BAZI KLORLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE İMMOBİLİZASYON UYGULAMALARI

AHMED NURİ KURŞUNLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA,2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI KLORLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE İMMOBİLİZASYON UYGULAMALARI

AHMED NURİ KURŞUNLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. ERSİN GÜLER

Konya, 2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI KLORLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE İMMOBİLİZASYON UYGULAMALARI

AHMED NURİ KURŞUNLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, ... / …/ 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç.Dr. Ersin GÜLER
(Danışman)

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
(Üye)

Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI KLORLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE İMMOBİLİZASYON UYGULAMALARI

Ahmed Nuri KURŞUNLU

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER

2008, 80

Jüri:

Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER

Bu çalışmanın birinci aşamasında, klor ihtiva eden üç adet Schiff bazı ligandı sentezlendi ve bunların bazı metallerle kompleks oluşturma yetenekleri denendi. Bu Schiff bazı ligandları; (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol , (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol, N,N'-[1,4-fenilendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) ligandlarıdır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise 180 ^{o} C sıcaklıkta aktif hale getirilen silika jelin (3-aminopropil)metoksisilan ile modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifiye edilmiş bu silika yapısının fonksiyonel ucuna (NH_2) çalışmanın birinci aşamasında sentezlenen klor uçlu Schiff bazı ligandları immobilize edildi. Elde edilen Schiff bazı esaslı silika yapıların bazı metalleri tutabilme yetenekleri denendi. Daha sonra bu Schiff bazlarının immobilizasyon öncesi ve sonrası metal tutabilme (metal kompleksi oluşturabilme) yetenekleri karşılaştırıldı.

Elde edilen Schiff bazları, metal kompleksleri, aktif silika jel ve modifiye silika jel ^{1}H-NMR, FT-IR, TGA, AAS, elementel analiz, manyetik süsseptibilite teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, silika jel, modifikasyon, metal kompleksi, immobilizasyon.

ABSTRACT

MSc. Thesis

SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASES INCLUDING CHLORO AND THEIR APPLICATIONS

Ahmed Nuri KURŞUNLU

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. ERSİN GÜLER

Assoc. 2008, 80

Jury:

Assist Prof. Ersin GÜLER

On the first step of this study, three Schiff base ligands which is including chloro were synthesized and their ability to make complex with some metals was tried. These Schiff base ligans are (E)-2-(3-chloropropylidenamino)fenol, (*E*)-4-[(2-chloroethylimino)methyl)fenol, N,N'-[1,4-fenilendi(E)methylidene]bis(2-chloro ethanamine).

On the second step of this study is the modification of (3-aminopropyl)metoxysilane and silica gel which is activated at 180 ^{o} C was carried out. Chloro bonded Schiff base ligands which were synthesized on the first step of this study were immobilized onto NH_2 terminated of modificated silica structure. Metal hold ability of Schiff base based silica structure were tried. Then metal hold abilities before and after immobilization of Schiff bases were compared with each other.

Acquired Schiff bases, metal complexes, activated silica gel and modificated silica gel was characterized by ^{1}H-NMR, FT-IR, TGA, AAS, elemental analsis, magnetic süsceptibility techniques.

Key Words: Schiff bases, silica gel, modification, metal complex, immobilization.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçilmesinde ve yürütülmesinde yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda Schiff bazları ve komplekslerinin elde edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Özcan KOÇYİĞİT'e, immobilizasyon işlemleri esnasında tecrübelerinden yararlandığım Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL'a, Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK'e ve tezin hazırlanmasında sabır ile desteğini esirgemeyen Yüksek Lisans Öğrencisi Hakan DUMRUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve ilgi ve alakalarını esirgemeyen, Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmed Nuri KURŞUNLU

Konya, 2008

İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖNSÖZ iii

İÇİNDEKİLER TABLOSU iv

1.GİRİŞ **1**

1.1. SCHİFF BAZLARI 2
1.1.1. Schiff bazlarının sentezi 3
1.1.2. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri 6
1.1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri 7
1.2. SİLİKA JEL YÜZEYİNE TEKLİ TABAKA OLUŞUMU 7
1.2.1. Silika jel yüzeyinin yapısı 7
1.2.1.2 Infrared spektroskopisi (IR) ile karakterizasyon *8*
1.2.2. Silika jelin yüzey modifikasyonu 9
1.2.3. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı metal kompleksleri 9
1.2.4. Katı desteğe tutturulmada (immobilizasyonda) kullanılan destek katıları . 11
1.2.5. Silan kaplama ajanları 12

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI **15**

2.1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 15
2.2. ÇALIŞMANIN AMACI 19

3. MATERYAL VE METOT **20**

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 20
3.1.1. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler 20
3.1.2. Silika jel yüzeyini modifiye etmek için gerekli kimyasal maddeler 20
3.2. KULLANILAN ALETLER 20

4. DENEYSEL BÖLÜM **22**

4.1. SCHİFF BAZLARININ ELDE EDİLMESİ 22

4.1.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol Schiff bazının sentezi 22
4.1.2. N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)Schiff bazının sentezi 23
4.1.3. (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol Schiff bazının sentezi 24
4.2. KOMPLEKSLERİN SENTEZİ 25

4.2.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün nikel(II) kompleksinin sentezi..... 25
4.2.2. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün bakır(II) kompleksinin sentezi 26
4.2.3. Diğer Schiff bazlarının kompleks oluşturma denemeleri 27
4.3. SİLİKA JELİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ VE MODİFİKASYONU 28

4.3.1. Silika jelin aktifleştirilmesi 28
4.3.2. Silika jel yüzeyinin 3-aminopropil-trimetoksisilan ile modifikasyonu 29
4.4. SENTEZLENEN SCHİFF BAZLARININ MODİFİYE EDİLMİŞ SİLİKA JEL YAPISINA İMMOBİLİZASYONU 30

4.4.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün immobilizasyonu 30
4.4.2. (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün immobilizasyonu 31
4.4.3. N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)'in immobilizasyonu ……..32
4.5. SCHİFF BAZI İMMOBİLİZE EDİLMİŞ SİLİKA YAPILARIN METAL TUTMA YETENEKLERİNİN İNCELENMESİ 34

4.5.1. İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısının metal tutma yeteneğinin incelenmesi 34
4.5.1.1 Bakır (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 34
4.5.1.2 Nikel(II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 35
4.5.2. İmmobilize edilmiş (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısının metal tutma yeteneğinin incelenmesi 36
4.5.2.1 Bakır (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 36
4.5.2.2 Nikel(II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 37
4.5.3. Silika jel yüzeyine immobilize edilmiş N,N'-[1,4 fenlendi(E)metiliden]bis (2-kloroetanamin)'in immobilizasyonu 38
4.5.3.1 Kobalt (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 38
4.5.3.2 Bakır (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 39
4.5.3.3 Nikel(II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi 40

5. SONUÇ VE TARTIŞMA 41

6. KAYNAKLAR 46

7. EKLER..... 51

7.1. FT-IR SPEKTRUMLARI 51
7.2. ^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI..... 60
7.3. IŞIK MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ 63

SİMGELER VE KISALTMALAR

^{1}H-NMR : Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

AAS : Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

mmol : Milimol

ml : Mililitre

g : Gram

°C : Santigrad Derece

E.N. : Erime Noktası

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.2.1. Yüzey silanollerinin tipleri 8
Şekil 1.2.2. Katı desteğe tutturulmuş Ni(II) kompleksinin yapısı 10
Şekil 1.2.3. Katı destek üzerinde oluşturulan Schiff bazı ligandları 11
Şekil 1.2.4. Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi ve bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu 13
Şekil 2.1.1. Resaceptofenon'nun silika jel yüzeyine immobilizasyonu 15
Şekil 2.1.2. Silika jel üzerine 2-aminometilpridin molekülünün bağlanması..... 16
Şekil 7.1.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün FT-IR spektrumu 51
Şekil 7.1.2. N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)in FT-IR spektrumu..... 51
Şekil 7.1.3.(*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün FT-IR spektrumu 52
Şekil 7.1.4. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün nikel(II) kompleksinin FT-IR spektrumu..... 52
Şekil 7.1.5. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün bakır(II) kompleksinin FT-IR spektrumu..... 53
Şekil 7.1.6. Aktifleştirilmiş ham silika jelin FT-IR spektrumu 53
Şekil 7.1.7. (3-aminopropil)metoksisilan ile modifiye edilmiş silika jelin FT-IR spektrumu..... 54
Şekil 7.1.8.İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün silika yapısı 54
Şekil 7.1.9.İmmobilize edilmiş (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısı. 55
Şekil 7.1.10. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etan amin) silika yapısı 55
Şekil 7.1.11.İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün nikel(II)silika yapısı 56
Şekil 7.1.12.İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün bakır(II) kompleks silika yapısı..... 56
Şekil 7.1.13. İmmobilize edilmiş (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün nikel(II) kompleks silika yapısı..... 57
Şekil 7.1.14. İmmobilize edilmiş (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün bakır(II) kompleks silika yapısı..... 57

Şekil 7.1.15. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) bakır(II) kompleks silika yapısı 58
Şekil 7.1.16. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) bakır (II) kompleks silika yapısı 58
Şekil 7.1.17. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) kobalt(II) kompleks silika yapısı 59
Şekil 7.2.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün ^{1}H-NMR spektrumu…… 61
Şekil 7.2.2. *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) ^{1}H-NMR spektrumu…… 62
Şekil 7.2.3. (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün 1H-NMR Spektrumu……..63
Şekil 7.3.1. Aktif silika jelin ışık mikroskobu görüntüsü 63
Şekil 7.3.2. Modifiye edilmiş silka jelin ışık mikroskobu görüntüsü (amin uçlu) .. 63
Şekil 7.3.3. Silika jel üzerine immoilize edilmiş (E)-2-(3-kloropropiliden amino) fenolün ışık mikroskobu görüntüsü 64
Şekil 7.3.4. Silika jel üzerine immoilize edilmiş (E)-2-(3-kloropropiliden amino) fenolün bakır(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü 64
Şekil 7.3.5. Silika jel üzerine immoilize edilmiş (E)-2-(3-kloropropilidenamino) fenolün nikel(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü 65
Şekil 7.3.6. Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin) ışık mikroskobu görüntüsü 65
Şekil 7.3.7. Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin)'in bakır(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü 66
Şekil 7.3.8. Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin)'in nikel(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü 66
Şekil 7.3.9.Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis (2-kloro etanamin)'in kobalt(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü ... 67
Şekil 7.3.10. Silika jel üzerine immoilize edilmiş(*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil) fenolün bakır(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü 67
Şekil 7.3.11. Silika jel üzerine immoilize edilmiş(*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil) fenolün nikel(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü 68

1.GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin (CH=N) grubu içeren ve genel olarak RCH=NR' genel formülüyle gösterilen bileşiklere "Schiff bazı" denir. Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donor ligandı olarak da bilinmektedir. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir.

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallerle kompleks teşkil etmesidir. Katı destek üzerinde Schiff bazı oluşumu veya önceden oluşturulan Schiff bazlarının katı desteğe tutturulması oldukça ilgi çekicidir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, hidrojenasyon, oksidasyon, izomerizasyon, epoksidasyon ve kükürt içeren hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması gibi belirli organik reaksiyonların katalizlenmesi, farklı çözücü sistemlerindeki metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu, proteinlerin saflaştırılması, atık sulardaki ağır metal iyonlarının ya da organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir (Yıldırım ve ark., 2007).

Silika jel, metal oksitler, polimer, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddelerin immobilizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Gao ve ark., 2007, Prado ve ark., 2004). Aktif bir adsorban; yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır (Mahmoud ve ark., 2004). Farklı adsorbanlar arasında özellikle metal tutma yeteneğine sahip çeşitli organik bileşenler immobilize edilen silika jel büyük bir öneme sahiptir (Jal ve ark., 2004). Silika jel yüzeyleri üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile değişik modifiye silikalar oluşturulmuştur. Burada istenilen organik fonksiyonel grubu içeren organik molekül desteğe ya doğrudan bağlanabilir ya da adsorpsiyonu arttırmak için önce

araya bir ara bağlayıcı madde bağlanır ve onun üzerine organik molekül bağlanır. Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı avantajlara sahiptir. Silika jel diğer organik-inorganik destekler üzerinde belirgin avantajlara sahiptir.

Silika jel destek maddesinin avantajları:

- Silika jel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Buszewski ve ark., 1999),
- Silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır(Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır.)
- Silika jel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Buszewski ve ark., 1999).
- Silika jel de şişme özelliği yoktur(Jal ve ark., 2004, Mottola ve ark., 2000).
- Silika jel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir (Mahmoud ve ark., 2004).

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kulanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır. Silika jel'in yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromotografide sabit faz olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada silika jel yüzeyi önce ısı ve derişik HCl ile aktifleştirilmiş daha sonra (3- aminopropil)trimetoksisilan bileşiği ile modifiye edilmiştir. Literatür araştırmalarında silika jel gibi destek maddeleri yüzeyine silan bileşikleri modifikasyonu kendiliğinden toplanan tekli tabaka oluşumu olarak isimlendirilmektedir. Hazırlanan bu modifiye silika jele, hazırlanan klor uçlu Schiff baz ligandları kovalent bağlanma yolu ile immobilize edilmiştir. İmmobilize edilen bu yapıların metal tutma özellikleri incelenmiştir.

1.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aminotiyoller,

o-aminofenoller, α-amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilmiş Schiff bazları bulunmaktadır (Selvakumar ve ark., 2007, Castillo ve ark., 2003).

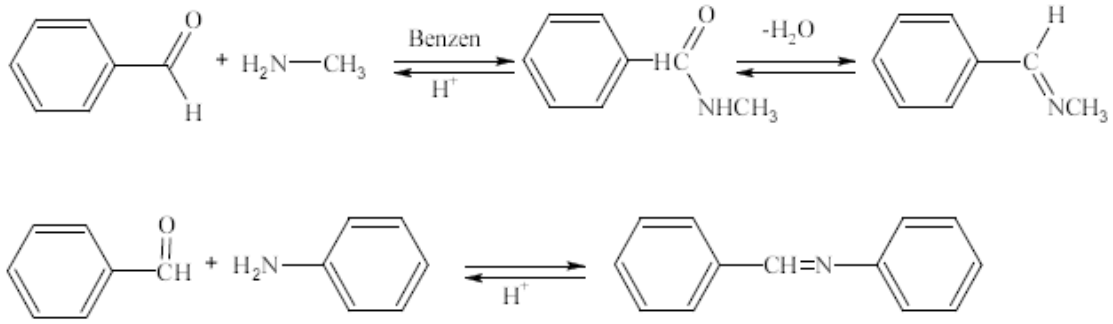
Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur**.** Schiff bazları RCH=NR' genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R^1 alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdırlar. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdırlar.

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (İspir, 2005).

1.1.1. Schiff bazlarının sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller , o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetofenon veya benzaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Şekil 1.1.1.).

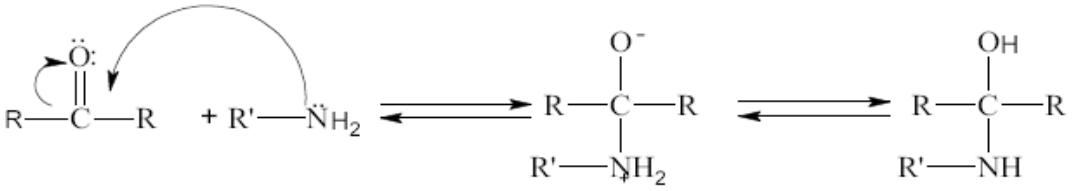


Şekil 1.1.1. Schiff bazlarının sentezi

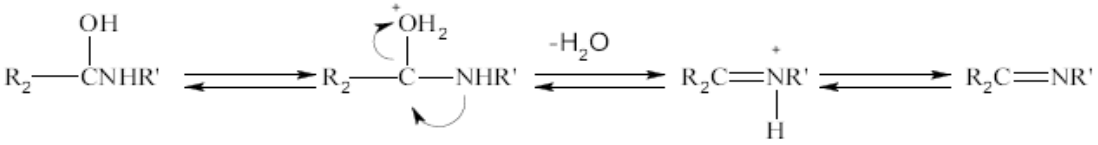
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

1.Basamak: katılma



2.Basamak: ayrılma



Şekil 1.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yan asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH gelmiştir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüte imin yapısındaki Schiff bazlaının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır.

Kondensasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α- Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondensayon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta oluşmuş iminler daha sonar dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönüşebilirler. Tersiyer alkil guruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyona uğrarlar. α- Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonla teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmesizin kondensasyon yapılabilir.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. İminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına asidin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondensasyon, hidroliz ve aldol kondensasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde(katalizsiz) pH' dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondensasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstütientler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler anti izomerleri halinde oluşurlar. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar.

1.1.2. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri

Schiff bazlarının spektroskopik özelliklerinin ilgi çekmesi onların biyokimya ve aynı zamanda analitik uygulamalardaki öneminden dolayıdır.

Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yönelikti. Ancak Hammet, σ_p sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para substituentlerle bir ilişkisinin varlığı gösterilmiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2-bis(naphthylideneimino)ethane isimli Schiff bazına ait ^{1}H-^{13}C-NMR spektrumlarında azometin protonunu 9,16 ppm , karbonunu ise 177,6 ppm de tespit etmişlerdir .

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik υ(C=N) ve υ(OH) frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan υ(OH) frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-kelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında bandı gözlenir ve 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki –N=C- grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir.

1.1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılanlarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminler Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Mohamed ve ark., 2005).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekküllü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca ligadların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimereler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve ark.,1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (İspir,2005).

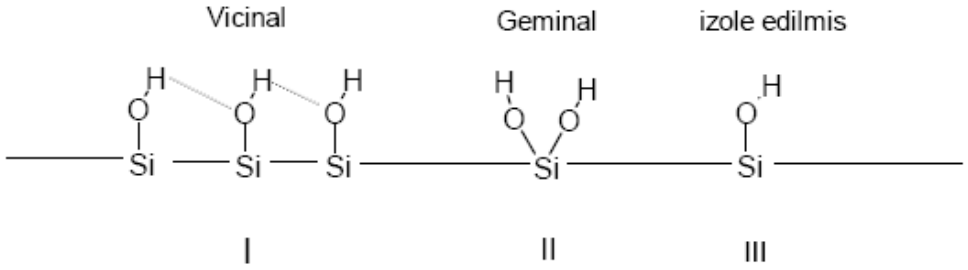
1.2. Silika Jel Yüzeyine Tekli Tabaka Oluşumu

1.2.1. Silika jel yüzeyinin yapısı

1.2.1.1 Silika jel yüzeyinin genel yapısı

Amorf silika jel (SiO_2), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden oluşmuştur. SiO_2 yapısı yüzeyde silanol grupları bulundurur. Bu yüzey silanol grupları silika jel'in polar karakterini ve asit baz

özelliklerini belirler. Silika jel yüzeyleri üzerinde üç farklı türde silanol grubu bulunabilir. Şekil1.2.1.'de yüzey silanollerinin bu tipleri gösterilmiştir.



Şekil 1.2.1. Yüzey silanollerinin tipleri

İki veya daha fazla hidroksil grubu aralarında H bağı oluşturmaya açık bir şekilde yerleştirilmiş ise bunlar vicinal silanollerdir (I). Eğer aynı silikon atomuna iki silanol bağlıysa silanoller geminal tiptedir (II). Bu iki silanol zıt yönlendiği için birbiri ile H bağı oluşturmaz. Üçüncü tip silanol, izole edilmiş silanoller (serbest silanoller) birbiri ile etkileşemeyecek kadar uzaktadır (III).

Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir:
Serbest silanol > Geminal silanol > vicinal silanol

1.2.1.2 Infrared spektroskopisi (IR) ile karakterizasyon

Tablo 1.2.1. farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki (400–4000 cm^{-1}) pik yerlerini göstermektedir. 3747, 3680 ve 3535 cm^{-1} de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve vicinal silanol gruplarını gösterir.

Boehm'e göre (1966) OH grupları arasındaki mesafeler hidroksillenmiş yüzey üzerinde farklılaştığından, bazı OH grupları birlikte kapanır ve daha güçlü hidrojen bağı oluşturur.

Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbansı ~3660 cm^{-1} de yer alır. Geminal silanolün absorbansı izole edilmiş silanolün absorbansı ile birleştiği için IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun

yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü IR absorbansı gösterir. (Hatay, 2006)

Tablo 1.2.1 Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki (400–4000 cm^{-1}) pik yerleri

Silanol türleri	Adsorpsiyon Bandı, cm^{-1}
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki vicinal silanol	3660(geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400, 1627

1.2.2. Silika jelin yüzey modifikasyonu

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silika jel yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun sabit fazlar elde edilebilir. Yüzey, silika jel yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunda değişikliğe neden olan **fiziksel yolla** ya da silika jel yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açan **kimyasal yolla** modifiye edilebilir. Modifikasyon adsorpsiyon özelliklerini önemli bir şekilde etkiler. Örneğin silika jel yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekülün kimyasal bağlanması hareketsizlik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Sorbentin modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok yarar vardır. Silika jel yüzeyine organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar.

1.2.3. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı metal kompleksleri

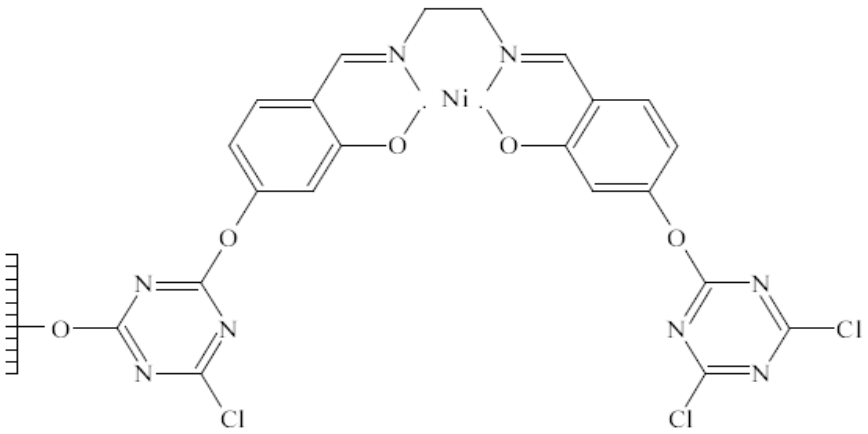
Immobilize metal komplekslerinin sentezinde iki yöntem kullanılır; adsorpsiyon ve katı desteğe kovalent bağlanma. Katı desteğe adsorpsiyon; katı destek olarak alumina ve aktif kömür kullanıldığında immibilizasyon için başvurulan ilk yöntemdir. İyon değiştiriciler, proteinleri adsorplar ve enzim

saflaştırmada kullanılır. Örneğin, katı destek olarak dietilamino etil selüloz gibi anyon değiştiriciler enzim adsorpsiyonda kullanılabilir. Bu tekniğin avantajlı yönleri basit olması, yeni bir enzimle tekrar yüklenebilmesi ve desorpsiyonu önlemek için gerektiği gibi ortam şartlarına karşı dirençli olmasıdır (Gürten ve ark ,2004). Diğer metot katı desteğin yüzey gruplarına metal kompleksini bağlamak için bir kenetleme maddesi kullanılması içermektedir. Önce katı destek aktif hale getirilip (modifikasyon), daha sonra belirli bir bağlanma tepkimesi oluşturulmaktadır. Örneğin, poröz cam boncukları glikoz izomeraz ve laktaz gibi enzimlerin immobilizasyonu için kullanılan bir destek katısıdır. Katı desteği aktif hale getirmek için, cam destek 3-aminopropiltrietoksisilan ile etkileştirilerek silanlanır.

Seramik-Si($C_2H_50)_2(CH_3)_3NH_2$

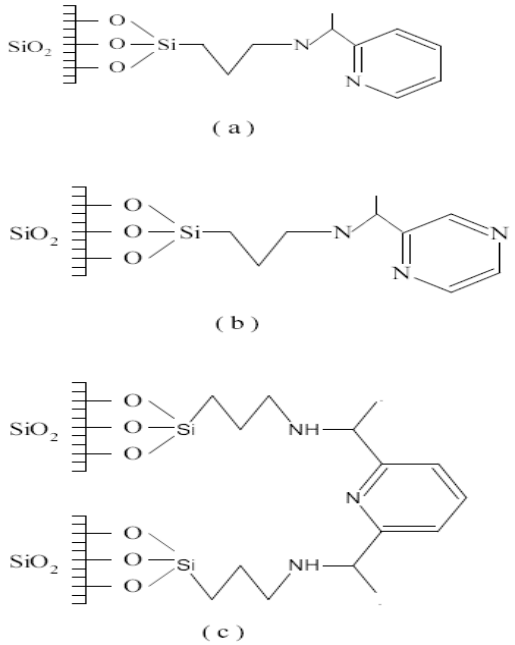
Karbonil gruplarından biri destekteki -NH_2 ile tepkimeye girerek Schiff bazı (imin) oluşturur.

Silva ve arkadaşları, sentezledikleri bir Schiff bazı metal kompleksini katı desteğe tutturmuşlardır. Karbon materyalini yükseltgeyerek hidroksil grubu oluşturmuş ve siyanürik klorür ile modifiye etmişlerdir. Siyanürik klorür, bir triazindir, hidroksil ve amino bileşikleri, alkil ve aril Grignard bileşikleri, organik hidrazin türevleri gibi çok çeşitli maddeler ile tepkime verebilen bağlanma maddelerinden biridir. Bu amaçla metil klorür, tiyonil klorür gibi ceşitli bağlanma maddeleri kullanılabilir. Daha sonra da Schiff bazı Ni(II) kompleksini modifiye karbona bağlamışlardır (Silva ve ark., 2001, Silva ve ark., 2002).



Şekil 1.2.2. Katı desteğe tutturulmuş Ni(II) kompleksinin yapısı

Lagasi ve arkadaşaları ise, metal kompleksini katı destek üzerinde oluşturulmuşlardır. Aktif hale getirilmiş silika jel katı desteği üzerinde yeni Schiff bazı ligandları ve bunların metal komplekslerini sentezlemek için, önce polimer katısına 3-aminopropiltrimetoksisilan bağlayarak aktif hale getirilmiş, daha sonra 2-asetilpridin, 2-asetilpirazin veya 2,6-diasetilpridin ile etkileştirerek Schiff bazı ligandlarını (a,b,c) ve $[PdCl_2(Ph(CN)_2]$ ile metal komplekslerini oluşturmuştur (Lagasi ve ark., 2001).



Şekil 1.2.3. Katı destek üzerinde oluşturulan Schiff bazı ligandları

1.2.4. Katı desteğe tutturulmada (immobilizasyonda) kullanılan destek katıları

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Bu güne kadar destek katısı olarak karides kabuğundan (kitin) bitki polenlerine, deniz kumuna, volkanik topraklara ve işlem görmüş deniz yosununa (agaros) kadar değişen yüzlerce madde tanımlanmış ve kullanılmıştır.

Son yıllarda, kromatoğrafide kimyasal bağlı faz, katyonların sulu ve susuz çözücülerden ekstraksiyonu, katalitik ve iyon değiştirici reaksiyonlar, elektronik, seramik ve biyomühendislik gibi birçok uygulama alanında, mekanik olarak stabil, sentetik veya doğal katı matrikslerinin kullanımına eğilim olduğu bilinmektedir.

Keşfedilen önemli özelliklerinden birisi, katı yüzeyinde eser element adsorpsiyonudur. Çözeltide metal iyonları ile kompleks oluşturan donör atomların ve/ veya fonksiyonel grupların ve metal iyonlarının özellikleri, ekstraksiyonda primer faktördür. Şelat oluşumuna katılan donör atomlar genellikle fenol, karbonil, karboksilik, hidroksil, eter, fosforil, amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril, amid, tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat, bisülfit gibi yapılardan sunulan oksijen, azot, fosfor ve sülfür atomları içerir. Metal iyonlarına immobilize olan fonksiyonel gruplar ile yüzeylerin seçicilikleri, modifiye edicilerin ölçüleri, yüklenen grupların aktivitesi ve sert-yumuşak asit-bazları özellikleri gibi faktörlere bağlıdır. İnorganik desteklerin bazı avantajları şöyle sıralanabilir (Jal ve ark., 2004) **:**

1- Seçicilik
2- Kabarmama
3- Metal iyonlarını hızlı emme
4- Mekaniksel kararlılık
5- Düzenli yapıda olmaları
6- Kimyasal kararlılık

1.2.5. Silan kaplama ajanları

Kaplama ajanlarının en yaygın tipi alkoksisilandır. Plueddemann'a göre (1982) alkoksisilanlar aşağıdaki reaksiyon ile cam yüzeyine bağlanır (1):

$$R' Si(OR)_3 + HOSi{\equiv} \rightarrow R' Si(OR)_2OSi{\equiv} + ROH \qquad (1)$$

R genellikle bir metil yada etil grubudur ve R′ hazır biçimde bir polimer, protein veya makrosiklik bileşik ile reaksiyon vererek fonksiyonlaşması sağlanır. Fonksiyonlaştırma ve silan yapılarının seçimi Tablo 1.2. de verilmiştir. HOSi≡ bağı ile hem yüzey silanol izole edilebilir hemde bir hidroksil grupla hidrojen bağı yapılabilir. İnorganik yüzey için silanların kaplanması genellikle önhidroliz tarafından yapılır. Su, silanol ve serbest metanol / etanoldan metoksi veya etoksi oluşturmak için reaksiyon verir (2):

$$R' Si(OR)_3 + H_2O \rightarrow R' Si(OR)_2OH + ROH \qquad (2)$$

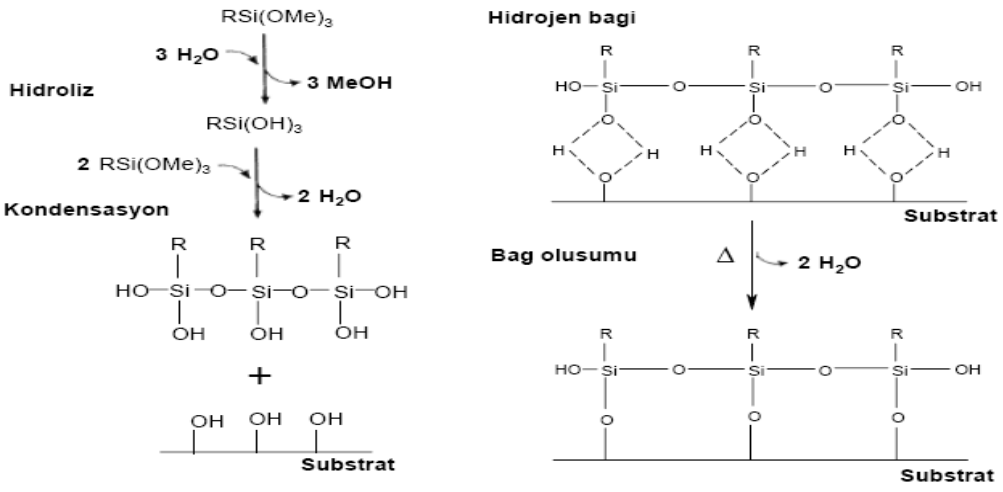
Silanol oluşturduktan sonra toplam reaksiyon vermek için (1) yüzey silanoller (3) ile reaksiyon verebilir.

$$R' Si(OR)_2OH + HOSi\equiv \rightarrow R' Si(OR)_2OSi\equiv + H_2O \qquad (3)$$

Debois ve Zagarski (1993) ve Blümel (1995) alkoksisilanların direkt olarak Si-O-Si yerlerinde reaksiyon verebildiğini gösterdiler. Bu gözlemler sırasıyla FT-IR kullanılarak ve katı durumda ^{29}Si NMR ile yapıldı. Bu durumda aşağıdaki reaksiyon olabilecekti:

$$R' Si(OR)_3 + Si\text{-}O\text{-}Si \rightarrow R' Si(OR)_2O\text{-}Si\cdots\cdots Si\text{-}OR \qquad (4)$$

Fonksiyonel grup	Kimyasal yapı
Vinil	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
Kloropropil	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Epoksi	$H_2C\langle O\rangle CHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Metakrilat	$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}-COOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Primer amin	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Diamin	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Merkapto	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Katyonik sitril	$CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\cdot HCl$



Şekil 1.2.4. Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi ve bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu (Özmen,2006; Madsen, 1999)

İnorganik yapılar üzerinde silan tabakasının yapısı ve özellikleri silan tutunma fonksiyonlarına bağımlıdır. İdeal durum tüm silanol gruplarının hem yüzey hidroksilleri ile hem de komşu silan yapıların silanol gruplarından reaksiyon verdiği yüzeyde üniform bir monolayer formu oluşturmasıdır.

Silan moleküllerinin M: Si, Ti, Mg, Al, Fe vb. olan mineral yüzeyleri ile oksijen bağları (M-O-Si) şeklinde oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu tür bağların ara yüzeyde suya karşı dirençli olabileceği net değildir. Silikon, demir veya alüminyum arasında oksijenle bağlandığı için hidrolize karşı dirençli değildir. Bu durumu araştırmak için kovalent siloksan bağları 98.8 kj/mol aktivasyon enerjisi ile su tarafından silanoller için hidroliz edilmiştir. Hidrolizde hidrojen bağlarının direnci karşılaştırıldığında 25 kj/mol civarında aktivasyon enerjisine sahip benzoik asit veya potasyum hidroksit ile katalizleme işlemi yapılmış, oksijen bağlarının hidroliz reaksiyonu (5) bağın kırılması ve su varlığında ara yüzeyde tekrar oluşma ile doğru denge olabileceği ifade edilmektedir.

$$\text{M-O-Si-} + H_2O \rightarrow \text{M-O-H} + \text{H-O-Si-} \qquad (5)$$

Bu denge reaksiyonu suyun varlığında silanın inorganik yapıları modifiye ettiğini göstermektedir. Suyun varlığında bağlanma esasları için üç şart öne sürülmüştür.

1. M-O-Si bağlarının formasyonunda maksimum başlangıç,
2. Ara yüzeylere suyun minimum nüfuz etmesi,
3. Ara yüzeyde silanolleri tutan polimer yapılar.

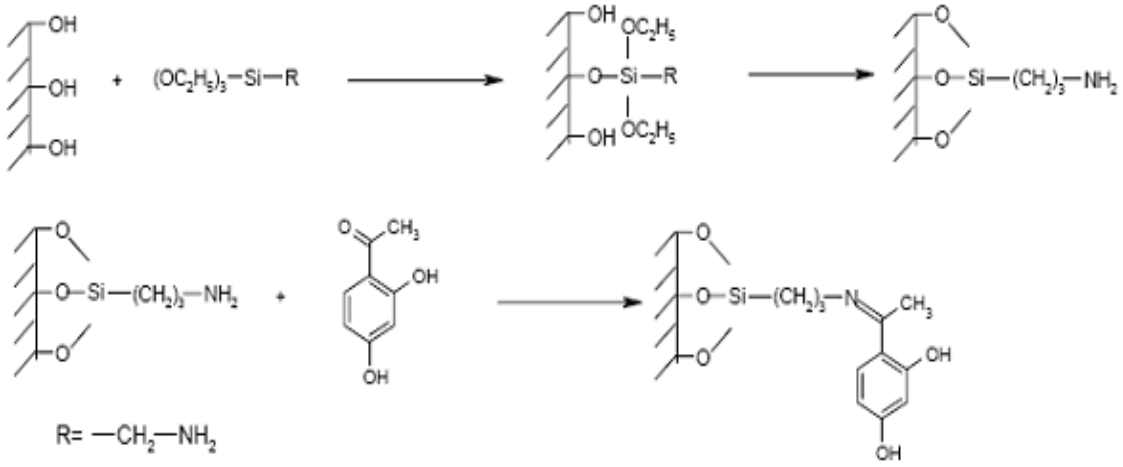
Silanların uygulamalarında asit veya baz katalizör kullanarak düşük molekül ağırlıklı silan bileşikleri ile birinci şart başarılabilmektedir ve asit veya baz katalizörler kondensasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmektedir. İkinci şart ara yüzeyde suyun nüfusunu gizlemek için silanlar üzerinde hidrofobik boş gruplar yapılarak sağlanabilmektedir. Üçüncü şart dolgu yüzeyinde bir ağ yapı oluşturularak üç fonksiyonlu silanlar kullanılarak yapılabilmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI

2.1. Literatür Araştırması

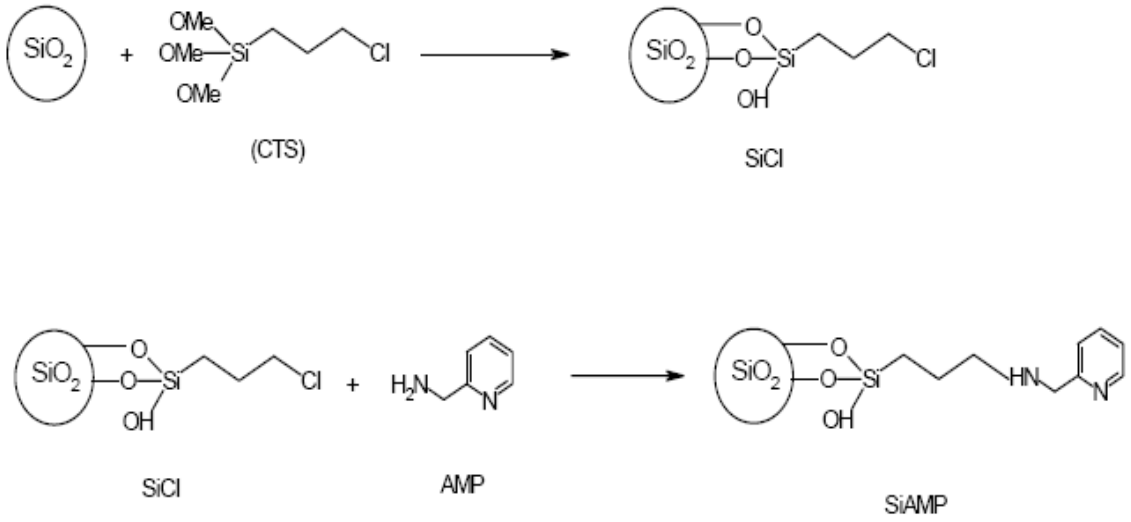
Goswami ve ark. (2002), yeni bir ligand özelliği taşıyan destek maddesi sentezleyerek, desteğin metal iyonu tutma özelliğini araştırmışlardır. 3-aminopropiltrietoksi silan bağlanan silika jel yeni bir ligand özelliği taşıyan yüzey hazırlamak için, resaseptofenon ile fonksiyonlaştırılmıştır. Bu maddenin flame AAS ile Cu, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn ve Co tayini yapılmadan önce ön deriştirmesi ve ayrımı için ^{13}C-NMR ve DRIFT(diffuse reflectance infrared fourier transform) kullanılmıştır. Kantitatif tutma için optimum pH değerleri Cu için 6–7, Pb için 5.5–7.5, Zn için 5.0–7.0, Co için 6.5–7.5 Ni için 6.0–7.5, Cd için 6.0–7.0 dir. Bütün metaller 3 mol/dm^3 HCl veya HNO_3 ile desorplanmıştır.

Adsorbanın gramı başına metal iyonları tutunma kapasitesi 57,8–365,0 μmol aralığında olup metal iyonlarının tutunmasına Ca ve Mg katyonları ve $NaNO_3$, NaCl, NaBr, Na_2SO_4 ve Na_3PO_4 elektrolitleri için tolerans limitleri belirlenmiştir. Ca, Co, Zn, Cu, Pb, Fe ve Ni için ön deriştirme faktörleri sırasıyla 200, 300, 150, 250, 250, 200 ve 200 olarak belirlenmiştir. Eğer metal iyonlarının toplam yükü tutma kapasitesinden daha az ise metallerin hepsinin tayini ve aynı zamanda deriştirilmesinin mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.



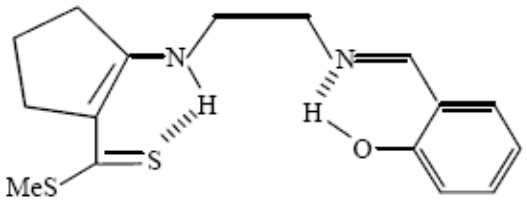
Şekil 2.1.1. Resaseptofenon'nun silika jel yüzeyine immobilizasyonu

Sales ve ark. (2004), silika jel üzerine 2-aminometilpridin molekülünün bağlanmasıyla yeni bir ligand molekülü oluşturmuşlardır. İlk basamakta silanizasyonu başlatıcı madde 3-kloropropil-trimetoksisilan (3-CPTS) destek ile reaksiyona sokulmuştur. Sonra ligand molekülü AMP, 3-CPTS ile silanlanmış maddeye kovalent olarak bağlanmıştır. Ligand bağlanması silika'nın gramı başına 0,76 mmol dür. İmmobilizasyon reaksiyonu IR ve TGA tarafından doğrulanmıştır. Elde edilen madde sulu çözeltiden katyon adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Cu, Co, Ni, ve Zn gibi 2 değerlikli katyonlar için hesaplanan maksimum adsorpsiyon sırasıyla 0,84, 0,67, 0,40, ve 0,22 mmol/g dır. Katyon yüzey etkileşimlerinin hepsi tercih edilebilir entalpi ve entropi değerleri göstermiştir. Oluşturulan kompleksin termodinamik olarak kararlı olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 2.1.2. Silika jel üzerine 2-aminometilpridin molekülünün bağlanması

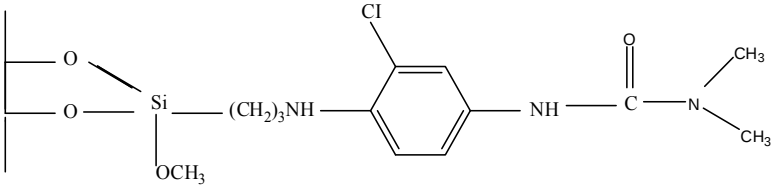
Sedaghat, T., ve Menati, S., (2004) çalışmalarında asimetrik Schiff bazı olarak adlandırdıkları aşağıda verilen bileşiği sentezleyerek SnR_2Cl_2 (R: Me, Ph) ile katılma bileşiklerini sentezlemişler ve yapılarını spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir .



Gloria ve ark., (2006) çalışma arkadaşları amin olarak o-, m-, p- toluidin ve 4- hidroksianilin, aldehit olarak ise 2-piridinkarboksaldehit'i kullanarak Schiff bazları hazırlamışlar ve Pd(II) ile Pt(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Komplekslerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Sentezledikleri komplekslerin DNA ile etkileşmelerini dairesel dikroizm ve elektroforetik hareketlilik ile incelemişler ve sübstitüent etkisini araştırmışlardır.

Claudio ve ark. (2001), silanlama aracı 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS)ve etilensülfid reaksiyonundan 2-(2-(3(Trimetoksisilil(propilamino)etiltiyo) etantiyol ürününü elde etmişlerdir. Bu oluşan ürünü sol-jel prosesini kullanarak silika jele bağlamışlardır. Sentezlenen maddenin iki kükürt ve bir azot atomu içeren ligand özelliği taşımaktadır. Sulu çözeltiden iki değerlikli katyonları adsorplama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Böylece bütün katyonlar için kesikli metodu kullanarak benzer kemisorpsiyon izotermleri elde edilmiştir ve hesap Langmuir eşitliğine uyarlanmıştır. Maksimum tutulma kapasitesi aralığı Cu > Co > Ni şeklinde bulunmuştur. Cu , Co , Ni için entalpi değerleri sırasıyla - 7,40 ± 0,01,- 1,50 ± 0,10 ve -0,35 ± 0,02 kJmol^{-1} olarak, Gibbs serbest enerjisi değerleri – 25,8 ± 0,1, -35,1 ± 0,10 ve -30,8 ± 0,1 kJmol^{-1}, Entropi değişimi ise 62 ± 1, 42 ± 1 ve 100 ± 1 j/mol K olarak bulunmuş ve bütün termodinamik değerlerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir.

Prado ve Airoldi (2001), özellikle ekstraksiyon, ayırma veya kataliz destek maddesi olarak kullanılmak üzere basit veya kompleks yapıda farklı fonksiyonel grup bulunduran destek maddeleri kullanarak modifiye silika jel oluşturmuşlardır. Bunun için, 3-trimetoksisilipropilamin bileşiğini kullanmışlar ve daha sonra amin grupları üzerinden silika jel yüzeyine bir pestisid bileşiği olan 3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilüre (diuron) bileşiğini immobilize etmişlerdir. Pestisid bileşiğinin uygun amino gruplarına kovalent bağla bağlandığını belirtmişlerdir. Aşağıda pestisid bileşiği immobilize edilmiş tekli tabaka görünümü verilmiştir;



Oluşturdukları modifiye yapıyı ^{13}C, ^{29}Si, NMR spektrumu ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Elde ettikleri modifiye yapıyı pestisid bileşiklerin sudan uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Modifiye yapının kimyasal değişime uğramadığını ve biyoaktifliğinin azalmadığını, bu sebeple yeraltı suları ve nehirlerde pestisid uzaklaştırılması için kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Mahmoud ve ark., (2004), amin türevleri olan ve (I-IV) numaraları ile isimlendirdikleri bileşikleri silika jel yüzeyine immobilizasyonu gerçekleştirmişler ve bu yolla dört tür modifiye silika jel sentezlemişlerdir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu için IR spektroskopisi, sekonder iyon kütle spektroskopisi (SIMS) metotlarına göre ölçümler yapılmış ve termal sağlamlık, potansiyometrik titrasyon verileri, metal bağ oranı ve bazı belirli iyonların seçimlilik özellikleri çalışılmış ve sonuçları bu çalışmada sunulmuştur. Sonuçta elde ettikleri modifiye ürünün seçimlilik oranı, diğer metallere oranla kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarında daha fazla gözlemişlerdir.

2.2. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın birinci kısmında klor ihtiva eden ve kompleks yapma özelliği olan ve olmayan Schiff bazları sentezlenecektir. Sentezlenen bu yapıların Ni, Cu, Co gibi metallerle kompleksleri elde edilecektir. Böylece çalışmanın ikinci aşamasında yapılacak işlemlerin sonucu ile karşılaştırma imkanı doğacaktır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise inorganik destek maddesi olan silika jel, diğer destek maddelerine olan üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Kısmen inert özellik taşıyan silika jel yüzeyinin herhangi bir organik molekül ile direkt olarak reaksiyona girmesi çok kolay değildir. Bu sebeple silika jel yüzeyini aktif hale getirerek yüzey silanol grupları (Si-OH) oluşturmak ve silika jel yüzeyine önce, 3-aminopropil-trimetoksisilan bileşiği modifiye edilerek tekli tabaka oluşumu amaçlanmıştır. Hazırlanan modifiye silika jel'in uç fonksiyonel grubuna (NH_2), sentezlenen Schiff bazı bileşikleri uygun fonksiyonel grubundan (Cl) kovalent bağ yapacak biçimde immobilize edilmiştir.

Daha sonra elde edilen bu silika yapılar için (Schiff bazı immobilize edilmiş silika yapılar) aynı stratejiler izlenerek Ni, Cu, Co metallerini tutabilme yetenekleri incelenmiştir. Metal tutma özelliği olan Schiff bazlarının bu özelliğini immobilizasyon sonunda da devam ettirdiği görülmüştür. Dahası Schiff bazı olarak metal tuma yeteneği olmayan bileşikler immobilizasyon sonrası metal tutma özelliği kazandıkları sonucu elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadırlar. Çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler aşağıda kullanım yerlerine göre verilmiştir:

3.1.1. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler

- Salisilaldehit, *Merck*
- 4-Hidroksibenzaldehit, *Sigma-Aldrich*
- Tereftaldehit, *Merck*
- 2-Kloroetilamin hidroklorür, *Sigma-Aldrich*
- Trietilamnin, *Fluka*
- Çözücü; Etilasetat, metanol, etanol, *Merck*
- Yıkama çözeltisi: Eter, *Merck*

3.1.2. Silika jel yüzeyini modifiye etmek için gerekli kimyasal maddeler

- Adsorban yüzey, Silika jel 60 (0,063-0,200 mm), *Merck*
- Silanlama reaktifi, (3-aminopropil)trimetoksisilan (%98), CPTS, *Merck*
- Aktifleştirme için, HCl,%37*,Merck*
- Çözücü, kuru toluen, *Merck*
- Yıkama çözeltisi, etanol, %99, *Merck*; dietileter , %99, *Merck*.

3.2. Kullanılan Aletler

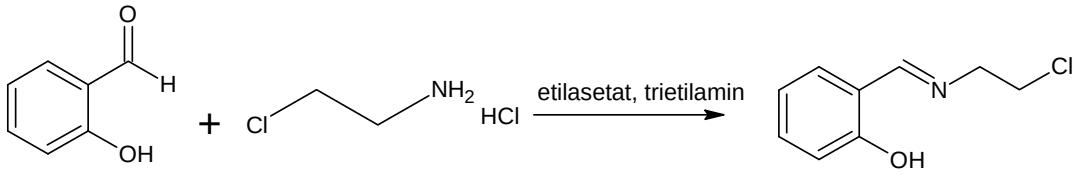
- ^{1}H-NMR *(Varyan,400 MHz)*
- Analitik Terazi *(0,0000 Hassasiyette) (Precisa)*
- Magnetik Süsseptibilite Cihazı*(Sherwood Scientific MX1 Gouy Magnetik Süssebibility)*

- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi*(Analitikjena Contraa 300)*
- Elemental Analiz Cihazı *(Truspec)*
- pH- Metre *(Orion iyonmetre)*
- Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı *(Arex)*
- Vakumlu Etüv *(Nüve)*
- Infrared Spektroskopisi (IR) (*Perkin ELMER*)
- Sıcaklık Çalışmalarında Devir Daimli Su Banyosu (*Nüve)*
- Ultra Saf Su Cihazı *(Millipore)*
- Işık Mikroskobu *(Olympus Dp 70)* kullanılmıştır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Schiff Bazlarının Elde Edilmesi

4.1.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol Schiff bazının sentezi



Salisialdehit 2-kloroetilaminhidroklorür

3,32 g (0,02 mol) kloroetilamin hidroklorür tuzu 20 ml etilasetatta çözüldü. Üzerine 1,7 ml salisilaldehit (0,02 mol, d=1,166 g/ml) damla damla ilave edildi. Bu şekilde yarım saat kadar karıştırıldı. Daha sonra trietilamin 2,8 ml (0,02 mol, d= 0,728 g/ml) yavaş yavaş ilave edildi. 10-15 dk içerisinde trietilamin hidroklorür tuzu çöktü. Çökme tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Alta geçen etil asetat fazının çözücüsü evaparatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen parlak sarı Schiff bazı kristalleri vakumlu etüvde kurutuldu. Oluşan bu kristaller sıcak etil alkolde çözüldü ve tekrar kristallendirildi.

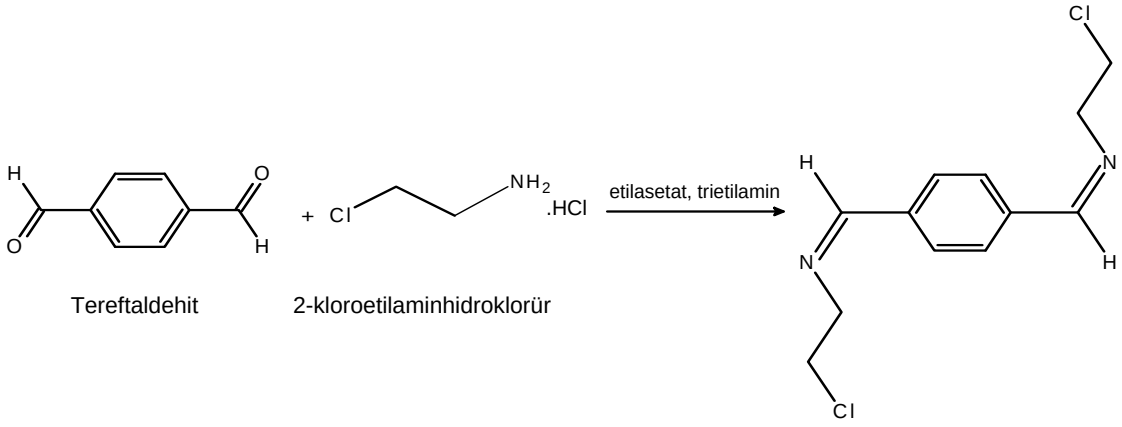
Elde edilen bu (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol bileşiği sıcak etil alkolde, dimetilsülfoksit , kloroform, asetonda çözünebilmektedir.

Verim: % 78,25 , **E.N.:** 235 ^{o}C ,

^{1}H-NMR : (OH) 12.9, (ArCH) 7.4-7.1-7.0, (CH) 8.4, (CH_2) 3.9-3.8

FT-IR(cm^{-1}): 1638 (C=N), 3461 (OH), 2869-2823 (CH_2), 826 (Cl).

4.1.2. N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)Schiff bazının sentezi



Tereftaldehit 2-kloroetilaminhidroklorür

1,16 g (0,01 mol) kloroetilamin hidroklorür tuzu 20 ml etilasetatta çözüldü. Üzerine 1,34g (0,01 mol) tereftaldehit ilave edildi. Yarım saat karıştıktan sonra trietilamin 1,4 ml (0,01 mol, d= 0,728 g/ml) yavaş yavaş ilave edildi.

Çöken trietilamin hidroklorür tuzu mavi süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Alt kısma geçen etilasetat fazının çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen iğne uçlu beyaz kristaller vakumlu desikatörde kurutuldu. Oluşan bu beyaz kristaller sıcak etil alkol de çözüldü ve tekrar kristallendirildi.

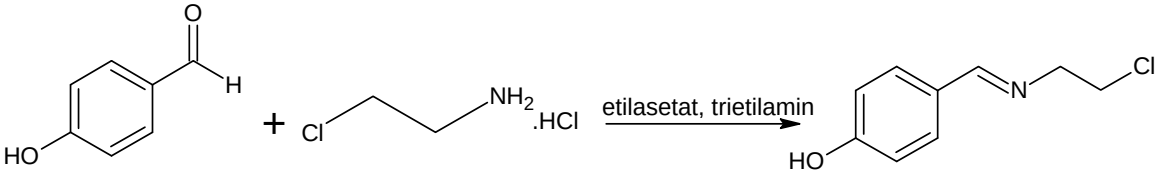
Elde edilen bu N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) sıcak etil alkolde, kloroform, aseton, dimetilsülfoksitte çözünebilmektedir.

Verim: % 65,5 **E.N. :** 252 ^{o}C ,

^{1}H-NMR: (CH) 8.3, (ArCH) 7.8, (CH) 8.4, (CH_2) 3.9-3.8

FT-IR(cm^{-1}): 1638 (C=N), 2863-2840 (CH_2), 830 (Cl).

4.1.3. (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol Schiff bazının sentezi



4-hidroksibenzaldehit 2-kloroetilaminhidroklorür

20 ml etilasetatta 3,32 g (0,01 mol) kloroetilamin hidroklorür tuzu çözüldü ve üzerine 2,12 g (0,02 mol) 4-hidroksibenzaldehitin 20 ml etilasetattaki çözeltisi ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra 2,8 ml (0,02 mol, d=0,728 g/ml) trietilamin damla damla ilave edildi.

10 -15 dk içerisinde trietilamin hidroklorür tuzu çökertildi ve bu karışım süzüldü. Elde edilen süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen açık sarı iğne uçlu kristaller sıcak etil alkolde çözülerek tekrar kristallendirildi ve desikatörde saklandı.

Elde edilen bu (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol Schiff bazı bileşiği sıcak etil alkolde, dietileter, dimetilsülfoksit, kloroform, asetonda çözünebilmektedir.

Verim: % 71,25 **E.N. :** 238 ^{o}C,

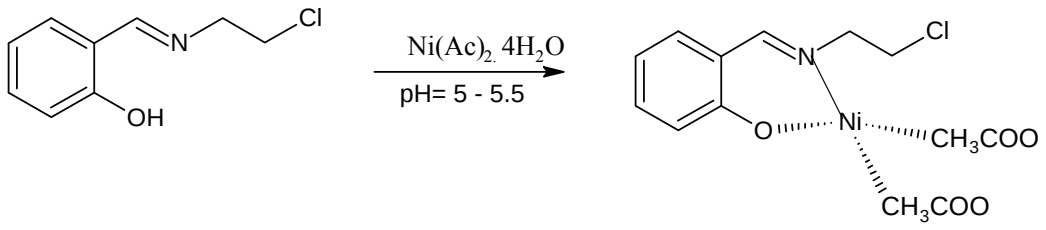
^{1}H-NMR: (OH) 9.8, (ArCH) 7.6-6.9, (CH) 8.2, (CH_2) 3.7-3.8

FT-IR(cm^{-1}): 1641 (C=N), 2963-2907, (CH_2) , 3453 (OH), 838 (Cl).

4.2. Komplekslerin Sentezi

4.2.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün nikel(II) kompleksinin sentezi

0,367 g (2 mmol) (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş nikel(II)asetat tetrahidrat tuzunun(0,5g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Ceviz yeşili kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, soğuk alkol ile yıkandı. Desikatörde saklandı (Pereira ve ark., 1999).



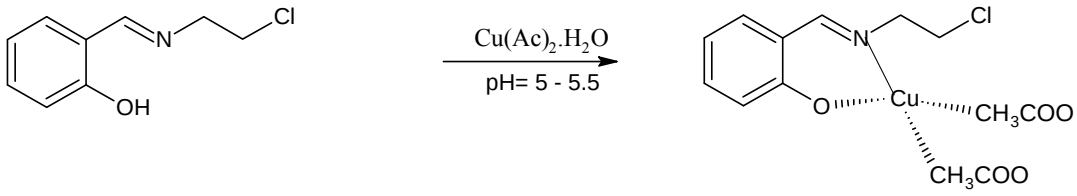
Verim: % 50.45, **E.N.** 305 ^{o} C,

FT-IR(cm^{-1}): 1615 (C=N), 3476 (OH), 2938-2969, (CH_2), 769 (Cl).

B.M. 2.98

4.2.2. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün bakır(II) kompleksinin sentezi

0,367 g (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol 15 ml metanolde çözüldü. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş 0,4 g (2mmol) bakır(II)asetatmonohidrat tuzunun 20 ml metanolde çözülmüş çözeltisi ilave edildi. Kına yeşili kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltiye 0.1 M lık KOH çözeltisinin ilavesiyle pH 5-5.5 e kadar yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk alkol ile yıkandı. Desikatörde saklandı..



Verim : % 52.55 E.N.: 298 ^{o} C,

FT-IR(cm^{-1}): 1615 (C=N), 3476 (OH), 2918-2959, (CH_2), 780 (Cl).

B.M. 1.91

4.2.3. Diğer Schiff bazlarının kompleks oluşturma denemeleri

Sentezlenen (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ve N,N'-[1,4-fenlendi (E)metiliden] bis(2-kloroetanamin) Schiff bazlarının bakır(II), nikel(II), demir(II), cıva(II) metalleri ile kompleks oluşturma özellikleri incelenmiştir. Ancak bu Schiff bazları yukarıdaki metallerin hiçbirisiyle kompleks oluşturmamıştır.

4.3. Silika Jelin Aktifleştirilmesi Ve Modifikasyonu

4.3.1. Silika jelin aktifleştirilmesi

Tablo 4.3.1. Silika jelin özellikleri

Yüzey Alanı (m^2/g)	480–540
Çapı(mm)	0,063–0,2
Gözenek Hacmi (cm^3 /g)	0,74–0,84
Parçacık Boyutu(μm)	70–180

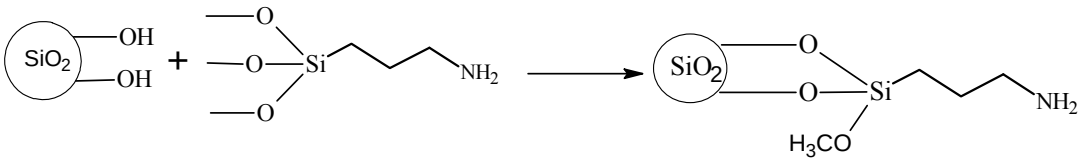
Yukarıda özellikleri belirtilen ve ticari olarak temin ettiğimiz silika jelin 100 gramı alınarak bir balona aktarıldı. Üzerine 100 ml HCl ilave edildi. Geri soğutucu yardımıyla azot atmosferi altında 6 saat boyunca 100 ^{o}C de karıştırıldı.

Daha sonra karışım vakumda süzüldü ve saf su ile HCl tamamen uzaklaşacak şekilde iyice yıkandı. Tamamen temizlenmiş olan silika jel, sıcaklığı ayarlanabilir vakumlu etüvde 24 saat boyunca 180 ^{o}C' de bekletilerek aktif hale getirildi. Silika jel yüzey aktivasyon işleminden hemen sonra kullanılmalı veya her deneme yapılmadan önce taze olarak aktive edilmiş silika jel kullanılması gerektiği için her deneyden önce silika jel aktifleştirilerek kullanıldı (Ezzat M. Soliman ve ark., 2001).

4.3.2. Silika jel yüzeyinin 3-aminopropil-trimetoksisilan ile modifikasyonu

Aktifleştirilen silika jel (30g) 150 mL kuru toluene ilave edildi. Üzerine 15 mL 3- aminopropiltrimetoksisilan ilave edildi ve 110 ^{o}C de 96 saat boyunca geri soğutucuda karıştırıldı. (Prado ve ark., 2001; Sales ve ark., 2004).

Elde edilen 3-aminopropil-trimetoksisilan modifiye edilmiş silika jel süzüldü. Ürün 100 ml toluen ve 100ml eter ile yıkandıktan sonra 60 ^{o}C sıcaklığında vakumlu etüv altında kurutuldu. Elde edilen modifiye silika jel $SiNH_2$ olarak adlandırılmıştır (Sales ve ark., 2004).



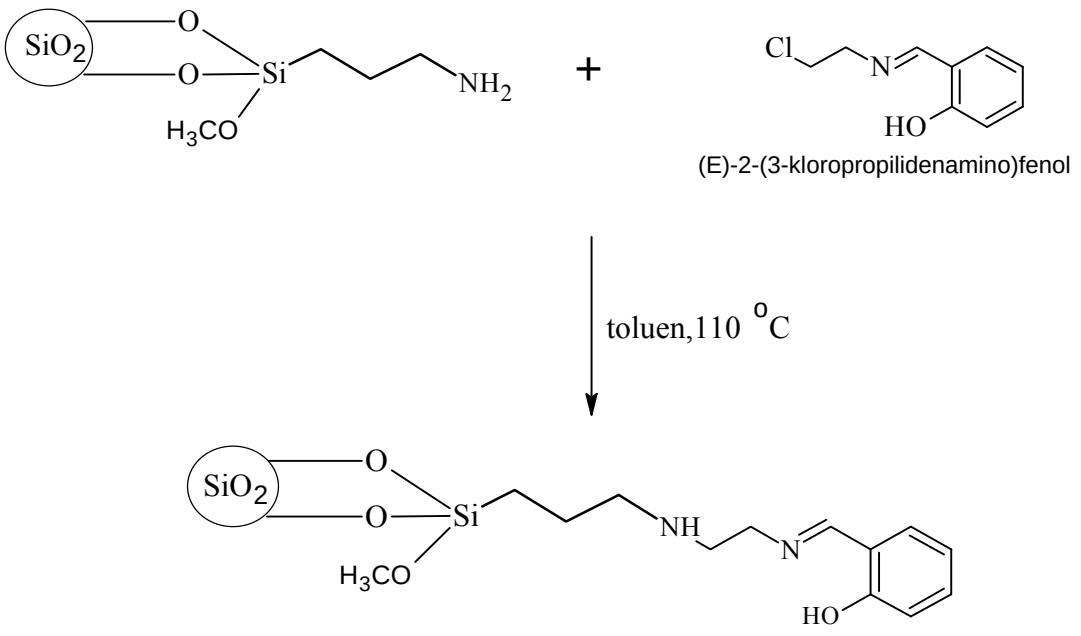
FT-IR(cm^{-1}): 1100-807 (Si-O-Si), 2923-2853 (CH_2),

4.4. Sentezlenen Schiff Bazlarının Modifiye Edilmiş Silika Jel Yapısına İmmobilizasyonu

4.4.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün immobilizasyonu

10 gram modifiye edilmiş olan silika jel ve 60 ml toluen 100 ml'lik bir balona aktarıldı. Üzerine sentezlediğimiz (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün 0,5 gramı ilave edildi ve 110 ^{o}C de geri soğutucu altında 96 saat karıştırıldı.

96 saatlik süre tamamlandıktan sonra vakumda süzüldü. Elde edilen ürün 50 ml toluen ve 50 ml etilalkolle iyice yıkandı. Daha sonra 60 ^{o}C altında vakumlu etüvde kurtulup desikatörde saklandı.

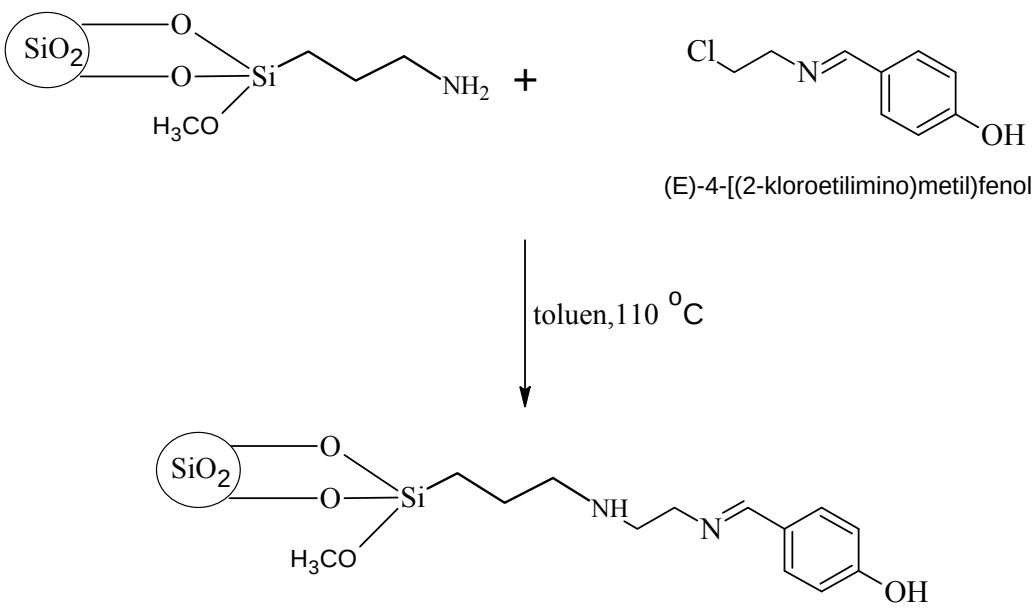


FT-IR(cm^{-1}): 1646 (C=N), 3438 (OH), 2923-2853 (CH_2), 1100-807 (Si-O-Si).

4.4.2. (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün immobilizasyonu

10 gram modifiye edilmiş olan silika jel ve 60 ml toluen 100 ml'lik bir balona aktarıldı. Üzerine sentezlediğimiz (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün 0,45 gramı ilave edildi ve 110 ^{o}C de geri soğutucu altında 96 saat karıştırıldı.

96 saatlik süre tamamlandıktan sonra vakumda süzüldü. Silika yapısı 50 ml toluen ve 50 ml etilalkolle iyice yıkandı. Daha sonra 60 ^{o}C altında vakumlu etüvde kurtulup desikatörde saklandı.

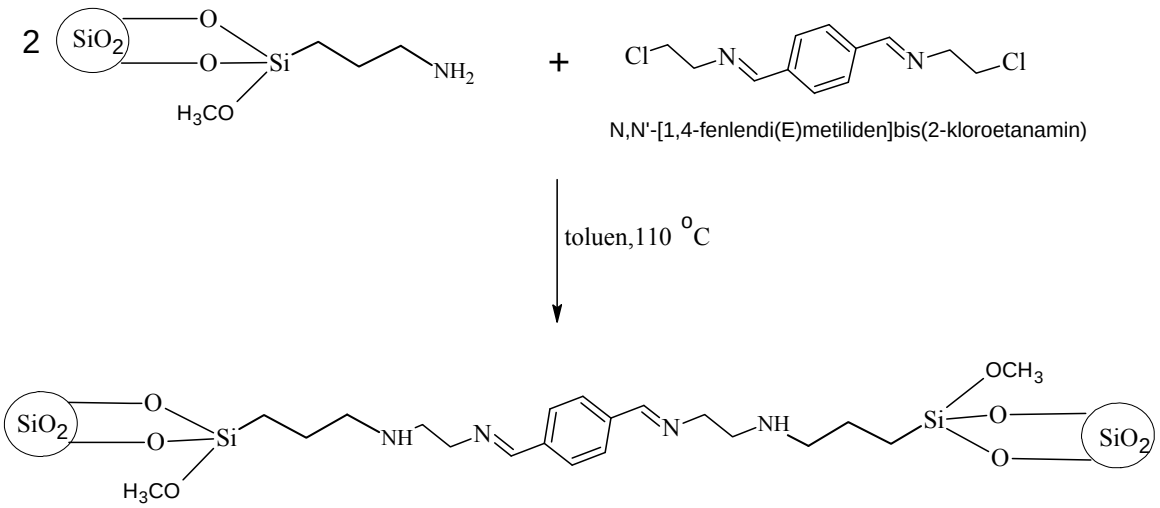


FT-IR(cm^{-1}): 1653 (C=N), 3410 (OH), 2925-2868, (CH_2), 1100-807 (Si-O-Si).

4.4.3. N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)'in immobilizasyonu

Modifiye edilmiş olan silika jelin 10 gramı ile 60 ml toluen 100 ml'lik bir balona aktarıldı. Üzerine sentezlediğimiz N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) 0,40 gramı ilave edildi ve 110 ^{o}C de ortamda 96 saat karıştırıldı.

96 saatlik süre tamamlandıktan sonra vakum pompası yardımıyla süzüldü. Silika yapısı 50 ml toluen ve 50 ml etilalkolle iyice yıkandı. Daha sonra 60 ^{o}C altında vakumlu etüvde kurtuldu ve desikatörde saklandı.



FT-IR(cm^{-1}): 1653 (C=N), 2923-2853 (CH_2), 1100-807 (Si-O-Si).

Numunenin İsmi	Kütle(g)	Metod	%Azot	%Karbon
SiO_2	0.1123	Gübre	0	0
Si-NH_2	0.1019	Gübre	1.1510	3.70
(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol	0.1123	Gübre	1.9792	14.9
(E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol	0.1455	Gübre	2.6492	11.6
N,N'-[1,4-fenilendi (E)metiliden] bis(2-kloroetanamin)	0.1254	Gübre	2.5176	14.0

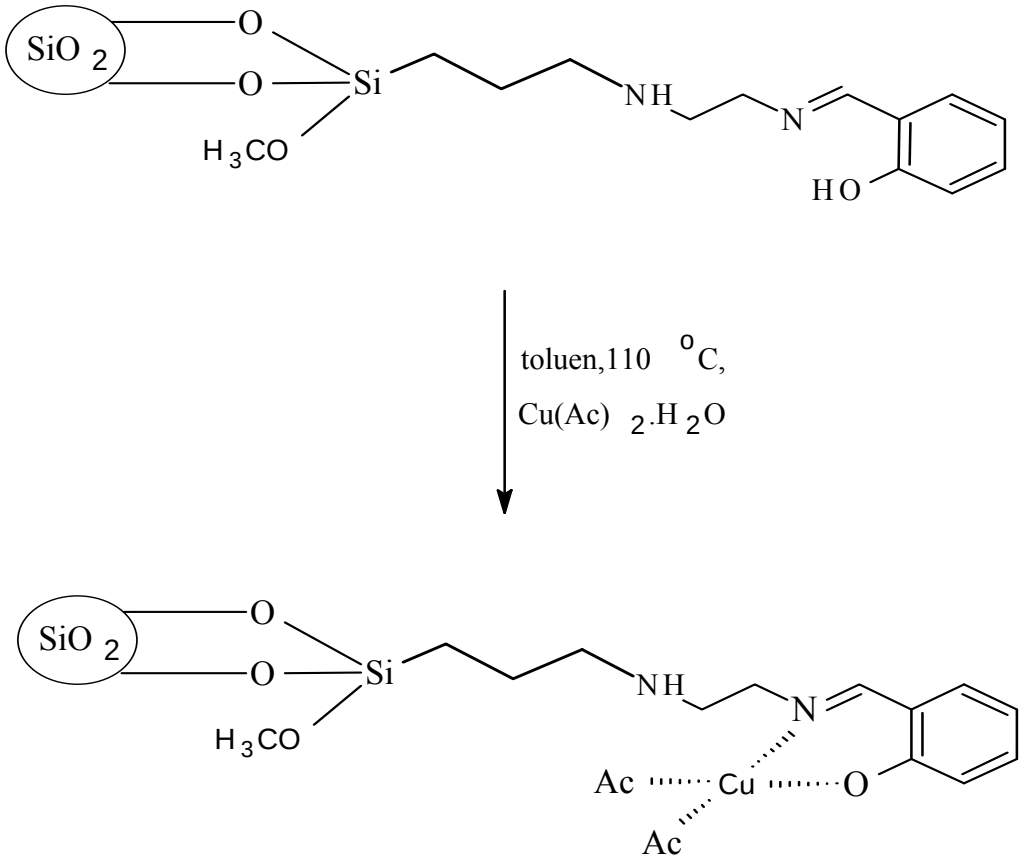
Tablo 4.4.1 Elemental analiz sonuçları (toplam karbon-azot oranları)

4.5. Schiff Bazı İmmobilize Edilmiş Silika Yapıların Metal Tutma Yeteneklerinin İncelenmesi

4.5.1. İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısının metal tutma yeteneğinin incelenmesi

4.5.1.1 Bakır (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

Üzerine (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol immobilize edilmiş olan silika yapısının 3 gramı ile $Cu(Ac)_2.H_2O$ tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^oC de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzüldü, toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

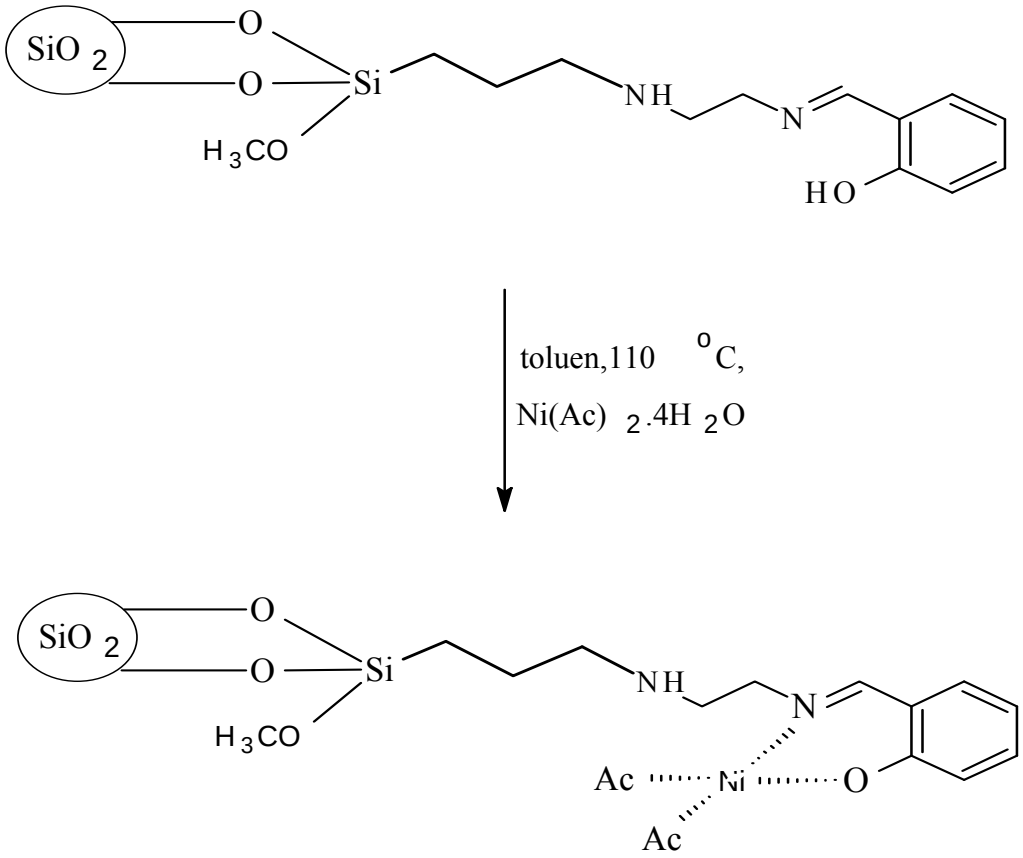


FT-IR(cm^{-1}): 1623 (C=N), 2923-2963 (CH_2), 1100-807 (Si-O-Si).

AAS: %85.3

4.5.1.2 Nikel(II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısının 3 gramı ile Ni $(Ac)_2.4H_2O$ tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^oC de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzüldü, toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.



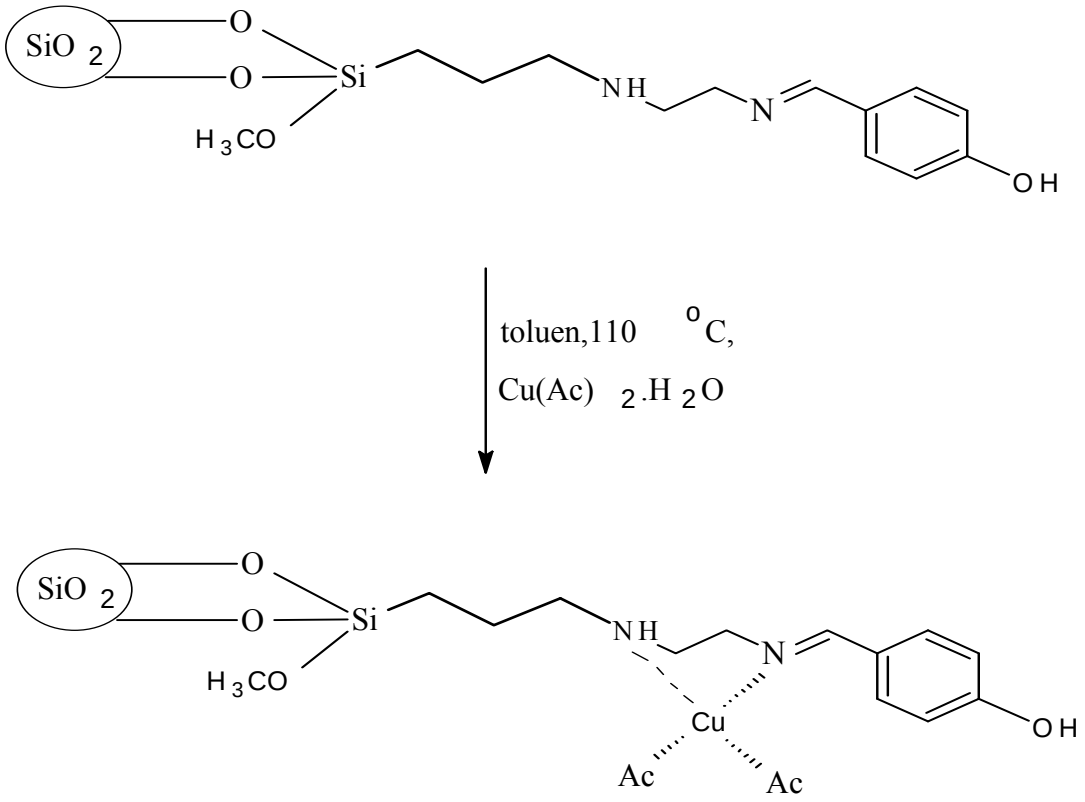
FT-IR(cm^{-1}): 1630 (C=N), 2915-2858 (CH_2), 1107-815 (Si-O-Si).

AAS: %74.2

4.5.2. İmmobilize edilmiş (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısının metal tutma yeteneğinin incelenmesi

4.5.2.1 Bakır (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

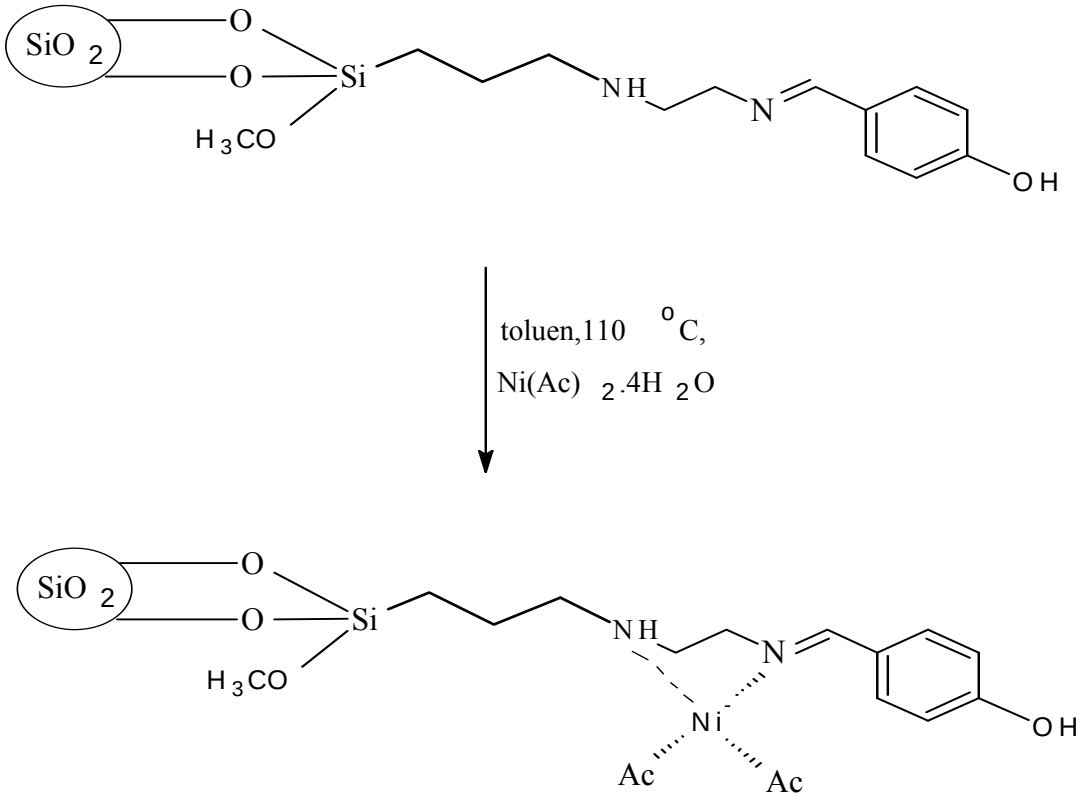
Üzerine (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol immobilize edilmiş silika yapısının 3 gramı ile $Cu(Ac)_2.H_2O$ tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^oC de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzüldü, toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. vakumlu etüvde kurutuldu.



FT-IR(cm^{-1}): 1630 (C=N), 3425 (OH), 2915-2873 (CH_2), 1107-815 (Si-O-Si).
AAS: % 55.5

4.5.2.2 Nikel(II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

Üzerine (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol immobilize edilmiş silika yapısını 3 gramı ile $Cu(Ac)_2.H_2O$ tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^oC de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzüldü, toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.



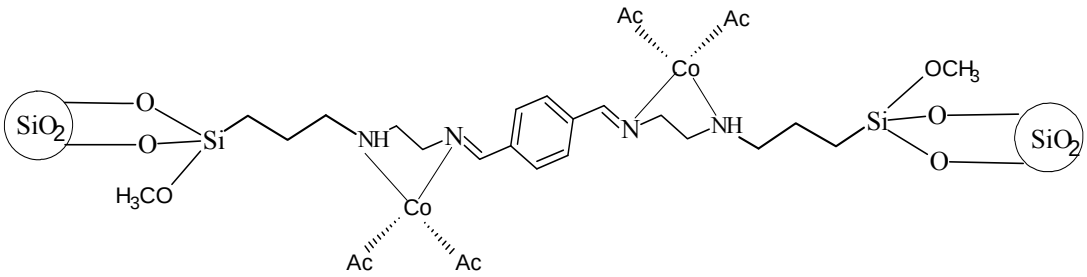
FT-IR(cm^{-1}): 1630 (C=N), 3415 (OH), 2915-2873 (CH_2), 1107-815 (Si-O-Si).

AAS: % 52.3

4.5.3. Silika jel yüzeyine immobilize edilmiş N,N'-[1,4 fenlendi(E)metiliden]bis (2-kloroetanamin)'in immobilizasyonu

4.5.3.1 Kobalt (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

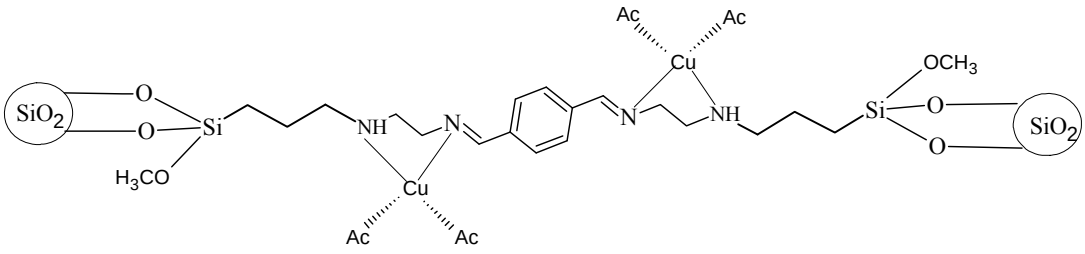
Üzerine (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol immobilize edilmiş silika yapısının 3 gramı ile $Co(Ac)_2.4H_2O$ tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^{o}C de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzülerek toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.



FT-IR(cm^{-1}): 1638 (C=N), 3425 (OH), 2935-2889 (CH_2), 110-810 (Si-O-Si).
AAS: % 70.5

4.5.3.2 Bakır (II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

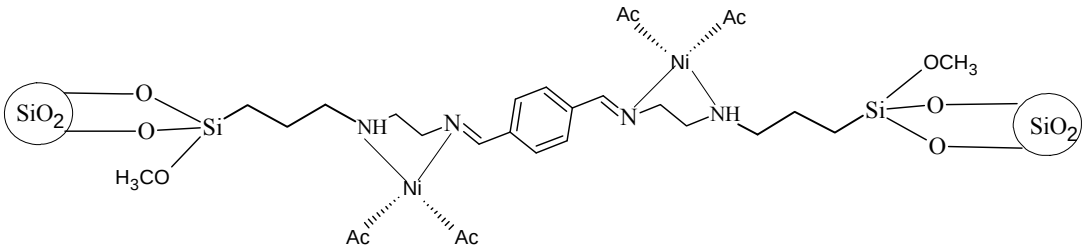
Üzerine (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol immobilize edilmiş silika yapısının 3 gramı ile $Cu(Ac)_2$. H_2O tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^oC de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzülerek toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.



FT-IR(cm^{-1}): 1638 (C=N), 3425 (OH), 2935-2888 (CH_2), 1100-810 (Si-O-Si).
AAS: % 82.2

4.5.3.3 Nikel(II) metalini tutma yeteneğinin incelenmesi

Üzerine (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol immobilize edilmiş silika yapısının 3 gramı ile $Ni(Ac)_2$. $4H_2O$ tuzunun 0,5 gramı 50 ml toluen bulunan balona aktarıldı ve 110 ^oC de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzülerek toluen ve etil alkolle tamamen yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.



FT-IR(cm^{-1}): 1630 (C=N), 3410 (OH), 2935-2888 (CH_2), 1100-810 (Si-O-Si).
AAS: % 80.2

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, literatürlerde rastlanmayan Schiff bazı ligand-kompleksleri, Schiff bazı immobilize edilmiş silika yapısı ve metal kompleksleri olmak üzere toplam 15 bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında kompleks oluşturabilme yeteneği olan ve olmayan klor uçlu üç adet Schiff bazı sentezlendi. Bu bileşiklerin bazı metallerle kompleksleri elde edilmeye çalışıldı. Daha sonra sentezlenen Schiff bazı ligandların hemen hemen hiçbir çözücüde çözünmeyen bir katı destek yüzeyine (silika jel) sabitlenerek (immobilize) metal tutma yeteneklerinin devam edip etmediği ya da metal tutma yeteneği kazanıp kazanmadığının tartışması yapıldı.

Çalışmanın ikinci aşamasında kullanılmış olan silika jeli daha seçimli hale getirebilmek için bu yüzeylere bazı organik maddelerin (kimyasal olarak) immobilizasyonu gerçekleştirilerek modifiye edilmiştir. Bunun amaçla modifikasyon için silanlama reaktifi olarak (3-aminopropil)trimetoksisilan bileşiği kullanılmış ve NH_2 fonksiyonel uçlu silika elde edilmiştir. Bu fonksiyonel grup üzerine, klor fonksiyonel uçlu (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol , (*E*)-4-[(2-kloro etilimino)metil)fenol, N,N'-[1,4-fenilendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) Schiff bazı ligandları bağlanarak immobilizasyon daha ileri basamağa götürülmüştür.

Elde edilen Schiff bazı ligandları, kompleksleri ve silika yapılarının karakterizasyonu, ihtiyaca göre ^{1}H-NMR, elemental analiz, FT-IR, TGA, AAS, manyetik süsseptibilite ve ışık mikroskobu metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında sentezlenen **(**E)-2-(3-kloropropilidenamino) fenolün ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında; (OH) 12.9, (ArCH) 7.4-7.1-7.1, (CH) 8.4, (CH_2) 3.9-3.8 şeklinde gözlenen bu değerler FT-IR spektrumunda da 1685cm^{-1}'lerde görülen C=O (aldehit) gerilme pikinin 1638 cm^{-1} de ortaya çıkan C=N gerilmesi pike dönüşmesi; istenilen yapının ortaya çıktığını göstermektedir.

$Ni(Ac)_2.4H_2O$ ve $Cu(Ac)_2$ tuzları ile kompleks oluşturan (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1638cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin nikel kompleksinde 1615 cm^{-1}, bakır kompleksinde ise 1623 cm^{-1}' e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize (E)-2-[(2-

kloroetilimino)metil)fenol bileşiğinin nikel ve bakır ile kompleks oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi parlak sarı iken komplekslerin rengi iki farklı tonda yeşil renkte olması kompleks oluştuğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Zira bu bize nikel kompleksinin tetrahedral, bakır kompleksinin ise kare düzlem yapıya sahip olduğunu gösterir.

(E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol'ün ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında; (OH) 9.8, (ArCH) 7.6-6.9, (CH) 8.2, (CH_2) 3.7-3.8 şeklinde gözlenmiştir. NMR spektrumunda integral hesapları bu değerleri doğrulamaktadır. Yine bu değerlerin FT-IR spektrumunda da 1680 cm^{-1}'lerde görülen C=O (aldehit) gerilme pikinin 1640 cm^{-1} de ortaya çıkan C=N gerilmesi pikine dönüşmesi, fenolik –OH pikinin 3400 cm^{-1} de gözlenmesi istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.

N,N'-[1,4-fenlendi (E)metiliden] bis(2-kloroetanamin)' ün ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında; (CH) 8.3, (ArCH) 7.8, (CH) 8.4, (CH_2) 3.9-3.8 şeklinde gözlenmiştir. NMR spektrumunda integral hesaplarına bakıldığında tereftaldehitin her iki fonksiyonel ucundan (C=O) Schiff bazı reaksiyonunun gerçekleştiği anlaşılmıştır. Yine bu değerlerin FT-IR spektrumunda da 1680 cm^{-1}'lerde görülen C=O (aldehit) gerilme pikinin 1641 cm^{-1}'de ortaya çıkan C=N gerilmesi pikine dönüşmesi; istenilen yapının ortaya çıktığını göstermektedir.

(E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ve N,N'-[1,4-fenlendi (E)metiliden] bis(2-kloroetanamin) ligandları için kompleks oluşturma denemeleri yapılmış ancak Schiff bazları uygun fonksiyonel grup içermedikleri için kompleks elde edilememiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında metal tutma yetenekleri tekrar denenmiştir.

Elde edilen aktif silika, modifiye silika, Schiff bazı immobilize edilmiş silika ve kompleks tutma denemesi yapılan silika yapılarının tanecik ebatlarına ışık mikroskobunda bakıldığında birbirine yakın olduğu ve renkleri birbirinden farklı olduğu daha net bir biçimde gözlenmiştir. Bu farklar FT-IR spektrumları ile desteklemiştir.

Silika jelin saf halde alınan FT-IR spektrumunda 3453 cm^{-1} de –OH grubuna, 976 cm^{-1}'de ise silanole bağlı –OH grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Ayrıca 1100 cm^{-1} ve 807 cm^{-1}'de de Si-O-Si bağına ait pikler vardır. Silika jele (3-aminopropil)metoksisilan bağlandıktan sonra renk değişimi

gözlenmekle beraber saf silika jelin spektrumundan farklı olarak 3453 cm^{-1}'de gözlenen –OH grubu tamamen yok olmuş ve ayrıca 976 cm^{-1}'de görülen silanol –OH grubuna ait gerilme titreşiminin şiddetinde büyük bir azalma tespit edilmiştir. Dahası 2946-2923 cm^{-1} de ise $–CH_2$ zincirine ait pikler gözlenmiştir. Bütün bu veriler (3-aminpropil)metoksisilanın silika jel yüzeyine kimyasal olarak tutturulduğunu doğrulamaktadır.

Böylece katı destek yüzeyine tutturulan (3-aminopropil)metoksisilanın yukarıda bahsedilen klor uçlu Schiff bazları ile etkileştirildikten sonra rengin beyaz renkten tipik Schiff bazlarının renklerine dönmesi, FT-IR spektrumlarında $–NH_2$ grubuna ait titreşimin kaybolması, Schiff bazlarının yapısında bulunan –OH gruplarının belirgin bir biçimde gözlenmesi ve (3-aminopropil)metoksisilanla modifiye edilmiş silika jelin spektrumunda bulunmayan ve 1641-1658 cm^{-1} azometin bağlarına ait piklerin gözlenmesi bize Schiff bazlarının silika jel yüzeye immobilize olduğunun kanıtı olmuştur. Yine immobilizasyonu gerçekleştirilen her bir yapı için metal tutma yetenekleri denenmiştir. FI-IR spektrumunda 1653 cm^{-1} gözlenen N=C piki daha yukarı alanı kayarak 1630 cm^{-1} de görülmesi ve yapıların sarı olan renginin tipik bakır(karedüzlem,yeşil), nikel(tetrahedral,yeşil) ve kobalt(karedüzlem,kahverengi-bordo) kompleksleri rengine dönmesi silika yapıların metal tutma özelliklerinin olduğunun kanıtı olarak gösterilebilir.

Bölüm 4 te Tablo 4.4.1. de her bir modifikasyon aşamasında elde edilen silika yapılara ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardanda görüldüğü gibi, herhangi bir işlem görmemiş silika jelin toplam %C ve %N oranları sıfır olarak bulunmuştur. Ama silanlama reaktifi olarak kullanılan (3-aminopropil)metoksisilanla ile muamele edilmiş silika jelin elementel analiz sonuçlarında sırası ile %C oranı 3.700'e, %N oranı ise 1.1510'a yükselmiştir. Bu verilere dayanılarak SiO_2 yüzeyine $–NH_2$ fonksiyonel uçlu maddenin bağlandığı söylenebilir. Elde edilen bu silika yapıları üzerine yukarıda isimleri yazılmış olan Schiff bazları immobilize edildi. Yine bu elde edilen yapıların Tablo 4.4.1. de verilen elemental analiz sonuçlarına bakıldığı zaman %C ve %N oranlarında önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Bu artışlar bize Schiff bazlarının modifiye silikajel yüzeyine immobilize edildiğini destekler bir sonuçtur.

Bu çalışmada katı destek yüzeyine tutrulan her bir Schiff bazı esaslı silika jel yapısının termogravimetrik ölçümleri (TGA) Selçuk Üniversitesi Kimya bölümünde alınmıştır. Bu ölçümler ile sentezlediğimiz yapının sıcaklık değişimine karşı molekül ağırlıklarındaki azalma miktarlarından yapısına bağlanan molekül gruplarının miktarı tahmin edilmiştir. Modifiye olmamış ticari silika jelin TGA ölçümleri ise literatürdeki verilerden temin edilmiştir (Sales ve ark., 2004; Sales ve Airoldi, 2004; Sales ve ark., 2002).

Modifiye olmamış silika jelin TGA ölçümlerinde iki kısımda ağırlık azalmasının meydana geldiği belirtilmiştir. Bunlardan ilk olarak, 25-200 ^{o}C sıcaklık aralığında ve ortalama olarak % 1.0 civarında bir ağırlık azalması görülmektedir. Bu azalmanın silika jel yüzeyine fiziksel olarak bağlanmış olan su moleküllerinin uzaklaşması sırasında oluştuğu literatürlerde belirtilmiştir. Diğer ağırlık azalması ise 680-900 ^{o}C arasında oluşmuş ve bu azalmanın da yüzeydeki serbest silanol gruplarının kondensasyonu ile siloksan gruplarının oluşması sırasında meydana geldiği belirtilmiştir. Modifiye olmamış silika jelde bunun dışında bir ağırlık azalmasına rastlanmamıştır. Bu sonuç bize silika jel yüzeyinde Si-O-Si bağları ve su dışında bağlanmış bir grup bulunmadığını göstermektedir (Sales ve ark., 2004; Sales ve Airoldi, 2004; Sales ve ark., 2002).

Bu çalışmada elde ettiğimiz Schiff bazı tutturulmuş silika jele ait TGA da ise dört kısımdan meydana gelen ağırlık azalmaları gerçekleşmiştir. Bunlardan birincisi yine yüzeye fiziksel olarak bağlanmış olan su moleküllerinin uzaklaşması ile meydana gelmiştir. Bu azalma oda sıcaklığından itibaren yaklaşık olarak 150 ^{o}C civarında %1.66'lik küçük miktarlarda ağırlık azalması gözlenmiştir. Bu sıcaklıklar yaklaşık olarak yüzeye fiziksel olarak bağlanan su moleküllerinin yüzeyden uzaklaşma sıcaklıklarıdır. Silika yapısı için bunu takip eden azalmalar ise 270-370 ^{o}C aralığında % 4.21'lik bir ağırlık azalması, 370-560 ^{o}C de %5.87 lik azalma ve son olarak bu modifiye yapı için 460-900 ^{o}C %11.95 lik bir ağırlık azalması görülmüştür. Bu azalmanın ise serbest silanol gruplarının siloksan bağı oluşturması sırasında meydana geldiği varsayılmaktadır.

Bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi orjinal silika jel ile immobilizasyon olayı gerçekleştirilmiş silika jelin TGA ölçümleri büyük farklar içermektedir. Örneğin ticari silika jelin yüzeyinde herhangi bir molekül immobilize olmadığı için iki

kısımda oluşan ağırlık azalması dışında başka bir azalma görülmemektedir. Ancak, immobilize olmuş silika jel yüzeyinde farklı organik moleküller bulundurduğu için dört kısımdan oluşan bir ağırlık azalması görülmüştür. Bu değerler yukarda belirtilmişitir. Bu sonuçlara dayanarak yaptığımız immobilizasyon basamakları sonucunda Schiff bazının silika jel yüzeyine bağlandığını söyleyebiliriz.

Son olarak Schiff bazı esaslı silika jel yapıların metal tutma özellikleri incelendi. Atomik absorbsiyon (AAS) cihazında alınan değerler bize gösterdi ki elde edilen silika yapıların çok iyi derecede metal tutma özelliği vardır. Örneğin **(**E)-2-(3-kloropropilidenamino) immobilize edilmiş silika yapısının % 85.3 oranında bakır metalini, %75.4 oranında nikel metalini tuttuğu AAS uygulamalarından anlaşılmıştır. FT-IR spektrumunda ise 1646 cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin bakır için 1623cm^{-1}, nikel için 1630 cm^{-1} e kadar düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca çalışmanın ilk aşamasında sentezlenen (E)-4-[(2-kloro etilimino)metil)fenol ve N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) isimli Schiff bazlarının metal tutma özellikleri olmamasına karşın silika jel yüzeye immobilizasyonundan sonra metal tutma özelliği kazandıkları AAS, FT-IR spektrometresi ve ışık mikroskobu ile desteklenmiştir. Zira (E)-4-[(2-kloro etilimino)metil)fenol silika yapısı bakır metalini %55.5, nikel metalini %52.3 oranında tuttuğu AAS sonuçlarından anlaşılmıştır. YineN,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloro etan amin) immobilize edilmiş silika yapısının metal tutma özelliğinin olduğu anlaşılmış (Co: %70.5, Cu: %82.2, Ni: %80.2) ve (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil) fenol silika yapısından daha iyi metal tutma yeteneğinin olduğu tespit edilmiştir. Bunun N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloro etanamin)'in silika jel yüzeyine her iki fonksiyonel uçtan da bağlanmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Sonuç olarak son yıllarda popüleritesi yüksek olan silika jelin üstün özellikleri (iyi mekanik kuvvet, uygun tanecik boyutu, dayanıklılık) ile Schiff bazının metal kompleksi oluşturabilme özelliği birleştirilerek metal uzaklaştırma adına yeni ve özgün bir çalışma yapılmıştır. Ayrıca Schiff bazlarının son yıllarda keşfedilen antimikrobiyal özellikleri ve silika jel için adsorpsiyon kinetiği vb. fizikokimyasal uygulamaları da dikkate alınırsa bu çalışmanın benzeri çalışmalara kaynak olabileceği kanısındayız.

6. KAYNAKLAR

Buszewski BogusÇlaw, Marta Jezierska, MiroslÇaw WelÇniak, Roman Kaliszan, 1999, ‘‘Cholesteryl-silica stationary phase for liquid chromatography Comparative study of retention behavior and selectivity’’ Journal of Chromatography A, 845, 433-445.

Castillo I., Fernandez-Gonzalez J. M., Garete-Morales J. L., 2003. ‘‘Synthesis and solid state structures of copper(II) complexes of Schiff bases derived from cyclopropyl and cyclobutylamine’’ Journal Molecular Structure, 657, 25-35.

Cestari Antonio R, Eunice F. S. Vieira, Alisson J. P. Nascimento, Fl´avia J. R. de Oliveira, Roy E. Bruns,y and Claudio Airoldi,2001 “New Factorial Designs to Evaluate Chemisorption of Divalent Metals on Aminated Silicas” Journal of Colloid and Interface Science, 241, 45–51

Claudio Airoldi, Luiza N.H. Arakaki, 2001. ‘‘Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol–gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions’’,Polyhedron, 20, 929-936.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Say, R., Emir, S., Patır, S.,2003, Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal, Separation and Purification Technology 30, 3–10.

Ezzat M. Soliman, Mohamad E. Mahmoud, Salwa A. Ahmed, 2001, ‘‘Synthesis, characterization and structure effect on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff’s bases towards some heavy metal ions’’ Talanta, 54, 243-253.

Gehad G. Mohamed, M.M. Omar, Ahmed M.M. Hindy, 2005 ‘‘Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid’’ Spectrochimica Acta, 62, 1140-1150.

Gloria Garcı´a-Friaza , Alfonso Ferna´ndez-Botello , Jose M. Pe´rez ,Maria J. Prieto , Virtudes Moreno, 2006. ‘‘Synthesis and characterization of palladium(II) and platinum(II) complexes with Schiff bases derivatives of 2-pyridincarboxyaldehyde. Study of their interaction with DNA’’ Journal of Inorganic Biochemstry, 100, 1368-1377.

Goswami Anupama, Singh Ajai K., 2002 ‘‘Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesisof a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination’’ Analytica Chimica Acta, 454, 229-240.

Hatay İmren, 2006. “Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu Ve Adsorban Olarak Uygulamaları” Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

İspir Esin, 2005. “Si İçeren Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Jal, P.K., Dutta, R.K., Sudarshan, M., Saha, A., Bhattacharyya, S.N., Chintalapudi, S.N., Mishra, B.K., 2001, Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis, Talanta, 55, 233-240.

Jal P.K., Patel S., Mishra B.K., 2004, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, Talanta, 62, 1005-1028.

Matteo Lagasi, Pietro Moggi, 2002, ‘‘Anchoring of Pd on silica functionalized with nitrogen containing chelating groups and applications in catalysis’’ Journal ofMolecular Catalysis, 182-183, 61-72.

Meyer Torsten, Silvio Prause, Stefan Spange and Manfred Friedrich*y,2001* *“*Selective Ion Pair Adsorption of Cobalt and Copper Salts on Cationically Produced Poly(1,3-divinylimidazolid-2-one)/Silica Hybrid Particles” Journal of Colloid and Interface Science, 236, 335–342.

Mohamed E. Mahmoud, Mohyi M. El-Essawi , Sherif A. Kholeif , Eiman M.I. Fathalla, 2004. ‘‘Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases immobilized-amine derivatives’’ Analytica Chimica Acta,525, 123-132.

Özmen M., 2006. “Titanyum Dioksit(Tio2) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu Ve Uygulamaları” Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Pearson R.G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. J. Am. Chem. Soc*.,* 85, 3533.

Pereira Eukilia, Lfgia Gomes, Baltazar de Castro, 1999. “Synthesis, spectroscopic and electrochemical study-of nickel(It) complexes with tetradentate asymmetric Schiff bases derived from salicylaldehyde and methyl-2-amino-1-cyclopentenedithiocarboxylate”, hmrganica Chimica Acta, 271, 83-92

Prado Alexandre G. S and Claudio Airoldi, 2001. ‘‘The Pesticide 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) Immobilized on Silica Gel Surface’’, Journal of Colloid and Interface Science, 236, 161-165.

Prado G.S. Alexandre, Sales A.A. Jose, Carvalho M. Rogerio, Rubim C. Joel, Airoldi Claudio, 2004. ‘‘ İmmobilization of 5-amino-1,3,4-thiazdiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes’’ J. Of Non-Crystalline Solids, 333, 61-67.

Sales, J. A. A., Faira, P.F., Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2004, Attachment of 2-aminomethylpyrridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations, Polyhedron, 23, 719-725.

Sales, J. A. A., Airoldi, C., 2004, Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel, Thermocihimica Acta, X,X-X.

Sales, J. A. A., Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2002, The incorporation of propane-1,3-diamine into silyant The incorporation of propane- 1,3-diamine into silyant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes through homogeneous and heterogeneous routes, Polyhedron, 21, 2647-2651.

Sedaghat Tahereh , Menati Saied, 2004 ‘‘Synthesis and spectroscopic characterization of new adducts of diorganotin(IV) dichlorides with an asymmetric schiff base ligand’’ İnorganic Chemstry Communications, 7, 760-762.

Selvakumar Mosae P., Suresh E., P.S. Subramanian,2007 ‘‘Synthesis, spectral characterization and structural investigation on some 4-aminoantipyrine

containing Schiff base Cu(II) complexes and their molecular association'' Polyhedron, 26, 749-756.

Silva A.R., Freire C., Castro de B., Freitas M.M.A., Figueiredo J.L., 2001 '' Anchoring of a nickel(II) Schiff base complex onto activated carbon mediated by cyanuric chloride'' Microporous And Mesoporous Materıals, 46, 211-221.

Silva A.R., Martins M., Freitas M.M.A., Valente A., Freire C., Castro de B., Figueiredo J.L., 2002 ''Immobilisation of amine-functionalised nickel(II) Schiff base complexes onto activated carbon treated with thionyl chloride, Microporous And Mesoporous Materıals, 55, 275-284.

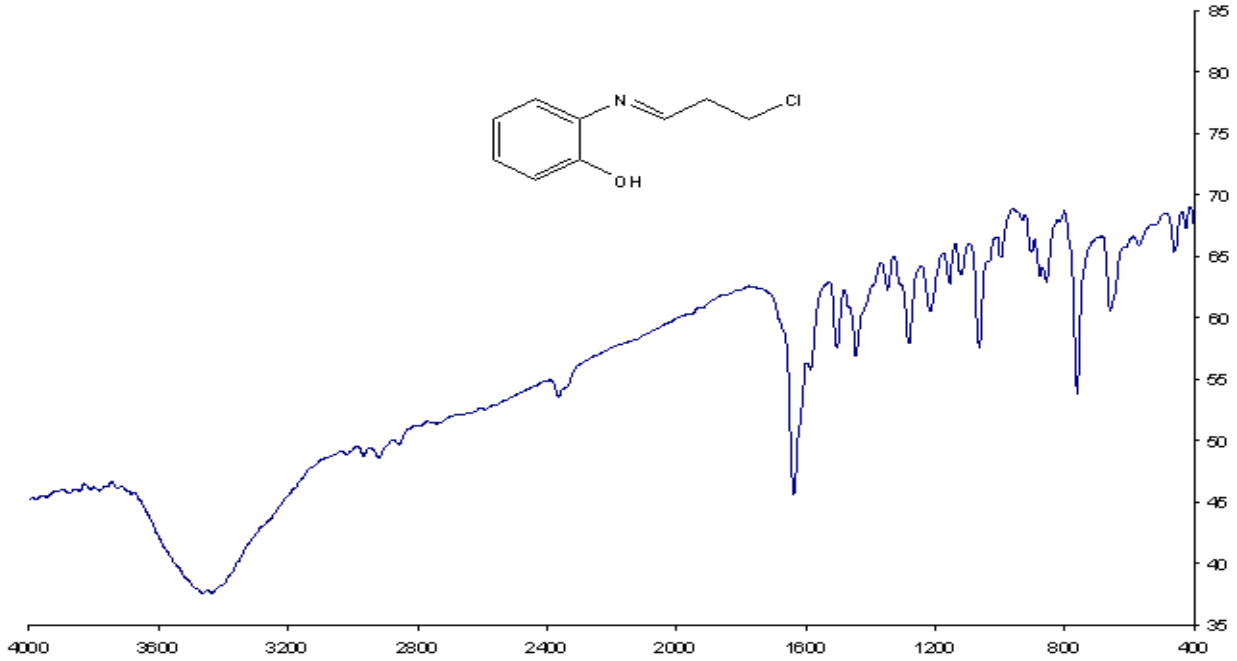
Tümer,et.all,1999. '' Antimicrobial Activity Studies of The BinuclearMetal Complexes Derived from TridentateSchiff Base Ligands''Transition Met.Chem.414-420.

Xiaowei Gao, Guangjun Hu, Zhongzhong Qian, Yanfen Ding, Shimin Zhang,Dujin Wang, Mingshu Yang, 2007. ''Immobilization of antioxidant on nanosilica and the antioxidative behavior in low density polyethylene'' Polymer, 48, 7309-7315.

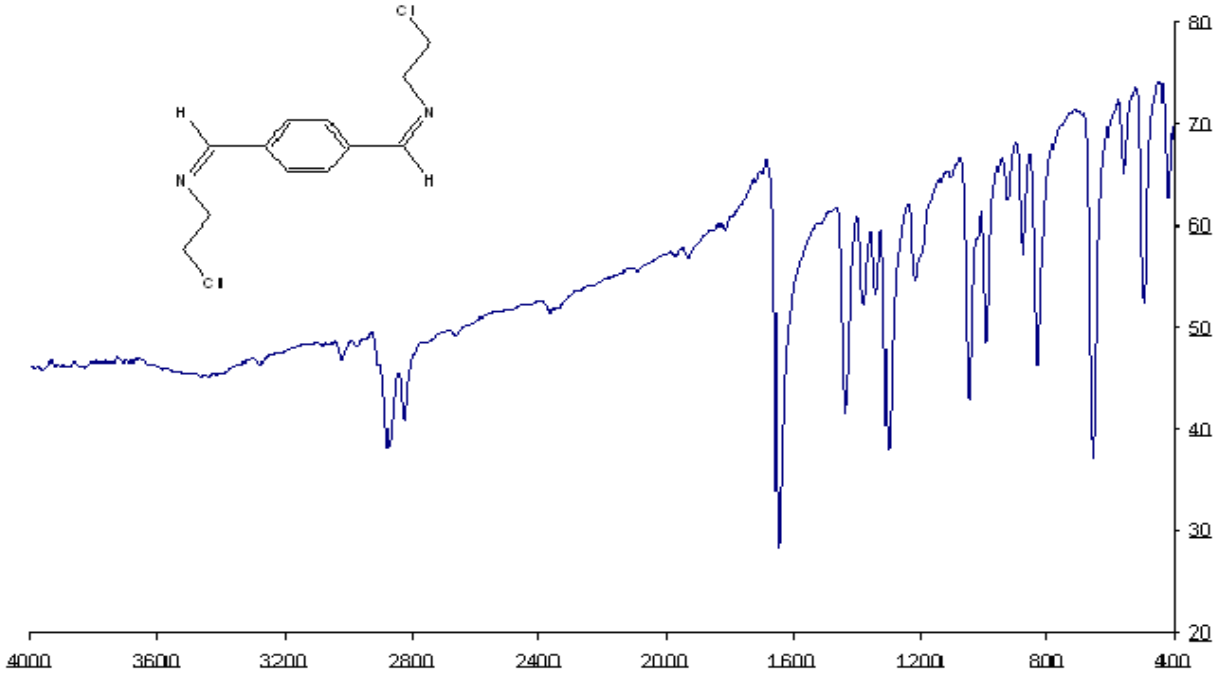
Yıldırım L.T., Kurtaran R., Namli H., Azaz A.D., Atakol O. 2007. ''Synthesis, crystal structure and biological activity of two new heterotrinuclear thiocyanato bridged Cu(II)–Hg(II)–Cu(II) complexes'' Polyhedron. 26, 4187-4194.

7. EKLER

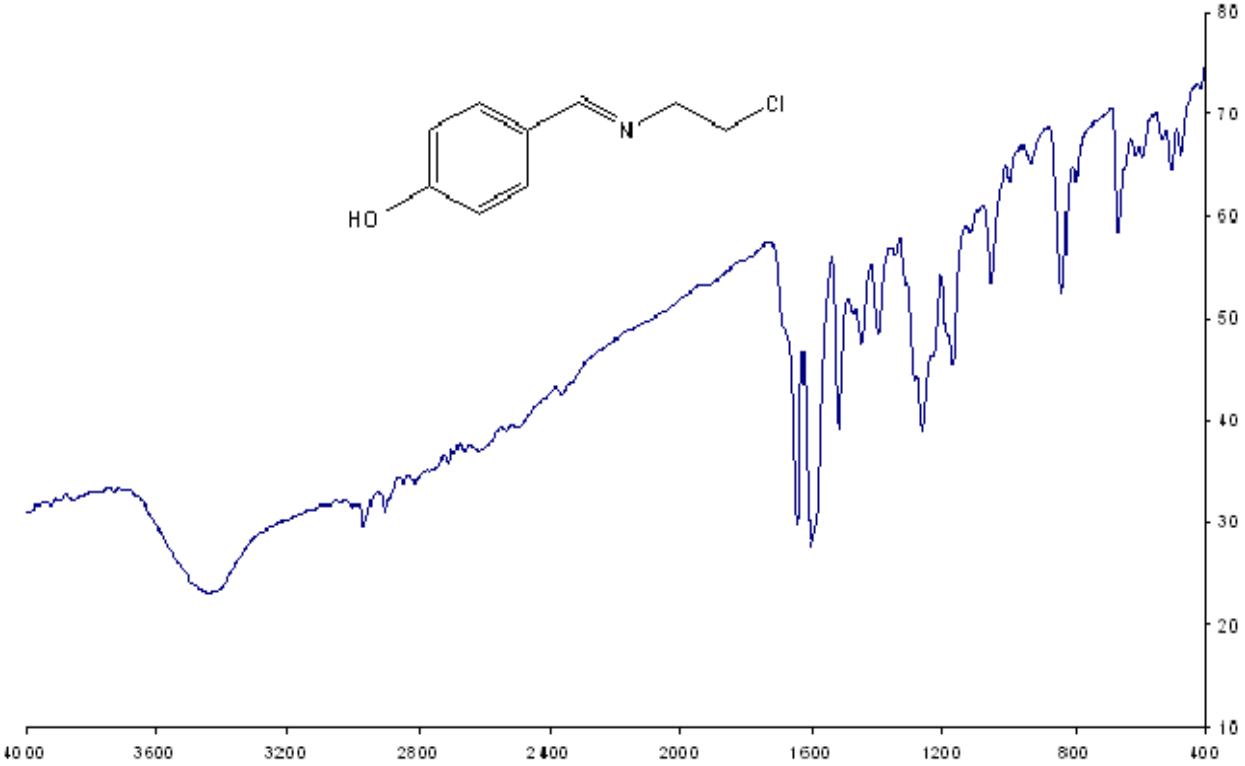
7.1. FT-IR Spektrumları



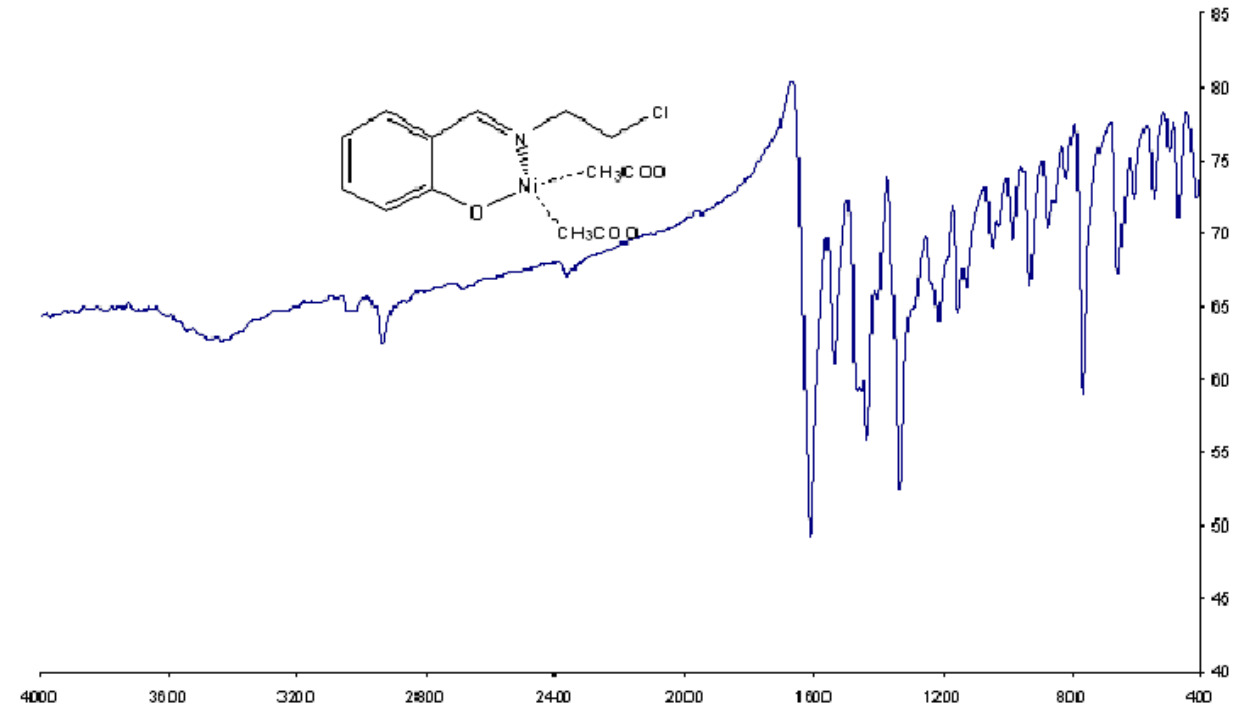
Şekil 7.1.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün FT-IR spektrumu



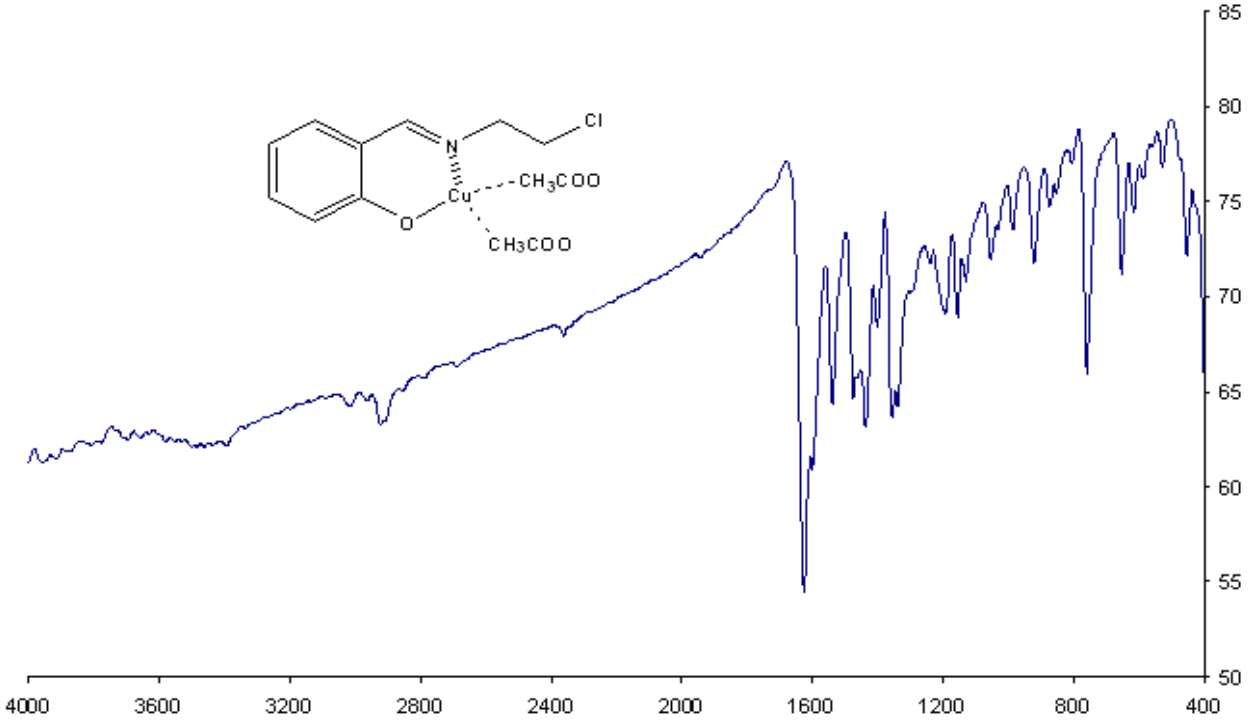
Şekil 7.1.2. N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)in FT-IR spektrumu



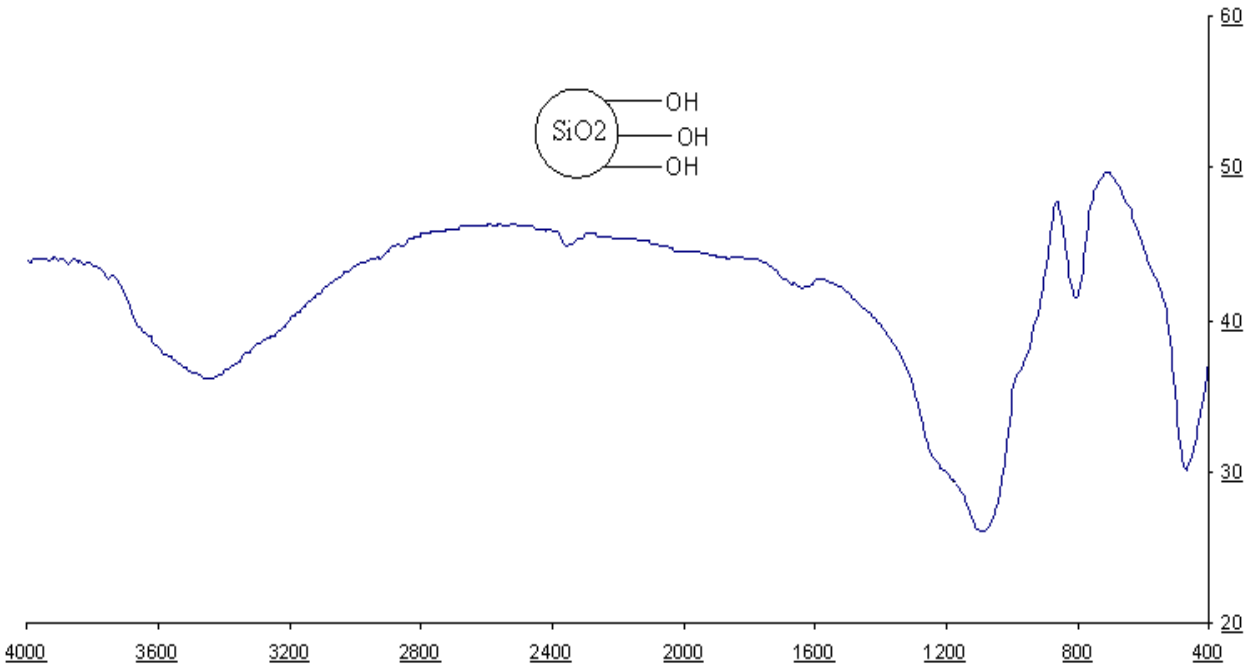
Şekil 7.1.3.(*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün FT-IR spektrumu



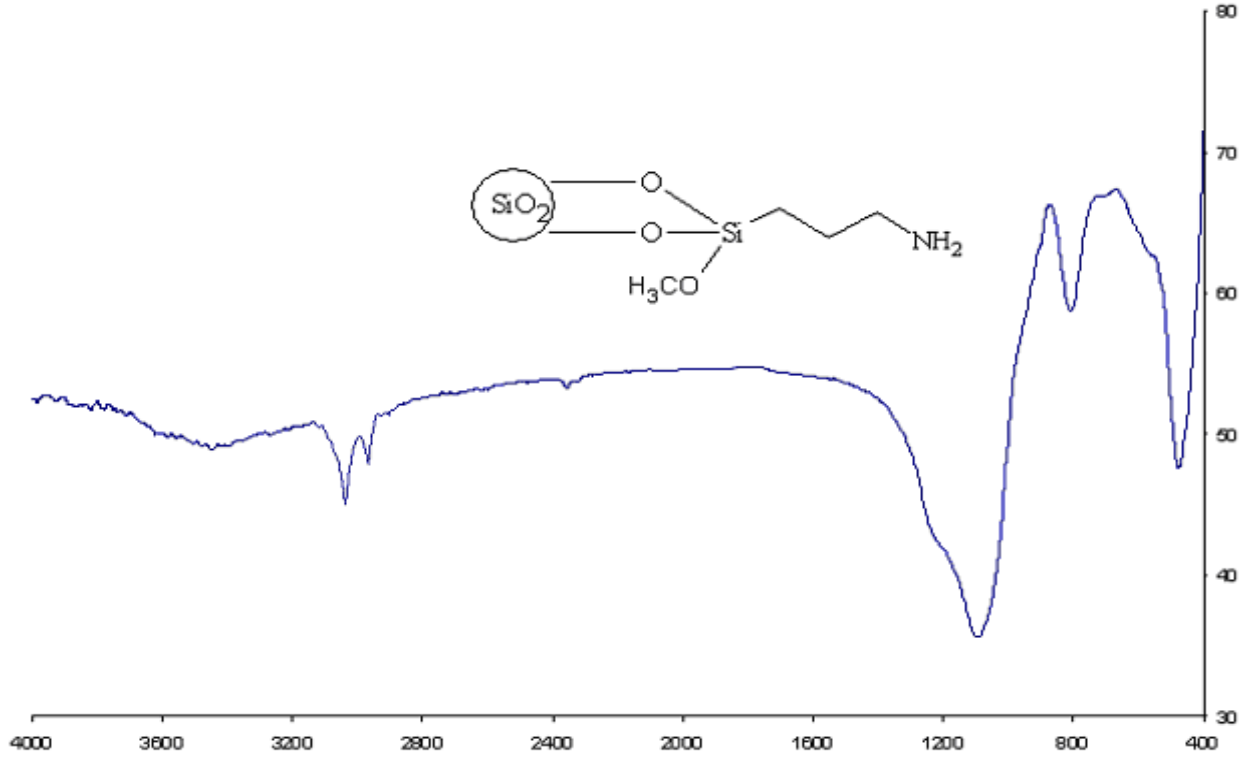
Şekil 7.1.4. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün nikel(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



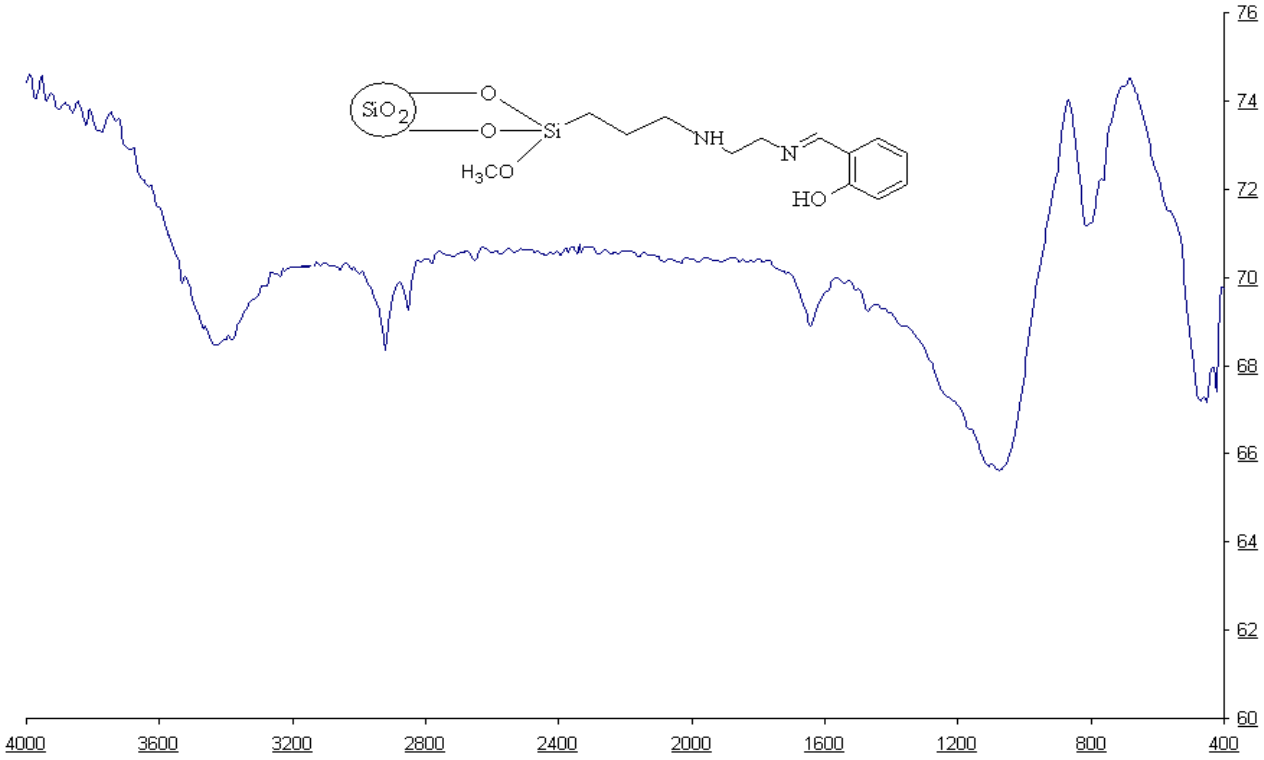
Şekil 7.1.5. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün bakır(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



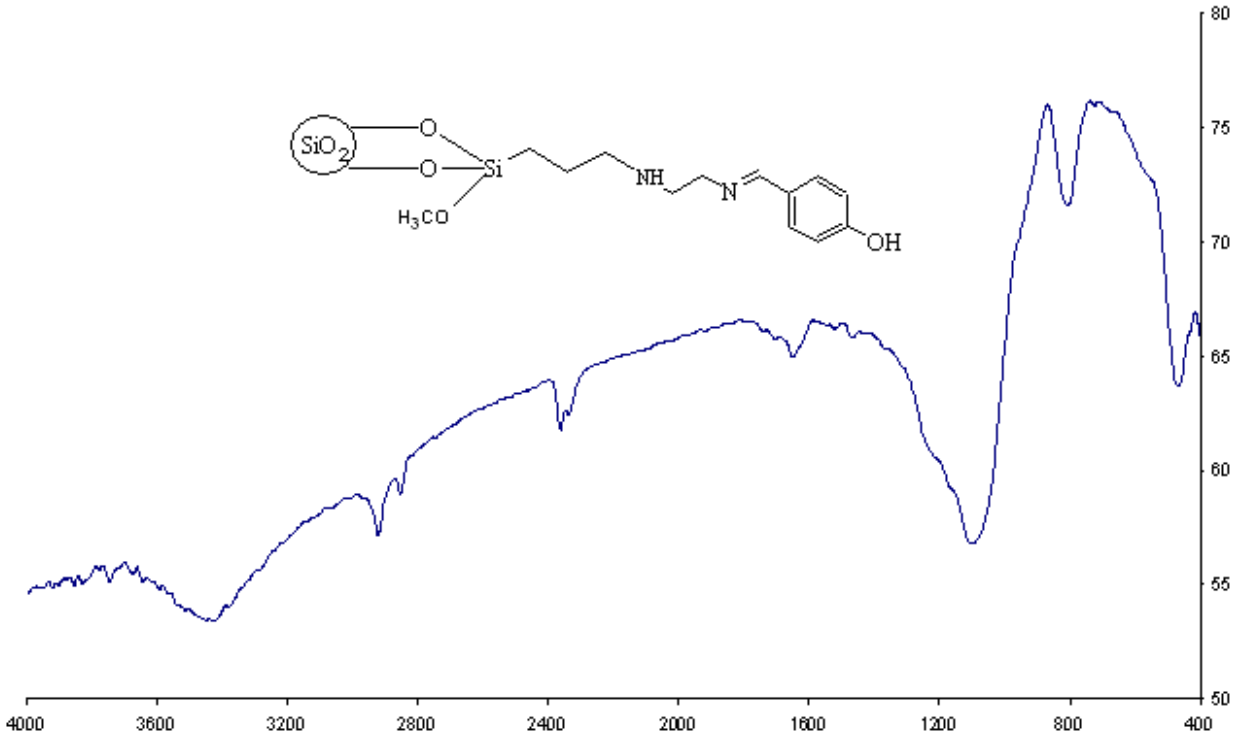
Şekil 7.1.6.Aktifleştirilmiş ham silika jelin FT-IR spektrumu



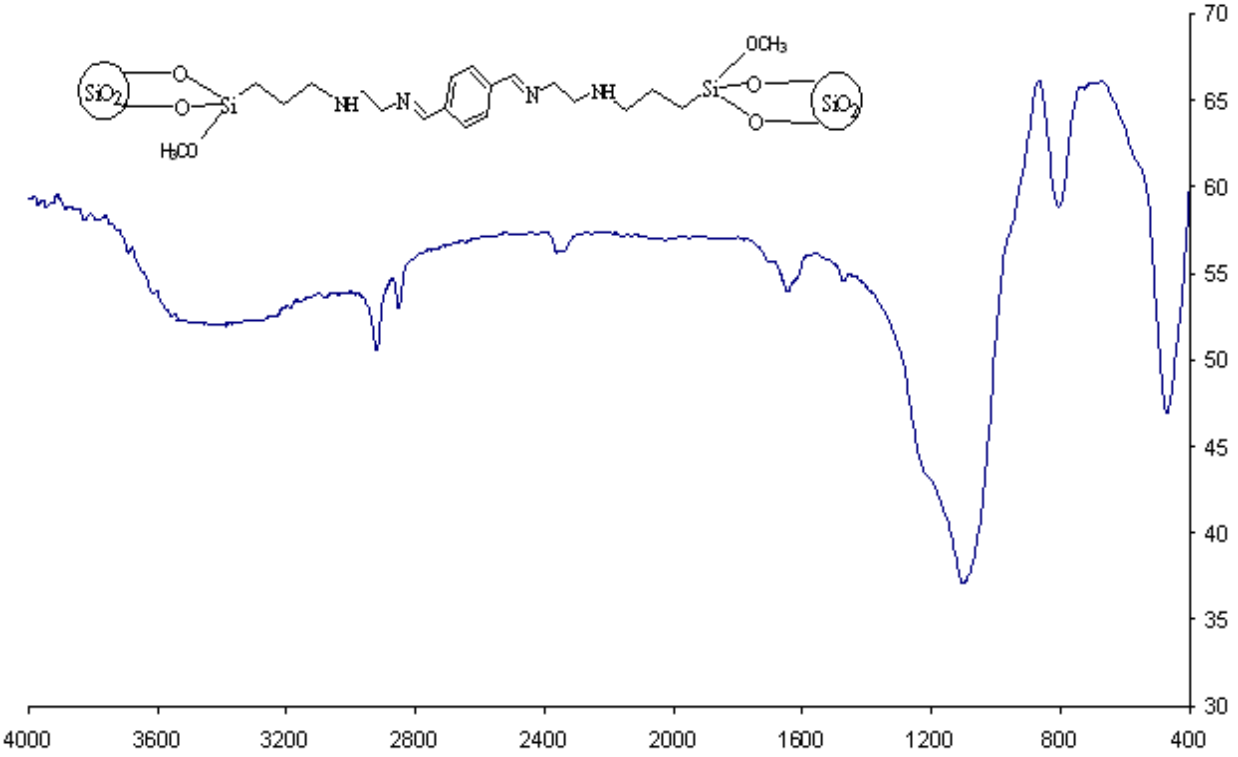
Şekil 7.1.7. (3-aminopropil)metoksisilan ile modifiye edilmiş silika jelin FT-IR spektrumu



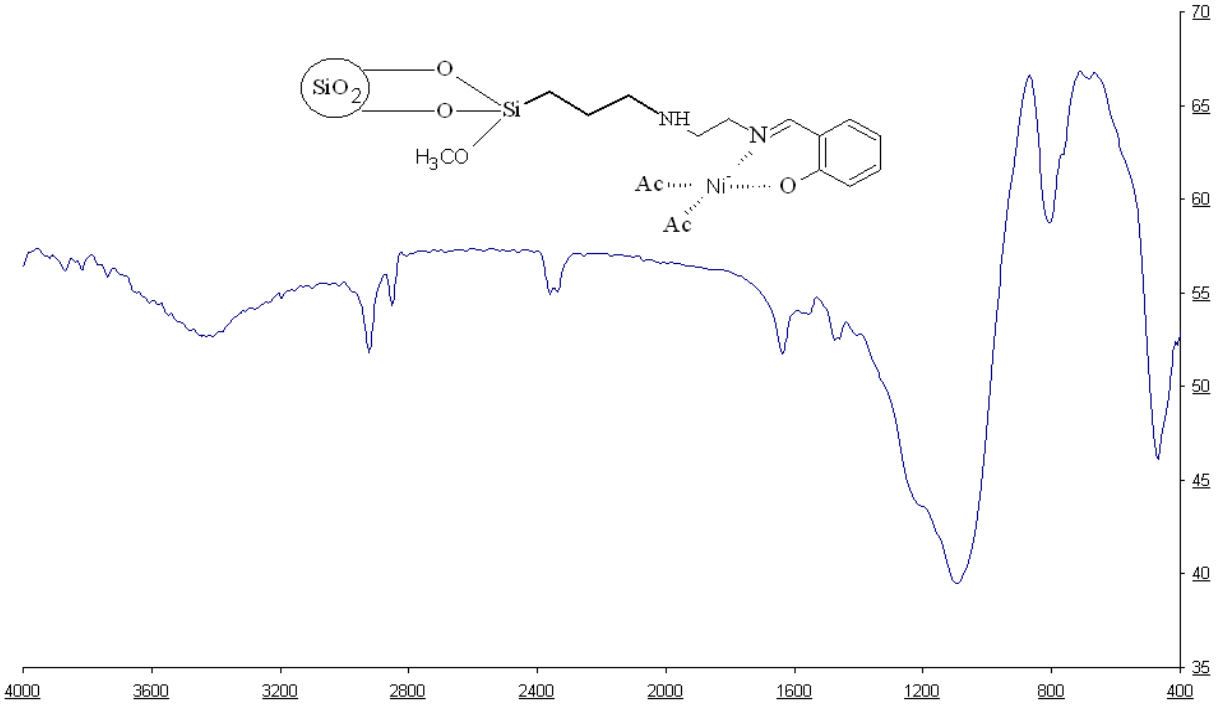
Şekil 7.1.8.İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün silika yapısı



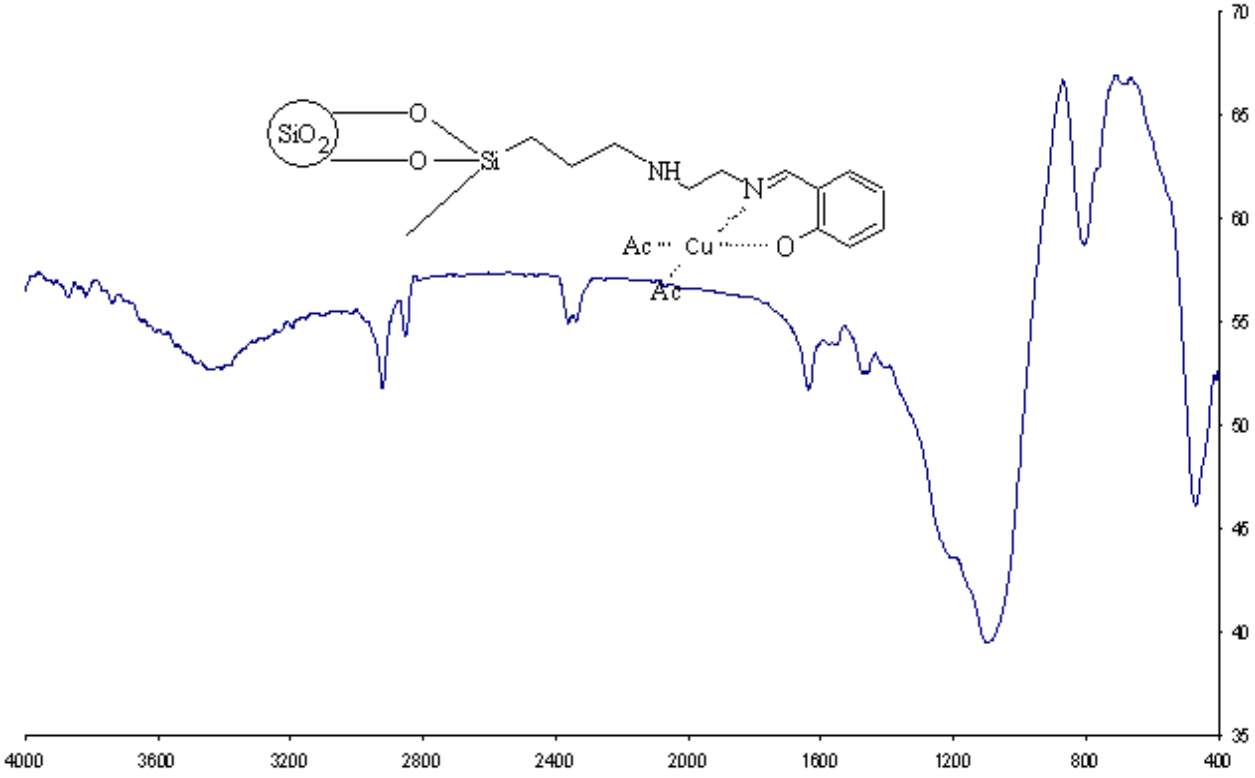
Şekil 7.1.9.İmmobilize edilmiş (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol silika yapısı



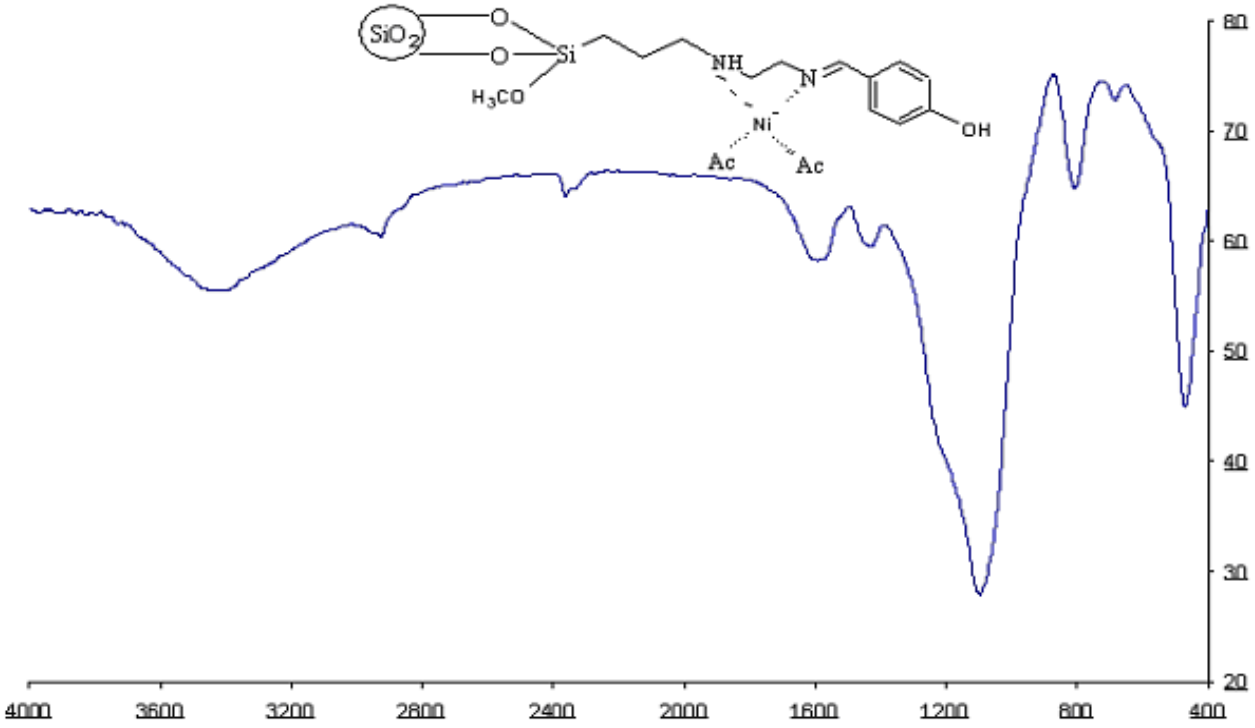
Şekil 7.1.10. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloroetanamin) silika yapısı



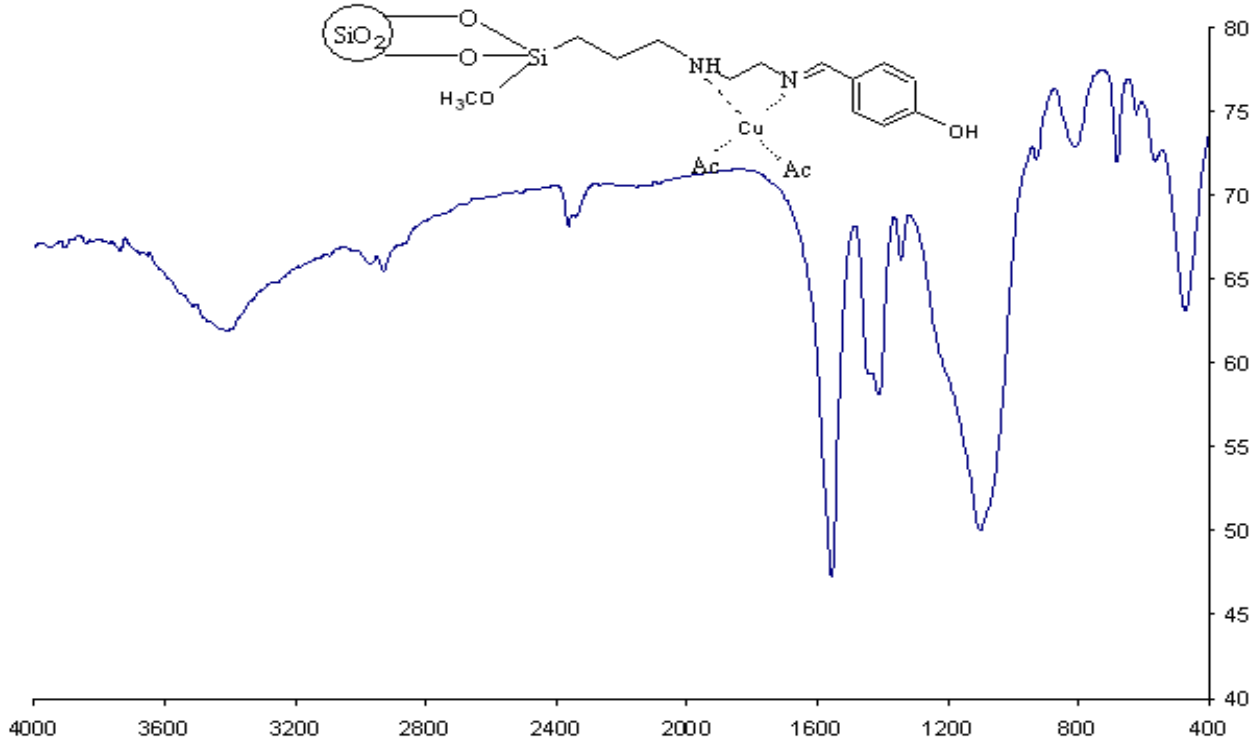
Şekil 7.1.11.İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün nikel(II)silika yapısı



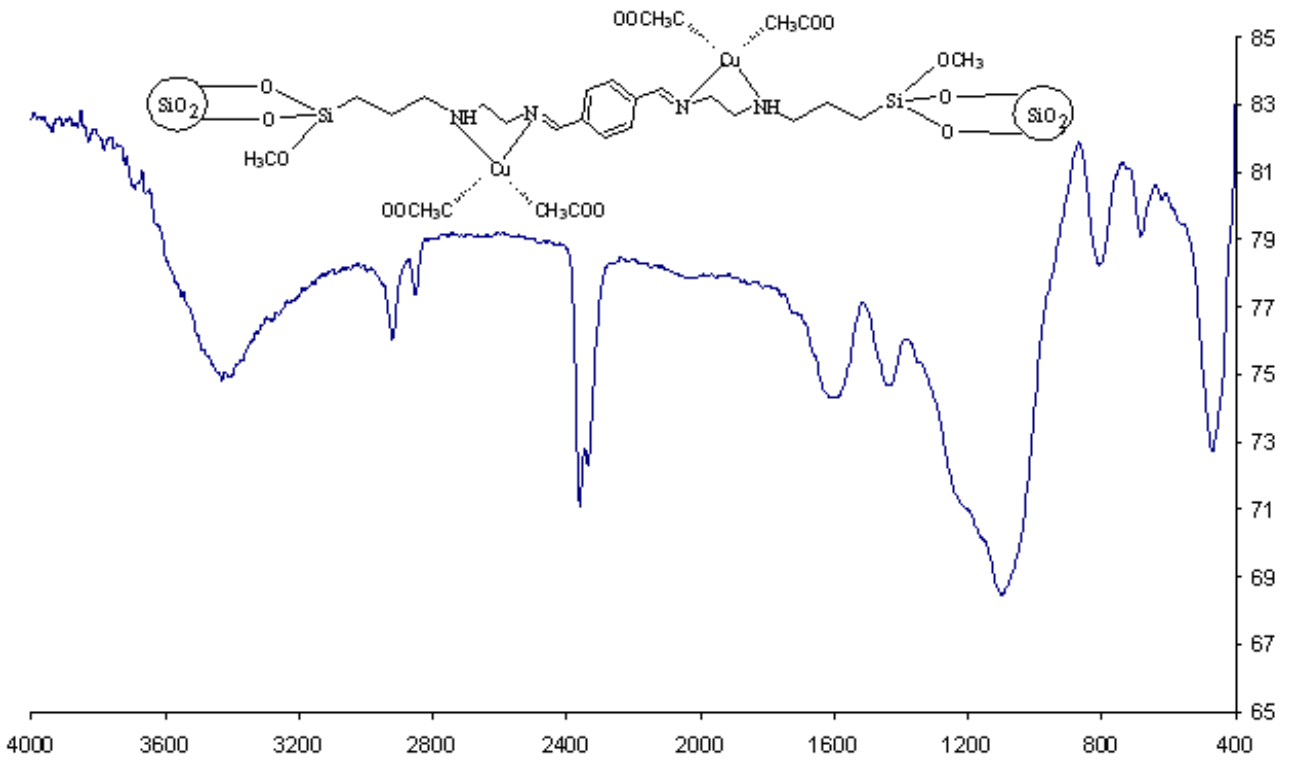
Şekil 7.1.12.İmmobilize edilmiş (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün bakır(II) kompleks silika yapısı



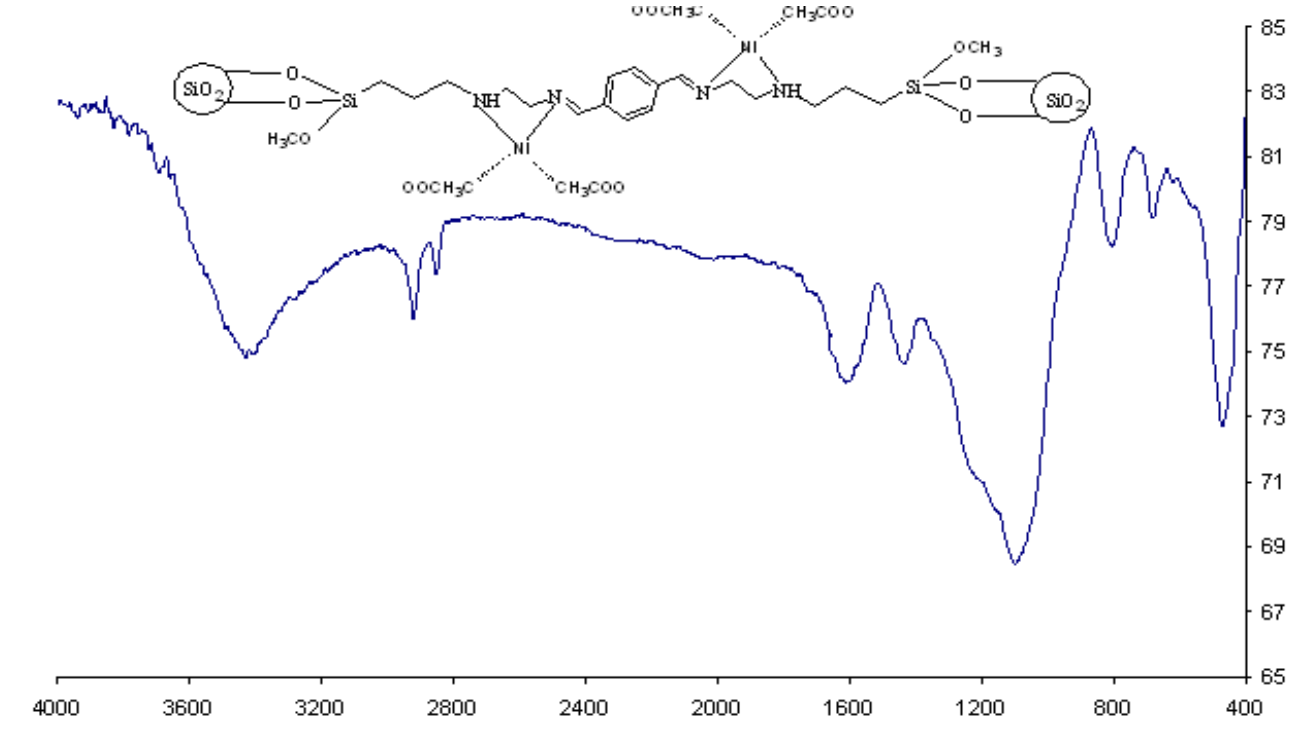
Şekil 7.1.13. İmmobilize edilmiş (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün nikel(II) kompleks silika yapısı



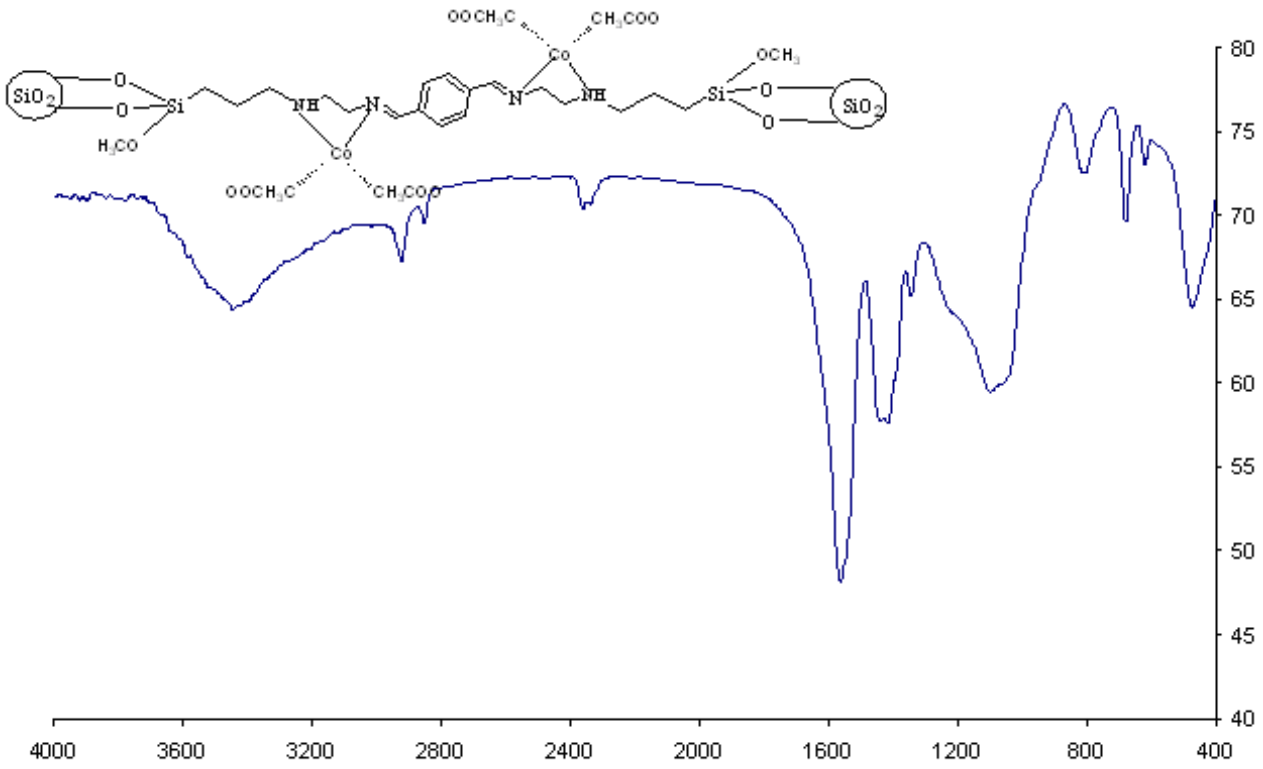
Şekil 7.1.14. İmmobilize edilmiş (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün bakır(II) kompleks silika yapısı



Şekil 7.1.15. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) bakır(II) kompleks silika yapısı

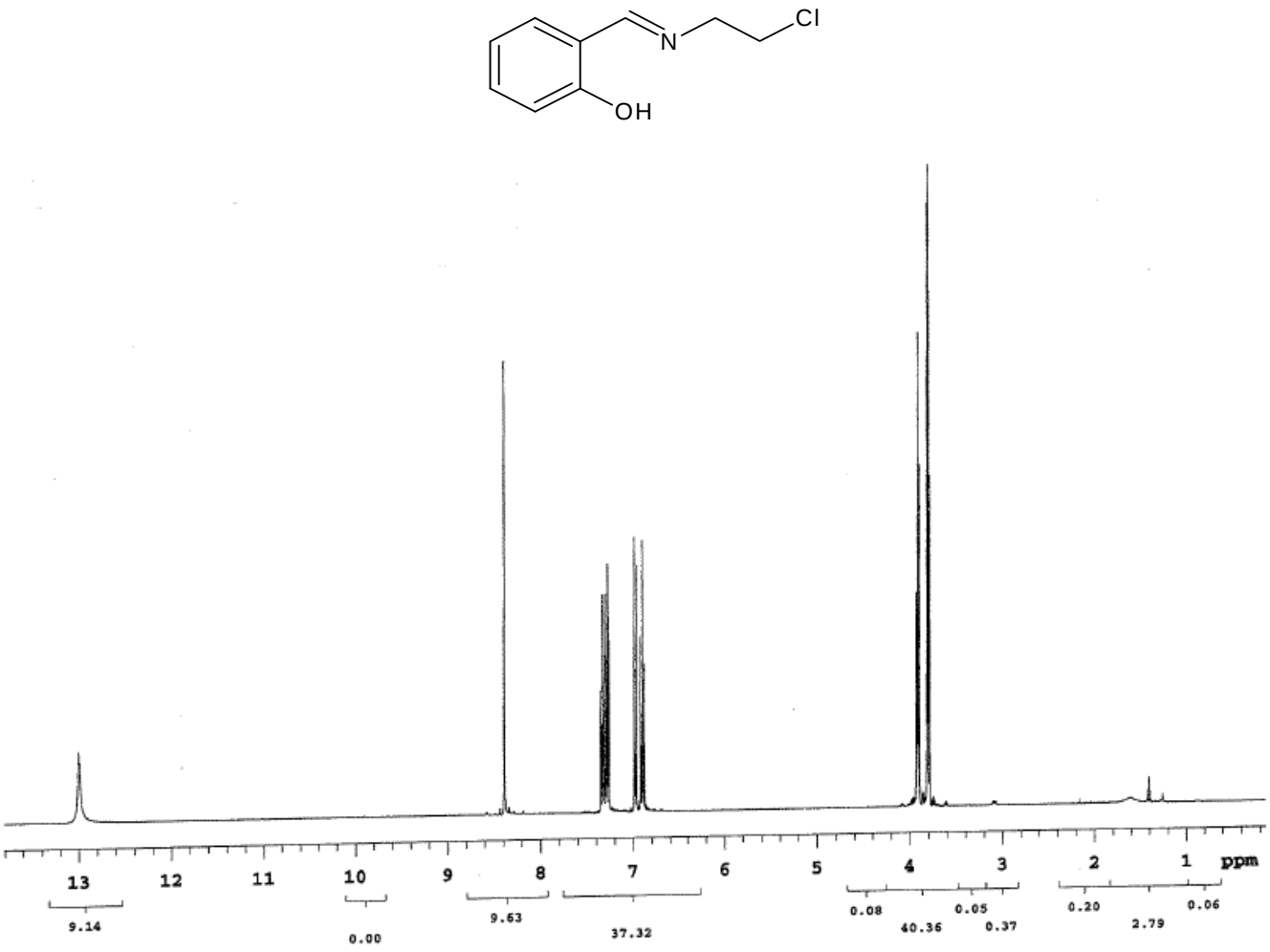


Şekil 7.1.16. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) bakır (II) kompleks silika yapısı

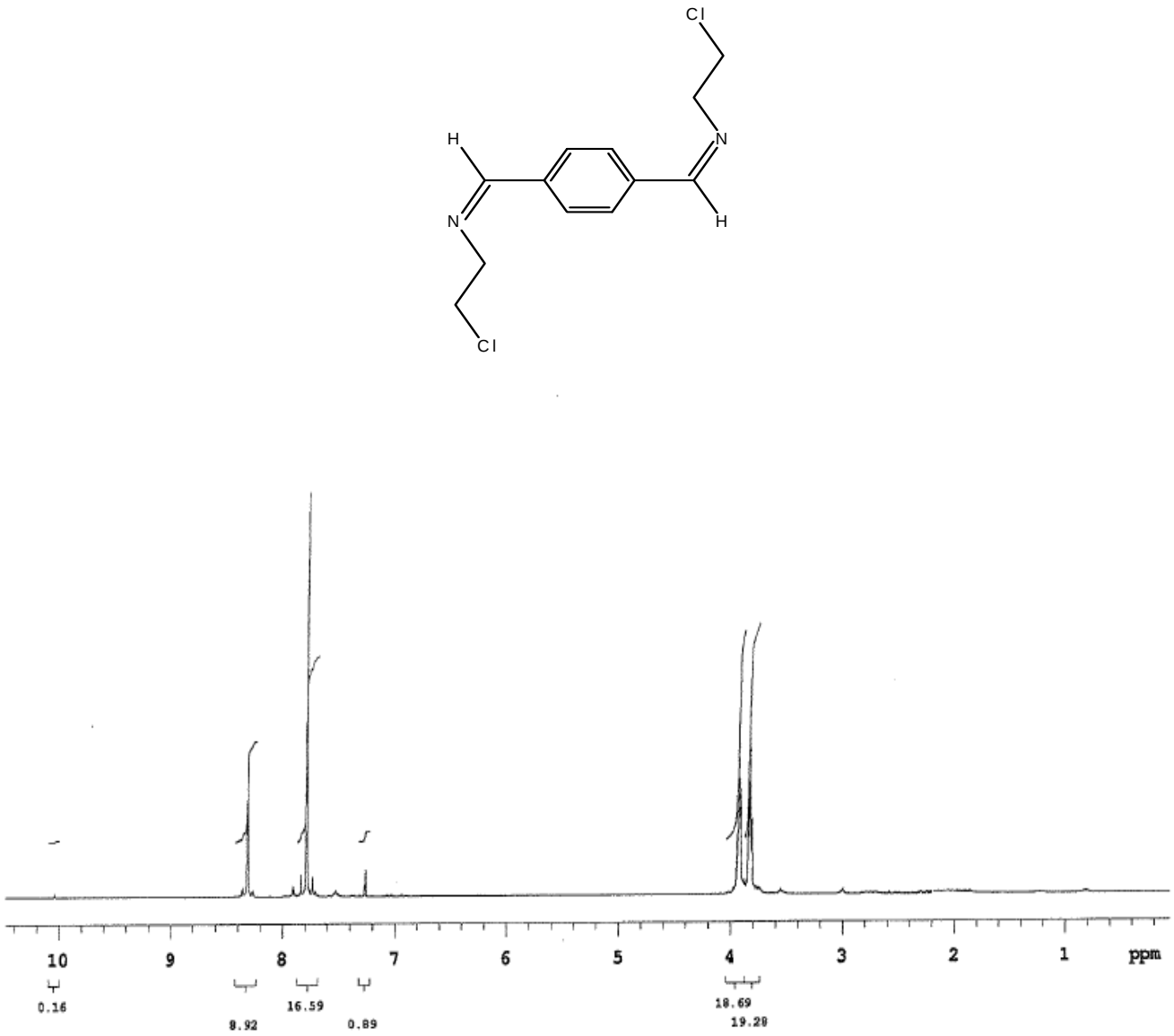


Şekil 7.1.17. İmmobilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) kobalt(II) kompleks silika yapısı

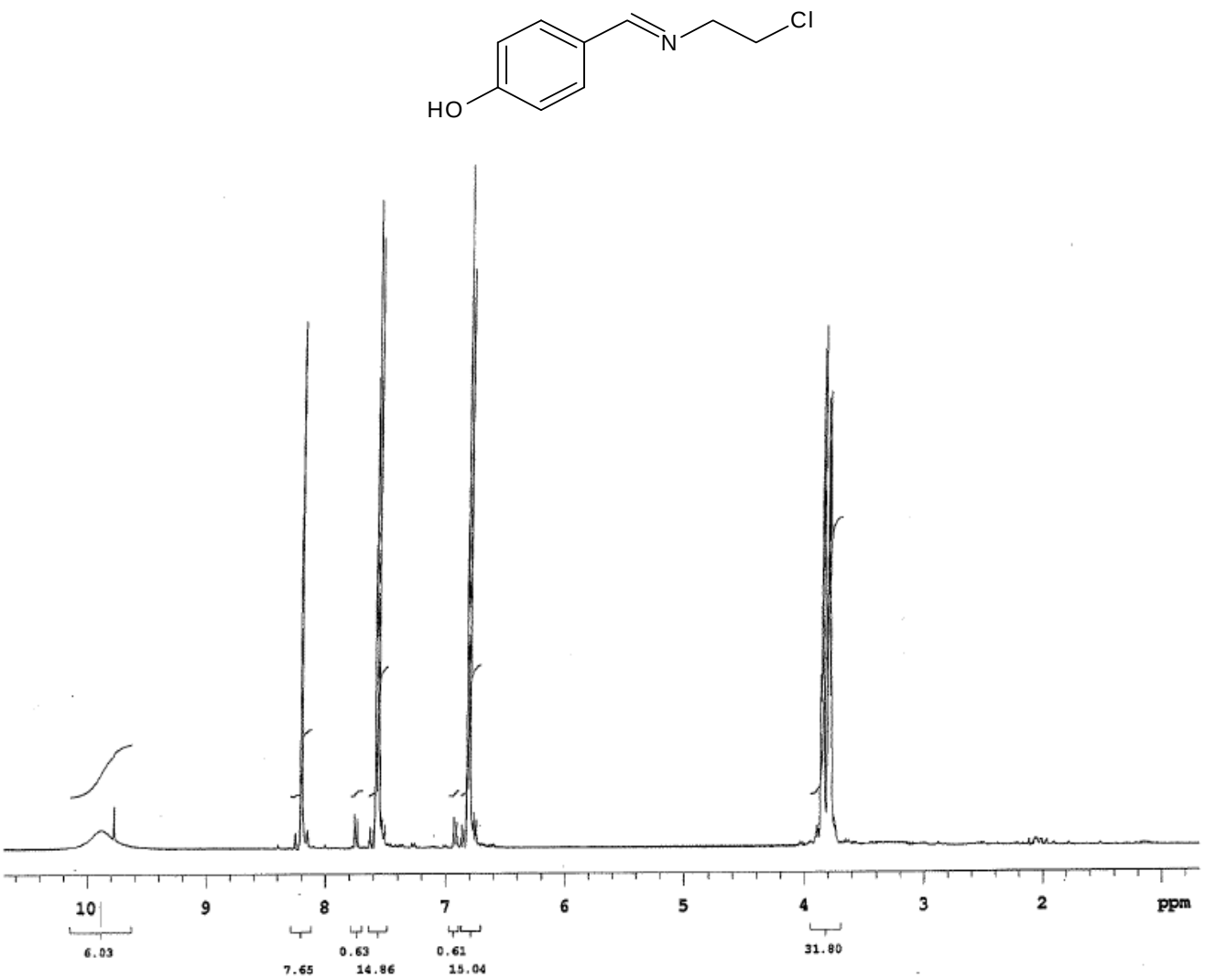
7.2. ^{1}H-NMR Spektrumları



Şekil 7.2.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün ^{1}H-NMR spektrumu

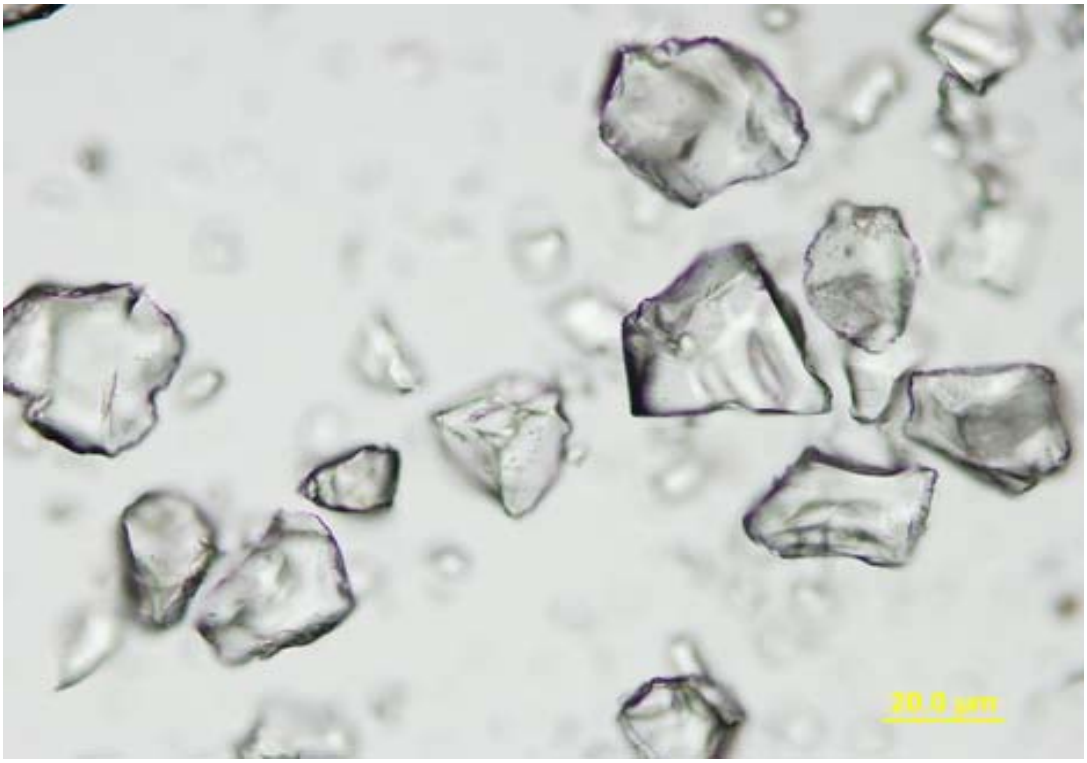


Şekil 7.2.2. *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden]bis(2-kloro etanamin) ^{1}H-NMR spektrumu

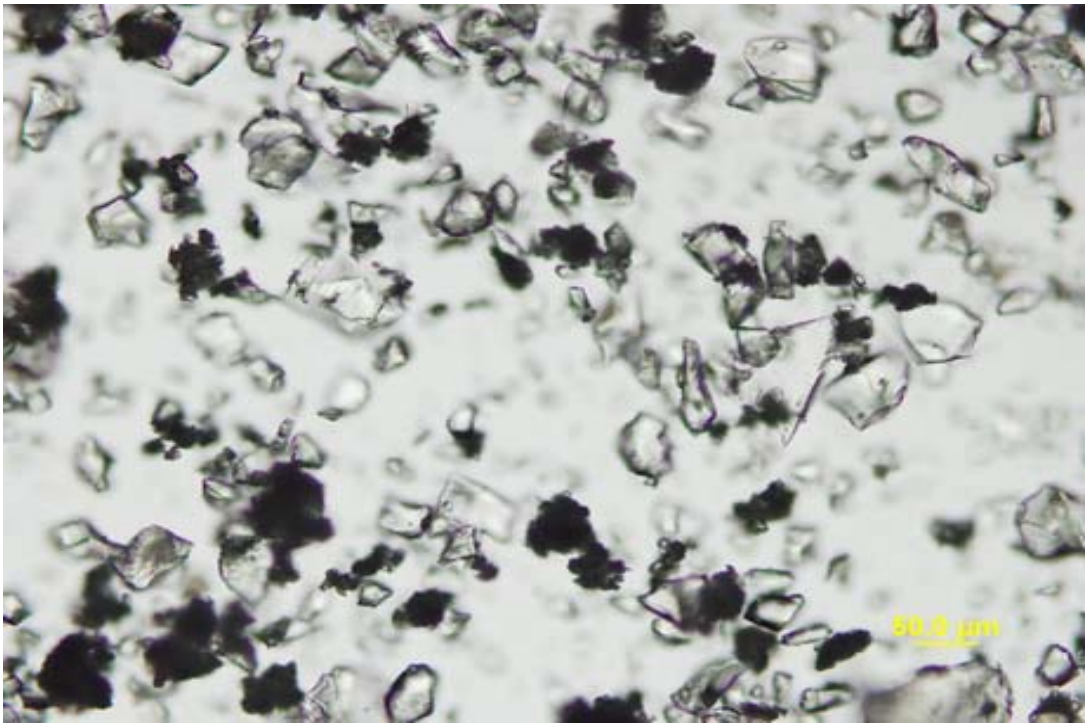


Şekil 7.2.3. (*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenolün 1H-NMR Spektrumu

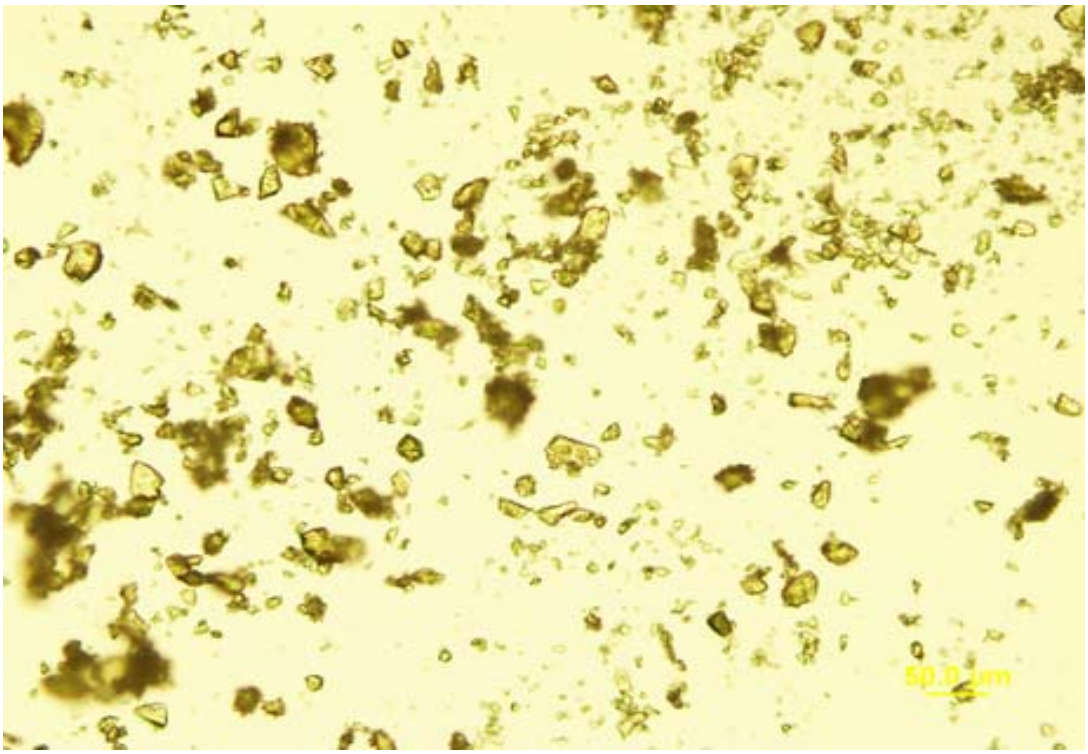
7.3. Işık Mikroskobu Görüntüleri



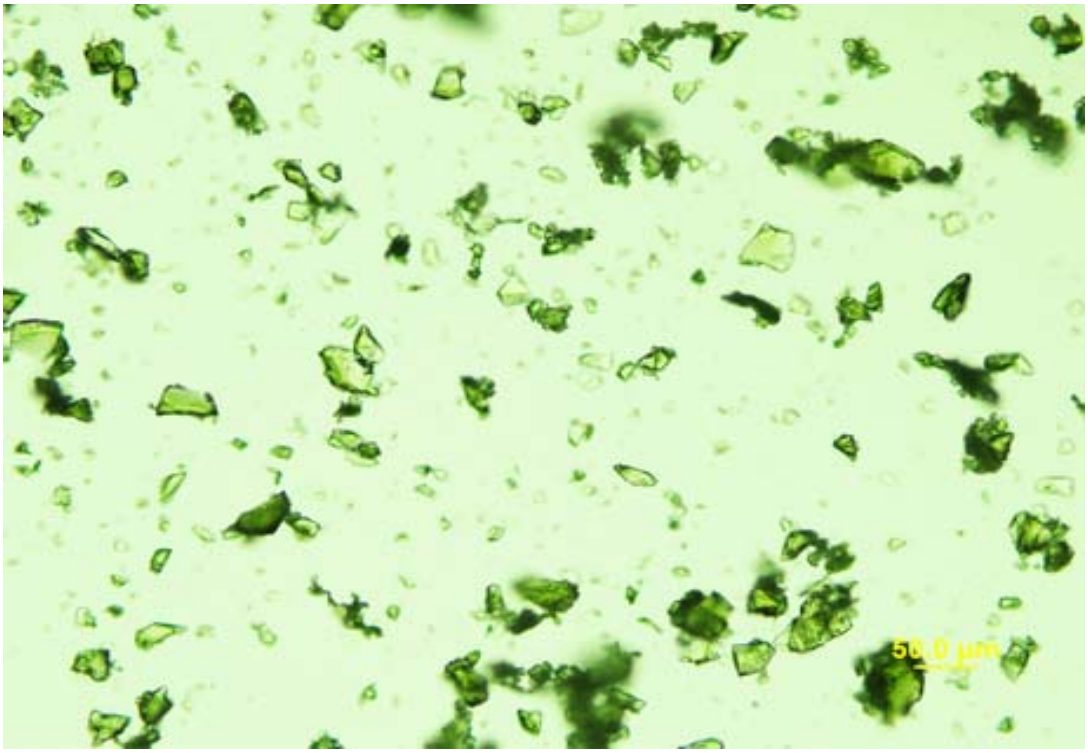
Şekil 7.3.1.Aktif silika jelin ışık mikroskobu görüntüsü



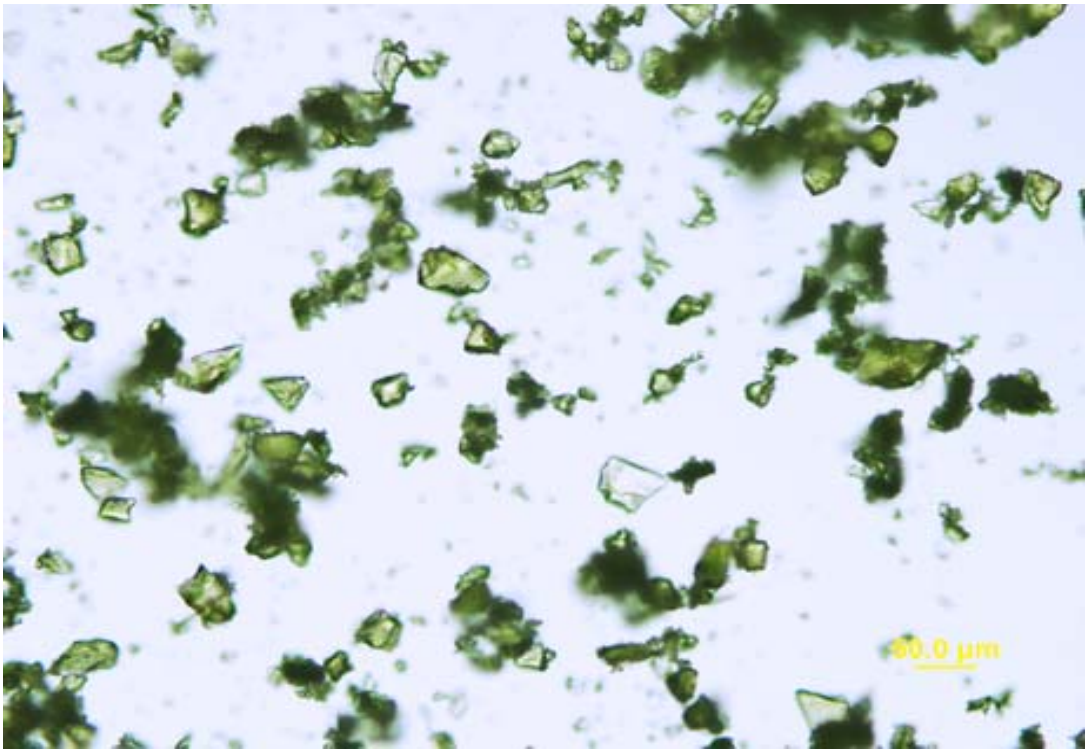
Şekil 7.3.2.Modifiye edilmiş silka jelin ışık mikroskobu görüntüsü (amin uçlu)



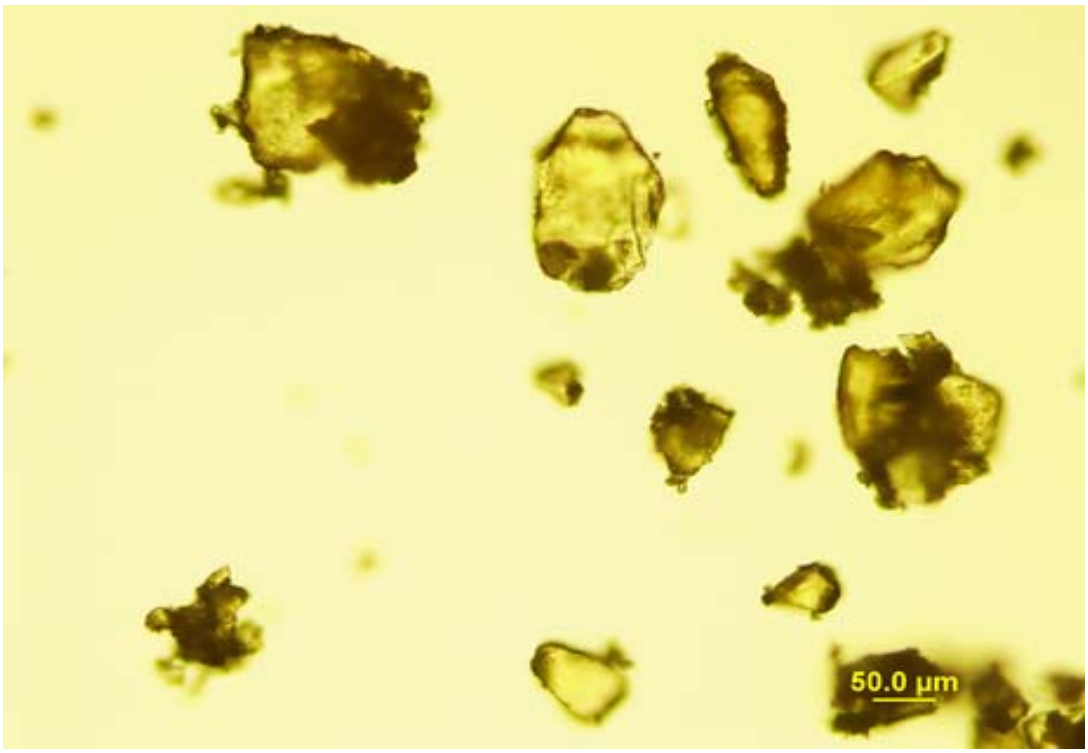
Şekil 7.3.3.Silika jel üzerine immoilize edilmiş (E)-2-(3-kloropropiliden amino) fenolün ışık mikroskobu görüntüsü



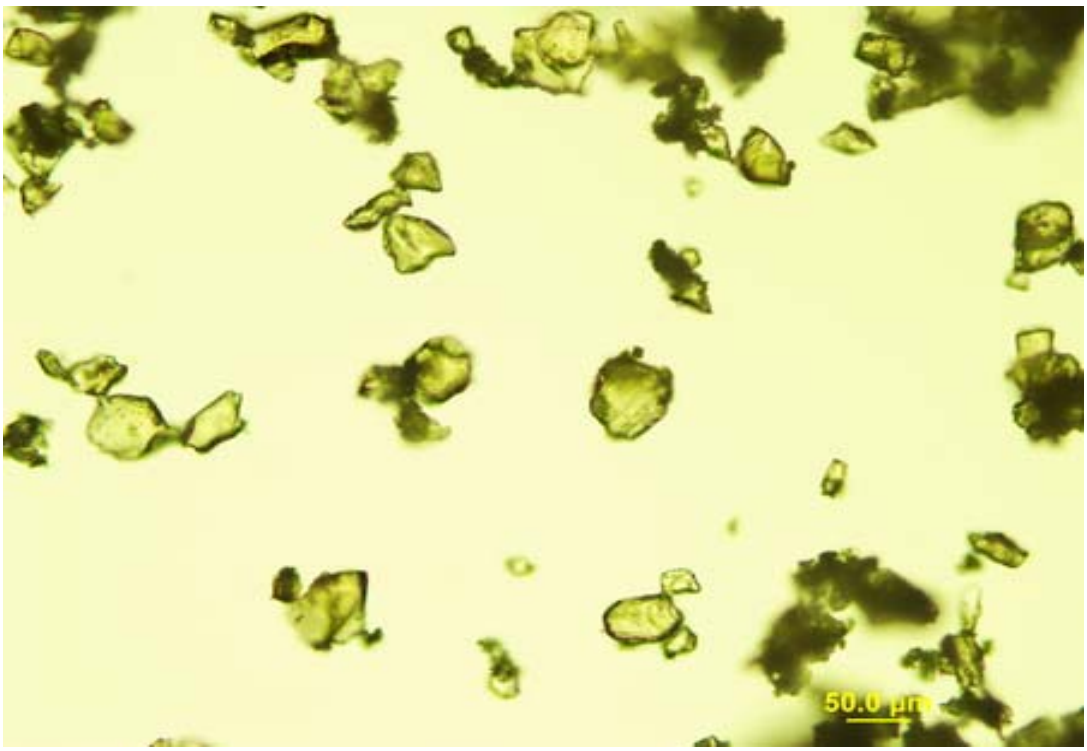
Şekil 7.3.4.Silika jel üzerine immoilize edilmiş (E)-2-(3-kloropropiliden amino) fenolün bakır(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü



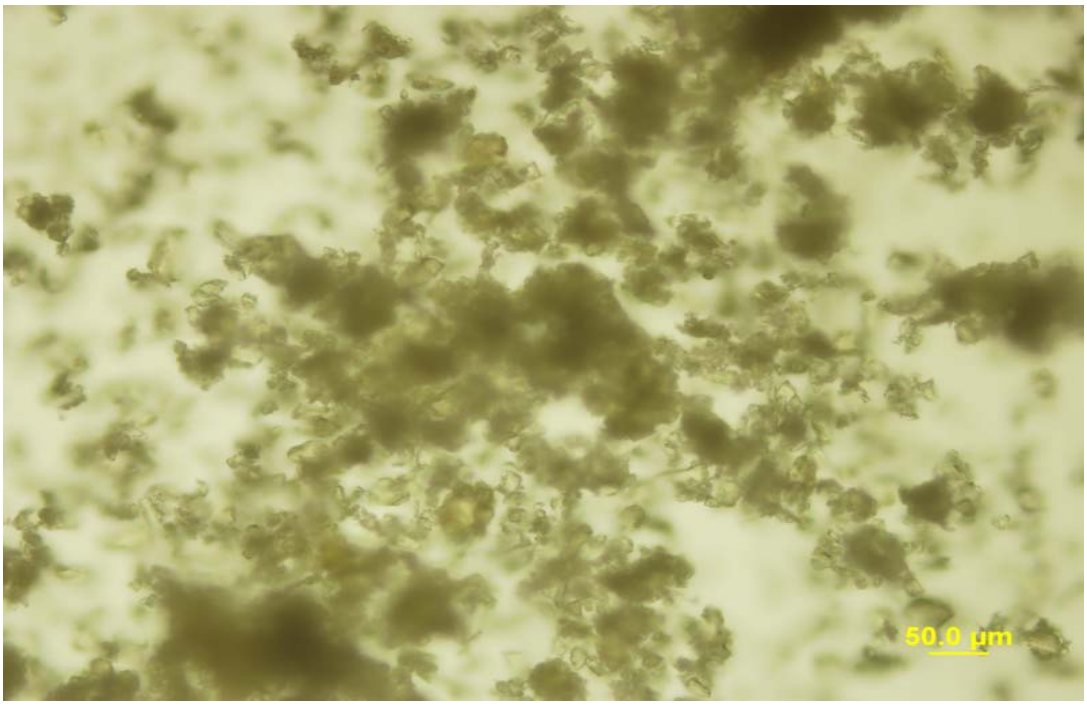
Şekil 7.3.5. Silika jel üzerine immoilize edilmiş (E)-2-(3-kloropropilidenamino) fenolün nikel(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü



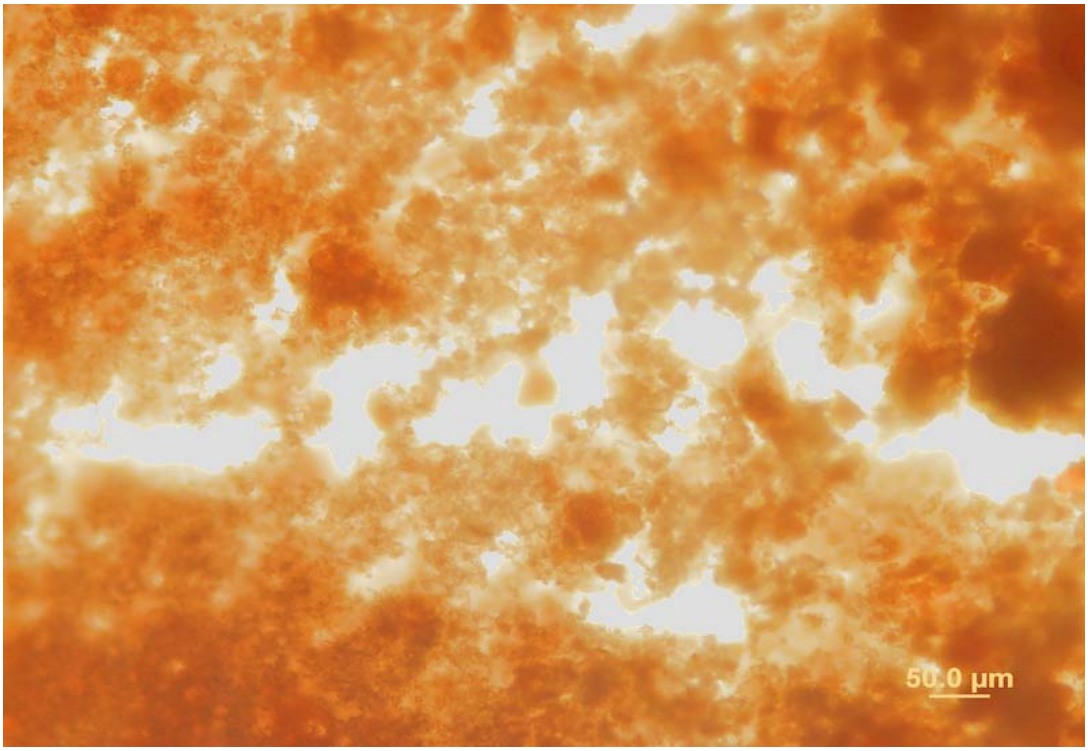
Şekil 7.3.6. Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin) ışık mikroskobu görüntüsü



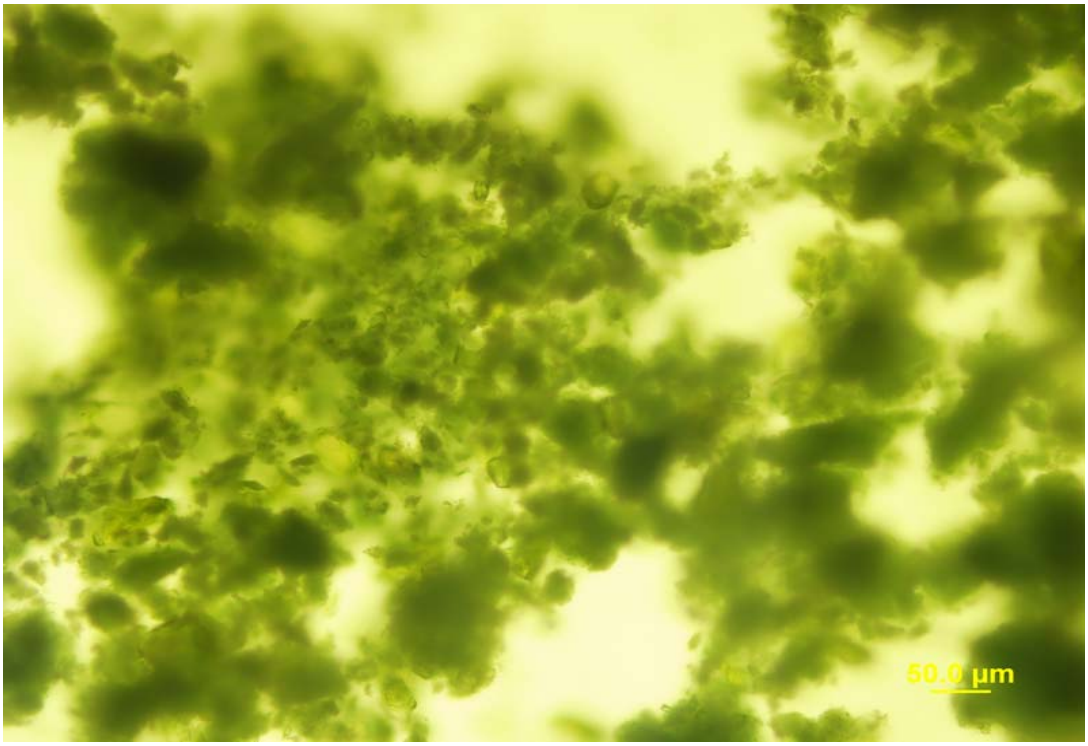
Şekil 7.3.7. Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin)'in bakır(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü



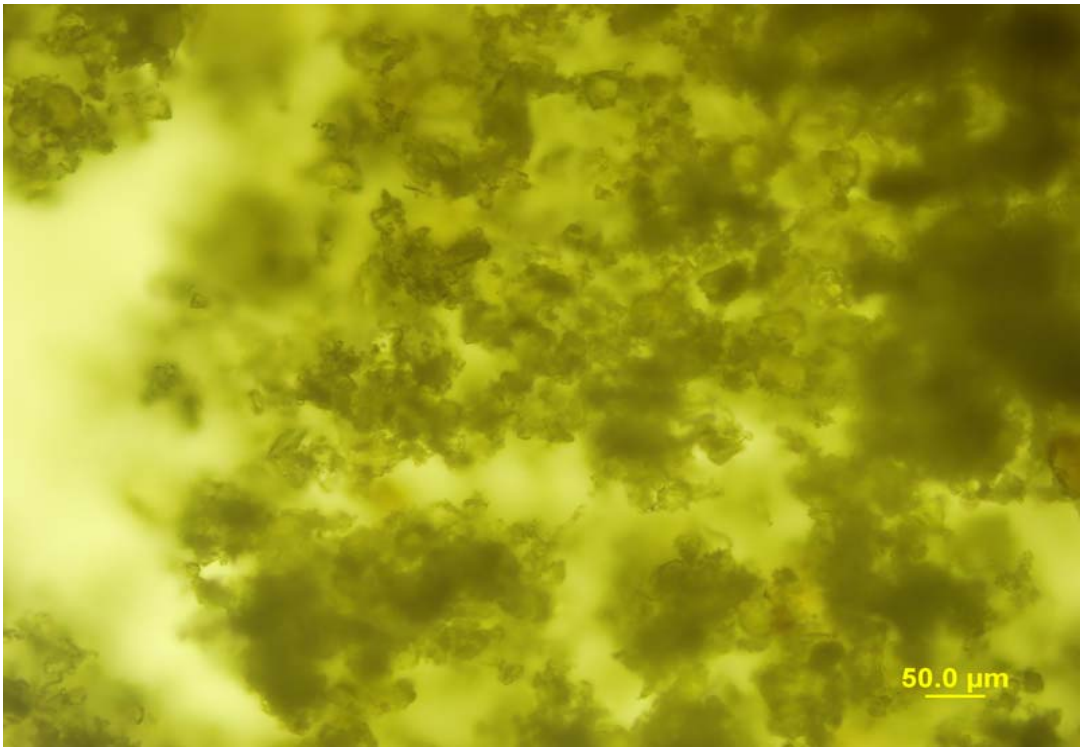
Şekil 7.3.8. Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin)'in nikel(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü



Şekil 7.3.9.Silika jel üzerine immoilize edilmiş *N*,*N*'-[1,4-fenlendi(*E*)metiliden] bis(2-kloro etanamin)'in kobalt(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü



Şekil 7.3.10.Silika jel üzerine immoilize edilmiş(*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil) fenolün bakır(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü



Şekil 7.3.11.Silika jel üzerine immoilize edilmiş(*E*)-4-[(2-kloroetilimino)metil) fenolün nikel(II) kompleksinin ışık mikroskobu görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Ahmed Nuri KURŞUNLU 1983 yılında Karaman'da doğdu. İlkokulunu Karaman Cumhuriyet İlkokulu'nda tamamlandıktan sonra 1997 yılında ortaokul ve 2000 yılında lise eğitimini Karaman İmam – Hatip Lisesi'nde tamamladı. 2001-ÖSS sınavında başarılı olarak Niğde Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2005 yılında bu bölümünden mezun olduktan sonra aynı yıl (2005-2006 güz) Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümünde tezli yüksek lisansa başladı. 2008 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosuna araştırma görevlisi olarak atandı. Halen Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.