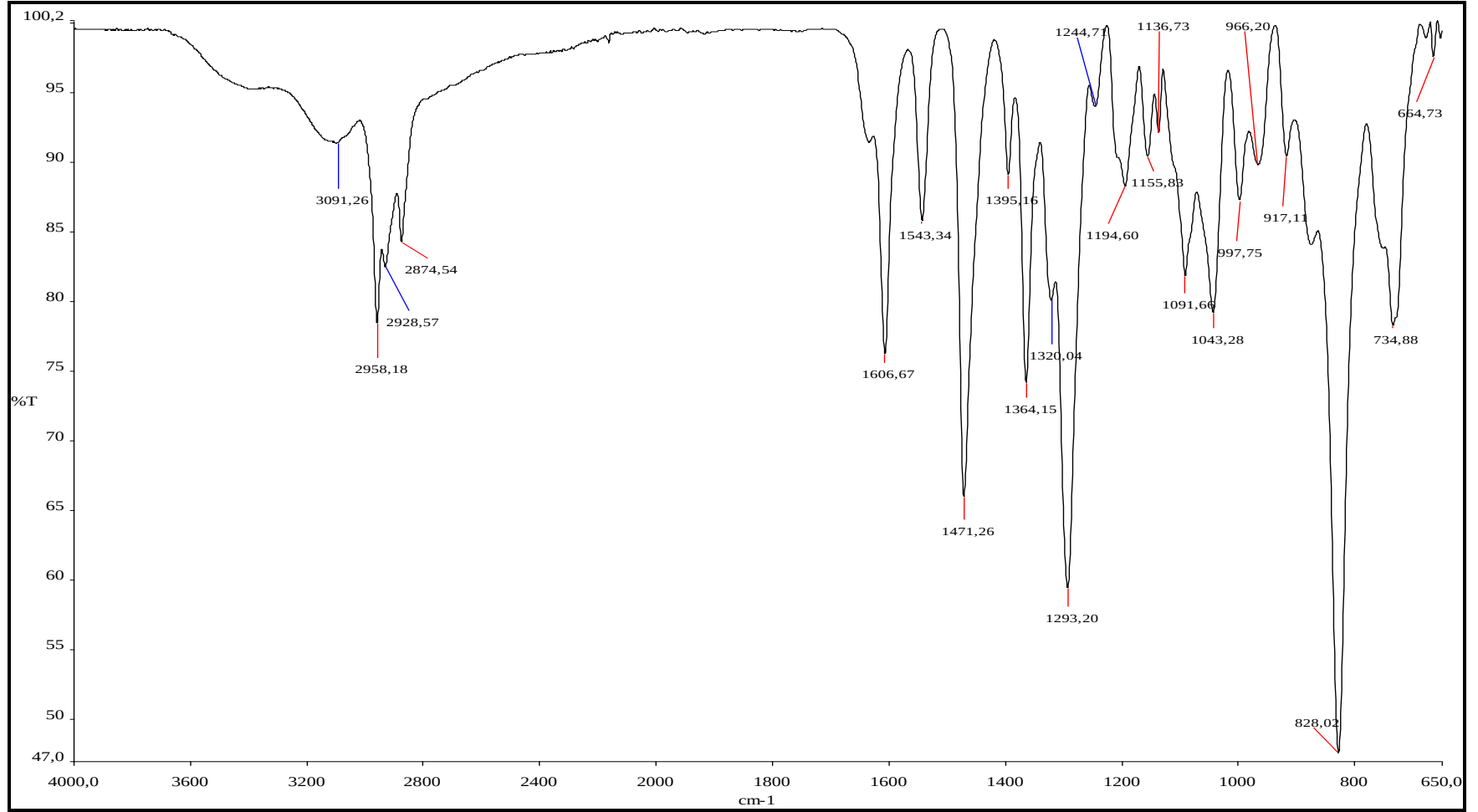
EK-100. HfHL4Cl₃ bileşığının FT-IR spektrumu



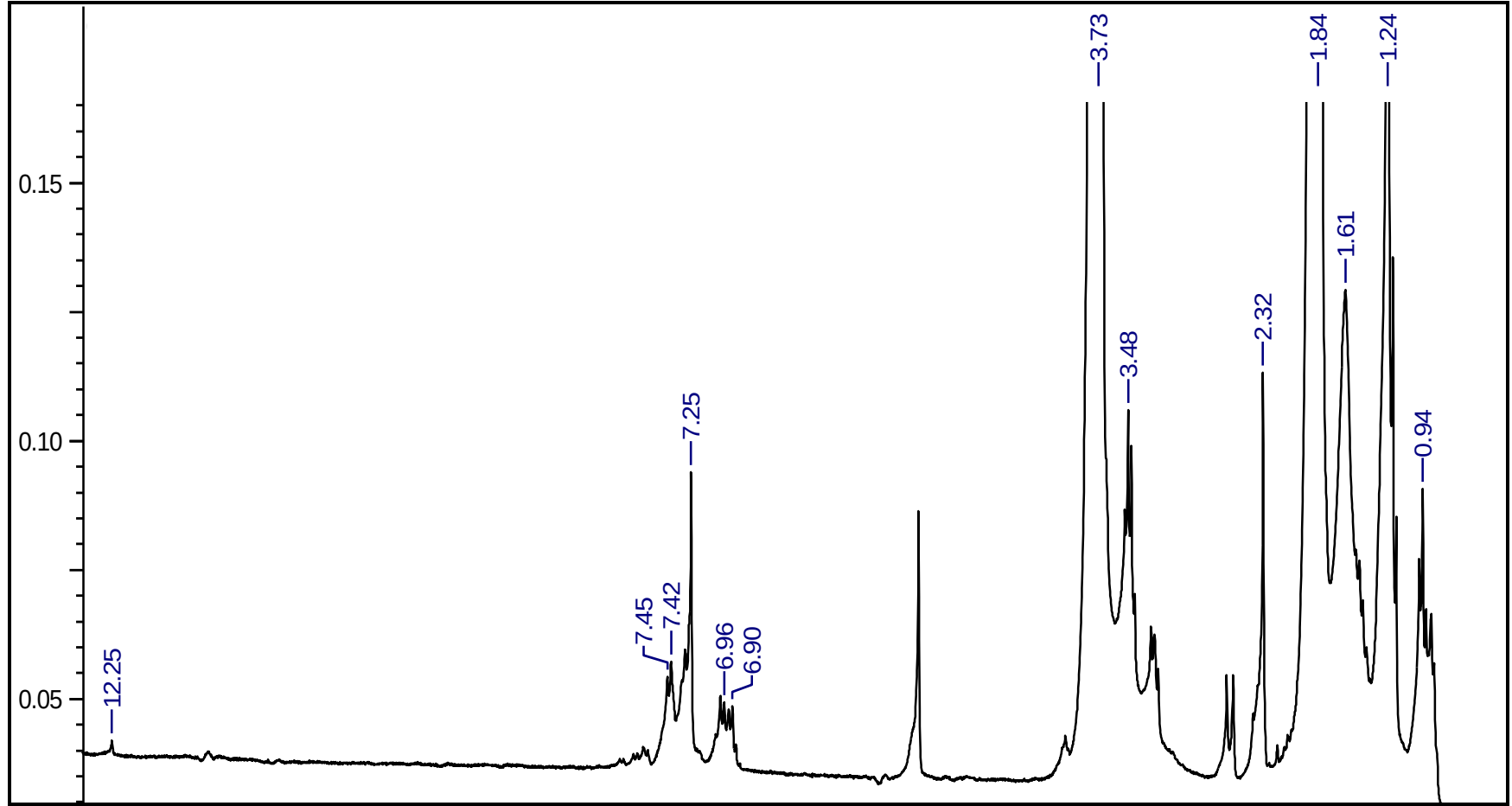
EK-101. HfL4Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



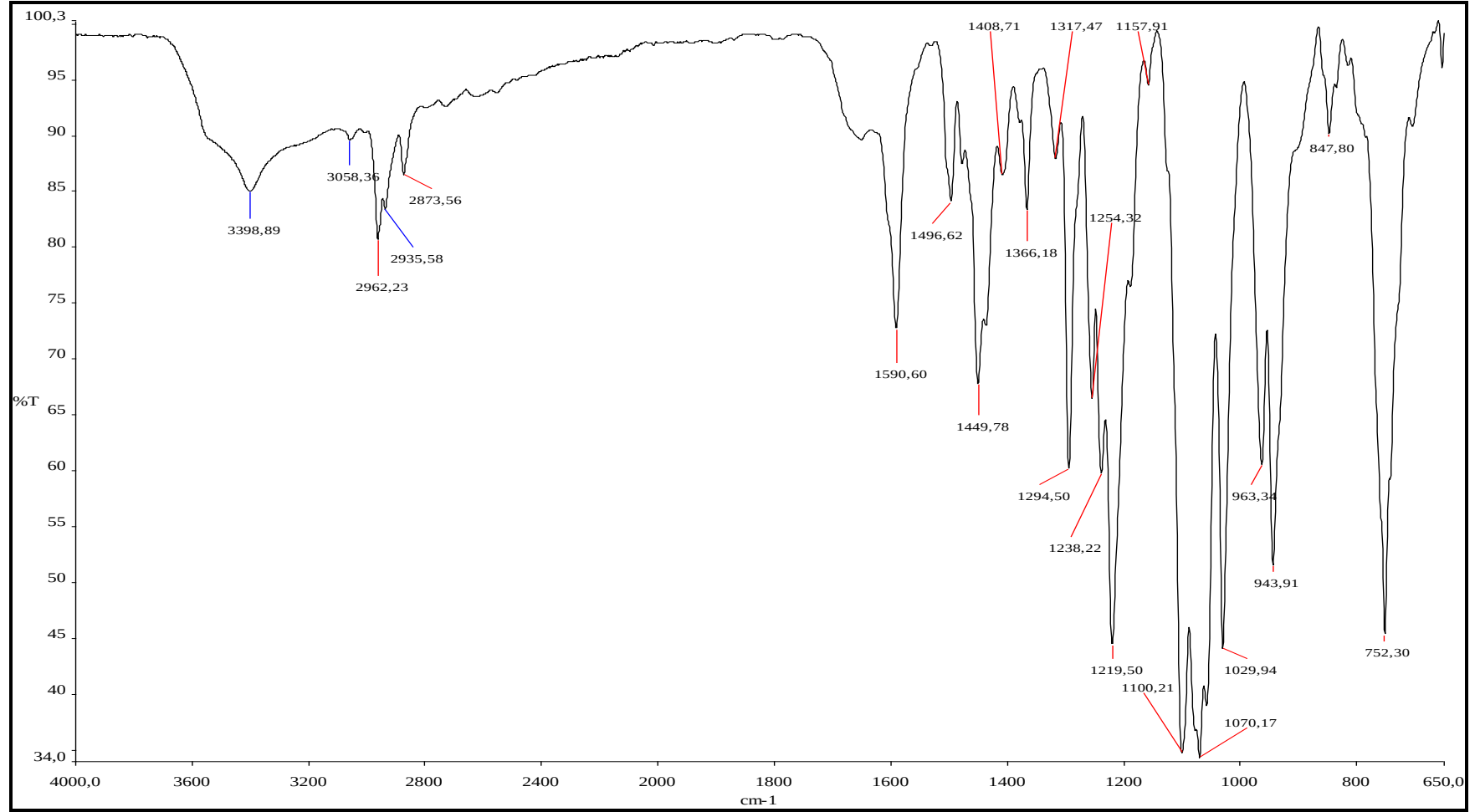
EK-102. HfL4Cl₂ bileşığının FT-IR spektrumu



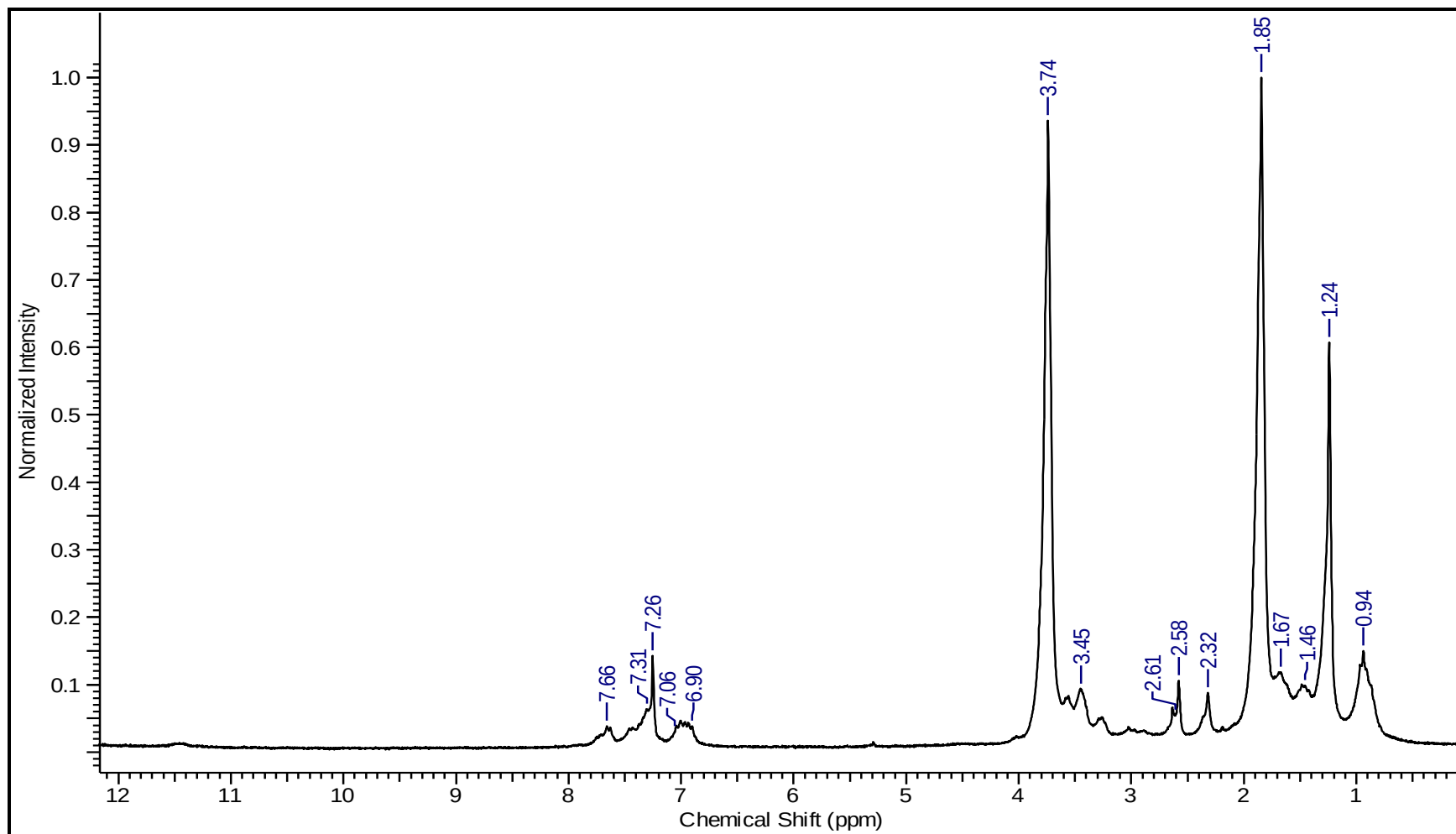
EK-103. HfHL5Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



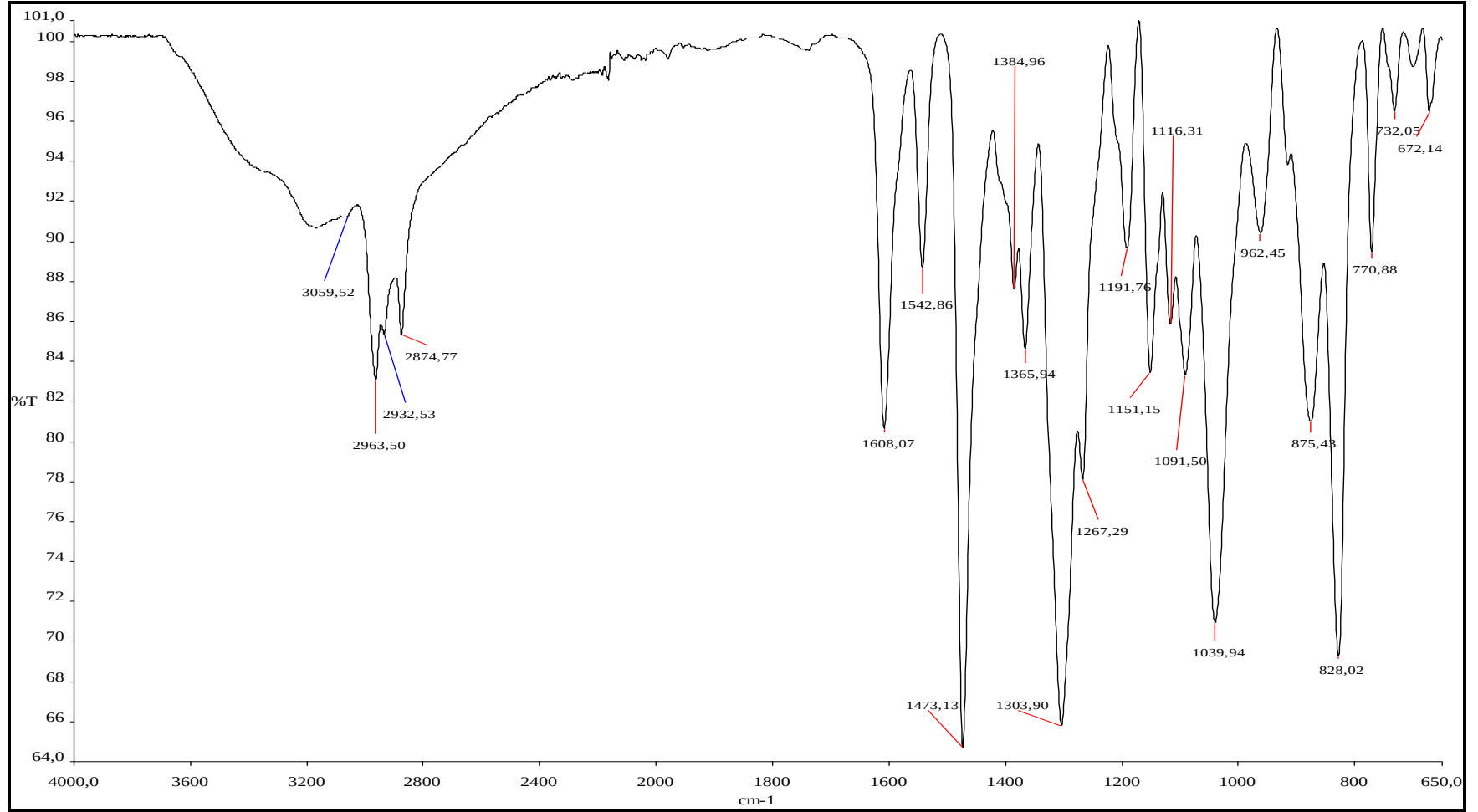
EK-104. HfHL5Cl₃ bileşğinin FT-IR spektrumu



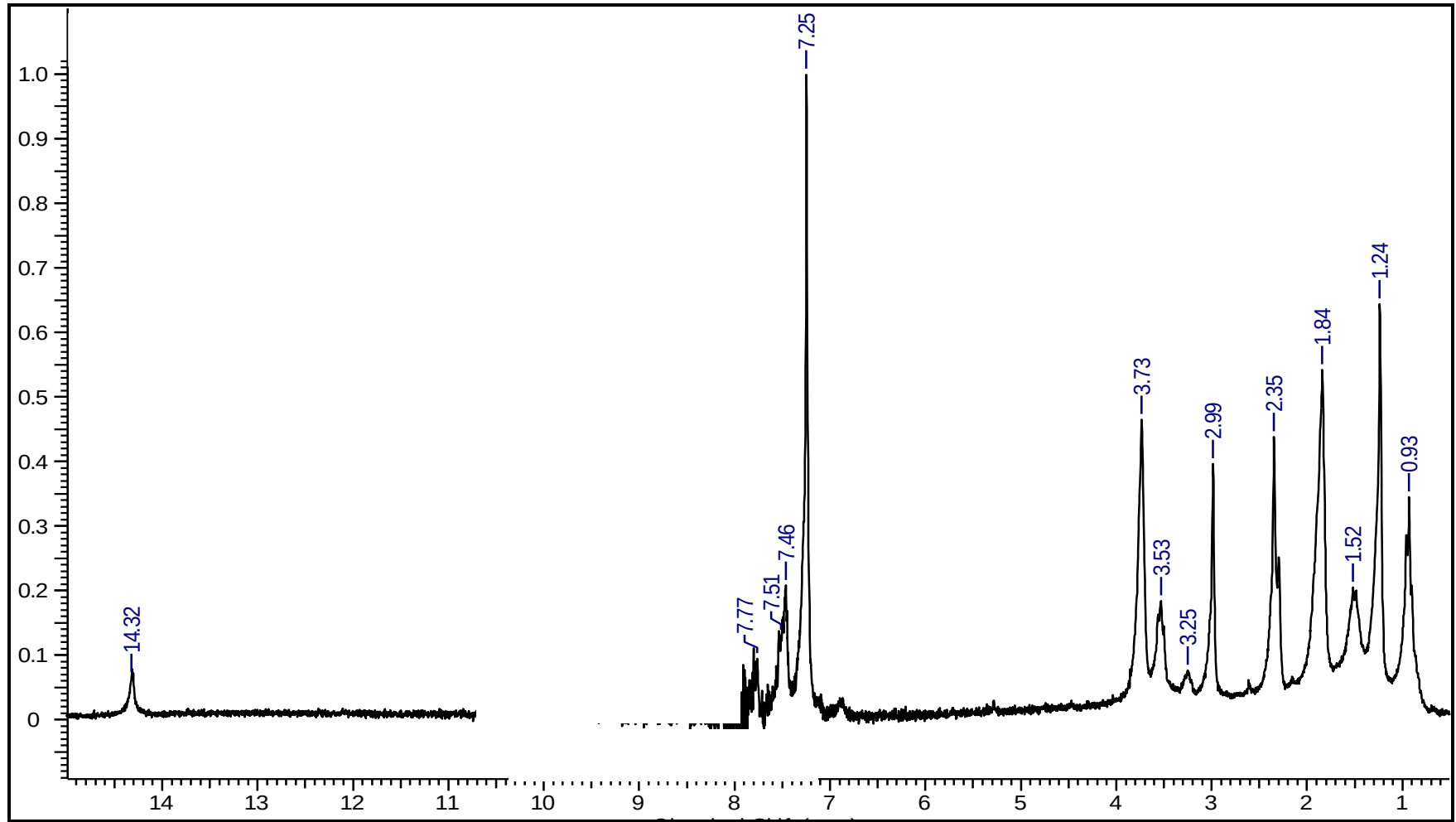
EK-105. HfL5Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



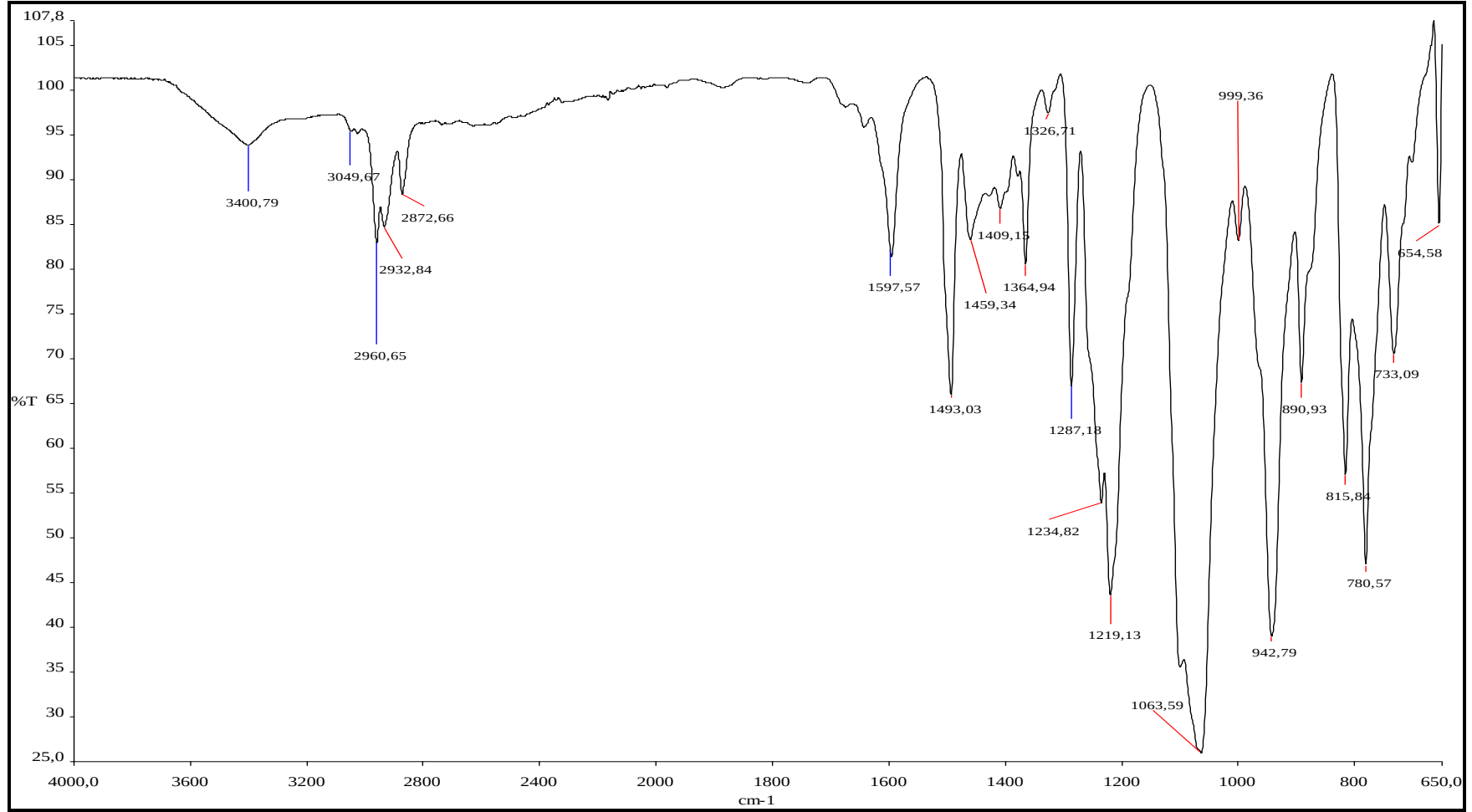
EK-106. HfL5Cl₂ bileşğinin FT-IR spektrumu



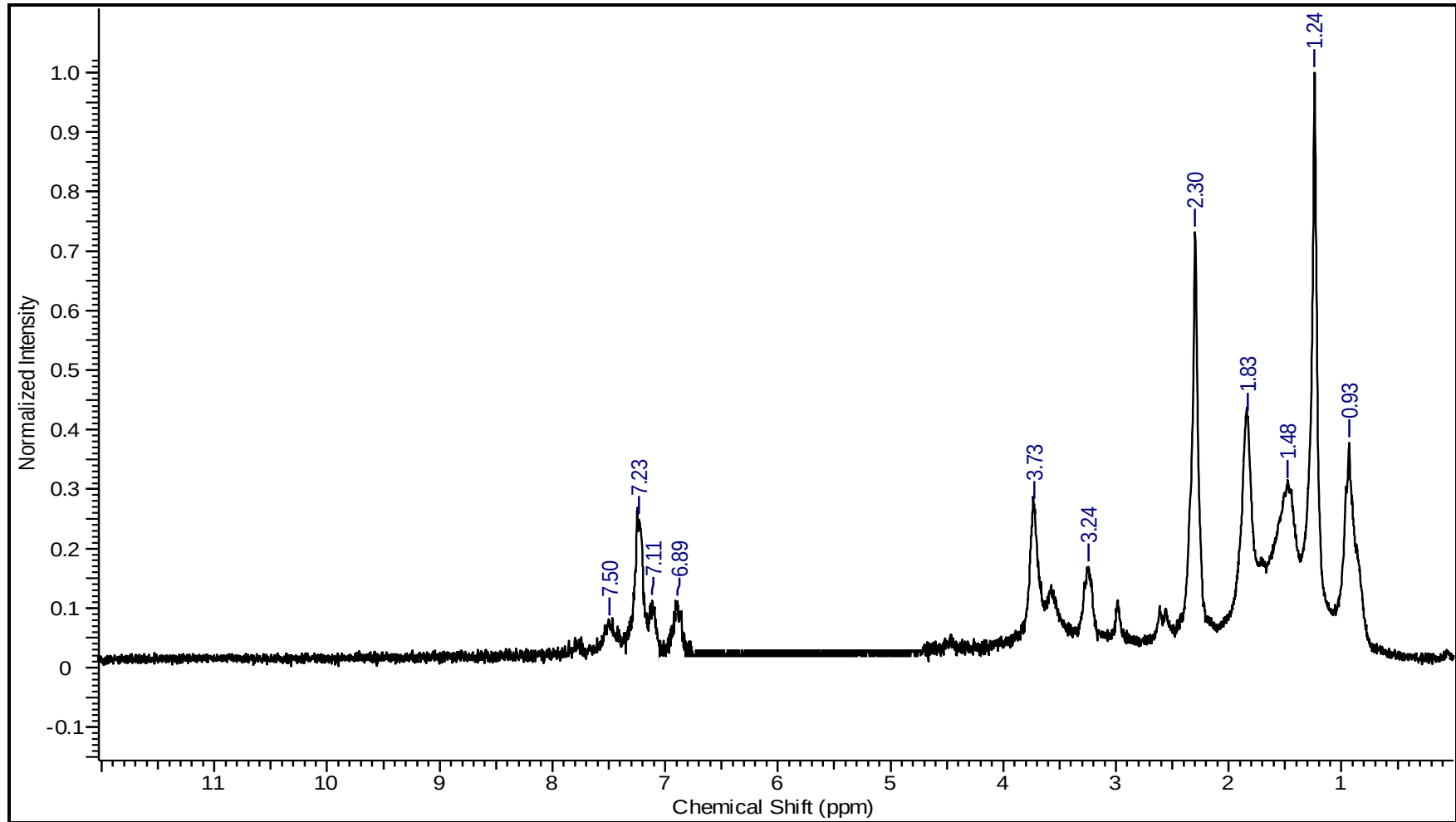
EK-107. HfHL6Cl₃ bileşiğinin FT-IR spektrumu



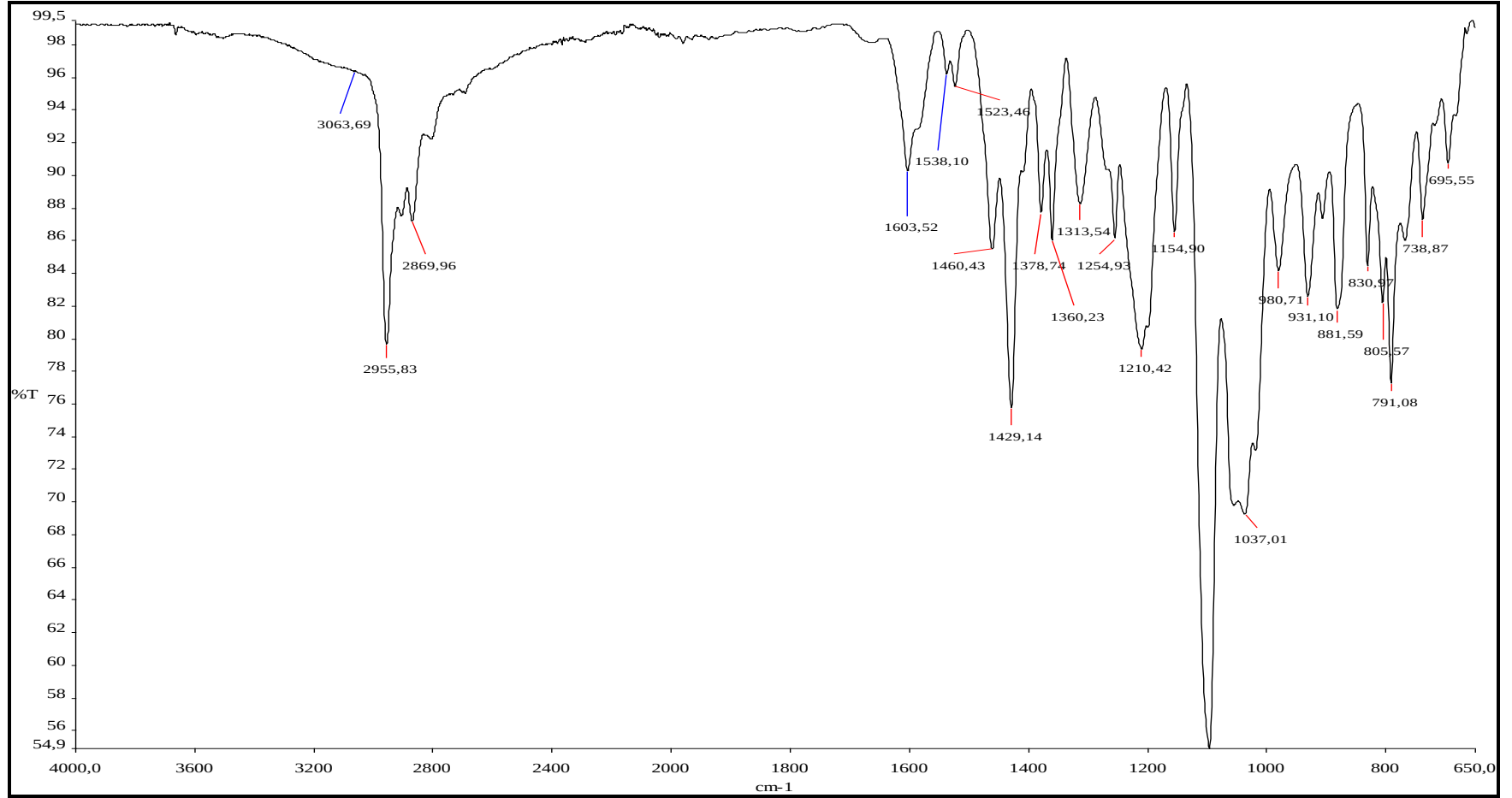
EK-108. HfHL6Cl₃ bileşığının FT-IR spektrumu



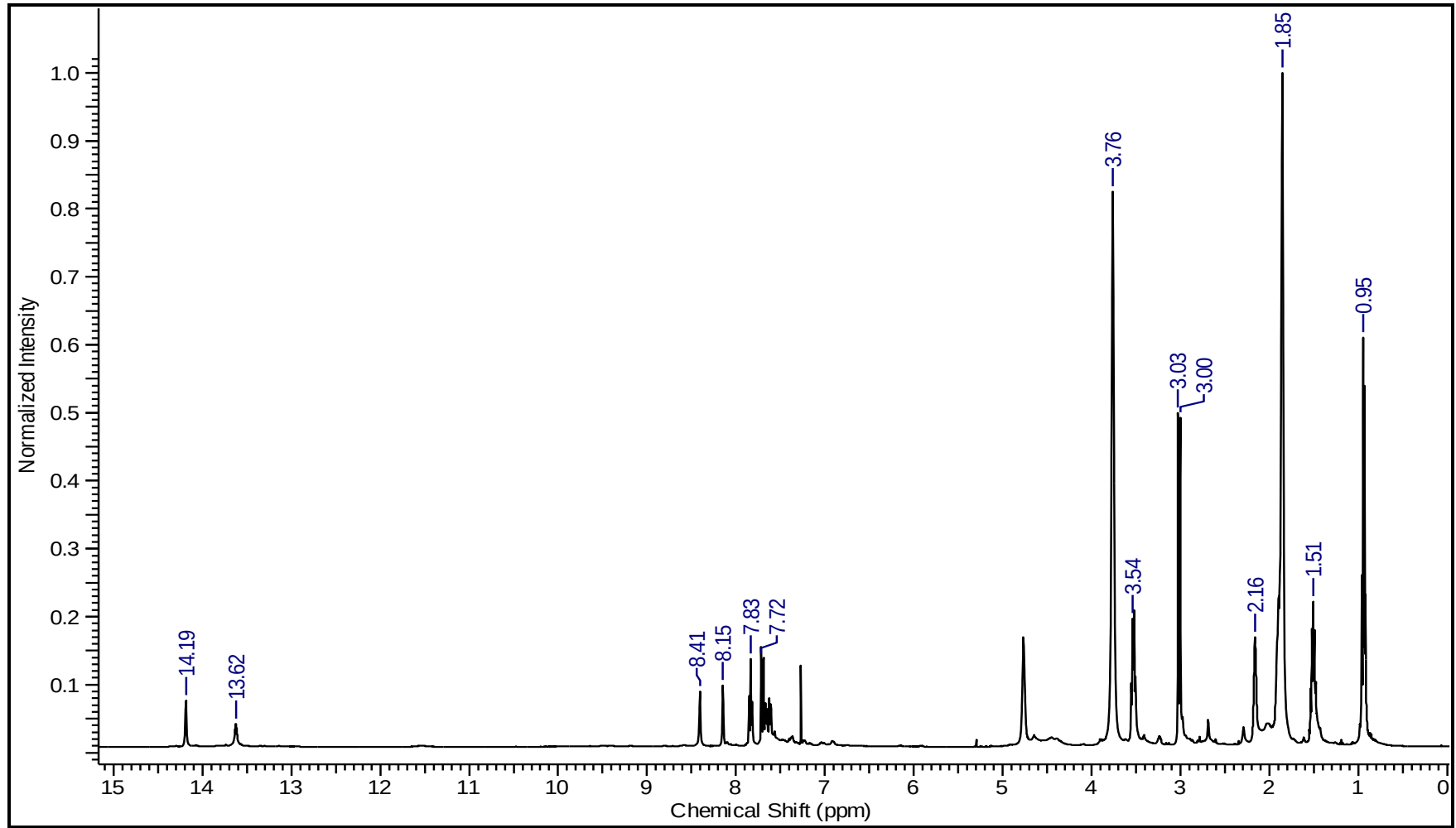
EK-109. HfL6Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



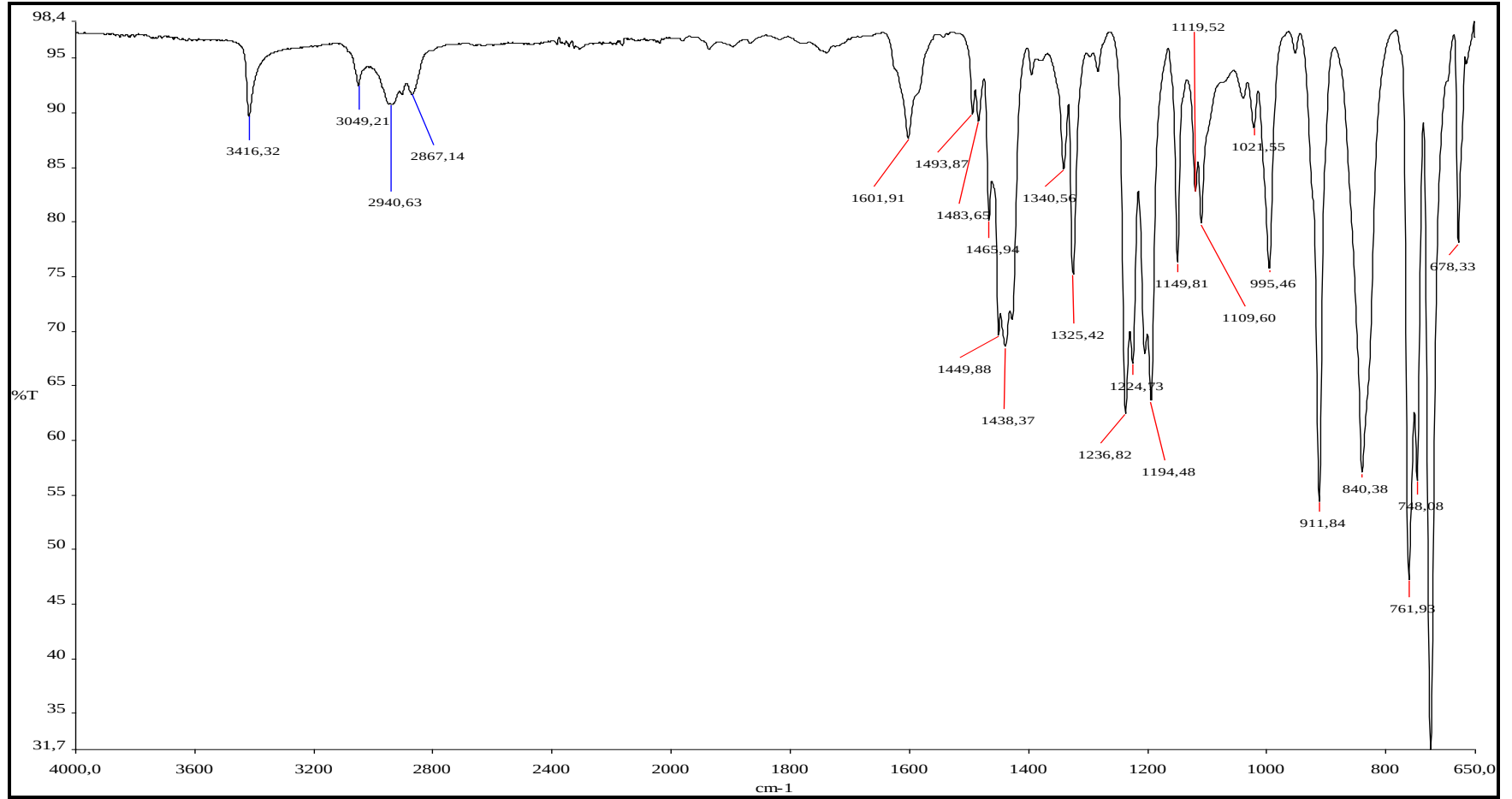
EK-110. HfL6Cl₂ bileşığının FT-IR spektrumu



EK-111. HfHL7Cl₃ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



EK-112. HfHL7Cl₃ bileşğinin FT-IR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : HAMURCU, Fatma
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.04.1975 Yozgat
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : fatma.hamurcu@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2004
Lisans	Mustafa Kemal Ü./Kimya Bölümü	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2008	Gazi Üniversitesi Atatürk M.Y.O.	Öğretim Görevlisi
2009-2011	İstanbul Teknik Üniversitesi	Santez Proje Öğrencisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Hamurcu, F., Balaban Gündüzalp, A., Çete, S., Erk, B., “The synthesis, characterization and antimicrobial activity of N , N '-bis(2-thiophenecarbox amido)-1,3-diaminopropane and N,N'-bis(2-furancarboxamido)-1,3-diamino propane and their Cu(II), Zn(II), Co(III) complexes”, Transition Metal Chemistry, 33(1), 137-141, (2008).
2. Keskiöglü, E., Balaban Gündüzalp, A., Çete, S., Hamurcu, F., Erk, B., “Cr(III), Fe(III) and Co(III) complexes of tetradentate (ONNO) Schiff base ligands:

- Synthesis, characterization, properties and biological activity”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(3), 634-640, (2008).
3. Özdemir, Ü., P. Güvenç, E. Şahin, F. Hamurcu, "Synthesis, characterization and antibacterial activity of new sulfonamide derivatives and their nickel(II), cobalt(II) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 362, 2613–2618 (2009).
 4. Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Hamurcu, F., Çelikkan, H., Aksu, M.L., “Electrochemical investigation of zinc (II)-furdap amide complex in DMSO medium”. *Current Analytical Chemistry*, 5, 244-248 (2009).
 5. Özdemir, Ü., Arslan, F., Hamurcu, F., “Synthesis, characterization, antibacterial activities and carbonic anhydrase enzyme inhibitor effects of new arylsulfonylhydrazone and their Ni(II), Co(II) complexes” *Spectrochimica Acta Part A*, 75,121–126 (2010).