



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Beş Koordinasyonlu Galyum(III) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Mamure BAYRAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

EKİM-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beş Koordinasyonlu Galyum(III) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Mamure BAYRAM

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2015, 61 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada üç ayrı Schiff baz ligandı [(E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenol, ((E)-2-((fenilimino)metil)fenol ve 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol] sentezlenerek spektroskopik metodlar ile yapı tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu ligandlarin, THF ortamında, NaH yardımıyla Ga(III)Cl_3 kullanılarak mono ve di nükleer kompleksleri izole edilmiştir. Bu komplekslerin yapıları, Elementel Analiz, FT-IR Spektroskopisi, FAR-MIR-FTIR, ^{1}H-NMR, TGA ve Manyetik Süsseptibilite analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler:, Schiff Bazı, Galyum, Ga(III) .

ABSTRACT

MS THESIS

Synthesis of Pentacoordinated Gallium(III) Complexes and Investigation of Their Spectroscopic Properties

Mamure BAYRAM

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY DEPARTMENT

2015, 61 Pages

Jury

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

In this work three different Schiff base ligands (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenol, ((E)-2-((fenilimino)methil)fenol and 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(metan-1-yl-1-ylidene)difenol are synthesized and structural assessment of these ligands is performed by spectroscopic methods. Mono and di nuclear complexes of these synthesized ligands are isolated using $GaCl_3$ with the help of NaH. Structure of these isolated complexes are explained using Elemental Analysis, FT-IR Spectroscopy, FAR-MIR-FTIR, 1H-NMR, TGA and Magnetic Susceptibility analysis methods.

Keywords: Schiff Base, Gallium, Ga(III).

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Yüksek Lisans tez çalışmasının hazırlanması, yürütülmesi sırasında değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Aslıhan YILMAZ OBALI ve Arş. Gör. Dr. Erhan KARATAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Mamure BAYRAM
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1 GİRİŞ **1**

1.1 Schiff Bazları 1
1.1.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri 2
1.1.2 Schiff Bazlarının Hazırlanması 3
1.1.3 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması 4
1.1.4 Schiff Bazların Oluşumuna Etki Eden Faktörler 5
1.1.4.1 Aromatikliğin ve Aromatik Yapıda Bulunan Grupların Schiff Bazların Oluşumuna Etkisi 5
1.1.4.2 pH'ın Schiff Bazların Oluşumuna Etkisi 6
1.1.4.3 Reaktiflerin Oranının Schiff Bazlarının Oluşumuna Etkisi 7
1.1.5 Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler 8
1.1.5.1 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı 8
1.1.5.2 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri 8
1.1.6 Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazları 9
1.1.7 Schiff Bazı Ligandları ve Metal Kompleksleri 13
1.2 GALYUM 14
1.2.1 Galyum, Kompleks ve Bileşenlerinin Kullanım Alanları 14

2 KAYANK ARASTIRMASI **17**

2.1 Çalışmanın Amacı 17
2.2 Literatür Özetleri 17

3 MATERYAL VE YONTEM 29

3.1 Kullanılan Maddeler 29
3.2 Kullanılan Aletler 29
3.3 Deneysel Bölüm 30
3.3.1 2-(2-hidroksibenzilamino)fenol' un sentezi : 30
3.3.2 (2-((fenilimino)metil)fenol : 31
3.3.3 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(metan-1-yl-1-ylidene)difenol : 32
3.3.4 2-((fenilimino)metil)fenol-(2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum (III) : 33
3.3.5 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol- (bis (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum (III) : 34
3.3.6 o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III) : 35

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 36

5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 39

5.1 5.1 Sonuçlar 39
5.2 5.2 Öneriler 39

KAYNAKLAR 40

EKLER: Elde Edilen Bileşiklerin Spektrumları 44

6 ÖZGEÇMİŞ 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Derece Santigrad
^{o}A	Ångström

Kısaltmalar

MA	Molekül Ağırlığı
KN	Kaynama Noktası
EN	Erime Noktası
BM	Bohr Manyetosu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
^{1}H NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Resonans
UV	Ultra Violet
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
OLED	Işık Yayan Organik Diyot
CRT	Katot Işın Tüpü
LCD	Sıvı Kristal Ekran

1 GİRİŞ

1.1 Schiff Bazları

İlk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile elde edilen ve ismini kendisini keşfeden bilim adamından alan Schiff bazları ve çesitli Schiff bazlarının ligand olarak kullanıldığı metal kompleksleri, bilim dünyasında çok fazla yer bulmuştur (Cozzi, 2004). Schiff bazları, aldehit ve ketonların uygun reaksiyon sartları altında primer aminlerle kondensasyonundan elde edilir. Yapılarında Karbon-Azot çift bagı bulunan bilesiklerdir ve genel olarak bu bilesiklere "Azometin ya da imin bilesikleri" denir. Karbon-Azot çift bağından (C=N) oluşan fonksiyonel gruba da "Azometin grubu" denir.

Schiff bazları çok yaygın kullanılan organik bileşiklerdendir. Pigment ve boyalar, katalizörler, organik sentezde ara ürünler, polimer stabilizatörler olarak kullanılırlar. Schiff bazların aynı zamanda geniş bir yelpazede biyolojik aktiviteler sergiledikleri bilinmektedir (Ruiz, S.G., 2009). Bazı Schiff bazları ve bazı geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antikanser, antitümör, antioksidant özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir. Günümüzde platin bileşiklerinin ve salisilaldehit ile propan, bütan, pentan aminlerden türeyen Schiff bazlarının Galyum komplekslerinin kanser kemoterapisinde kullanıldığı bilinmektedir.

Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin anti kanser özelliklerinin ortaya çıkarılmasından sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artırmıştır. Schiff bazları ve komplekslerinin anti kanser aktivitesine sahip olmalarından dolayı, birçok çalışmada çeşitli kanserli hücreler üzerindeki etkileri ve anti kanser ajanları olarak kullanılmaları araştırılmıştır (Ruiz, S.G., 2009).

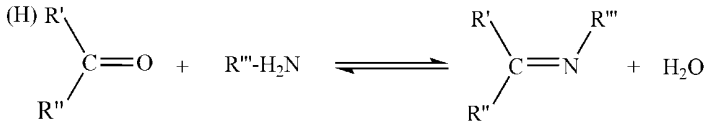
Schiff bazlarının asitli ortamda korozyona karşı inhibitör etkileri ve yeni inhibitörlerin geliştirilmesi sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi organik elektrolüminesans malzeme olarak şelat metal komplekslerinin geliştirilmesi lüminesans özellikleri elektrolüminesans malzeme olarak fotolüminesans özeliklerinin araştırılması gibi ilgi çekici özellikleriyle Schiff bazlarının önemi artmış ve pek çok alanda çalışılan bir konu haline gelmiştir.

Pek çok alanda çalışılan bir konu olması sebebiyle ligant olarak kullanılabilecek yeni Schiff bazlarının ve bunların komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması günümüzde büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle bu tez çalışması, çok fazla uygulama alanı olan ve yeni uygulamalarda katkıda bulunabileceği düşünülen, literatürde olmayan bazı yeni Schiff bazı ligantları ve kompleksleri sentezlemek ve yeni sentezlenen bu maddelerin ve komplekslerinin yapılarını aydınlatmak amacıyla başlatılmıştır.

1.1.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

Schiff bazları aldehit ve ketonlar ile primer aminler arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir (Şekil 1.1.1).



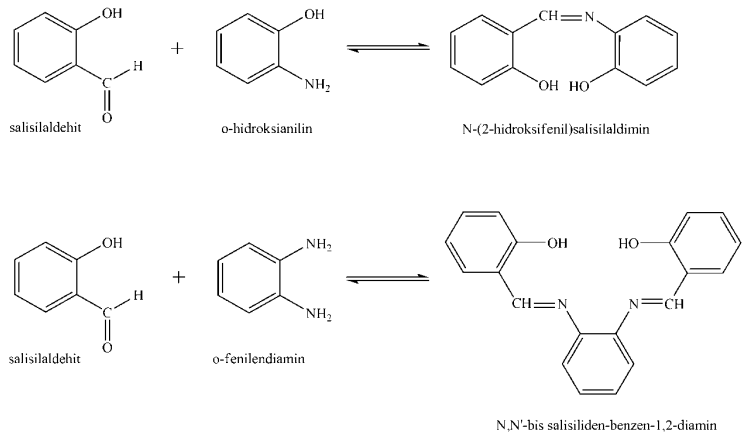
aldehit veya keton primer amin Schiff bazı (imin)

Şekil 1.1.1. Karbonil bileşiklerinin aminlerle verdiği kondenzasyon reaksiyonu

Schiff bazları iyi azot donör ligandı (–C=N–) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. 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 grup tercihen hidroksil grubudur.

Seçilen amin ve karbonil bileşiklerinin yapılarına ve bunların molar oranlarına bağlı olarak birbirinden farklı yapılarda çok çeşitli Schiff bazlarını sentezlemek mümkündür. Örneğin salisilaldehitin o-hidroksi anilin 1:1 oranında reaksiyona girmesi sonucunda oluşan Schiff bazı ile, salisilaldehitin o-fenilendiamin ile 2:1 oranında reaksiyona girmesi sonucunda oluşan Schiff bazı birbirinden çok farklı yapıda iki ayrı

ligand özelliği göstermektedir(Şekil 1.1.2).Dolayısıyla bu iki ayrı ligandtan elde edilen kompleksler farklı şekilde biçimlenmekte ve uzayda farklı geometrik yapıda bulunmaktadır.



Şekil 1.1.2. Salisilaldehitten yola çıkılarak elde edilen iki farklı Schiff bazı

1.1.2 Schiff Bazlarının Hazırlanması

Schiff bazı ligandları "ayrıcalıklı ligandlar" olarak kabul edilir, çünkü aldehit ve aminler arasında kondenzasyon yoluyla kolayca hazırlanırlar. Schiff bazları farklı reaksiyon şartlarında ve farklı çözücüler içerisinde sentezlenebilmektedir. Genellikle oda sıcaklığında veya geri soğutucu altında gerçekleşen reaksiyon şartlarında Schiff bazların hazırlanması için etanol uygun bir çözücüdür. Genel olarak, Schiff bazları kararlı bileşiklerdir (Cozzi, 2004).

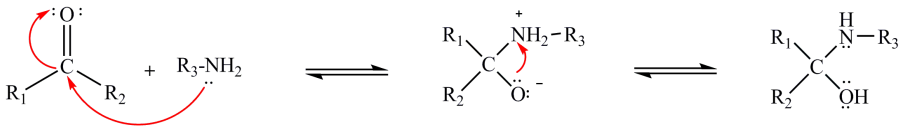
Schiff bazlarının hazırlanması ilk defa 19. Yüzyılda Alman kimyager Hugo Schiff tarafından bildirilmiştir. O tarihten bu yana iminlerin sentezi için çeşitli yöntemler tanımlanmıştır. Schiff tarafından bildirilen klasik sentez azeotropik damıtma altında bir aminle karbonil bileşiğinin kondenzasyonunu gerektirir. Daha sonra sistemde oluşan suyu tamamıyla uzaklaştırmak için moleküler elekler kullanılmıştır. 1990'larda ortamdaki suyu uzaklaştırmak için tetrametilortosilikat ve trimetilortoformat gibi susuz çözücülerin kullanıldığı bir yöntem geliştirilmiştir.

1.1.3 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff baz oluşumunun mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır (Karataş, E., 2013).

1.Basamak: Katılma

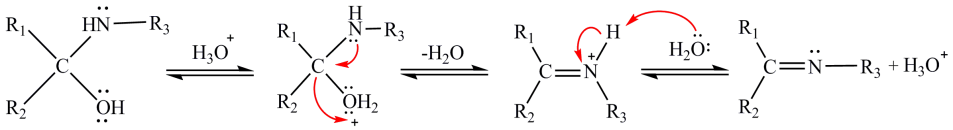
Primer amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır. Tepkimenin birinci basamağı, karbon-oksijen π bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir ataktır.



Şekil 1.1.3. Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı.

2.Basamak: Ayrılma

İkinci basamak da ise protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır ve aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot π bağı oluşur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir.



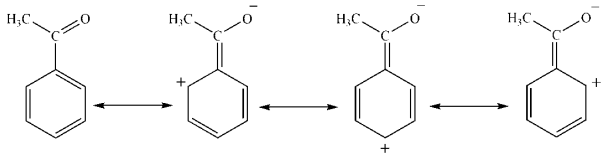
Şekil 1.1.4. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı.

1.1.4 Schiff Bazların Oluşumuna Etki Eden Faktörler

1.1.4.1 Aromatikliğin ve Aromatik Yapıda Bulunan Grupların Schiff Bazların Oluşumuna Etkisi

Schiff baz oluşumunun mekanizmasında ilk basamak nükleofilik aminin, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılmasıdır. Karbonil grupların verdiği katılma tepkimelerinin hızı karbon atomunun pozitifliği ile doğru orantılıdır. Karbonil karbonuna bağlı grupların elektron sağlama niteliği arttıkça katılma tepkimesinin hızı azalır. Karbonil karbonunun pozitifliği ne kadar az ise tepkime hızı da o kadar yavaştır.

Karbonil grubuna aromatik halkanın bağlanması grubun katılma tepkimesine karşı etkinliğini azaltır. Çünkü aromatik halka, karbonil karbonundan indüktif etkiyle elektron çekerek karbonun pozitifliğini arttırmış olsa da rezonansla elektron sağlayarak, bu atomun elektron gereksinimini azaltır.

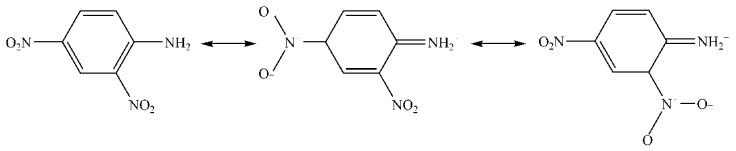


Şekil 1.1.5. Karbonil karbonuna bağlı aromatik halkanın indüktif etkisi

Karbonil grubuna bağlı aromatik halka –OH, $–NH_2$, –R, gibi elektron sağlayıcı gruplar taşıyorsa karbonil grubunun katılma tepkimesine yatkınlığı daha da azalır. Buna karşılık halka $–NO_2$ gibi elektron çekici bir grup taşıyorsa aromatik halkanın karbonil grubu üzerindeki etkisi azalır, karbonil karbonunun pozitifliği ve dolayısıyla katılma hızı artar.

Aromatik karbonil bileşiklerinin katılma tepkimelerine karşı daha az etkin olmalarının bir nedeni de hacimli aromatik çekirdeğin, katılacak grubun karbonil karbonuna yaklaşmasının önlemesi, yani sterik etkidir.

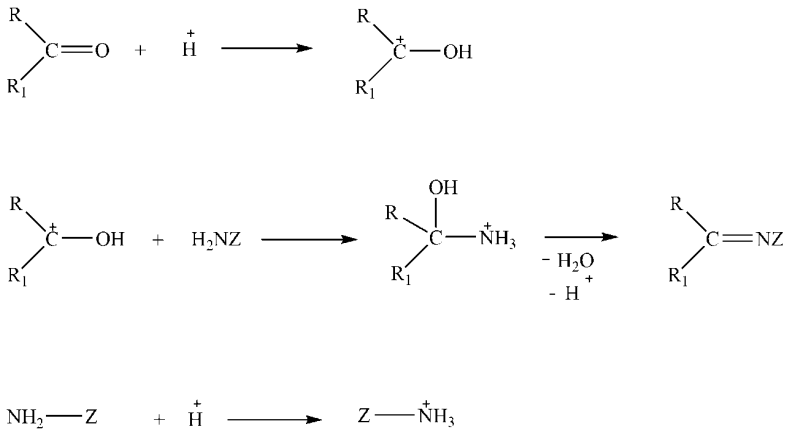
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür ($–NO_2$ gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır. Aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olduğunda (–OH gibi) reaksiyon hızı yükselir.



Şekil 1.1.6. Aromatikliğin Schiff bazına etkisi

1.1.4.2 pH'ın Schiff Bazların Oluşumuna Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma–ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz:



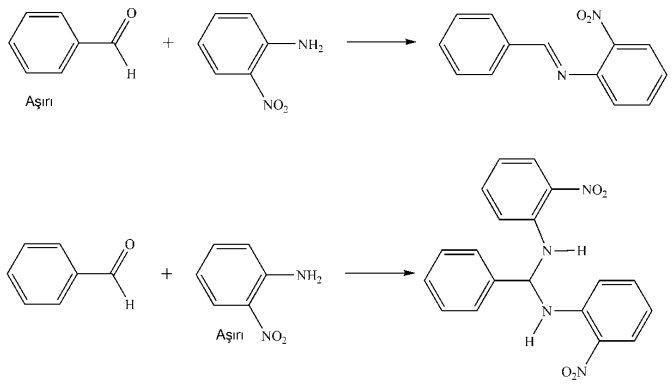
Şekil 1.1.7. pH'ın Schiff Bazlarına Etkisi

Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği son reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar.

Özetle her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşiğinin karakterine bağlı olarak bir optimum pH'ı veya asiditesi vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artar.

1.1.4.3 Reaktiflerin Oranının Schiff Bazlarının Oluşumuna Etkisi

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit veya amin oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin benzaldehitle ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilinin fazlası ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz.



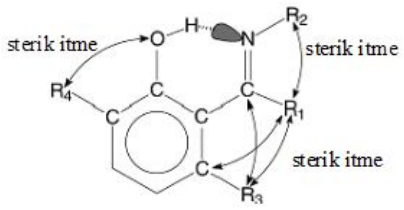
Şekil 1.1.8 Reaktiflerin Oranının Schiff Bazlarının Oluşumuna Etkisi

1.1.5 Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

1.1.5.1 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto konumunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tür molekül içi hidrojen bağı oluşmaktadır [O-H···N (enol form) veya O···H-N (keto form)].

Hidrojen bağının varlığı FT-IR, ^{1}H-NMR gibi spektroskopik analizlerle kanıtlanmıştır. Örneğin FT-IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1}'de görülen (–OH) gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir. Literatürlerde yapılan araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının güçlenmesine neden olmaktadır. Bu durum, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkân tanımasının bir sonucudur.



Şekil 1.1.9 Schiff bazlarında sterik itmelerin yönleri

1.1.5.2 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 yöneliktir. Hammet, σp sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiş ve aldehit halkasındaki para substituentler ile bir ilişkisinin varlığını

göstermiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitüsyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir.

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının FT-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 yapılan hidrojen bağından dolayı oluşan konjuge-şelat 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 absorbsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir.

1.1.6 Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazları

Bir metal katyonunun inorganik, organik iyon veya moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir. Aynı zamanda bu tür bileşikler *kompleks* veya *metal kompleks* şeklinde de adlandırılır. Koordinasyon bileşiklerindeki katyona *merkez atomu,* katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ise *ligand* denir. Yüklü ligandlara CN^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligandlara da H_2O, NH_3, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir.

Ligandlar aynı zamanda merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazları olarak değerlendirilir. Schiff bazının imin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom, Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Schiff bazlarının içerdiği azometin grubunun N atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynar. Aromatik aldehidlerin *orto* pozisyonundaki -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi grupların varlığı kompleks bileşiğini kararlı yapar (Koç, Z.E., 2006). Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış komplekslerdir.

Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S ve O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks oluşturabilmektedir. Donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve

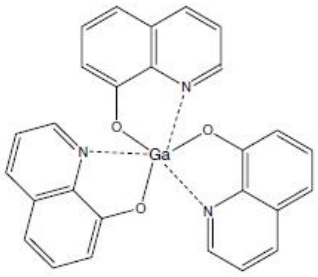
çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür, ancak oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir (Şahin, M., 2007).

Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik ve simetrik olmayan (asimetrik) Schiff bazlarıdır. Bu Schiff bazları bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak tekrar bölümlere ayrılır (Karataş, E., 2013). Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak kompleks oluştururlar. Schiff bazı üzerindeki oksijen veya kükürt donör atomu OH veya SH yapısında bulunabilir. Eğer kompleksleşme bu donör atomları üzerinden olacaksa, donör atomlarına bağlı hidrojen atomları koparak ortamdan ayrılırlar.

Çoğu kez bu kopma işlemi Schiff bazının, metal atomuyla verdiği kompleks oluşum reaksiyonu sırasında kendiliğinden olmaktadır. Bazen hidrojen atomunun kopmasını ve kompleksleşmenin daha kolay olmasını sağlamak amacıyla bazik ortam oluşturulur. Bazik ortam oluşturulurken genellikle zayıf bir baz olan trietilamin kullanılır. Bunun yanı sıra, bazı hallerde kullanılan çözücüye de bağlı olarak sodyum metoksit, sodyum etoksit gibi bazlar kullanılmaktadır (Şahin, M., 2007).

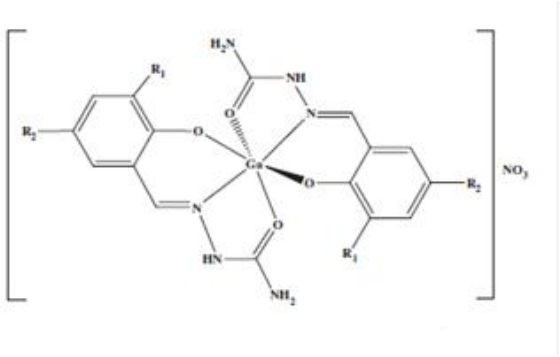
Ligandın türüne, donör atomlarının sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak, farklı yapılarda kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler mononükleer, dinükleer veya polinükleer olarak tanımlanır. Tek tür metal atomu üzerinden kompleskleşme gerçekleşmişse homonükleer kompleks, birden fazla ve farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa heteronükleer kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır.

N-O Tipi Schiff Bazları ve Kompleksleri: Antiproliferatif (çoğalmayı önleyen) özelliklerinin incelenmesi için sentezlenen oral bileşik tris(8-kinolinolat)galyum(III) N-O tipindeki Schiff bazına örnektir (Rudnev, A.V., et al., 2006).



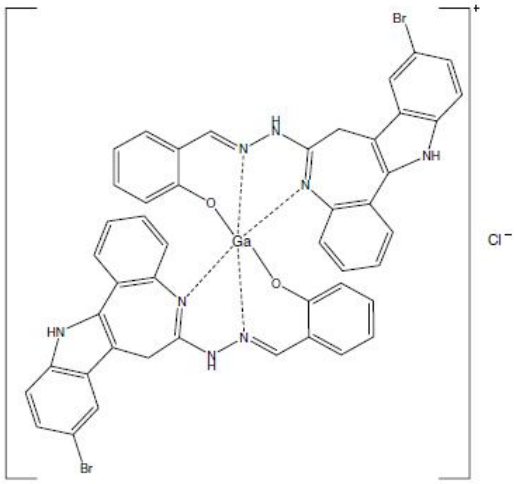
Şekil 1.1.10. N-O Tipi Schiff Bazları

O-N-O Tipi Schiff Bazları ve Kompleksleri: Üç dişli salisilaldehit semikarbazon türevi olan Ga(III) biyoaktif bileşiği O-N-O tipi Schiff baz örneğidir (Gambino, D., et al., 2011).



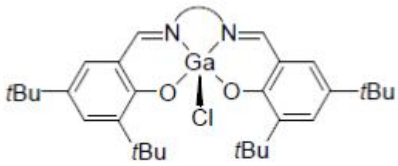
Şekil 1.1.11. O-N-O Tipi Schiff Bazları

N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri: Antikanser akstivitesi özelliklerinin incelenmesi için sentezlenen indüklenmiş Ga(III) bileşiği N-N-O tipindeki Schiff bazına örnektir (Rudnev, A.V., et al., 2006).



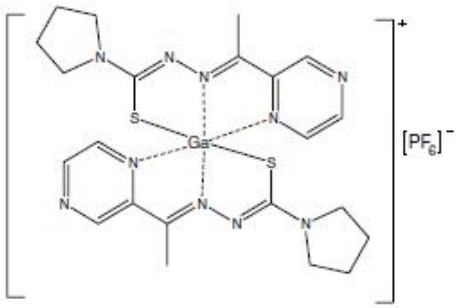
Şekil 1.1.12. N-N-O Tipi Schiff Bazları

O-N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri: CO_2/CHO kopolimerizasyonu için iyi bir başlatıcı seçilen (salen)GaCl bileşiği O-N-N-O tipine iyi bir örnektir (Dagorne, S., et al., 2013).



Şekil 1.1.13. O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

N-N-S Tipi Schiff Bazları: Katyonik tiyosemikarbazonat ve hekzaflorofosfat iyonu ile hazırlanan düşük çözünürlüklü bileşik N-N-S tipi Schiff bazına örnektir (Rudnev, A.V., et al., 2006).



Şekil 1.1.14. N-N-S Tipi Schiff Bazları

1.1.7 Schiff Bazı Ligandları ve Metal Kompleksleri

Schiff bazları yapılarında bulunan karbon-azot çift bağından oluşan ‘‘azometin’’(–C=N–) grubundan dolayı potansiyel olarak ligand özelliği gösterirler. Azometin grubundaki azot atomuna ait ortaklanmamış elektronlar kolayca bir metal atomuna bağlanmak için kullanılabilir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Azometin grubunun, çiftleşmemiş elektronlarının metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik –OH) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında uygulama alanı çok olan ligandların önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi de gün geçtikçe artmaktadır. Schiff bazları tıpta ve eczacılıkta, bazı ilaçların hazırlanmasında, biyolojik sistemlerde, boyar maddelerin üretiminde, kozmetikte, tarım alanında, polimerlerin üretiminde, plastik sanayisinde, elektronik endüstrisinde, uçak sanayisi gibi birçok sanayi dalında kullanılmaktadır. Bazı Schiff bazları ve bazı geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antikanser, antitümör, antioksidant özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir.

1.2 GALYUM

Galyum ilk olarak Lecoq de Boisbaudran tarafından 1878'de keşfedilmiştir. Daha sonra Dimitri Mendeleyev tarafından periyodik tablodaki yeri belirlenmiştir (Chitambar, 2010).

Galyum, Boisboudran tarafından 4300 kg çinko blendinden 62 gram olarak kazanılmıştır. Galyumun antropojenik kaynakları, çinko destilasyon artığı, bakır taşı, kömür tozu, bugün için ise galyum üretiminin en yaygın kaynağı aluminyum filizi boksittir.

Kaynama noktası ile erime noktası arasında, hiçbir metalde (ve öteki elementlerde de) gözükmeyen büyük bir aralık vardır. Galyumun erime noktası (mp) BIPM tarafından 1990 yılında kurulan (ITS-90) Uluslararası Sıcaklık Skalası resmi sıcaklık referans noktalarından biridir (Preston–Thomas, H., 1990- Magnum, B.W., & Furukawa, G.T., 1990)

1.2.1 Galyum, Kompleks ve Bileşenlerinin Kullanım Alanları

Elementel galyum çok düşük erime noktası ve buhar basıncına sahip olduğu için sıvı aralığı en yüksek madde olarak bilinir .Bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda termometre olarak kullanılır.

Ayna üretiminde kullanılan elementlerden biridir. Camı ve porseleni kusursuz bir şekilde ıslatarak pürüzsüz bir ayna ortaya çıkarabilir. Bazı galyum bileşikleri organik madde sentezlerinde katalizör olarak kullanılır. Galyum peroksitler kullanılarak benzenden fenol, aldehitten karboksilik asit, estrerlerden peroksi esterler sentezlenebilir. Ayrıca galyum triklorür organik bileşiklere galyum sokulması için önemli bir reaktiftir.

Galyumun en önemli kullanım alanı ise galyum arsenid, galyum fosfit gibi yarı iletken maddelerin sentezidir. Bu maddelerin diğer yarı-iletkenlere göre oldukça fazla avantajı vardır. Galyum arsenid yarı iletkenlerine olan ilgi gün geçtikce artmaktadır. Bu materyal, mobil komunikasyonlarda, fotoniklerde, direkt radyo yayini uyduları ve kablolu televizyon çiplerinde kullanılmaktadır. Galyum arsenid (GaAs) , elektriği doğrudan ışığa çevirebilme özelliğine sahiptir bu özelliğiyle led yapımında, güneş pilleri, uzay uygulamalarında ve optik yoğunlaştırıcılı sistemlerde kullanılmaktadır (Moskalyk, R.R., 2003).

Led Materyalleri :

- Alüminyum Galyum Arsenik (AlGaAs) Kırmızı ve Kızılötesi
- Alüminyum Galyum Fosfor (AlGaP) Yeşil
- Alüminyum Galyum İndiyum Fosfor (AlGaInP) Turuncu-Kırmızı, Kırmızı Sarı ve yeşil
- Galyum Arsenik Fosfor (GaAsP) Turuncu-Kırmızı, Kırmızı, Turuncu ve sarı
- Galyum Fosfor (GaP) Kırmızı, Sarı ve Yeşil
- Galyum Nitrojen (GaN) Yeşil, Mavi Yeşil (Bluish Green) mavi ve Beyaz
- İndiyum Galyum Nitrojen (InGaN) , Mavi Yeşil(Bluish Green) ve Beyaz

Nükleer silahlarda kullanılan plütonyum için stabilizör olarak galyum bileşenleri kullanılmaktadır (Besmann, T.M., 2005). Ayrıca galyum alaşımları ile hidrojen üretimi çalışmalarıda yapılmıştır (Das Subodh K., et al., 2004).

Galyum 3D kalem yapımında kullanılmaktadır. Araştırmacılar, oda sıcaklığında sıvı metalden bağımsız yapılar oluşturan bir 3D baskı teknolojisini oluşturmuşlardır. Bu sıvıların yapılarını oluşturmak için 'galyum' ve 'indiyum' sıvı metal alaşımlarının havadaki oksijen ile tepkimeleri sonucu bir tabaka yapısı oluşması üzerine bu çalışmaları baskı teknolojisine uyarladıklarını belirtmişlerdir.

Galyumun tedavi edici özelliği ilk olarak 1931'de keşfedilmiştir (Bernstein, L.R., 2005). Galyumun izotopları 1970'den beri tümör ve enfeksiyon tanısında spesifik bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Sebebi bilinmeyen ateş, kemik iltihabı veya omurga diski enfeksiyonlarının tanısı, akciğer ve göğüs boşluğu enfeksiyon tanısı, aktif lenfositik yada tüberküloz, gibi hastalıkların değerlendirilmesi ve takibinde kullanılır. Dolaşımda transferrin gibi demir bağlayıcı proteinlere bağlanır (Bernstein, L.R., 2005).

Galyum nitrat kemik tümör metastazı ile bağlantılı hiperkalsemi tedavi için bir damar içi ilaç olarak kullanılmaktadır. Galyumun maltolat, kanser, enfeksiyöz hastalıklar ve enflamatuar hastalıklar için potansiyel bir tedavi olarak bir dizi, klinik ve klinik öncesi araştırmalarda yer almaktadır (Bernstein, L. R., 2000).

Karmaşık bir amin-fenol Ga(III) bileşiği olan, MR045, klorokin ve sıtmaya karşı ortak bir ilaç direnç geliştirmiş olan parazite karşı seçici toksik olduğu tespit edilmiştir (Goldberg, D.E., 1997).

Galyum çok az toksiktir (Rudnick & Gao, 2004). Galyum bileşikleri mide ve bağırsak kanallarında az miktarda resorbe edilebilir, 14 hafta süreyle yüksek dozda maruz kalınan galyum sitrat ve galyum laktat, arsenik toksikliği yanında etkisiz kalmıştır. Bununla beraber bazı galyum bileşikleri oldukça zararlıdır. Örneğin galyum(III) klorüre akut olarak maruz kalma boğaz tahrişine, nefes alıp vermede zorluğa, göğüs ağrısına ve dumanı ise akciğerlerde ödem ve kısmi felç gibi ciddi durumlara neden olabilir.

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Çalışmanın Amacı

Bu araştırmada Ga(III) komplekslerinin çalışılma amacı; bu tür bileşiklerin antitümör etkisi olduğu için araştırmamızın devamında biyokimyasal çalışmalara uygunluğu ve floresans özellik göstermeleri sebebiyle DNA çalışmalarında kullanılması düşünülmektedir, bu nedenle araştırmamızda galyum metali seçilmiştir. Ayrıca özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin anti kanser özelliklerinin ortaya çıkarılmasından sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artırmıştır. Schiff bazları ve komplekslerinin anti kanser aktivitesine sahip olmalarından dolayı, birçok çalışmada çeşitli kanserli hücreler üzerindeki etkileri ve anti kanser ajanları olarak kullanılmaları araştırılmıştır, bu nedenle araştırmamızda Schiff bazı kompleksleri tercih edilmiştir.

2.2 Literatür Özetleri

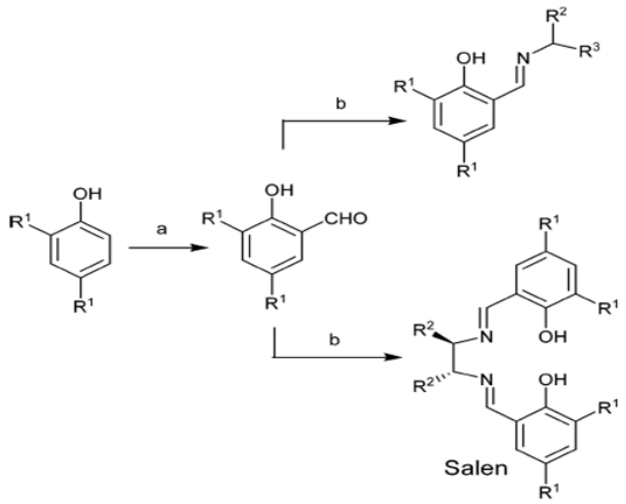
Schiff bazları çok yaygın kullanılan organik bileşiklerdendir. Pigment ve boyalar, katalizörler, organik sentezde ara ürünler, polimer stabilizatörler olarak kullanılırlar. Schiff bazlarının aynı zamanda geniş bir yelpazede biyolojik aktiviteler sergiledikleri bilinmektedir. Schiff bazının sentezlenmesi organik elektrolüminesans malzeme olarak şelat metal komplekslerinin geliştirilmesi lüminesans özellikleri elektrolüminesans malzeme olarak fotolüminesans özeliklerinin araştırılması gibi ilgi çekici özellikleriyle Schiff bazlarının önemi artmış ve pek çok alanda çalışılan bir konu haline gelmiştir.

Pek çok alanda çalışılan bir konu olması sebebiyle ligant olarak kullanılabilecek yeni Schiff bazlarının ve bunların komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bunların kullanımı ile ilgili literatürdeki çalışmalardan birkaçı söyle özetlenebilir:

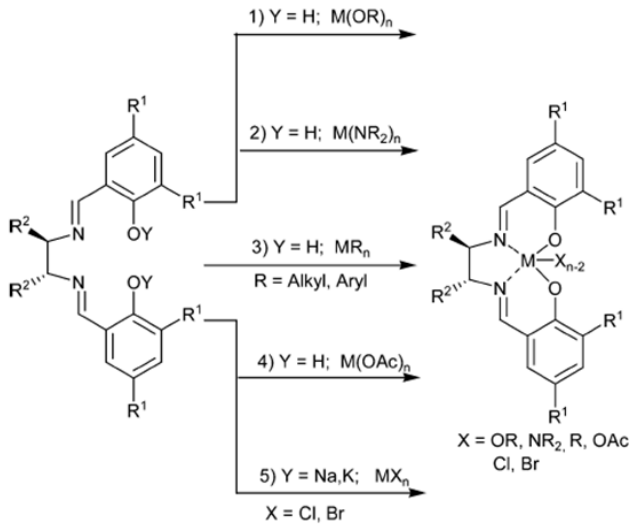
Cozzi**,** yaptığı çalışmada, salisilaldehitin diaminlerle reaksiyonundan elde edilen ve Salen tipi ligand olarak adlandırılan Schiff bazlarının metal komplekslerinin oluşum reaksiyonlarını göstermiş ve bu komplekslerin birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilecegini bildirmiştir (Cozzi , P.G., 2004).

Schiff bazları, çeşitli oksitlenme aşamalarında çok farklı metaller sabitleme yeteneğine sahiptirler. Bu çalışmada Schiff baz metal komplekslerinin hazırlanması ve kullanımı için bazı pratik kurallar amaçlanmıştır. Bu derlemede metal komplekslerin hazırlanması için farklı yollar üzerinde durulup, katalitik işlemlerde kullanımından bahsedilmiştir**.** Bununla birlikte, metal ön maddesinin uygun seçimi ve reaksiyon koşulları katalitik özellikleri için önemli olduğu belirtilmiştir. Salisilaldehitin iki eşdeğeri bir diamin ile bir araya getirildiğinde, belirli bir kenetleme reaksiyonuyla Schiff bazı elde edilir.

Grup 13 Salen metal kompleksleri kolayca bir Schiff baz reaksiyonundan elde edilir. Genel olarak, reaksiyon, düşük bir sıcaklıkta alkil türevleri eklenmesi ve oda sıcaklığına kadar çözeltinin ısıtılması ile toluen içinde gerçekleştirilir. Kompleksleri oldukça kararlı yapıdadır. Metal kompleksleri sentezinde, oksijen içeren çözücüler normalde kaçınılmalıdır. Sentezi bir Salen ligand kullanılarak gerçekleştirilirse metal kompleksleri genel olarak beş koordinasyonlu olarak elde edilir. Grup 13 metali halojenürü ihtiva eden Salen kompleksler X, alkil reaktifler R_2MX (X; Cl, Br) kullanılarak hazırlanır. Bu Schiff bazı komplekslerinin birleştirebilir olması dikkat çekicidir.



Şekil 1.1.15. Schiff bazlarının hazırlanış şeması



Sekil 1.1.16. Salen tipi Schiff bazlarıyla kompleks hazırlama yöntemleri

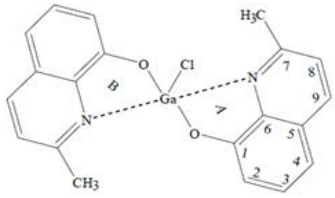
Beşinci yöntem Salen metal komplekslerinin elde edilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Bu yöntem Schiff bazlarının deprotonasyonu ve metal halojenürlerle ardışık reaksiyonunu içeren iki aşamalı bir reaksiyondan oluşur. Ancak galyum yapıları Schiff bazının imin grubuna saldırdığı için deprotonasyon adımının koordine çözücülerde NaH veya KH ile gerçekleştirilmesi önerilir. Deprotonasyon adımı genelikle oda sıcaklığında hızlıdır fakat geri soğutucu ile reaksiyon karışımını ısıtmak ayrışmaya neden olmaz (Cozzi, P.G., 2004).

Elde edilen Na ve K Salen reaksiyon çözücüsünde çözündüğü zaman aşırı NaH ve KH kullanımı tavsiye edilir. THF genel olarak bu çeşit hazırlama için kullanılan bir çözücüdür. Reaksiyonda fazla kullanılan sodyum ya da potasyum hidrür, Na_2(Salen) veya K_2(Salen) oluşumu tamamlandığında süzmeyle ortadan kaldırılabilmektedir.

Ana grup metallerinin çeşitli metal alkilleri ticari olarak mevcuttur ve doğrudan değişim reaksiyonu ile Schiff bazlarının hazırlanmasında kullanılabilirler. Büyük miktarda Salenler hazırlanmak istendiğinde, beşinci yöntem önerilebilir. Genellikle, beşinci yöntemle Salen metal kompleks oluşumu THF de yapılır ve yan ürün olarak elde edilen, çözünmeyen sodyum veya potasyum halojenürler süzme ile ortadan kaldırılabilir. Katalitik amaçlar için, beşinci yöntemle sentezin yapılması durumunda koordine tuzlarının varlığı Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik performansını değiştirebilmektedir.

Organik ışık yayan diyotlar (OLED) hetero cihazlardır. Bu cihazlar, genellikle, en az bir delik ulaşım katmanı ve bir organik / organik ara bağlantısı oluşturan bir elektron nakil katmanından oluşur. OLED yapımında kullanılmak üzere organik maddelerin üzerinde yapılan araştırmalar, çoğunlukla birleştirilmiş polimerler (Burroughes, H., et al., 1990) ya da düşük molekül ağırlıklı malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. İlk çalışmaların ardından, metal kinolatlar yeni elektroluminesans malzemeler olarak araştırma odağı haline gelmiştir (Hamada, Y., 1997) Alq3 yapısına göre, tris(8-hidroksikinolinato) galyum (Gaq_3) yapısının daha zayıf bir flüoresansa sahip olduğu gözlemlenmiş ve bu nedenle, Gaq_3 ve galyum kompleksleri nadiren OLED' lerin yapımında kullanılmıştır.

Ancak Gao ve Su tarafından (Gao, H.Z., & Zhong-Min, S., 2005) sentezlenen ve geliştirilmiş bir molekül yapısı olan, iki parçadan (2-metil-8-hidroksikinolin (MQ) ve klordan) oluşan ligand, güçlü mavi-yeşil floresan özellik göstermeyi başarmıştır. Ayrıca, bir elektron taşıma malzemesi olarak yüksek performans sergilemiştir. Tris (8-hidroksikinolinato) alüminyumda (Alq_3) olduğu gibi, $GaMq_2Cl$ de güçlü bir fotolüminesans pik vermiştir. $GaMq_2Cl$ yapısı optimize edilmiş ve sınır moleküler yörünge özellikleri ve enerji seviyeleri, karmaşık elektronik geçiş mekanizmasını incelemek amacıyla sistematik olarak analiz edilmiştir. Hesaplama modeli Şekil 1.1.17. 'de gösterilmiştir, A ve B bileşiği farklı kinolin ligandı temsil etmektedir.

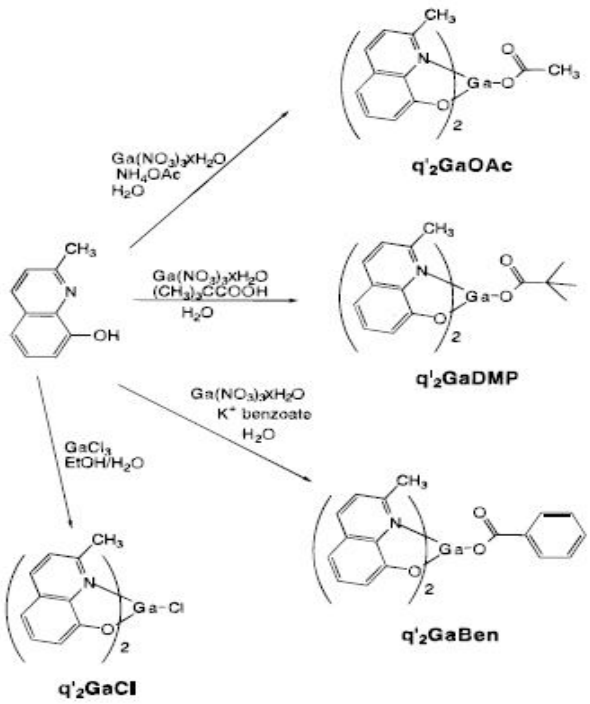


Şekil 1.1.17. Kinolin ligandın şematik yapısı

Çok sayıda araştırma şu anda düz panel ekranlar için yeni ışık-yayan cihaz teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Birincil motivasyon, enerji-verimli düz paneller ile hantal ve enerji tüketen katot ışın tüpleri (CRT) değiştirmektir. Likit kristal

ekranlar (LCD'ler), bazı uygulamalarda CRT için uygun bir yedek olarak görülsede, LCD' ler emisyonlu görüntü için parlak arkaplan ortamlarda izleme kolaylığı açısından, yansıtıcı ya da geçirgen panellerden daha avantajlıdır.

Sapochak ve arkadaslari bu çalışmada, verimli organik ışık yayıcılar olarak kullanılmak üzere bir potansiyele sahip olan beş koordinasyonlu bis(8-hidroksikinaldin) galyum(III) komplekslerinin bir dizi optik absorpsiyon, fotolüminesan, ve elektro özellikleri üzerine sistematik bir çalışma sunmaktadır (Sapochak, L.S. et al., 1996). Burada rapor edilen tüm bileşiklerin sentezleri, şematik olarak şekilde gösterilmiştir. Alq_3, Gaq_3 ve fenolatobis(8-Hidroksikinaldin)alüminyum(III) ve beş koordinasyonlu q'_2GAX kompleksleri (X= OAc, Cl) (11,12) yayınlanmış olan prosedürler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan tüm q'_2GaX kompleksleri, havada kararlı olan yeşil-sarı toz halindedir. Yapısal çalışmalar, beş koordinasyonlu komplekslerin kendi altı koordinasyonlu analoglarından önemli ölçüde daha az sterik tıkanıklığı olduğunu göstermektedir.

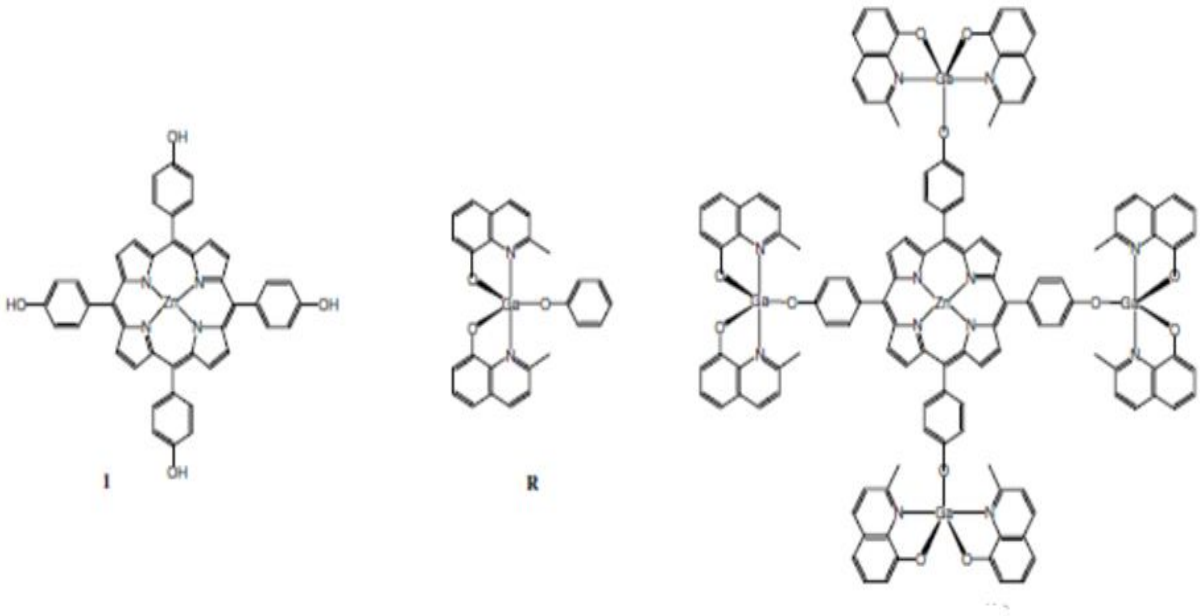


Şekil 1.1.18. Beş koordinasyonlu bileşiklerin şematik gösterimi

Massimo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (LaDeda, M., et al., 2004) ise, bağlantısı bir çinko-tetrafenolporfirinat çekirdek tarafından oluşturulan polimetalik

türlerin sentezi açıklanmıştır: ($ZnTPP(OH)_4$) ve periferal galyum-kinaldinat (Q'_2Ga) fragmanları. 1, ve model bileşik Q'_2GaOPh, R, fotofiziksel analizi, enerji aktarım işlemi varlığını desteklemektedir, 1'in absorpsiyon spektrumları ve R'nin emisyon spektrumları arasında kayda değer bir örtüşme gözlenmiştir.

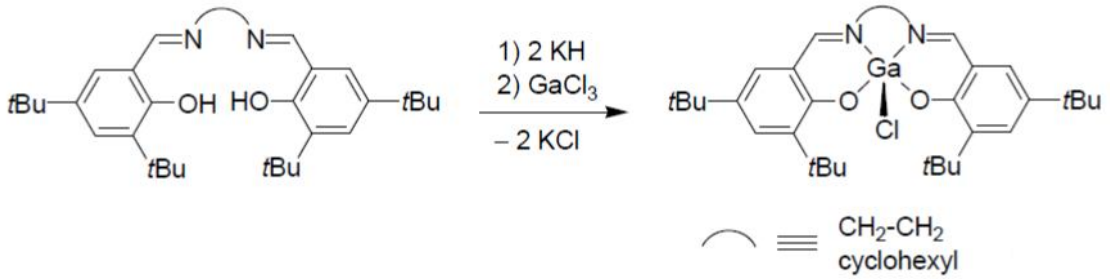
Porfirinin iyi ışık yayan bir dizi malzemeyle kullanılan kromoforları bilinmektedir (Kwong, R.C., et al., 1999). Ayrıca, porfirin çekirdek ile inşa edilmiş çok sayıda supramoleküler mimariler bildirilmiştir. Bu nedenle, $ZnTPP(OH)_4$, çinko asetatin stokiometrik miktarda eklenmesi ile oluşturan çinko türevi 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil)-21H,23H-porfirin, $H_2TPP\ (OH)_4$, karışık Ga/Zn komplekslerinin sentezi için seçilmiştir. Şekil, bu çalışmada yeni Ga/Zn polimetalik kompleksler hazırlanması için olası sentetik protokolü göstermektedir.



Şekil 1.1.19. Ga/Zn polimetalik komplekslerin hazırlanma şeması

Geçtiğimiz beş yıl içinde, Ga(III) ve In(III) öncülere halkalı ester ROP (ring-opening polymerization) kataliz uygulamasi için büyüyen bir ilgi gelişmiştir, öncelikle laktid ve artık siklik esterler/karbonat, potansiyel olarak etkili bir ROP başlatma maddesi olarak kabul edilebilir. Dagorne ve arkadaşlarının (Dagorne, S. & Bellemin-

Laponnaz, S., 2011) yaptığı çalışmada, Ga(III) ve In(III) ile sentezlenen ROP yapısının karakterizasyonu ve performansları kapsamlı olarak gözden geçirilmiş, CO_2/CHO kopolimerizasyonu için beş koordinatlı (salen)GAX türlerinin potansiyel kullanımı, Dagorne ve arkadaşları tarafından değerlendirilmiştir.



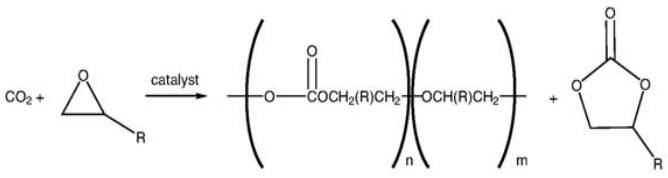
Şekil 1.1.20. Ga(III) ve In(III) ile sentezlenen ROP yapıları

Yüksek maliyetine rağmen, galyum ve türevleri iki önemli çekici özelliğinden dolayı araştırmalar için kullanılmıştır (Dagorne, S. & Bellemin-Laponnaz, S., 2011):

i) Ga (III) ve In(III) biyolojik olarak uyumlu metal çekirdeklerdir,

ii) Polar bir ortamda organo-alüminyum türlerden daha stabildirler.

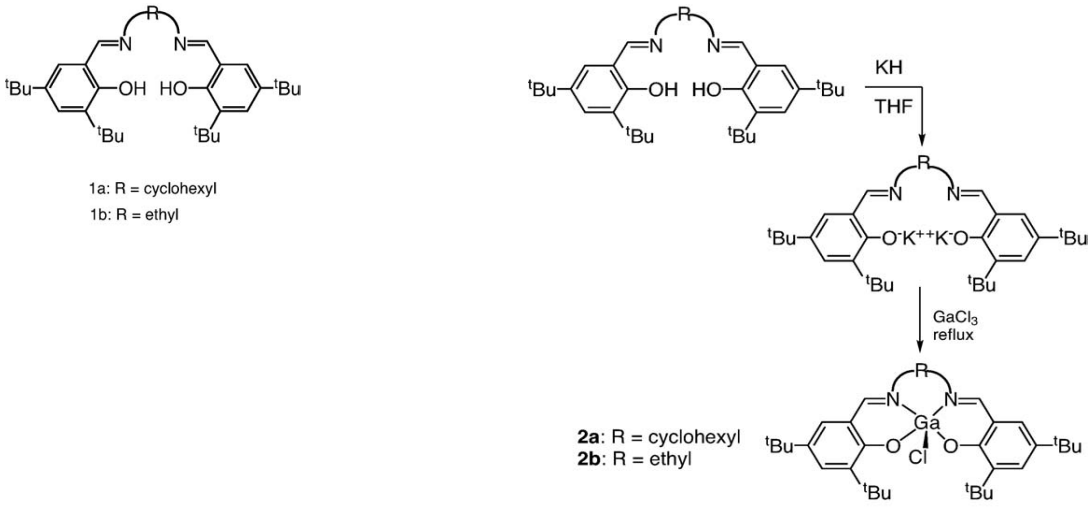
Karbon dioksit ve epoksitlerin katalitik eşleştirilmesi ile polikarbonatlar elde edilir (Denklemde belirtildiği gibi). Bu reaksiyon ilk olarak 1969 yılında Inoue ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. $Zn(CH_2CH_3)_2$ ve H_2O den türetilmiş bir heterojen katalizör kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir (Sugimoto, H. & Inoue, S., 2004).



Şekil 1.1.21. Karbon dioksit ve epoksitlerin katalitik eşleştirilmesi ile polikarbonatların eldesi.

Kopolimerizasyon işlemine istenmeyen reaksiyonlar eşlik edebilir, yüksek kaynama noktalı siklik karbonat yan ürünleri üretilebilir. Dolayısıyla, bu istenmeyen süreçleri kontrol altına alma yolları bu alandaki çabaların bir parçası olmuştur. Bugüne kadar en başarılı katalitik sistemler çinko bazlı kompleksleri içerir, ancak krom katalizörlere geometrik benzerlikleri ve galyumun elektronik yapı benzerliği, kopolimerizasyon katalizör olarak potansiyeli açısından Darensbourg ve arkadaşları (Darensbourg, D.J., & Billodeaux, D.R., 2004) tarafından dikkat çekmiştir. Bu çalışmalar yapısal olarak benzer metal kompleksleri karşılaştırmak için imkan tanımıştır.

Bu özel komplekslerin, CO_2 ve komonomerler sikloheksen oksit (CHO), propilen oksit (PO), ve [2-(3,4-epoksisikloheksil)etil] trimetoksisilan' dan üretilmesinin oldukça kolay olduğu gösterilmiştir. Bu kompleksler ve polieterin, karşı kopolimerin yüzde aktivitesi büyük ölçüde, örneğin N-methylimidzole gibi bir Lewis baz ko-katalizörün mevcudiyetinde artmaktadır.

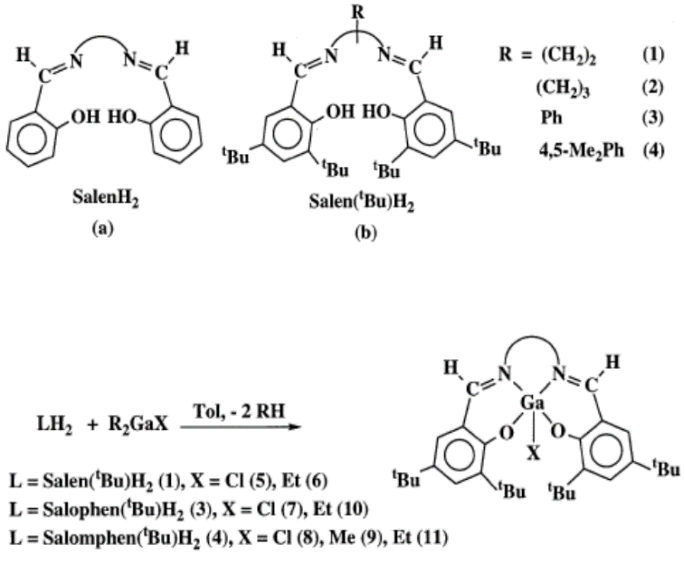


Şekil 1.1.22. 2a ve 2b galyum komplekslerinin sentezi

Şekil 1.1.22.' de gösterildiği gibi, galyum kompleksleri 2a ve 2b, THF çözeltisi içinde ligandların potasyum tuzu ile $GaCl_3$ reaksiyonundan sentezlenmiştir. Kompleks

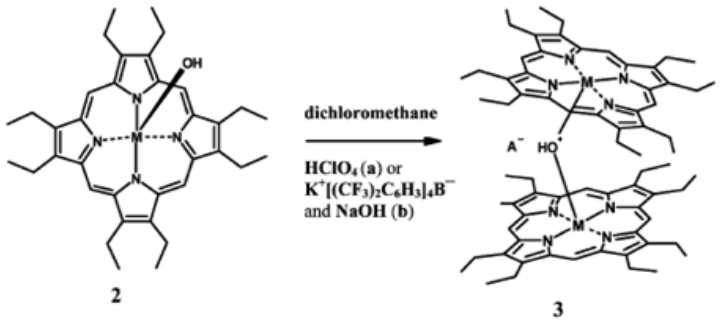
hafifçe bozuk kare piramit geometrisine sahiptir. 2a termal olmayan elipsoid alan göstermiştir. Bu göstergeler Atwood tarafından (Kostova, I. & Stefanova, T., 2012) benzer yapı için bildirilenler ile yakın uyum içindedir. 2b bir termal elipsoid alan sekil göstermiştir. Benzer bir yapı, Atwood tarafından rapor edilen yapıda etil grubu mevcut iken burada etil yerine bir klorür grubu mevcuttur (Kostova, I. & Stefanova, T., 2012).

Michael ve David yaptıkları çalışmada (Hill, M.S. & Atwood, D.A., 1998), Salen(*t*Bu)H2 [*N,N*9-etilenebis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden-imin), (1)], Salpen(*t*Bu)H2 [*N,N*9-propilenbis(3,5-di-*tert*-butilsalisilidenimin), (2)], Salophen(*t*Bu)H2 [*N,N*9-fenilenbis(3,5-di-*tert*-butilsalisilidenimin), (3)], ve Salopen(*t*Bu)H2 [*N,N*9-(4,5-dimetil)fenilenebis(3,5-di-*tert*-butilsalisilideneimin), (4)], ligandlarının beş-koordinatlı galyum komplekslerini sentezlemiş ve reaktivitelerini araştırmislardir. Örnek yapılardaki genel formül LGaX şeklindedir. (L = 1, X = CI (5) Et, (6); 3, X = CI (7) Et, (10); 4, X = CI (8), Me (9) Et, (11)). Sentezlenen yapıların bağlanan gruplara göre gösterdiği değişimler incelenmiş 6, 7, 9, 10, ve 11 için X-ışını yapısal verileri literatürde sunulmuştur. Bütün örnekler, inert bir izole atmosfer altında, Schlenk teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.1.23. LGaX yapısındaki eş koordinasyonlu galyum komplekslerinin sentezi

Parzuchowski ve arkadaşları çalışmalarında (Parzuchowski, P.G., 2003), anyonik türlerin seçici bağlanmasından tanınmasını görüntülemek amacıyla yeni ana moleküller üzerine bir çalışma yapmıştır. Böylece analitik olarak kullanışlı olan anyon yanıtlarını sağlayan elektrokimyasal ya da optik sensörler hazırlamak için konak bileşiklerin istihdamı sağlanmıştır. Ana molekül, geniş bir yelpazede incelenmiş, elektrokimyasal (potansiyometrik) veya optik iletim modu yoluyla işlev sensörleri imal etmek için kullanıldığı zaman, çeşitli metalloporfirinler ile takviyeli polimerik membranlarin tek anyon seçicilik sergiledikleri gösterilmiştir.



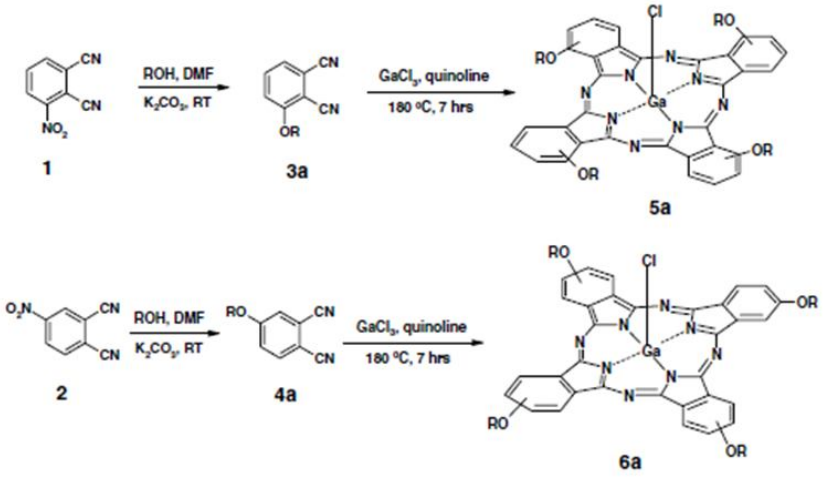
M= Ga (2a), In (2b)

A^-= Perklorat (3a), tetrakis[3,5-bis-(triflorometil)fenil]borat (3b)

Şekil 1.1.24. Fotodinamik terapi amaçlı sentezlenmiş olan ftalosiyanin kompleksleri

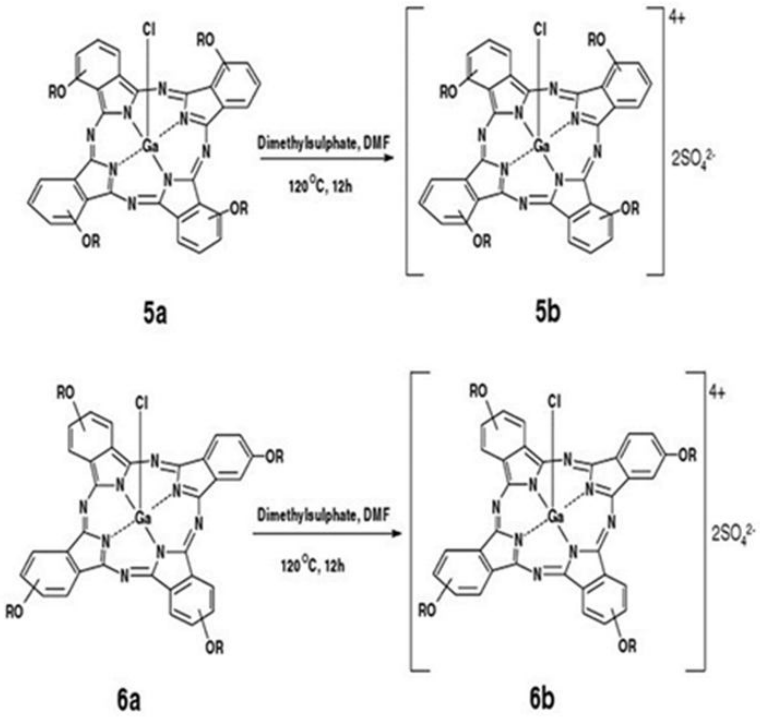
Literatürde fotodinamik terapi amaçlı sentezlenmiş olan ftalosiyanin kompleksleri incelendiğinde, geçiş metali olmayan ve özellikle diamagnetik metal atomu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin fotodinamik terapi özelliklerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur (Parzuchowski, P.G., 2003). Bu nedenle alüminyum, galyum ve indiyum ftalosiyanin bileşiklerinin bu konudaki önemi giderek artmaktadır. Alüminyum ftalosiyanin bileşiklerinin fotodianmik terapi özellikleri üzerine çok sayıda çalışma olmasına rağmen galyum ve indiyum ftalosiyaninlerde bu çalışmalar çok sınırlıdır kalmıştır (Rousseau, J., 1990). Galyum ftalosiyanin bileşikleri genellikle gösterdikleri lineer olmayan optik özellikleri bakımından incelenmiş, fotofiziksel ve fotokimyasal özelikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır (Durmuş, M, & Nyokong, T., 2007). Literatürde yer alan bu çalışmalarda farklı substitüe grupların ve çözücülerin

galyum ftalosiyanin bileşiklerinin (Şekil 2.1) fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.



Şekil 1.1.25. Galyum(III) ftalosiyanin kompleksleri 5a ve 6a'nın sentezi

Galyum(III) ftalosiyaninler (5a,6a) kullanılarak kuaternize (bağın dörde tamamlanma durumu) türevleri (5b,6b) sentezlenmiştir. 5b ve 6b komplekslerinin suda çözünür oldukları görülmüştür, katyonik yapıdadırlar ve floresan özellik gösterdikleri gözlenmiştir (Rousseau, J., et al., 1990).



Şekil 1.1.26. Galyum(III) ftalosiyanin kompleksleri 5b ve 6b'nin sentezi

Elde edilen sonuçlarda, farklı gruplar içeren galyum bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri de farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Ftalosiyanin bileşiklerinin fotodinamik terapide kullanılmalarının önündeki en büyük iki engel; çözünürlük problemi ve ftalosiyanin bileşiklerinin çözücü içerisinde genellikle agregasyon yapmalarıdır. Özellikle vücut sıvısı içerisine direkt olarak verilebildiği için suda çözünebilen ftalosiyaninlerin sentezlenmesi fotodinamik terapi uygulamaları açısından çok önemlidir. Ancak, moleküllerin hücre duvarından geçebilmeleri için aynı zamanda organik çözücüler (genellikle oktanol) içerisinde de çözünür olması gerekmektedir. Bahsedilen bu gereksinimler dikkate alınarak malzemeler tasarlanmıştır (Rousseau, J., et al., 1990).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan etil alkol, metil alkol, THF, salisilaldehit, etilendiamin, anilin, petrol eteri, 8-hidroksikinolin, 1,4-fenilenediamin, susuz $GaCl_3$, NaCl ve NaH, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca kullanılan bazı reaktifler laboratuar şartlarında sentezlendi ve saflaştırılarak kullanıldı.

3.2 Kullanılan Aletler

-FT-IR-Spektrofotometresi: PERKIN ELMER 1600 SERİES FT-IR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-^{1}H-NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Elementel Analiz: TÜBİTAK- Enstrümental Analiz Laboratuarı MALATYA.

-pH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point, B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

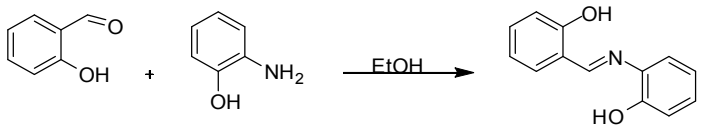
-Manyetik Süseptibilite Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süssebtibility, Selçuk Üniversitesi Fen Kimya Bölümü-KONYA

-TG / DTG DSC: Setaram SETSYS Evolution TGA/DTG DSC, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

3.3 Deneysel Bölüm

3.3.1 2-(2-hidroksibenzilamino)fenol' un sentezi :

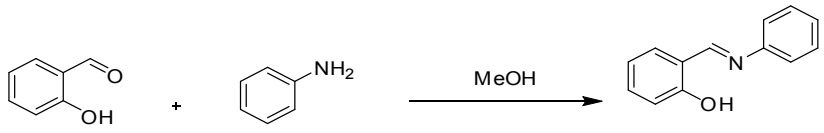
0,112 g (1 mmol) salisilaldehit 10 mL metanolde çözüldü, üzerine 0,109 g (1 mmol) 2-aminofenol 'ün 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi ve sıcaklık kontrollü ortamda (80^{o}C) 12 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen parlak turuncu renkli ürün metanol ile yıkanarak desikatörde oda şartlarında kurutuldu. E.N: 187 ^{o} C. FT-IR(cm^{-1}): 3046 (OH), 1626 (CH=N), 1453 (C=C, Ar), 1240 (C-OH); ^{1}H NMR (DMSO-d6): δ = 7.12 (t, 1H, -ArH), 7.34 (d, 1H, -ArH), 7.36 (t, 1H, -ArH), 7.60 (d, 1H, -ArH), 7.86 (t, 1H, -ArH), 7.92 (d, 1H, -ArH), 7.94 (t, 1H, -ArH), 7.96 (d, 1H, -ArH) 8.95 (s, 1H, CH=N), 9.74 (s, 1H,-OH), 13.79 (s, 1H,-OH).



Şekil 1.1.27. 2-(2-hidroksibenzilamino)fenol'ün sentezi

3.3.2 (2-((fenilimino)metil)fenol :

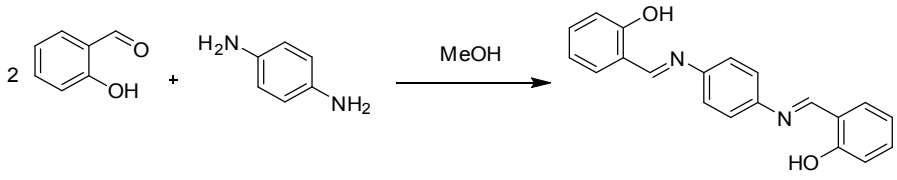
0,122 g (1 mmol) salisilaldehit 10 mL metanolde çözülerek üzerine 0,091 g (1 mmol) anilin ‘in 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek 80 ^{o}C de, 12 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli ürün metanol ile yıkanarak desikatörde oda şartlarında kurutuldu. E.N: 46 ^{o} C. FT-IR(cm^{-1}): 3052 (OH), 1613 (CH=N), 1452 (C=C, Ar), 1273 (C-OH); ^{1}H NMR (DMSO-d6): δ = 6.93 (t, 1H, -ArH), 7.22 (d, 1H, -ArH), 7.25 (d, 1H, -ArH), 7.27 (t, 1H, -ArH), 7.40 (m, 5H, -ArH), 8.61 (s, 1H, CH=N), 13.25 (s, 1H,-OH), 13.79 (s, 1H,-OH).



Şekil 1.1.28. (2-((fenilimino)metil)fenol’ün sentezi

3.3.3 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol :

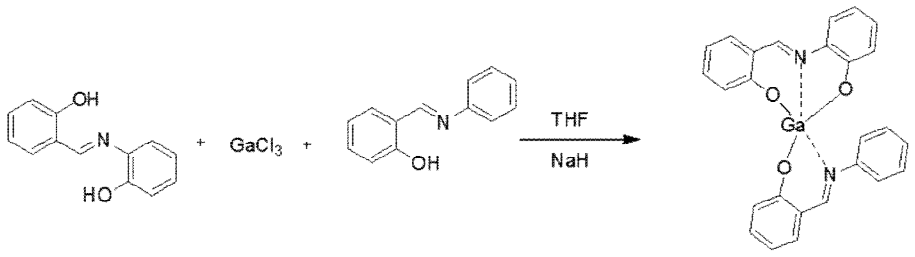
0,112 g (1 mmol) salisilaldehit 10 mL metanolde çözülerek üzerine 0,054 g (0.5 mmol) 1,4 -fenilendiamin 'in 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek sıcaklık kontrollü ortamda (50^{o}C) 24 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen turuncu renkli ürün metanol ile yıkanarak desikatörde oda şartlarında kurutuldu. E.N: 220 ^{o} C. FT-IR(cm^{-1}): 3049 (OH), 1605 (CH=N), 1438 (C=C, Ar), 1278 (C-OH); ^{1}H NMR (DMSO-d6): δ = 7.04 (d, 4H, -ArH), 7.41 (m, 8H, -ArH), 8.67 (s, 2H, CH=N), 13.25 (s, 1H,-OH), 13.20 (s, 1H,-OH).



Şekil 1.1.29. 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol' ün sentezi

3.3.4 2-((fenilimino)metil)fenol-(2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum (III) :

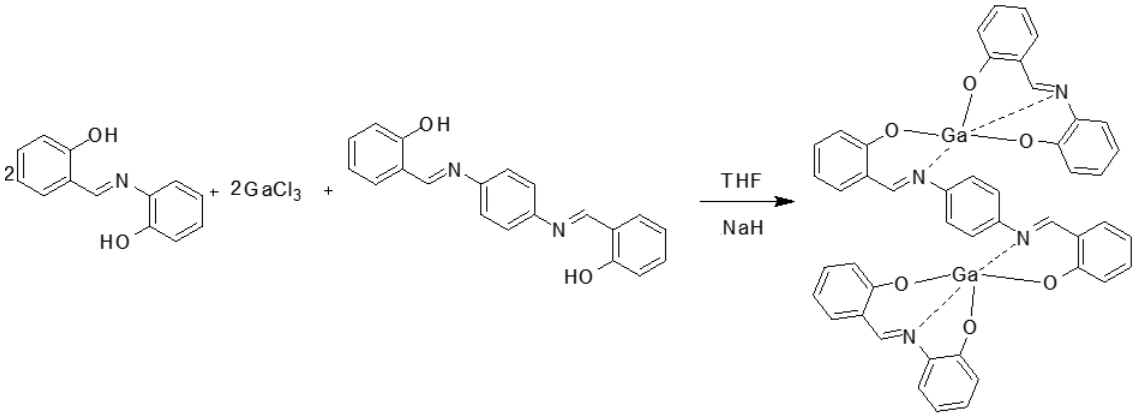
0,048 g (2 mmol) NaH 10 mL THF çözeltisinde çözülerek üzerine 0,213 g (1 mmol) (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenol 10 mL THF deki çözeltisi yavaşça ilave edildi ve bir gece boyunca karıştırıldı. Süre sonunda 0,176 g (1 mmol) $GaCl_3$ 'ün 10 ml THF deki çözeltisi ortama ilave edildi ve bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Aynı zamanda 0,024 g (1 mmol) NaH 10 mL THF çözeltisinde çözülerek üzerine, 0,197 g (1 mmol) (E)-2-((fenilimino)metil)fenol'un 10 mL THF deki çözeltisi yavaşça ilave edildi ve bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Galyumlu çözelti soğutulduktan sonra üzerine, (E)-2-((fenilimino)metil)fenol'un ile hazırlanan çözelti ilave edildi ve yeniden bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan bulanık renkli çözelti süzüldü ve evaporasyon işlemiyle çökme sağlandı. Elde edilen katı, hekzan ile 2 kez yıkandı. E.N: 218 ^{o} C. FT-IR(cm^{-1}): 1643 (CH=N), 1466 (C=C, Ar), 1285 (C-OH) 509 (Ga-N), 378 (Ga-O); ^{1}H NMR (DMSO-d6): δ = 6.58-6.77 (m, 4H, -ArH), 6.90-7.01 (m, 5H, -ArH), 7.25-7.50 (m, 8H, -ArH), 8.89 (s, 2H, -CH=N).



Şekil 1.1.30. 2-((fenilimino)metil)fenol-(2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III) 'ün sentezi

3.3.5 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol- (bis (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum (III) :

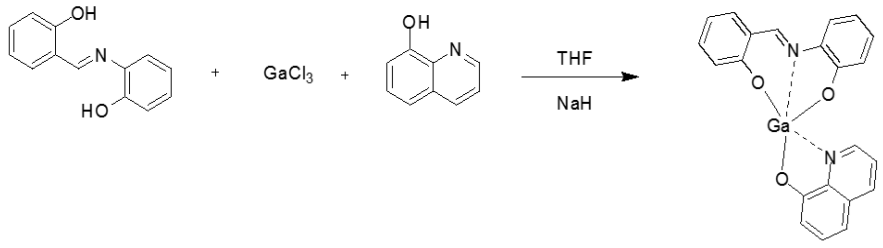
0,048 g (2 mmol) NaH 10 mL THF çözeltisinde çözülerek üzerine 0,426 g (2 mmol) (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenol 10 mL THF deki çözeltisi yavaşça ilave edildi ve bir gece boyunca karıştırıldı. Süre sonunda 0,352 g (2 mmol) $GaCl_3$ 'ün 10 ml THF deki çözeltisi ortama ilave edildi ve bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Aynı zamanda 0,048 g (2 mmol) NaH 10 mL THF çözeltisinde çözülerek üzerine,0,316 g (1 mmol) 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilen-bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(metan-1-yl-1-ylidene)difenol'un 10 mL THF deki çözeltisi yavaşça ilave edildi ve bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Galyumlu çözelti soğutulduktan sonra üzerine, 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilen-bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(metan-1-yl-1-ylidene)difenol ile hazırlanan çözelti ilave edildi ve yeniden bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan bulanık renkli çözelti süzüldü ve evaporasyon işlemiyle çökmesi sağlandı. Elde edilen katı, hekzan ile 2 defa yıkandı. E.N : 222 ^{o}C. FT-IR(cm^{-1}) : 1612 (CH=N), 1466 (C=C, Ar), 1283 (C-OH) 544 (Ga-N), 484 (Ga-O) ; ^{1}H NMR (DMSO-d6) : δ = 6.93-7.08 (m, 8H, -ArH), 7.30-7.43 (m, 16H, -ArH), 7.51 (d-d, 4H, -ArH), 9.00 (s, 4H, CH=N).



Şekil1.1.31. 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol- (bis (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum (III) 'ün sentezi

3.3.6 o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III) :

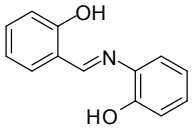
0,048 g (2 mmol) NaH 10 mL THF çözeltisinde çözülerek üzerine 0,213 g (1 mmol) (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenol 10 mL THF deki çözeltisi yavaşça ilave edildi ve bir gece boyunca karıştırıldı. 0,176 g (1 mmol) $GaCl_3$ 'ün 10 ml THF deki çözeltisi ortama ilave edildi ve bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Aynı zamanda 0,024 g (1 mmol) NaH 10 mL THF çözeltisinde çözülerek üzerine, 0,145 g (1 mmol) 8-hidroksikinolin'in 10 mL THF deki çözeltisi yavaşça ilave edildi ve bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Galyumlu çözelti soğutulduktan sonra uzerine, 8-hidroksikinolin ile hazirlanan çözelti ilave edildi ve yeniden bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan bulanık renkli çözelti süzüldü ve evaporasyon işlemiyle çökme sağlandı. Elde edilen katı hekzan ile 2 kez yıkandı. E.N: 156 ^{o}C. FT-IR(cm^{-1}): 1610 (CH=N), 1462 (C=C, Ar), 1277 (C-OH) 525 (Ga-N), 371 (Ga-O); ^{1}H NMR (DMSO-d6): δ = 6.49-7.20 (m, 8H, -ArH), 7.40-7.80 (m, 5H, -ArH), 8.98 (s, 1H, CH=N), 9.22 (d, 1H, CH=N kinolin).



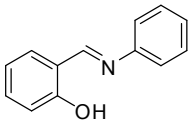
Şekil1.1.32. o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III) 'ün sentezi

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

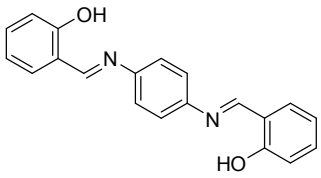
Yapılan bu çalışmada ilk aşama olarak metanol ortamında 12-24 saat karıştırılarak 50-80 °C aralıklarında pH-5 civarında [(E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenol, ((E)-2-((fenilimino)methil)fenol, 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(metan-1-yl-1-ylidene)difenol] ligantları elde edilmiştir. İkinci aşama olarak 2-(2-hidroksibenzilamino)fenol maddesi ile 8-hidroksikinolin' in Ga(III) ile NaH ve THF ortamında o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III) kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleks değişik iki ligandın oluşturduğu beş koordinasyonlu Ga(III) kompleksidir. İkinci olarak elde edilen 2-(2-hidroksibenzilamino)fenol maddesi, (2-((fenilimino)metil)fenol ve Ga(III) ile NaH ve THF ortamında, iki ayrı ligandın beş koordinasyonlu galyum kompleksi elde edilmiştir. Üçüncü olarak sentezlenen 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilen-bis(azan-1-yl-1-yliden)-bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol ligandının 2-(2-hidroksibenzilamino)fenol ile dinükleer galyum kompleksi NaH ve THF ortamında sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların 1H-NMR, spektrumları incelendiğinde (EK-2) 10-11 ppm değerleri arasında beklenen OH kayma değeri hidrojen bağı nedeniyle 13 ppm civarına kaymıştır. Bu durum her üç liganttada yaklaşık olarak aynıdır. H-C=N yapısındaki hidrojenler singlet olarak (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol= 8,95 ppm, (2-((fenilimino)metil)fenol=8,61ppm, 2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1 yliden))bis(metan-1-yl-1-ylidene)difenol= 8,67 ppm gözlenmiştir. Aromatik C-H protonları 6,93-7,69 ppm aralığında görülmüştür. Sentezlenen ligantların FT-IR cm^{-1} spektrumları alınmış 3046-3052 cm^{-1} aralığında OH protonları, 1605-1626 cm^{-1} aralığında C-H=N değerleri, 1453-1438 cm^{-1} aralığında C=C aromatik değerleri olarak gözlemlenmiştir. 1600 cm^{-1} civarındaki aldehitte bulunan C=O bağları ligand sentezleme sonucunda 1626 cm^{-1} civarına kaymıştır. Reaksiyon ortamındaki 3400 cm^{-1} civarında) NH_2 pik çiftlerinin kaybolmuş olması, aldehitlerle aminlerin, C=N bağını oluşturduğunu göstermektedir.



2-(2-hidroksibenzilamino)fenol



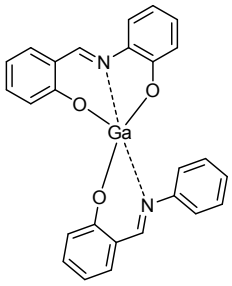
(2-((fenilimino)metil)fenol



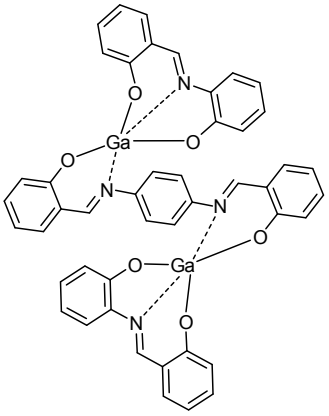
2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol

Şekil1.1.33. Tez çalışması için sentezlenen ligantlar

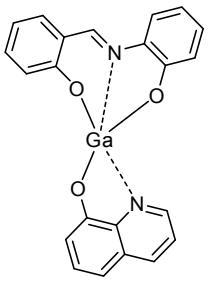
Yukarıda verilen ligantların NaH ve THF ortamındaki $GaCl_3$ ile kompleks oluşturması esnasında meydana gelen değişiklikler FT-IR ve Elementel Analiz yöntemi kullanılarak oluşum doğrulanmıştır. Komplekslerde, ligantlarda görülen OH protonlarının (3046 (cm^{-1}) civarındaki) serbest fenolik OH' larının kaybolduğu, 484 (cm^{-1}) (Ga-O), 544 (cm^{-1}) değerinde (Ga-N) piklerinin oluştuğu gözlenmiştir (Xinhua, O., et al., 2007). Bu değerler istenilen beş koordinasyonlu ligantlar ve galyum arasındaki değişik ligantlı mono ve di nükleer Ga(III) komplekslerinin oluştuğunu ıspatlamaktadır.



2-((fenilimino)metil)fenol-(2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III)



2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol- (bis (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III)



o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III)

Şekil1.1.34. Tez çalışması için sentezlenen kompleks yapılar

5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada değişik uçlu elektron verici özelliğe sahip, sentezlenen Schiff bazlarının yapıları aydınlatılmış ve isimlendirilmiştir. Daha sonrada bu Schiff bazları ile beş koordinasyonlu Ga(III) kompleksleri izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

5.2 Öneriler

Çalışmalar devam ettirildiğinde elde edilen bu galyum komplekslerinin UV ve florometrik çalışmaları yapılabilir. Bilinen galyum kompleksleri göz önüne alınarak benzer şekilde hücre ve DNA çalışmalarında kullanılarak, yapısal bozukluk tanıları oluşturulabilir. Ayrıca bu komplekslerin dönüşümlü voltametri ile yükseltgeme-indirgeme işlemleri sonucu elektrokimyasal çalışmaları da yapılabilir. Sentezlenen bu komplekslerin tek kristal yapıları oluşturulabilir ise X-ray altında geometrik yapısı da incelenebilir.

KAYNAKLAR

Bernstein, L.R., 2005, Gallium Therapeutic Compounds, Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine Edited by Gielen and TiekinkJohn Wiley & Sons, Ltd,.

Bernstein, L. R., et al., 2000, Chemistry and Pharmacokinetics of Gallium Maltolate, a Compound With High Oral Gallium Bioavailability, Metal Based Drugs, 7 (1), 33-47.

Besmann, T.M., 2005, Thermochemical Behavior of Gallium in Weapons-Material-Derived Mixed-Oxide Light Water Reactor (LWR) Fuel, Journal of the American Ceramic Society, 81 (12): 3071.

Burroughes, H., et al., 1990, Light emitting diodes based on conjugated polymers, Nature, 347-539.

Chitambar, C.R., 2010, Medical Applications and Toxicities of Gallium Compounds, Int. J. Environ. Res. Public Health, 7, 2337-2361.

Cozzi , P.G., 2004, Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects, Chem. Soc. Rev., 33, 410-421.

Dagorne, S. & Bellemin-Laponnaz, S., 2011, The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical patterns and Peculiarities, Wiley, 654-700.

Dagorne, S., et al., 2013, Gallium and indium complexes for ring-opening polymerization of cyclic ethers, esters and carbonates, Elsevier, 257 (11-12), 1869-1886.

Darensbourg, D.J., & Billodeaux, D.R., 2004, Five-coordinate Schiff base complexes of gallium. Potential catalysts for the copolymerization of carbon dioxide and epoxides, C. R. Chimie, 7, 755–761.

Das Subodh K., et al., 2004, Energy implications of the changing world of aluminum metal supply, JOM , 56 (8): 14.

Durmuş, M, & Nyokong, T., 2007, Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra and octa-substituted gallium and indium phthalocyanines, Polyhedron, 26, 3323.

Gambino, D., et al., 2011, Searching for gallium bioactive compounds: Gallium(III) complexes of tridentate salicylaldehyde semicarbazone derivatives, Polyhedron, 30, 1360–1366.

Gao, H.Z., & Zhong-Min, S., 2005, Theoretical studies of ground and excited electronic states of OLED material bis(2-methyl-8-quinolinolato)gallium(iii) chlorine, Journal of Molecular Structure, 722, 161–168.

Goldberg, D.E., et al., 1997, Probing the chloroquine resistance locus of Plasmodium falciparum with a novel class of multidentate metal(III) coordination complexes, J Biol Chem., 272(10), 6567–72.

Hamada, Y., 1997, The Development of Chelate Metal Complexes as an Organic Electroluminescent Material, IEEE Trans. Electron Devices, 44-1208.

Hill, M.S. & Atwood, D.A., 1998, Formation and Reactivity of Five-Coordinate Gallium Supported by Salen Ligands, Eur. J. Inorg. Chem., 272.

Karataş, E., 2013, 1,3,5-Triazin ve Sübstitüe Hidroksikinolin Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Karataş, E, & Ucan H.I., 2011, The Synthesis and Characterization of s-Triazine-Cored and [Fe(III)Salen]-Capped Polymer Complexes, J. Inorg. Organomet. Polym., 21, 688–693.

Koç, Z.E., 2006, Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Koç, Z.E, & Ucan, H.I., 2007, Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5- dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine and 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4¢-formylphenoxy)-1,3,5-triazine, Transition Metal Chemistry, 32, 597-602.

Koç, Z.E, & Ucan, H.I., 2008, Complexes of Iron(III) and Chrom(III) Salen and Saloph Schiff Bases with Bridging 2,4,6-tris(4-nitrophenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine, Journal of Macromolecular ScienceR , Part A: Pure and Applied Chemistry, 45, 1072–107.

Kostova, I. & Stefanova, T., 2012, New gallium(III) complex-synthesis, spectral characterization and cytotoxicity, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 50, 547-554.

Kwong, R.C., et al., 1999, Efficient, Saturated Red Organic Light Emitting Devices Based on Phosphorescent Platinum(II) Porphyrins, Chem. Mater., 11, 3709-3713.

LaDeda, M., et al., 2004, Zinc porphyrin with phenoxy-bridged pentacoordinate bis(8-hydroxyquinaldinate)gallium lateral pendants: synthesis and photophysical characterization, Inorganic Chemistry Communications, 7, 1273–1276.

Magnum, B.W., & Furukawa, G.T., 1990, Guidelines for Realizing the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), National Institute of Standards and Technology.

Moskalyk, R.R., 2003, Gallium: the backbone of the electronics industry" Minerals Engineering, 16 (10), 921.

Parzuchowski, P.G., et al., 2003, Gallium(III) and indium(III) octaethylporphyrin dimeric complexes with a single m-hydroxo bridge: synthesis, structure and stability in anion-containing organic media, Inorganica Chimica Acta, 355, 302-313.

Preston–Thomas, H., 1990, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrologia, 27, 3-10.

Rudnev, A.V., et al., 2006, Preclinical characterization of anticancer gallium(III) complexes: Solubility, stability, lipophilicity and binding to serum proteins, Journal of Inorganic Biochemistry, 100, 1819–1826.

Rudnick, R.L., & Gao, S., 2004, Composition of the Continental Crust. In: Treatise on Geochemistry: H.D. and Turekian, K.K., Elsevier, 3, 1-64.

Ruiz, S.G., et al., 2009, Novel gallium(III) complexes containing phthaloyl derivatives of neutral Aminoacids with apoptotic activity in cancer cells, Journal of Organometallic Chemistry, 694, 2191–2197.

Rousseau, J., et al., 1990, Bıologıcal Actıvıtıes of Phthalocyanınes XII: Synthesıs Tumor Uptake and Bıodıstrıbutıon of 14C-Labeled Dısulfonated and Trısulfonated Gallıum Phthalocyanıne In C3H Mıce, J. Photochem. Photobiol., B: Biol., 6, 121.

Sapochak, L.S. et al., 1996, Systematic Study of the Photoluminescent and Electroluminescent Properties of Pentacoordinate Carboxylate and Chloro Bis(8-hydroxyquinaldine) Complexes of Gallium(III), J. Phys. Chem., 100, 17766-17771.

Sugimoto, H. & Inoue, S., 2004, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide, Tokyo University of Science, Department of Industrial Chemistry, 162-8601.

Şahin, M., 2007, Kitosanın Schıff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

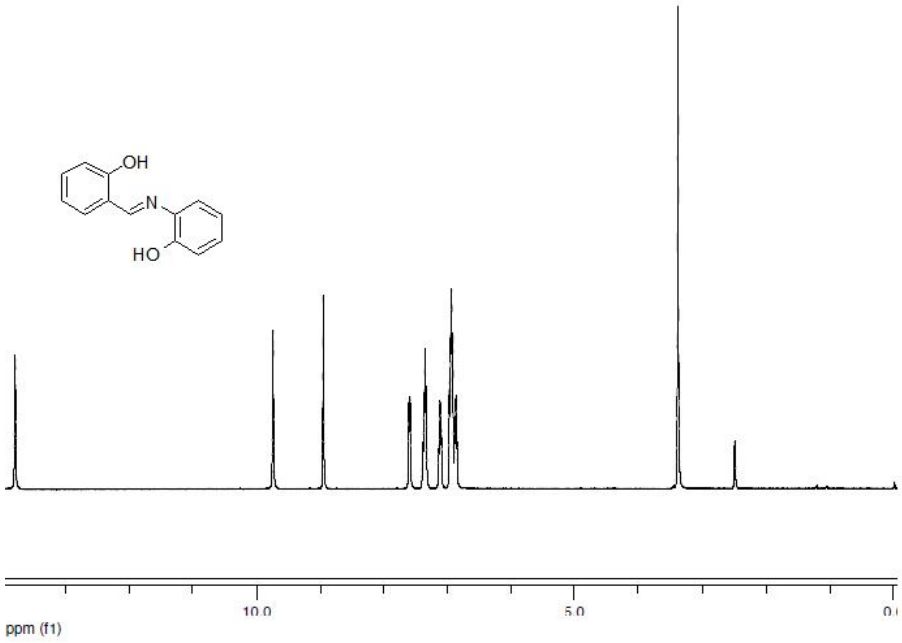
Şahin, M., et al., 2012, Synthesis of Crosslinked Chitosan Possessing Schiff Base and Its Use in Metal Removal, J. Inorg. Organomet. Polym., 22, 166–177.

Şahin, M., et al., 2011, Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin Possessing Two Novel Polymeric Ligands and Its Use in Metal Removal, J. Inorg. Organomet. Polym., 21, 69–80.

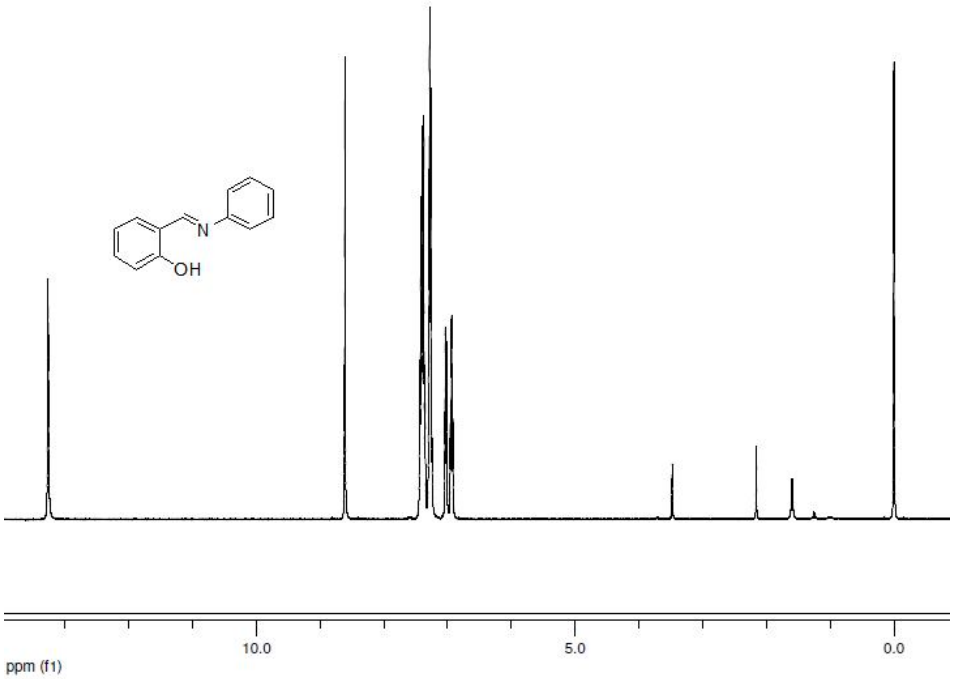
Xinhua, O., et al., 2007, Synthesis and photoluminescence properties of 8-hydroxyquinoline derivatives and their metallic complexes, Chem. China, 2(4): 407–413.

EKLER: Elde Edilen Bileşiklerin Spektrumları

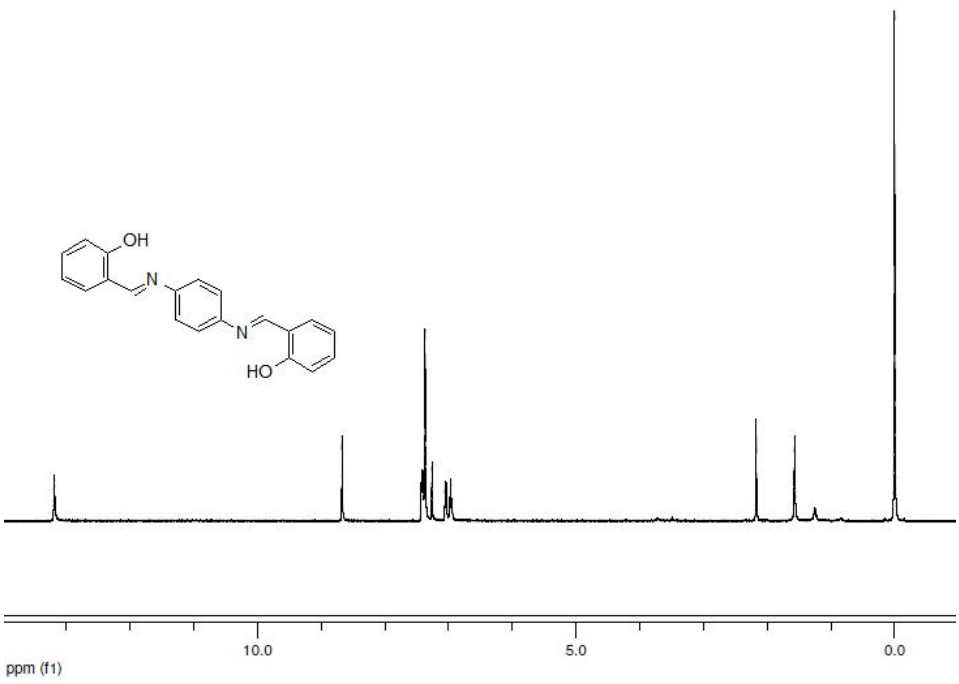
EK-1: Elde Edilen Ligandların ^{1}H-NMR Spektrumları.



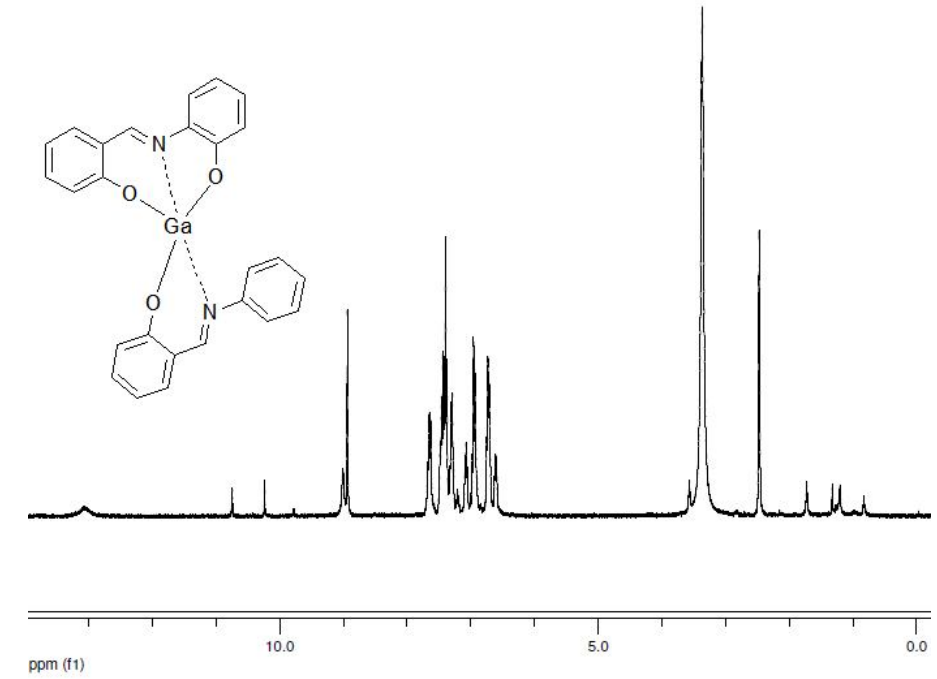
2-(2-hidroksibenzilamino)fenol' ün 1H-NMR Spektrumu



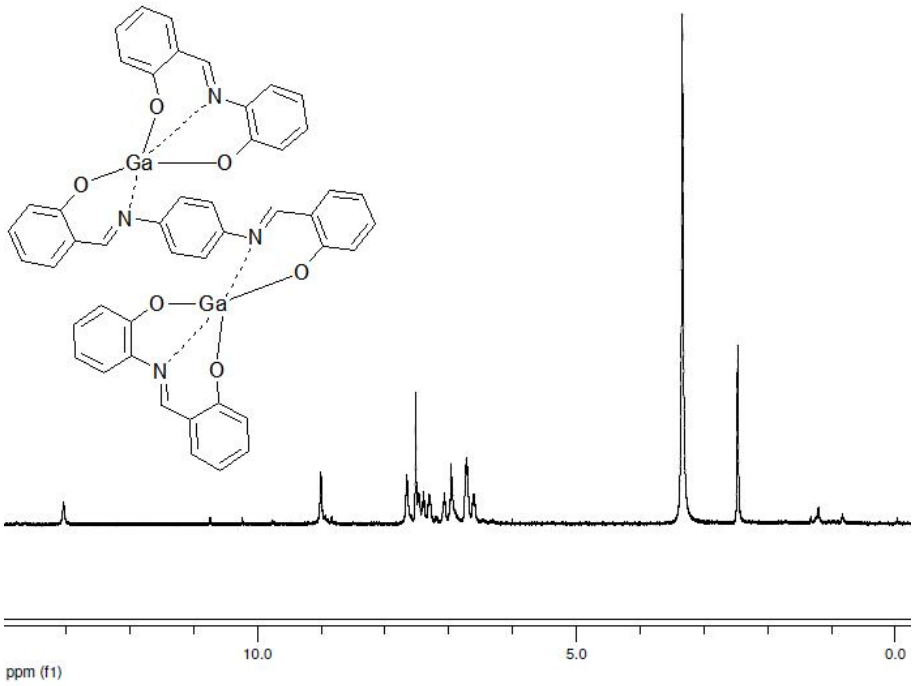
(2-((fenilimino) metil)fenol' un 1H-NMR Spektrumu



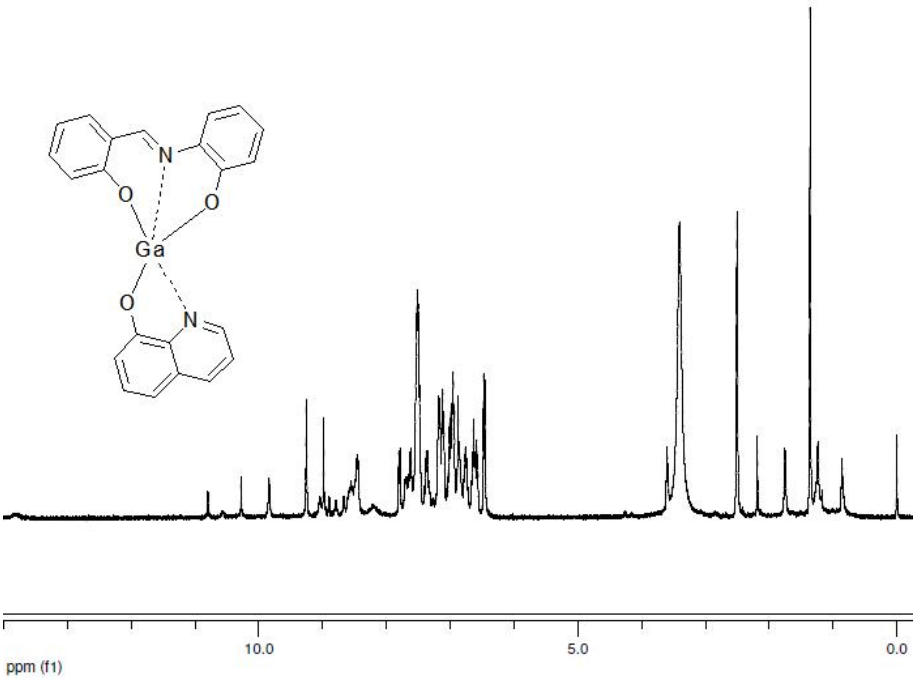
2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol'un 1H-NMR Spektrumu



2-((fenilimino)metil)fenol-(2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III)' ün 1H-NMR Spektrumu

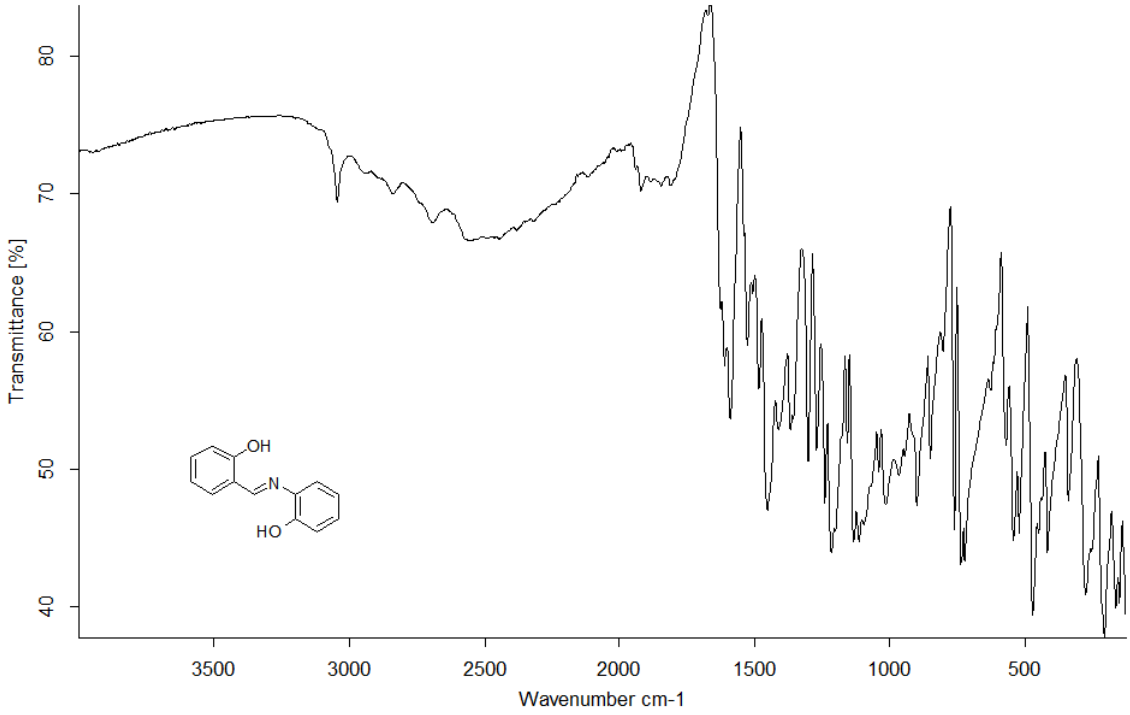


2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol- (bis (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III)’ ün 1H-NMR Spektrumu

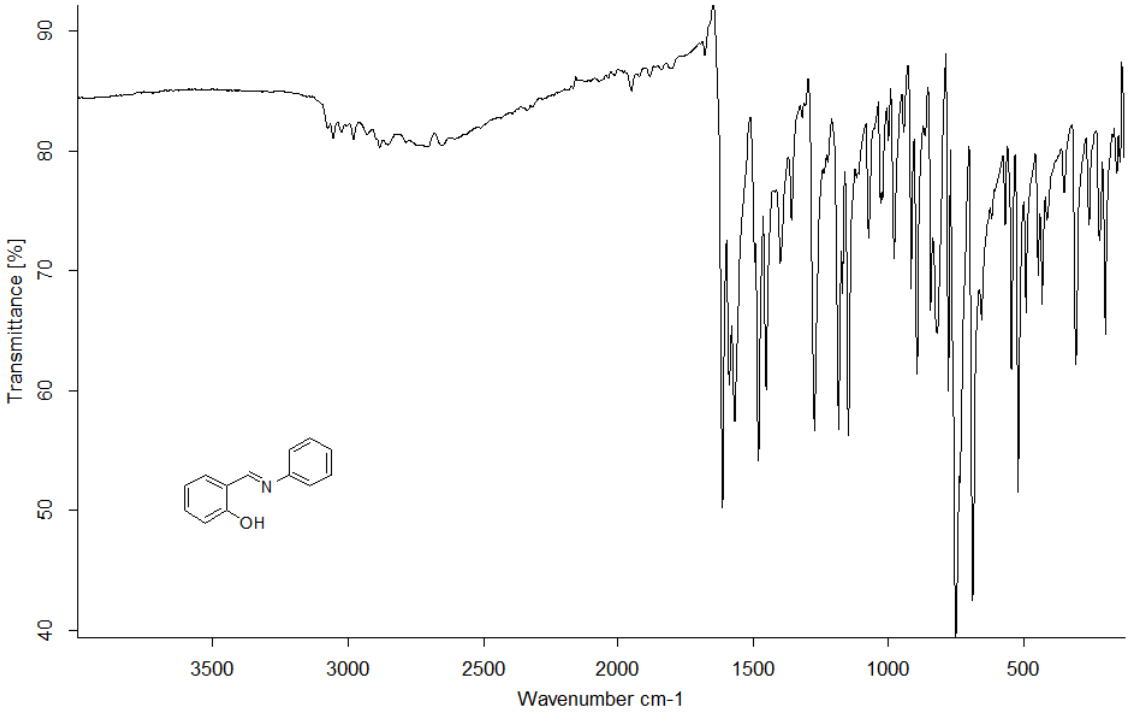


o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III)’ ün 1H-NMR Spektrumu

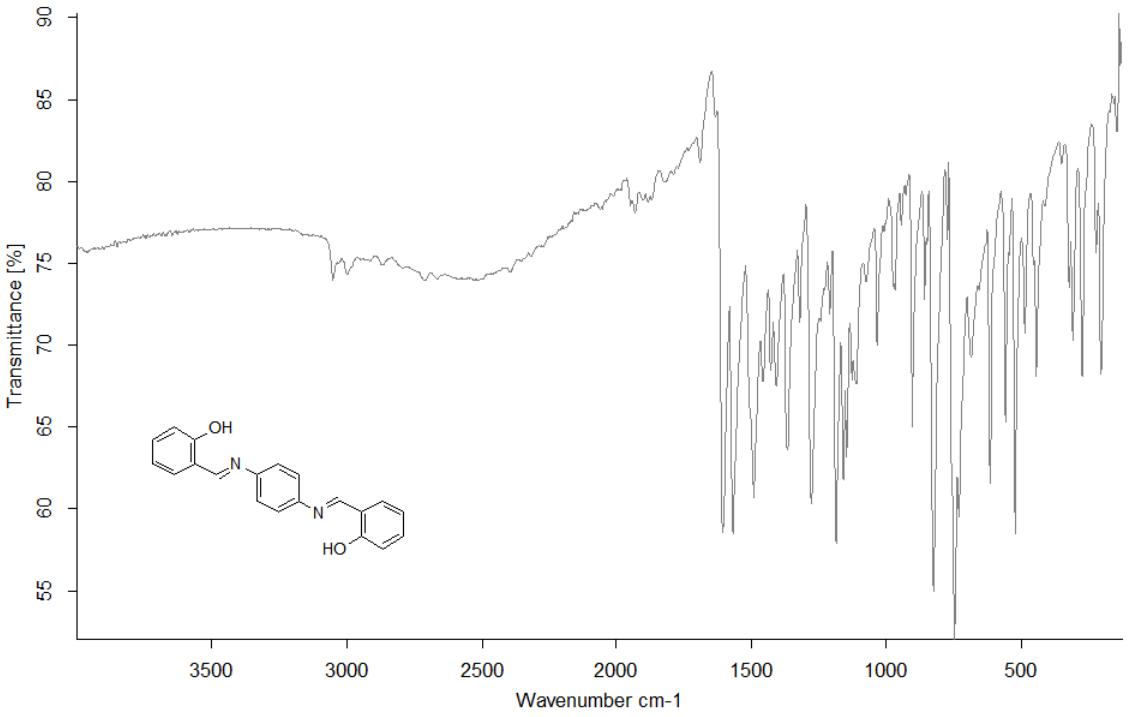
EK-2: Elde Edilen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



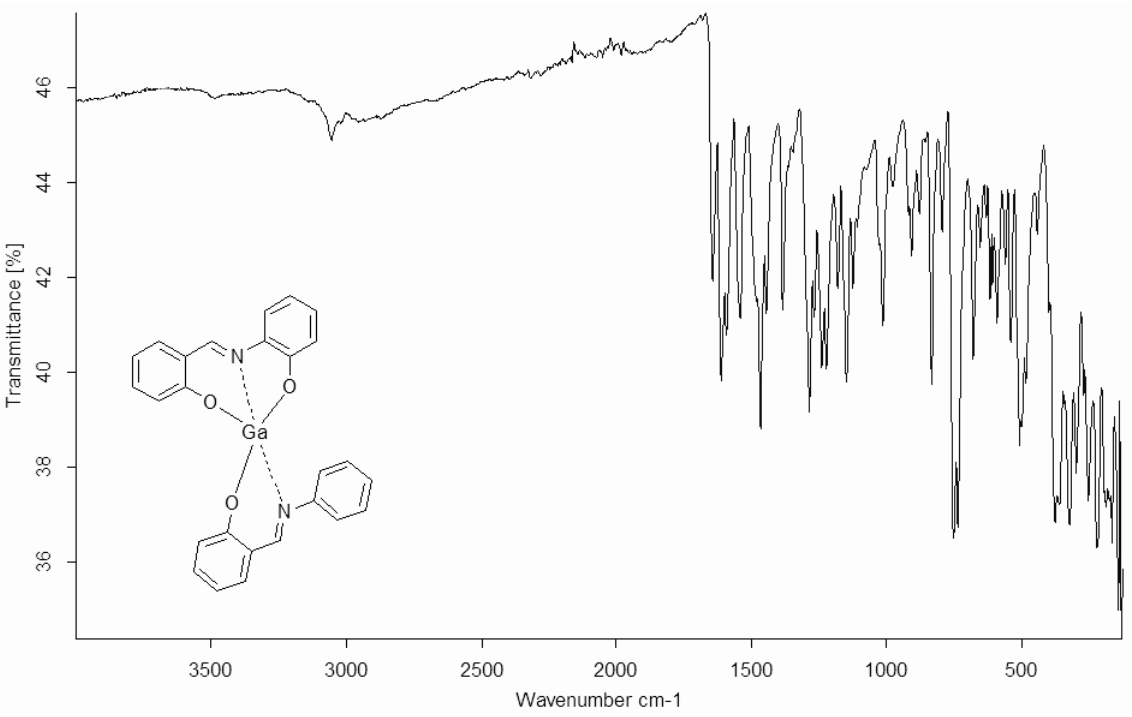
2-(2-hidroksibenzilamino)fenol' ün FT-IR Spektrumu



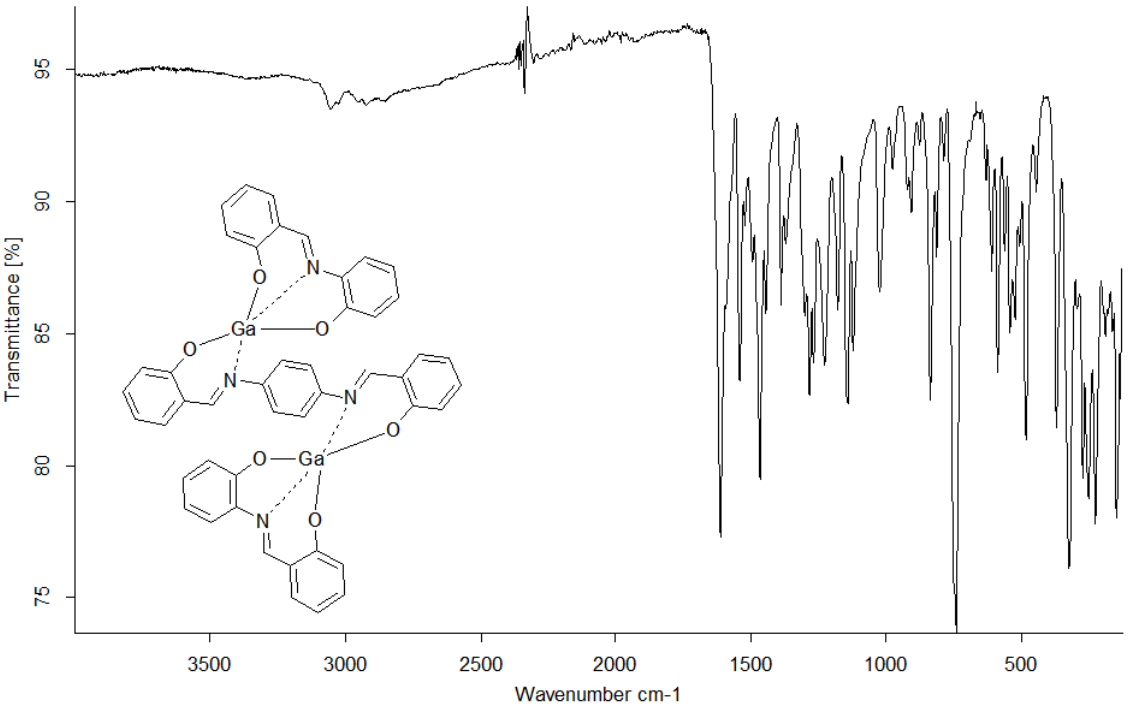
(2-((fenilimino) metil)fenol' un FT-IR Spektrumu



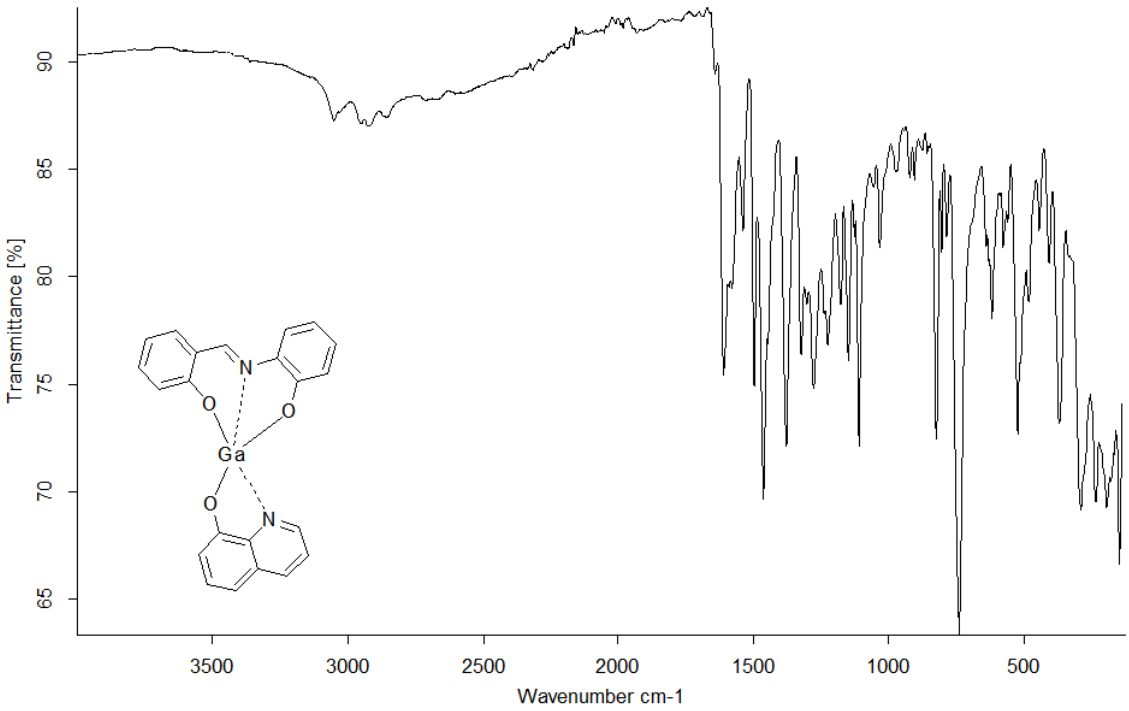
2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol'un FT-IR Spektrumu



2-((fenilimino)metil)fenol-(2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III)' ün FT-IR Spektrumu



2,2'-(1E,1'E)-(1,4-fenilenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(metan-1-yl-1-yliden)difenol- (bis (2-(2-hidroksibenzilamino)fenol) galyum(III)' ün FT-IR Spektrumu



o-hidroksi-2-(2-hidroksibenzilamino)fenol galyum(III)' ün FT-IR Spektrumu

EK-3: Elde Edilen Bileşiklerin Renk, Manyetik Özellik, Verim ve Elementel Analiz Değerleri Tablosu

Bileşiklerin Kimyasal Formülü	Renk	μ_{eff} (BM)	m.p (^oC)	Verim (%)	Elementel Analiz (hesaplanan)(%)		
					C	N	H
$C_{13}H_{11}NO_2$	Turuncu	0	187	70	73.42 (73.23)	6.35 (6.57)	5.31 (5.20)
$C_{13}H_{11}NO$	Sarı	0	46	80	79.51 (79.16)	6.95 (7.10)	5.47 (5.62)
$C_{20}H_{16}N_2O_2$	Turuncu	0	220	65	76.28 (75.93)	8.54 (8.86)	4.87 (5.10)
$C_{26}H_{19}N_2O_3$ Ga	Sarı-Yeşil	0	218	65	65.83 (65.44)	4.62 (4.01)	6.08 (5.87)
$C_{46}H_{32}N_4O_6Ga_2$	Kahverengi	0	222	70	62.69 (63.05)	6.72 (6.39)	4.02 (3.68)
$C_{22}H_{15}N_2O_3Ga$	Yeşil	0	156	60	62.62 (62.16)	6.81 (6.59)	3.89 (3.56)

6 ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mamure BAYRAM
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Havsa – 23.07.1990
Telefon : 05056198882
Faks : -
e-mail : mahmurebyrm@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Onuncu Yıl Lisesi, Gaziemir, İZMİR	2007
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2015
Doktora	:	-	

UZMANLIK ALANI: Anorganik Kimya

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1-Erhan KARATAŞ, Mamure BAYRAM and Halil İsmet UÇAN ‘’The Synthesis and characterization of five-coordinate Schiff base complexes of gallium’’ Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, 2015. (Yüksek Lisans Tez Yayını)