

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SUDA ÇÖZÜNEBİLEN O-KARBOKSİMETİL KİTOSAN-İMİNE DESTEKLİ BAZI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Talat BARAN

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ

AKSARAY, 2015

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 112305204 numaralı Doktora öğrencisi, "TALAT BARAN", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "SUDA ÇÖZÜNEBİLEN O-KARBOKSİMETİL KİTOSAN-İMİNE DESTEKLİ BAZI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. AYFER MENTEŞ** **AKSARAY ÜNİVERSİTESİ**	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. SELAHATTİN SERİN** **ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. MEHMET ODABAŞI** **AKSARAY ÜNİVERSİTESİ**	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. CAHİT DEMETGÜL** **MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. MURAT KAYA** **AKSARAY ÜNİVERSİTESİ**	.....

Teslim Tarihi: 24.06.2015

Savunma Tarihi: 24.07.2015

ÖNSÖZ

Kitosan doğadaki tek katyonik polisakkarittir ve sahip olduğu eşsiz biyolojik ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı biyomedikal, tıp, ziraat, kozmetik, biyoteknoloji, eczacılık ve kozmetik gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Buna karşın kitosanın nötral ve bazik ortamda çözünmemesi kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden, kitosana çeşitli fonksiyonel gruplar bağlayarak kimyasal kararlılığını iyileştirmek, mekanik dayanımını artırmak ve fiziksel, kimyasal özellikleri kontrol etmek için çeşitli kimyasal modifikasyonlar kullanılır. Kitosan türevlerinin çok çeşitli alanlarda kullanımı, sınırsız uygulama potansiyelinin ortaya çıkmasından dolayı bu alandaki gelişme hızla artmaktadır. Özelliklede çevre dostu olan bu biyopolimerlerin homojen ya da heterojen katalizörler olarak kullanımı sayesinde, bu alandaki çalışmalara olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Bu amaçla mevcut çalışma ile hem kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlük problemi aşılmış hem de kitosana uygulanan modifikasyon ile yeni bir çevre kazandırılmış ve böylece metaller ile kolayca kompleks oluşumu sağlanmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin katalitik etkinlikleri Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları ile araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasına sağladığı maddi desteğinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK; Proje No: 113Z296), Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyonu'na (proje numarası: 2012-20) teşekkür ederiz.

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın tamamını; akademik kurallara ve bilimsel araştırma etik değerlerine bağlı kalarak gerçekleştirdim ve sundum. Bu kurallar ve ilkelere aykırı hiçbir yol ve yardıma başvurmadan bizzat kendim hazırladım. Yararlandığım eserlerin kaynaklar dizininde gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmam da kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Tezimle ilgili yaptığım beyana aykırı bir durumda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı şimdiden kabul ederim.

Talat BARAN

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışma konusunun belirlenmesinde, yürütülmesinde beni yönlendiren tüm bilgi ve deneyimlerini hoşgörüsüyle harmanlayıp önümü sunan değerli hocam Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ 'e sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında her türlü bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Aksaray Üniversitesi Kimya Bölümünün değerli öğretim üyeleri ve öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca bugünlere gelmemde büyük emek sarf eden, özverileriyle ve varlıklarıyla en büyük destekçim olan başta sevgili eşim Nuray YILMAZ BARAN ve oğlum Batuhan olmak üzere çok değerli aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **ii**
DOĞRULUK BEYANI ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **iii**
ÖZET ..... **vii**
ABSTRACT ..... **viii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**
SİMGELER DİZİNİ ..... **xiv**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Kitin 1
1.2 Kitinin Özellikleri 2
1.3 Kitosan 2
1.4 Kitosanın Bazı Fiziksel Özellikleri 4
1.4.1 Asetilasyon derecesi 4
1.4.2 Çözünürlük 4
1.4.3 Viskozite 4
1.4.4 Mol kütlesi 5
1.5 Kitosan Modifikasyonları 5
1.5.1 Karboksimetil kitosan türevleri 6
1.5.2 Schiff bazları 8
1.5.3 Schiff bazlarını sentezi 9
1.6 Katalizör 10
1.7 Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları 13
1.7.1 Reaksiyon mekanizması 14
1.8 Literatür Özeti 15
2. MALZEME VE YÖNTEM **23**
2.1 Kullanılan Malzemeler 23
2.2 Kullanılan Cihazlar 25
2.2.1 Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) 25
2.2.2 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H NMR,^{13}C NMR ve ^{13}C CP-MAS NMR) 25
2.2.3 Termogravimetrik analiz ölçümleri (TGA) 25
2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve EDAKS spektrumları 25
2.2.5 X-Işını kırınımı ölçümleri (XRD) 25
2.2.6 Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) 25
2.2.7 Elementel analiz ölçümleri 25
2.2.8 ICP- OES ölçümleri 26
2.2.9 UV-Vis ölçümleri 26
2.2.10 Magnetik duyarlılık ölçümleri 26
2.2.11 Molar iletkenlik ölçümleri 26
2.3.12 Erime noktası ölçümleri 26
2.3.13 LC-MS/MS ölçümleri 26
2.3 Deneysel Kısım 27
2.3.1 Genel sentez yöntemi 27
2.3.2 3a bileşiğinin sentezi 27
2.3.3 4a bileşiğinin sentezi 27

2.3.4 5a bileşiğinin sentezi 28
2.3.5 6a bileşiğinin sentezi 29
2.4 Kitosanın Deasetilasyon Derecesinin Artırılması (CS) 30
2.5 Suda Çözünür Karboksimetil Kitosan Schiff Bazı Türevleri Sentezi 30
2.5.1 Genel sentez yöntemi 30
2.5.2 [OCMCS-3a].2H_2Osentezi 31
2.5.3 [OCMCS-4a].2H_2O sentezi 31
2.5.4 [OCMCS-5a] sentezi 32
2.5.5 [OCMCS-6a] sentezi 33
2.6 Komplekslerin Genel Sentez Yöntemi 34
2.6.1 Cu(II) kompleksi için genel sentez yöntemi 34
2.6.2 [OCMCS-3a-Cu$(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin sentezi 34
2.6.3 [OCMCS-4a-Cu$(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin sentezi 34
2.6.4 [OCMCS-5a-Cu$(OAc)_2$] kompleksinin sentezi 35
2.6.5 [OCMCS-6a-Cu$(OAc)_2$] kompleksinin sentezi 35
2.6.6 Pd(II) kompleksi için genel sentez yöntemi 36
2.6.7 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin sentezi 36
2.6.8 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin sentezi 37
2.6.9 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin sentezi 37
2.6.10 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin sentezi 38
2.7 Sentezlenen Metal Komplekslerinin Suzuki Reaksiyonlarında Katalizör Olarak Kullanımı 38
2.8 Uygun Deney Şartlarının Belirlenmesi 39
2.8.1 Katalizör miktarının belirlenmesi 39
2.8.2 Uygun reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi 41
2.8.3 Uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi 42
2.8.4 Uygun baz sisteminin ayarlanması 43
2.8.5 Boş (kör) deneme 43
2.9 Genel Yöntem 44
2.10 Civa Testi 44
2.11 Leaching Testi 44
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 45
3.1 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyon Çalışmaları 45
3.1.1 Çözünürlük 45
3.1.2 FTIR spektrumları 45
3.1.3 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{13}C CP-MAS NMR spektrumları 47
3.1.4 TG-DTG spektrumları 49
3.1.5 XRD spektrumları 53
3.1.6 SEM ve EDAKS spektrumları 54
3.1.7 UV-Vis Spektrumları 55
3.1.8 Manyetik moment ve molar iletkenlik 56
3.1.9 Elementel analiz ve ICP-OES ölçümleri 57
3.2 Katalizörün Suzuki Kenetlenme Reaksiyonları Üzerine Etkisi 60
3.2.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonuna substrat üzerindeki fonksiyonel grupların etkisi 61
3.2.2 Sentezlenen paladyum katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması 63
3.2.3 Civa testi 64
3.2.4 Leaching testi 65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 66

KAYNAKLAR **68**
EKLER **76**
ÖZGEÇMİŞ **149**

ÖZET

SUDA ÇÖZÜNEBİLEN O-KARBOKSİMETİL KİTOSAN-İMİNE DESTEKLİ BAZI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Bu çalışmada 4 yeni suda çözünebilir O-karboksimetil kitosan Schiff bazı ve onların Cu(II), Pd(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen O-karboksimetil kitosan Schiff bazları[OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a], [OCMCS-6a] ve metal komplekslerinin yapıları FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C CP-MAS NMR, TG/DTG, XRD, SEM-EDAKS, ICP, UV-VIS, elementel analiz, manyetik moment ve molar iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. [OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] bileşiklerinin sübstitüsyon dereceleri (DS) yapılan elementel analiz sonucunda sırası ile 0.36, 0.34, 0.48 ve 0.44 olarak belirlenmiştir. Yapılan çözünürlük testi ile [OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] bileşiklerinin oda sıcaklığında saf suda tamamen çözündüğü kaydedilmiştir. Kitosan, O-karboksimetil kitosan Schiff bazları ve komplekslerinin yüzey görüntüleri SEM-EDAKS tekniği ile araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termal davranışları TG/DTG tekniği ile kristaliniteleri ise X-ışını toz kırınım tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen komplekslerin metal içerikleri ICP-OES cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda O-karboksimetil kitosan Schiff bazları ve komplekslerinin kitosana göre termal kararlılıklarında ve kristalinite değerlerinde azalma kaydedilmiştir. Yapılan yüzey incelemesi sonucunda kitosanın yüzey yapısının, elde edilen bileşiklere göre daha düz bir yapıda olduğu da kaydedilmiştir. Ayrıca sentezlenen metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları ile biarillerin sentezinde test edilmiştir. Sentezlenen biarillerin yapıları GC-MS ve ^{1}H NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Deneyler sonucunda, sentezlenen Pd(II) katalizörleri varlığında, reaksiyonlar yüksek seçicilik göstermiş ve homo kenetlenme yan ürünleri spektrumlarda gözlenmemiştir. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik testleri sonucunda katalizörlerin birden fazla kez kullanılabildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Suda çözünür O-karboksimetil kitosan, Schiff baz, Suzuki çapraz kenetlenme, biyopolimer, katalizör

ABSTRACT

SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE O-CARBOXYMETHYL CHITOSAN-IMINE SUPPORTED SOME COMPLEXES AND THEIR APPLICATIONS

In this study, four new water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and their Cu(II) and Pd(II) complexes were synthesized. These synthesized O-carboxymethyl Schiff bases [OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a] and [OCMCS-6a] and their metal complexes were characterized by FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C CP-MAS NMR, TG/DTG, XRD, SEM-EDAX, ICP, UV-VIS, elemental analysis and magnetic moment and molar conductivity measurements. Degree of substitution (DS) of [OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a] and [OCMCS-6a] compounds were determined by elemental analysis as 0.36, 0.34, 0.48 and 0.44, respectively. It was specified by solubility tests that [OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a] and [OCMCS-6a] compounds were completely soluble in pure water. Surface images of chitosan, O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and their metal complexes were investigated by SEM-EDAX technique. Thermal behaviors and crystallinities of synthesized compounds were determined by TG/DTG and X-ray powder diffraction techniques, respectively. Metal contents of obtained complexes were determined by ICP-OES instrument. As a result of the analyses, it was noted that thermal stabilities and crystallinities of O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and their complexes were decreased as compared to chitosan. In consequence of surface screening, it was also noted that surface structure of chitosan was smoother than that of obtained compounds. Furthermore, catalytic activities of synthesized metal complexes were tested by Suzuki cross-coupling reactions in the synthesis of biaryl. Structures of synthesized biaryl were identified by GC-MS and ^{1}H NMR techniques. As a result of the analyses, high selectivity were obtained in the reactions and by-products of homo coupling were not seen in the spectra in the presence of Pd(II) catalysts. It was determined that the catalysts could be used for several times in consequence of reusability tests.

Keywords: Water soluble O-carboxymethyl chitosan, Schiff base, Suzuki cross-coupling, biopolymers, catalyts

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Kitinin yapısı. 1
Şekil 1.2: Kitosan eldesi. 3
Şekil 1.3: Kitosanın bazı modifikasyonları. 6
Şekil 1.4: O-karboksimetil kitosan eldesi. 7
Şekil 1.5: N-karboksimetil kitosan eldesi. 7
Şekil 1.6: N,O-dikarboksimetil kitosan eldesi. 8
Şekil 1.7: N,N-dikarboksimetil kitosan eldesi. 8
Şekil 1.8: Schiff baz oluşum genel reaksiyonu. 9
Şekil 1.9: Schiff baz oluşumu mekanizması. 10
Şekil 1.10: Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş bir tepkimenin aktivasyon enerjisi değişimi. 11
Şekil 1.11: Homojen kataliz genel şeması. 12
Şekil 1.12: Heterojen kataliz genel şeması. 13
Şekil 1.13: Suzuki reaksiyonu genel mekanizması. 14
Şekil 1.14: OIAC ve metal komplekslerinin genel sentez şeması. 15
Şekil 1.15: CSB ve Cu(II) komplekslerinin genel sentez şeması. 16
Şekil 1.16: NCS-Sal-Cu kompleksi genel sentez şeması. 16
Şekil 1.17: Kitosan Schiff bazı genel sentez şeması. 17
Şekil 1.18: DAR-kitosan genel sentez şeması. 18
Şekil 1.19: Kitosan destekli Schiff baz ligandının mono ve dinükleer paladyum kompleksleri. 19
Şekil 1.20: L1, L2 ve komplekslerin genel sentez şeması. 19
Şekil 1.21: Farklı substitüye grup içeren O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının genel sentez yöntemi. 20
Şekil 1.22: O-karboksimetil kitosan Schiff bazları genel sentez yöntemi. 20
Şekil 1.23: Farklı para substitüye grup içeren O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının genel sentez şeması. 21
Şekil 2.1: 3a bileşiğinin sentez şeması. 27
Şekil 2.2: 4a bileşiğinin sentez şeması. 28
Şekil 2.3: 5a bileşiğinin sentez şeması. 29
Şekil 2.4: 6a bileşiğinin sentez şeması. 29
Şekil 2.5: Kitosanın deasetilasyon derecesinin artırılmasının (CS) sentez şeması. 30
Şekil 2.6: [OCMCS-3a].2H_2O sentez şeması. 31
Şekil 2.7: [OCMCS-4a].2H_2Osentez şeması. 32
Şekil 2.8: [OCMCS-5a] sentez şeması. 33
Şekil 2.9: [OCMCS-6a] sentez şeması. 33
Şekil 2.10: [OCMCS-3a-Cu$(OAc)_2$].2H_2O kompleksi sentez şeması. 34
Şekil 2.11: [OCMCS-4a-Cu$(OAc)_2$].2H_2O kompleksi sentez şeması. 35
Şekil 2.12: [OCMCS-5a-Cu$(OAc)_2$] kompleksi sentez şeması. 35
Şekil 2.13: [OCMCS-6a-Cu$(OAc)_2$] kompleksi sentez şeması. 36
Şekil 2.14: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksi sentez şeması. 37
Şekil 2.15: [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksi sentez şeması. 37
Şekil 2.16: [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksi genel sentez şeması. 38
Şekil 2.17: [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksi genel sentez şeması. 38
Şekil 2.18: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizör miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi. 40

Şekil 2.19: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizör miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi. 41
Şekil 2.20: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$]kompleksleri için farklı reaksiyon sıcaklıklarının Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi. 41
Şekil 2.21: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizör için farklı reaksiyon sıcaklıklarının Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi. 42
Şekil 2.22: [OCMCS-3a-$PdCl_2$]ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri için farklı reaksiyon sürelerinin Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi. 42
Şekil 2. 23: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizör için farklı reaksiyon sürelerinin Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi. 43
Şekil 3.1: Sentezlenen ligand ve komplekslerin kristalinite değerleri 54
Şekil 3.2: Suzuki genel tepkimesi 62
Ek Şekil A.1 3a bileşiğinin FTIR spektrumu 77
Ek Şekil A.2 4a bileşiğinin FTIR spektrumu 78
Ek Şekil A.3 5a bileşiğinin FTIR spektrumu 79
Ek Şekil A.4 6a bileşiğinin FTIR spektrumu 80
Ek Şekil A.5 Ticari kitosanın FTIR spektrumu 81
Ek Şekil A.6 Deasetillenmiş kitosanın (CS) FTIR spektrumu 82
Ek Şekil A.7 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğinin FTIR spektrumu 83
Ek Şekil A.8 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2Okompleksinin FTIR spektrumu 84
Ek Şekil A.9 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin FTIR spektrumu 85
Ek Şekil A.10 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğinin FTIR spektrumu 86
Ek Şekil A.11 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin FTIR spektrumu 87
Ek Şekil A.12 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin FTIR spektrumu 88
Ek Şekil A.13 [OCMCS-5a] bileşiğinin FTIR spektrumu 89
Ek Şekil A.14 [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin FTIR spektrumu 90
Ek Şekil A.15 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin FTIR spektrumu 91
Ek Şekil A.16 [OCMCS-6a] bileşiğinin FTIR spektrumu 92
Ek Şekil A.17 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin FTIR spektrumu 93
Ek Şekil A.18 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin FTIR spektrumu 94
Ek Şekil B.1 3a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 96
Ek Şekil B.2 3a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 96
Ek Şekil B.3 4a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 97
Ek Şekil B.4 4a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 97
Ek Şekil B.5 5a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 98
Ek Şekil B.6 5a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 98
Ek Şekil B.7 6a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 99
Ek Şekil B.8 6a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 99
Ek Şekil B.9 CS bileşiğine ait ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 100
Ek Şekil B.10 CS-3a bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 100
Ek Şekil B.11 CS-4a bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 101
Ek Şekil B.12 [OCMCS-5a] bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 101
Ek Şekil B.13 [OCMCS-6a] bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 102
Ek Şekil C.1 3a bileşiğinin kütle spektrumu 104
Ek Şekil C.2 4a bileşiğinin kütle spektrumu 104
Ek Şekil C.3 5a bileşiğinin kütle spektrumu 105
Ek Şekil C.4 6a bileşiğinin kütle spektrumu 105
Ek Şekil D.1 Deasetillenmiş kitosana (CS) ait TG/DTG spektrumu 107
Ek Şekil D.2 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğine ait TG/DTG spektrumu 107
Ek Şekil D.3 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin TG/DTG spektrumu 108

Ek Şekil D.4 [OCMCS-3a-$PdCl_2$].2H_2O kompleksinin TG/DTG spektrumu..... 108
Ek Şekil D.5 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğine ait TG/DTG spektrumu 109
Ek Şekil D.6 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin TG/DTG spektrumu.. 109
Ek Şekil D.7 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin TG/DTG spektrumu..... 110
Ek Şekil D.8 [OCMCS-5a] bileşiğine ait TG/DTG spektrumu..... 110
Ek Şekil D.9 [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin TG/DTG spektrumu..... 111
Ek Şekil D.10 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin TG/DTG spektrumu 111
Ek Şekil D.11 [OCMCS-6a] bileşiğine ait TG/DTG spektrumu..... 112
Ek Şekil D.12 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin TG/DTG spektrumu..... 112
Ek Şekil D.13 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin TG/DTG spektrumu 113
Ek Şekil E.1 Deasetillenmiş kitosana (CS) ait XRD spektrumu..... 115
Ek Şekil E.2 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğine ait XRD spektrumu..... 115
Ek Şekil E.3 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin XRD spektrumu 116
Ek Şekil E.4 [OCMCS-3a-$PdCl_2$].2H_2O kompleksinin XRD spektrumu 116
Ek Şekil E.5 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğine ait XRD spektrumu..... 117
Ek Şekil E.6 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin XRD spektrumu 117
Ek Şekil E.7 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin XRD spektrumu 118
Ek Şekil E.8 [OCMCS-5a] bileşiğine ait XRD spektrumu..... 118
Ek Şekil E.9 [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin XRD spektrumu 119
Ek Şekil E.10 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin XRD spektrumu..... 119
Ek Şekil E.11 [OCMCS-6a] bileşiğine ait XRD spektrumu..... 120
Ek Şekil E.12 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin XRD spektrumu 120
Ek Şekil E.13 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin XRD spektrumu..... 121
Ek Şekil F.1 Deasetillenmiş kitosana (CS) ait yüzey görüntüsü..... 123
Ek Şekil F.2 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğine ait yüzey görüntüsü..... 123
Ek Şekil F.3 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin yüzey görüntüsü 124
Ek Şekil F.4 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü 124
Ek Şekil F.5 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğine ait yüzey görüntüsü..... 125
Ek Şekil F.6 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin yüzey görüntüsü 125
Ek Şekil F.7 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü 126
Ek Şekil F.8 [OCMCS-5a] bileşiğine ait yüzey görüntüsü..... 126
Ek Şekil F.9 [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü 127
Ek Şekil F.10 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin yüzey görüntüsü..... 127
Ek Şekil F.11 [OCMCS-6a] bileşiğine ait yüzey görüntüsü..... 128
Ek Şekil F.12 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü 128
Ek Şekil F.13 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin yüzey görüntüsü..... 129
Ek Şekil G.1 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin EDAKS spektrumu... 131
Ek Şekil G.2 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu..... 131
Ek Şekil G.3 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin EDAKS spektrumu... 132
Ek Şekil G.4 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu..... 132
Ek Şekil G.5 [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu..... 133
Ek Şekil G.6 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin EDAKS spektrumu 133
Ek Şekil G.7 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu..... 134
Ek Şekil G.8 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin EDAKS spektrumu 134
Ek Şekil H.1 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları 136
Ek Şekil H.2 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları 136
Ek Şekil H.3 [OCMCS-5a] bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları..... 137
Ek Şekil H.4 [OCMCS-6a] bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları..... 137

Ek Şekil I.1 3-Metoksibifenil bileşiği a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 139
Ek Şekil I.2 4-Metoksibifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 140
Ek Şekil I.3 3-Metilbifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 141
Ek Şekil I.4 3-Aminobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 142
Ek Şekil I.5 4-Aminobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 143
Ek Şekil I.6 4-Nitrobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 144
Ek Şekil I.7 4-Siyanobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 145
Ek Şekil I.8 4-Metilbifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 146
Ek Şekil I.9 3-Metoksibifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 147
Ek Şekil I.10 4-Metilbifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu 148

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Sentezlenen katalizörlerin Suzuki reaksiyonu üzerine etkileri. 40
Çizelge 2.2: Baz sisteminin Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi. 43
Çizelge 3.1: Sentezlenen bileşiklerin TG/DTG verileri. 51
Çizelge 3.2: Sentezlenen bileşiklerin bulunan elementel analiz verileri. 59
Çizelge 3.3: Sentezlenen katalizörler ile ticari olan bazı paladyum bileşiklerinin Suzuki reaksiyonu üzerine etkileri. 60
Çizelge 3.4: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri ile yapılan Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları üzerine fonksiyonel grupların etkisi. 62
Çizelge 3.5: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksleri ile yapılan Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları üzerine fonksiyonel grupların etkisi. 62
Çizelge 3.6: Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik testleri. 63
Çizelge 3.7: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri için civa testi sonuçları. 64
Çizelge 3.8: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksleri için civa testi sonuçları. 64

SİMGELER DİZİNİ

A	amper
BM	bohr magneton
β	beta
dak	dakika
cm^{-1}	dalga sayısı
δ	delta
°	derece
d	dublet
υ	frekans
E.N	Erime noktası
g	gram
X	halojenür
m/z	kütle / yük
Hz	hertz
MHz	megahertz
mL	mililitre
mmol	mili mol
nm	nanometre
ppm	part per million
°C	santigrat derece
s	singlet
sa	saat
Y	sübstitüe grup
Ɵ	teta
t	triplet

KISALTMALAR DİZİNİ

E_a	aktivasyon enerjisi
OAc	asetat
DD	deasetilasyon derecesi
Da	dalton
DLS	dinamik ışık saçılımı metodu
DMF	dimetil formamit
DMSO	dimetil sülfoksit
DSC	diferansiyel taramalı kalorimetri
ESI-MS	elektro sprey iyonizasyon kütle spektrometresi
GC-MS	gaz kromatografi kütle spektrometresi
TLC	ince tabaka kromatografisi
ICP-OES	indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
ICP-AES	indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi
FTIR-ATR	infrared azalan tam yansıma spektroskopisi
GPC	jel geçirgenlik kromatografisi
^{13}C CP MAS	katı faz karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
CS	kitosan
OCMCS	O-karboksimetil kitosan
NMR	nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
ΔG	serbest entalpi
DS	sübstitüsyon derecesi
SEM	taramalı elektron mikroskobu
TG	termal gravimetrik analiz
UV-Vis	ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

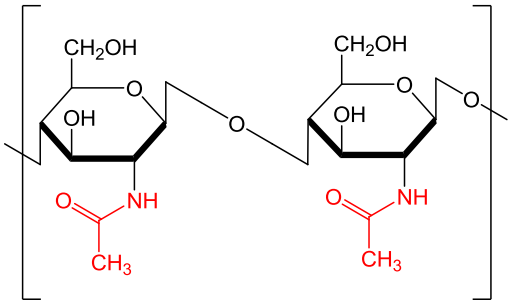
TEM	yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu
yy	yüzyıl
XRD	X-ışını toz kırınım yöntemi

1. GİRİŞ

1.1 Kitin

Kitin ilk kez 1811 yılında Frechman Braconnot tarafından bazı mantarlardan izole edilmiş ve yüksek alkali ortama dayanıklı olan bu materyali fungine olarak adlandırmıştır. 1823 yılında Odier adlı bilim adamı ise böceklerden izole etmiştir. Elde ettikleri bu materyale yununca chiton olarak yazılan ve post ceketi anlamına gelen kelimeden hareketle chitin ismini vermişlerdir. 1843 yılında ise ilk kez kitin yapısında azot varlığı keşfedilmiş, 1876 yılında ise kitinin hidrolizi ile meydana gelen asetik asit ve glukoz amini tanımlamışlardır. Meyer adlı bilim adamı 20. yy da X ışını kırınım (XRD) tekniğiyle kitinin yapısını açıklamıştır.

Kitin (Şekil 1.1), selülozdan sonra doğada en çok bulunan bir biyopolimerdir [1] ve kitin 2-asetamido-2-deoksi-D-glukopiranoz birimlerine sahip, katı formda bulunan, molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağlarına sahip stabil bir polimerdir. Arthropoda, eklem bacaklılar, kabuklu hayvanlar (yengeç, karides vb.) böcekler, maya ve mantarlarının hücre duvarları kitinin en önemli temel kaynaklarındandır [2, 3]. Kitin, yaşayan karasal ve sucul organizmalar için erişilebilir en bol azot kaynaklarından biridir [4]. Kitinin dünyadaki yıllık üretimi incelendiğinde, yılda $150x10^3$ ton üretimi yapıldığı ve bunun % 37.3'ü karidesten, % 26'sının çeşitli deniz kabuklularından ve % 21.3'ü ise mantarlardan elde edilmektedir. Bu kadar geniş üretiminin yanında düşük toksite, biyolojik uyum ve biyobozunur olması, kitinin; tıp, tarım ve gıda sanayi gibi çeşitli alanlarda, kullanım imkânı sağlamıştır [4].



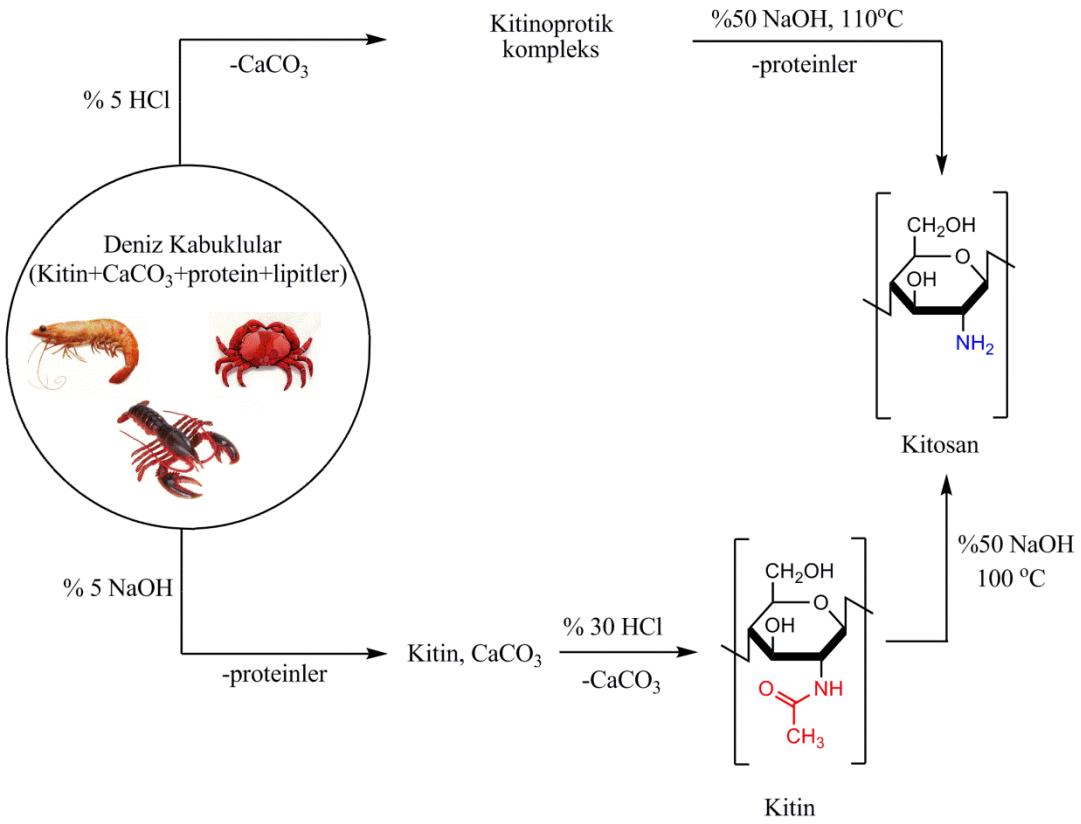
Şekil 1.1: Kitinin yapısı.

1.2 Kitinin Özellikleri

Kitin, doğada bulunan selüloz, pektin, dekstran, agar, aljinik asit, agaroz (nötr yada asidik) gibi polisakkaritlerin aksine baziktir. Selüloz gibi kitin de doğada bulunan yapısal bir polisakkarit olarak görev yapar, ancak özellikleriyle selülozdan ayrılır. Kitin, beyaz, sert, esnek olmayan, azotlu bir polisakkarittir ve oldukça hidrofobik olduğundan dolayı suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünmez [5]. Kitin yalnızca mineral asitlerin seyreltik çözeltileriyle konjuge olan % 5 lityum klorür içeren dimetil asetamid içerisinde çözünür. Bunun yanında polioksituz oluşturma, film oluşturabilme, metal iyonlarını şelatlama ve optik yapısal karakteristikleri gibi kendine has özelliklere de sahiptir.

1.3 Kitosan

İlk olarak 1859'da Rouget tarafından kitinin NaOH çözeltisi içerisinde kaynatılması sonucu elde etmiştir (Şekil 1.2). Kitinin en önemli ürünü olan kitosan bazik ortamda kitinin deasetillenmesiyle sonucu elde edilir ve poli-[β-(1,4)-2-amino-2-deoksi-β-D-gluko piranoz] zincirlerinden oluşmaktadır [6, 7]. Günümüzde kitosan üretiminin büyük çoğunluğu deniz kabuklularının deasetilasyonu sonuncunda elde edilmektedir. Elde edilen kitosanın saflığı; moleküler ağırlığı, deasetilasyon derecesi, viskozitesi gibi parametrelere bağlıdır.



Şekil 1.2: Kitosan eldesi.

Selüloz, kitin ve kitosan, karbohidrat yapısındaki 2 nolu karbona bağlı gruplar sayesinden birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Selülozda–OH (hidroksil) grubu 2 nolu karbon atomuna bağlı iken, kitinde -$NHCOCH_3$ (asetamid) birimleri ve kitosan da ise -NH_2 (amin) birimlerinin bulunmasıdır. Kitin ile kitosan arasındaki diğer bir farklılık ise çözünürlüğüdür. Kitin sahip olduğu çok sayıdaki molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağlarından dolayı çok sıkı yapıdadır ve birçok organik çözücü ve suda çözünmemektedir. Kitosan ise asidik ortamda sahip olduğu –NH_2 gruplarının protonlanmasından dolayı sulu çözeltilerde çözünmektedir [8]. Kitosanı çözmek için genellikle asetik asit, laktik asit veya formik asit kullanılmaktadır. Kitosan sahip olduğu bu özelliğinin yanında çevre dostu ve yenilenebilir bir biyopolimer kaynak olmasından dolayı; kozmetik [9], gıda, biyoteknoloji [10], farmakoloji, tıp [11] ve tarım [12] sektörü gibi birçok alanda kullanım alanı bulmuştur.

1.4 Kitosanın Bazı Fiziksel Özellikleri

1.4.1 Asetilasyon derecesi

Kitosanın en önemli fiziksel özelliklerinden biri olan asetilasyon derecesi, kitosanın N-asetil glukozamin (GlcN) yapısal birimlerinin D-glukozamin birimlerine oranı olarak bilinmektedir. Bu oran kitosanın molekül ağırlığı, çözünürlüğü, viskozitesi gibi fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Başka bir deyişle kitosanın sahip olduğu ve kimyasal modifikasyonlarda ya da metaller ile bağ yapacak olan ve kitosan polimer zinciri üzerinde serbest halde bulunan amin gruplarının oranının belirlenmesi olarak da tanımlanılabilinir. Bu oranı belirlemek FTIR, UV-Vis, NMR spektroskopileri, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), termal analiz, değişik titrasyon ve asit hidrolizi yöntemlerini içeren çeşitli analitik metotlar kullanılarak asetilasyon derecesi tayin edilmiştir [13, 14].

1.4.2 Çözünürlük

Nötral ve bazik pH koşullarında katyonik bir polisakkarit olan kitosan, GlcN biriminin C-2 karbonunda serbest amino gruplarına sahiptir ve birçok organik çözücüde çözünmez. Asidik pH' da kitosan zincirlerinde serbest halde bulunan amino gruplarının protonlanması ile molekül pozitif yüklenir ve kitosan çözünür hale gelmektedir. Bu nedenle, kitosanın çözünürlüğü serbest amino, N-asetil gruplarının dağılımı, sıcaklık, çözelti konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi birçok parametre kitosanın çözünürlüğüne etki etmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde kitosanın iyi çözünme sağlamayabilmesi için asetilasyon derecesinin en düşük % 75-80 arasında bir değere sahip olmasını rapor etmişlerdir. Kitosanı çözmek için genellikle % 1-3 sulu asit (CH_3COOH, HCl, HNO_3, HBr, $HClO_4$, HI) çözeltileri kullanılmaktadır [15].

1.4.3 Viskozite

Viskozite, molekül kütlesinin geleneksel yöntemle belirlenmesinde ve ticari uygulamalarının araştırmasında önemli bir faktördür ve kitosanın önemli fiziksel özelliklerinden birisidir. Kitosanın çözeltilerinin viskozitesi, çözücünün pH'sı kitosanın moleküler büyüklüğüne, katyonik karakterine ve çözücü derişimine bağlı olarak değişmektedir. Endüstriyel uygulamalarda oldukça viskoz olan ve yüksek molekül kütleli kitosan genellikle tercih edilmezken, daha düşük viskoziteye sahip

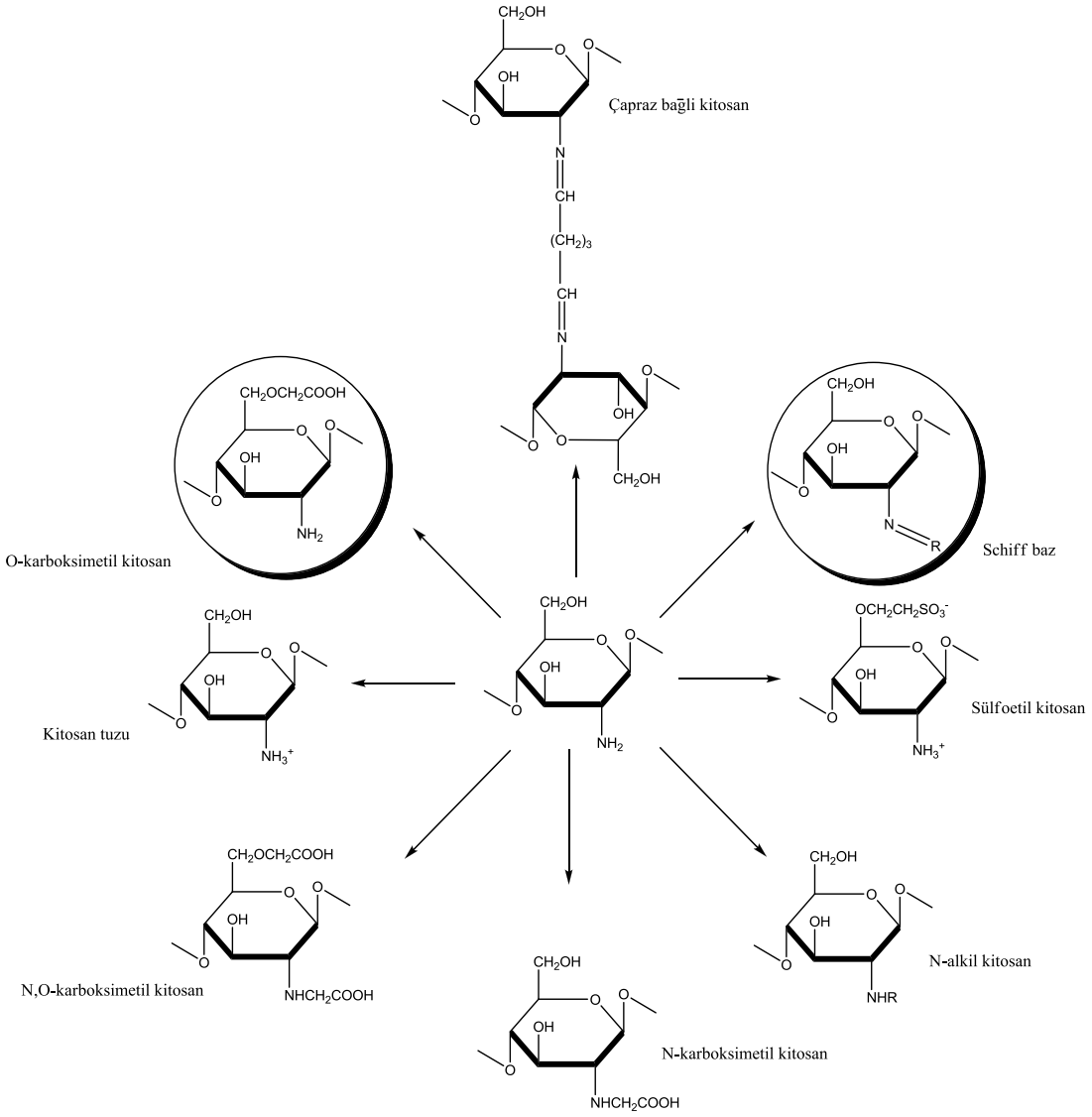
kitosan daha kolay muameleye imkân sağladıkları için genellikle tercih edilmektedirler [9].

1.4.4 Mol kütlesi

Kitosanın molekül kütlesi, elde ediliş kaynağına, süre, sıcaklık ve baz derişimi gibi deasetilasyon koşullarına göre değişmektedir. Kabuklu deniz hayvanlarından elde edilen kitosan, 100.000 Da civarında bir molekül kütleye sahip olabilmektedir. Kolay uygulama ve yüksek biyolojik aktivite için daha düşük molekül kütleye sahip kitosan tercih edilmektedir. Molekül kütlesini düşürmek için çeşitli kimyasal ya da enzimatik yöntemler kullanılmaktadır. Polimerik zincirin molekül kütlesini belirlemek için, çeşitli metotlar kapsamlı olarak kullanılabilmektedir. Viskozimetrik ve GPC tekniklerinin uygulanması kolay ve az zaman alıcı metotlardan bazılarıdır [16].

1.5 Kitosan Modifikasyonları

Kitosanın sahip olduğu iskelet yapısına, bir grubun eklenmesiyle sahip olduğu özelliklerin geliştirmesi ya da yeni özellikler kazandırılması kitosanın kimyasal modifikasyonu olarak ifade edilmektedir. Kitosan reaktif primer, sekonder hidroksil (-OH) ve amin gruplarına ($-NH_2$) sahiptir. Kitosanın sahip olduğu bu reaktif gruplar, kitosanın mekaniksel ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için kolayca kimyasal modifikasyonlara uğrarlar (Şekil 1.3). Bu gruplar sayesinde birçok kitosan türevi sentezlenmiştir. Bu türevlerden bazıları, karboksimetil türevleri (N,O-dikarboksimetil, O-karboksimetil, N-karboksimetil), kitosan tuzları, çapraz bağlı kitosan, sülfoetil ve N-alkil kitosan ve Schiff baz modifikasyonlarıdır. Bu modifikasyonlardaki amaç; kitosana çeşitli fonksiyonel gruplar bağlayarak mekanik dayanımını, kimyasal kararlılığını iyileştirmek ve hidrofobik, katyonik ve anyonik özellikleri kontrol etmek için kullanmaktır.



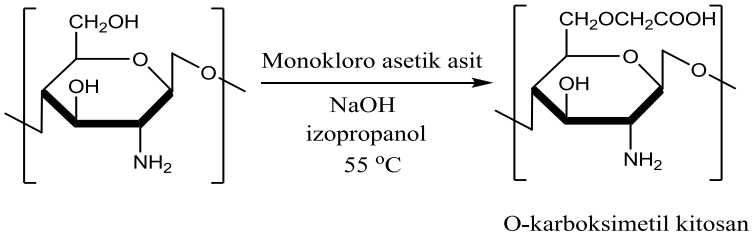
Şekil 1.3: Kitosanın bazı modifikasyonları.

Özelliklede kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlük problemini aşmak ve metaller için iyi bir bağlayıcı ligand sağlamak için karboksimetil kitosan ve Schiff baz modifikasyonları bu türevlerden en önemlileridir.

1.5.1 Karboksimetil kitosan türevleri

Karboksimetil türevleri sayesinde kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlük problemi kolayca aşılabilmektedir. Bu türevlerden bazıları O-karboksimetil, N-karboksimetil, N,O-dikarboksimetil ve N,N-dikarboksimetil kitosandır. O-karboksimetil kitosanın (Şekil 1.4) sahip olduğu toksik olmayan, biyolojik uyumlu, anti bakteriyel ve antifungal özelliklerinde dolayı en sık kullanılan türevidir [4] ve kitosanın

monokloroasetik asit ile muamelesinden kolayca elde edilmektedir [17]. Ayrıca çapraz bağlı hidrojel ve pH duyarlı hidrojel oluşturma gibi özelliklerinden dolayı ilaç salınımında oldukça sık bir şekilde kullanılmaktadır.

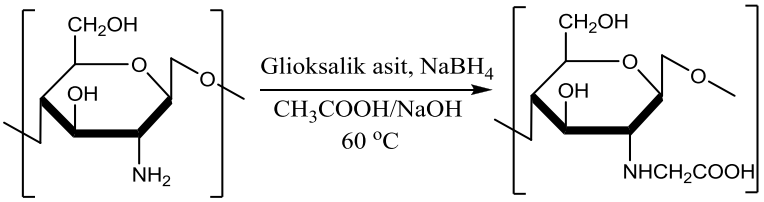


O-karboksimetil kitosan

Şekil 1.4: O-karboksimetil kitosan eldesi.

Ayrıca O-karboksimetil kitosan oluşumu ile kitosanın sulu çözeltilerdeki problemini aşmanın yanı sıra kitosanın polimer zinciri üzerindeki serbest amin gruplarının varlığının devam etmesiyle de diğer kimyasal modifikasyonlar için önem arz etmektedir. Diğer karboksimetil kitosan türevlerinde bazıları aşağıda verilmiştir.

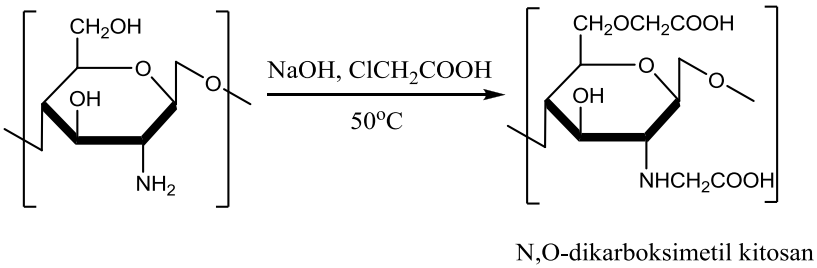
N-karboksimetil kitosan (Şekil 1.5), kitosanın glioksalik asit ile $NaBH_4$ varlığında asetik asit/ sodyum hidroksit ile muamelesi sonucunda elde edilmektedir [4].



N-karboksimetil kitosan

Şekil 1.5: N-karboksimetil kitosan eldesi.

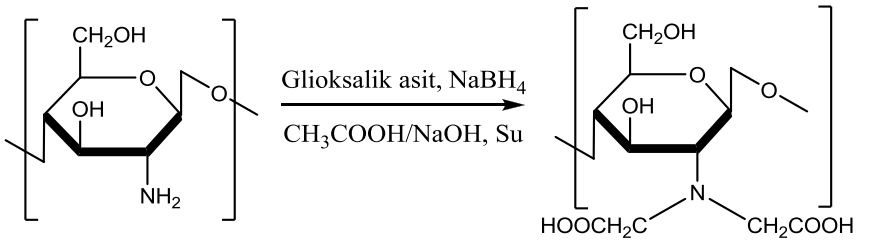
N,O-dikarboksimetil kitosan türevi (Şekil 1.6) ise sodyum hidroksit, monokloroasetik asit ile 50 °C de isopropil alkol içerisinde muamelesi ile elde edilmektedir [4].



N,O-dikarboksimetil kitosan

Şekil 1.6: N,O-dikarboksimetil kitosan eldesi.

N,N-dikarboksimetil kitosan türevi (Şekil 1.7) ise kitosanın glioksalik asit ile $NaBH_4$ varlığında asetik asit/sodyum hidroksit ile su içerisindeki muamelesi sonucunda elde edilmektedir [4].



N,N-dikarboksimetil kitosan

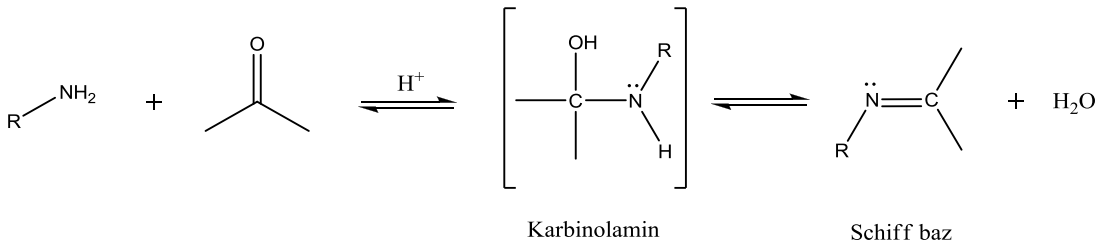
Şekil 1.7: N,N-dikarboksimetil kitosan eldesi.

1.5.2 Schiff bazları

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında, bir primer amin ile aktif karbonil grubu içeren aldehit yada ketonların kondenzasyonu ile elde edilen ve imin grubu (-C=N-) içeren ligandlar olarak tanımlanmıştır. Bu ligandların koordinasyon kimyasına girişleri ise 1932 yılında olmuştur. Schiff bazlarının iyi bir azot donör ligandı olmasından dolayı günümüze kadar birçok Schiff bazları ve metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları incelenmiştir. Schiff bazlarının sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde anti bakteriyel [18], antifungal [19], antitumor ve antikanser gibi tedavilerde [20], ilaç endüstrisi, boya endüstrisi, görüntü sistemleri gibi kullanım alanının yanı sıra metal iyonlarına karşı olan ilgisinden dolayı iyi bir donör ligandı olarak da sayısız kullanım alanına sahiptir [21-23].

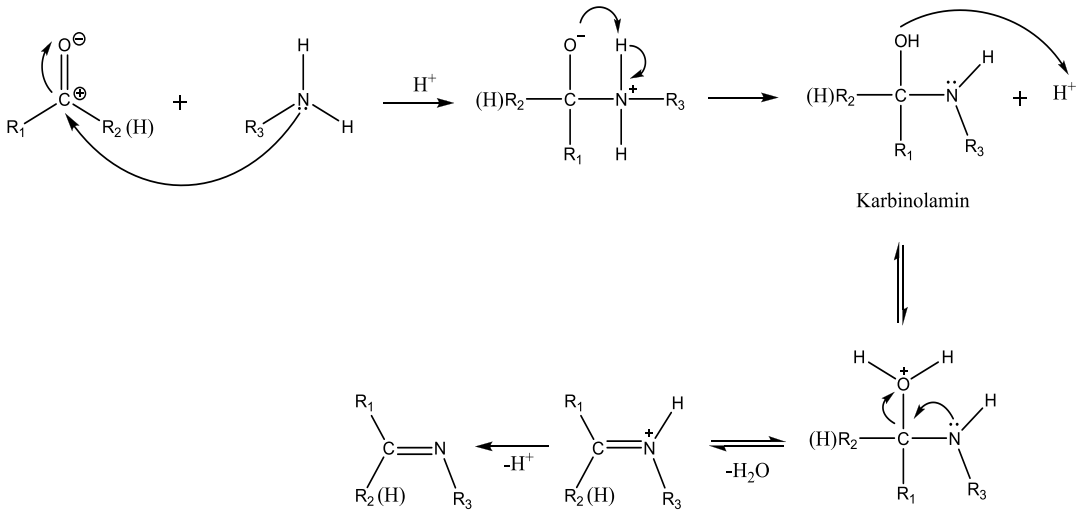
1.5.3 Schiff bazlarını sentezi

Bir aldehit ya da ketonun bir amin ile kondenzasyonu sonucunda küçük bir molekül veya suyun ayrılması sonucunda imin yada karbon azot çifte bağına sahip bileşikleri oluşturma esasına dayanmaktadır (Şekil 1.8). Ayrıca Schiff bazı reaksiyonlarında yapıda bulunan R gruplarının elektron çekici özelliği yada rezonans özelliği ne kadar fazla ise reaksiyon sonunda oluşan imin bileşiği o kadar kararlıdır. Primer aminler ile aldehitler kolaylıkla kondenzasyon reaksiyonu verirlerken, yüksek sıcaklık, katalizör ve uzun reaksiyon süresi gibi etkenlerden dolayı özelliklede aromatik ketonlar ile Schiff bazı elde etmek oldukça zordur.



Şekil 1.8: Schiff baz oluşum genel reaksiyonu.

Şekil 1.8' de gösterildiği gibi Schiff baz oluşumu bir ara basamak (karbinolamin) üzerinden gerçekleşmektedir. Aslında imin oluşumu iki basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Birinci basamakta nükleofilik olan amin elektronca fakir olan karbonil karbonun katılarak karbinolamin ara ürününü oluşturur. İkinci basamakta ise karbinolamin ara ürünündeki OH grubu asit ile protonlanarak OH_2 ye dönüşür ve yapıdan kolayca uzaklaşarak Schiff bazı oluşur (Şekil 1.9).

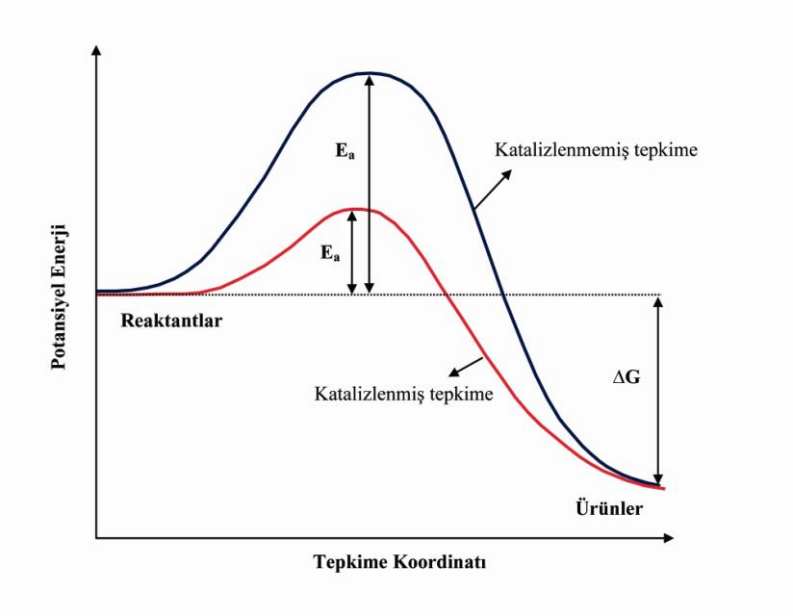


Şekil 1.9: Schiff baz oluşumu mekanizması.

Schiff bazı oluşumu için reaksiyon ortamının pH'sı çok etkili bir parametredir. Eğer ilk basamakta reaksiyon ortamı asidik olursa; aminin nükleofilliğinin azalmasına bu ise reaksiyonun yavaşlamasına sebep olacaktır. İkinci basamakta ise; ortam pH'sı düşük olursa hidroksil gruplarının protonlanmasına ve reaksiyon ortamından suyun uzaklaşmasını hızlandırarak reaksiyonun hızlanmasına sebep olacaktır. Literatür çalışmaları incelendiğinde en uygun pH'nın 3-5 arasında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Schiff bazı oluşumunda asit katalizi, reaksiyon oluşum hızını iyi yönde etkilediği de bilinmektedir. Asit katalizi olarak da genelde asetik asit ve formik asit kullanılmaktadır [24].

1.6 Katalizör

Katalizör terimi 1835 yılından Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk kez kullanılmıştır. Yunanca çözülme anlamına gelen katalizör terimi, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek (Şekil 1.10) tepkimenin hızını artıran ve reaksiyon sonundan kimyasal yapısında herhangi bir değişikliğe uğramayan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Kataliz terimi ise, katalizörün tepkime üzerinde yaptığı değişiklik olarak ifade edilmektedir. Katalizörler; gaz, sıvı veya katı olabilirler.

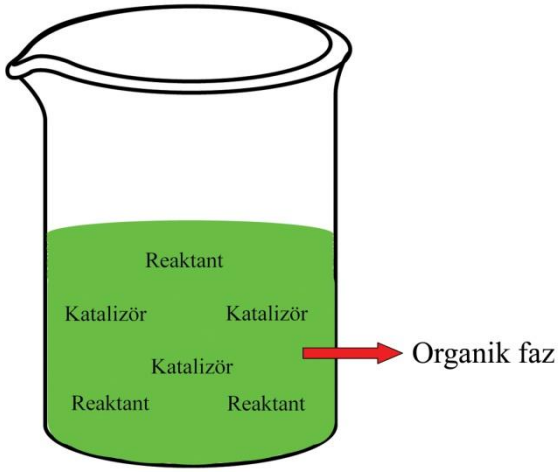


Şekil 1.10: Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş bir tepkimenin aktivasyon enerjisi değişimi.

Bir katalizörün için tercih edilen özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz. Katalizör bir tepkimenin aktivasyon enerjisi düşürerek tepkime hızını artırmalı, çok miktarda ürün sağlamak için az miktarda katalizör kullanılmalı, katalizör iki yönlü bir tepkimede denge dönüşümünü değiştirmemeli, tepkime esnasında, ortamdaki reaktantlardan en az biri katalizörün aktif merkezi ile etkileşerek bir ara ürün oluşumu sağlamalı ve bu ara ürün üzerinden son ürün oluşması ile birlikte, katalizörün aktif olmayan merkezleri tekrar aktif olarak katalizörün tekrar tekrar kullanılması sağlamalı, katalizörün seçiciliği yüksek olmalıdır. Seçicilik özelliği bir katalizör için en önemli parametrelerden biridir. Seçicilik, katalizörün yalnızca istenen ürünün oluşum reaksiyonunu katalizlemesi, yan ürünler oluşuyorsa bu reaksiyonları katalizlememesi olayıdır. Başka bir deyişle reaksiyona giren reaktantların ne kadarının arzu edilen ürüne dönüşümünü göstermektedir. Kullanılan katalizörün cinsi ve yapısı da seçicilik özelliğine etki eden en önemli parametrelerdir.

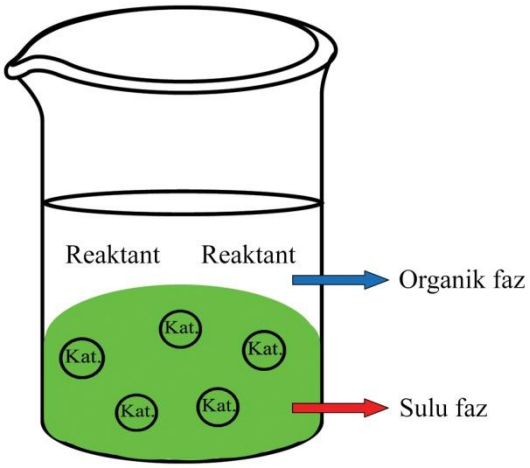
En yaygın şekliyle katalizörler kullanıldığı faza göre homojen ve heterojen katalizör olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Reaktantlar ile katalizör aynı fazda yer alıyor ise bu durumda kullanılan katalizörlere homojen katalizörler olarak adlandırılırlar (katı-katı, sıvı-sıvı, gaz-gaz gibi). Yani homojen katalizör, çözelti tepkimelerinde reaktantlarla karışan bir sıvı ya da gaz tepkimelerinde bir gaz olabilmektedir (Şekil 1.11). Homojen katalizörlerin düşük konsantrasyonlu olması, ılımlı reaksiyon

koşullarının olması, termal kararlılıklarının düşük olması, bütün geçiş metalleri ile aktif olması, tepkimelerde yüksek seçicilik göstermesi gibi avantajlarının yanında, reaksiyon sonunda ortamından uzaklaştırılmasındaki güçlükler ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajlara sahiptirler.



Şekil 1.11: Homojen kataliz genel şeması.

Tepkimeye giren reaktantlarla katalizör farklı fazlarda bulunuyorsa bu durumda kullanılan katalizörler heterojen katalizörler denilir (Şekil 1.12). Genellikle heterojen katalizörler katıdırlar ve tepkimeye giren maddelerle temas halinde bulunurlar. Heterojen katalizörler ticari olarak kullanım açısında homojen katalizörlere göre daha çok tercih edilmektedir. Heterojen katalizörlerin, yüksek konsantrasyon, düşük seçicilik göstermesi, reaksiyon koşullarının zor olması, sadece yüzey atomlarının aktif olması gibi dezavantajların yanında, reaksiyon sonunda ortamdan kolay ayrılması, termal kararlılığının yüksek olması, uygulama alanlarının geniş olması gibi avantajlara sahiptirler.



Şekil 1.12: Heterojen kataliz genel şeması.

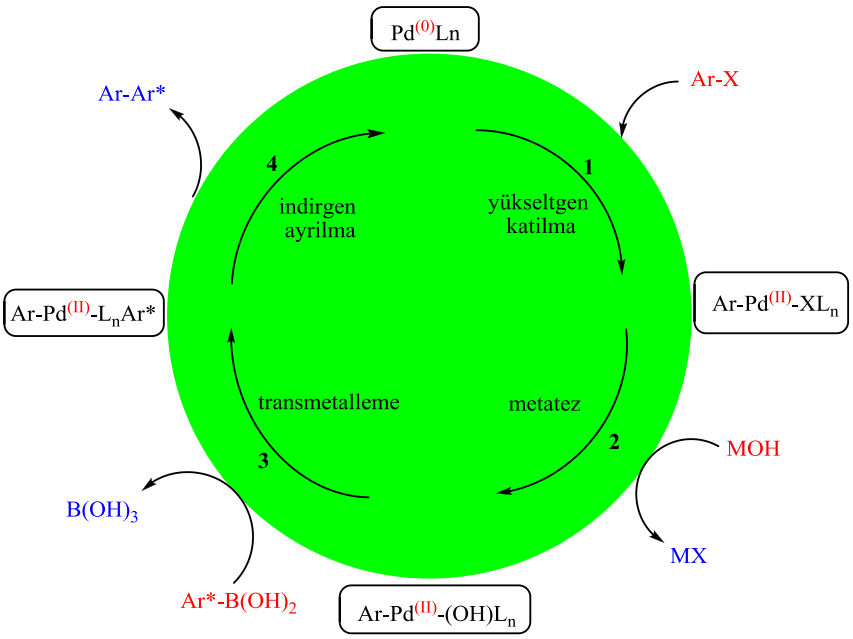
1.7 Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları (Suzuki Coupling), bir katalizör yardımıyla aril boronik asitler ile aril halojenürlerin kenetlenme (karbon-karbon bağ oluşumu) reaksiyonları olarak bilinmektedir. Bu reaksiyonların ortaya çıkışı ise, 1979 yılında, A. Suzuki ve N. Miyaura bir katalizör varlığında 1-alkenil boranlar ile aril halojenürlerin reaksiyona girmesi ile stero seçici olarak arillenmiş (E)-alkenlerin sentezlendiğini bulmaları ile olmuştur. Günümüze kadar kenetlenme reaksiyonları ile birçok bileşik elde edilmiş ve bu reaksiyonlara olan ilgi her geçen gün katlanarak devam etmiştir. 2010 yılında ise A. Suzuki, E. Negishi ve R. Heck organik sentez alanındaki yapmış oldukları paladyum katalizörlüğünde karbon-karbon çapraz kenetlenme reaksiyonları üzerine çalışmalarından dolayı 2010 Nobel Kimya ödülüne layık görülmüşlerdir. Son yıllarda ise bu reaksiyonların uygulama alanları genişleyerek kenetlenme reaksiyon kavramı artık alkil, aril, alkenil, alkinil ve allil gibi grupları da içerir hale gelmiştir. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonlarının çeşitli fonksiyonel gruplara uygulanabilmesi, reaksiyon şartlarının kolay olması, ürün dönüşümlerinin yüksek olması (sterik engelli aromatik halkalar dahil) gibi etkenlerden dolayı bir çok avantajı bulunmaktadır. Suzuki reaksiyonlarında katalizör olarak genelde paladyum kompleksleri kullanılmaktadır. Kenetleme reaksiyonunda etkin olan ve metal iyonlarına iyi bir koordinasyon boşluğu sağlayan ve iyi bir donör atom ihtiva eden fosfinler, karbenler, tiyoller gibi ligandlar kullanılmaktadır [25-27]. Özellikle, elektronca zengin diimin ligandları, sentezlerinin kolay olması, zararsız olması, yüksek donör kapasitesine sahip olması gibi özelliklerinde dolayı paladyum

katalizli Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiğinden dolayı oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [28]. Bu grupları içeren çeşitli ligandlar kullanılarak paladyum katalizörlüğü varlığında Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları ile çeşitli biarillerin sentezleri yapılmıştır.

1.7.1 Reaksiyon mekanizması

Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonu yükseltgen katılma, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma olmak üzere 4 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 1.13). İlk basamak olan yükseltgen katılma basamağında Pd(0) organik bir halojenürler ile Pd(II) yükseltgenecek şekilde tepkimeye girerek bu basamak tamamlanmış olunur. Aynı zamanda bu basamak reaksiyon hızının belirlendiği basamaktır. İkinci basamakta ise tepkimeye eklenen baza ait olan anyon ile paladyuma bağlı anyonunun yer değiştirmesi ile metatez basamağı tamamlanmış olunur. Üçüncü basamakta alkil borat kompleksiyle Pd(II) arasında transmetalleme meydana gelir. Son basamakta olan indirgen ayrılma basamağında ise karbon-karbon sigma bağının indirgen ayrılması sonucunda tekrar Pd(0) elde edilmiş olunarak döngü tamamlanmış olunur.

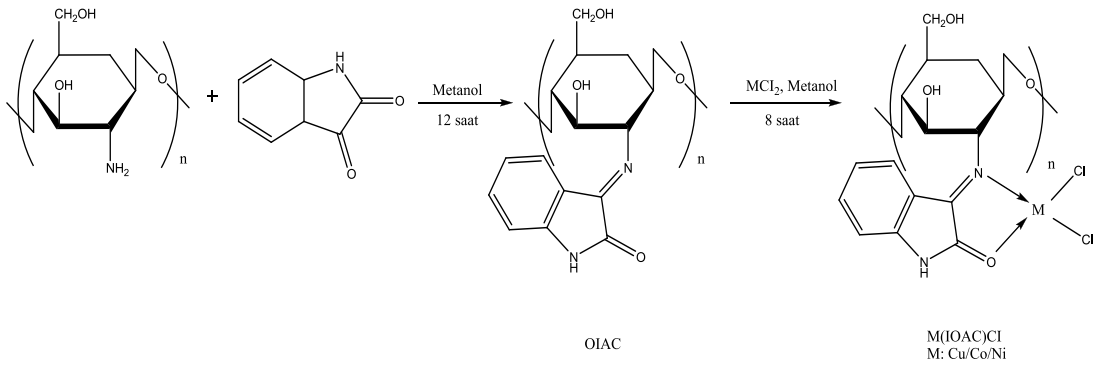


Şekil 1.13: Suzuki reaksiyonu genel mekanizması.

1.8 Literatür Özeti

Kitosanın yenilenebilir, biyouyumlu, biyobozunur, toksik olmayan ve çevre dostu bir polimer olmasından dolayı, atık sulardan ağır metallerin, radyoaktif elementlerin ve tekstil boyar maddelerinin uzaklaştırılması, tıp, ziraat, gıda, kozmetik, fotoğrafçılık, biyoteknoloji, eczacılık vb. birçok alanda sayısız kullanım alanı sahip olduğu bilinmektedir. Kitosanın sulu çözeltilerdeki zayıf çözünürlüğü, kitosanın kullanım alanlarını sınırladığı da bilinmektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için çeşitli kimyasal işlemler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca son yıllarda kitosan ve türevlerinin kullanım alanlarını genişletmek için kimyasal modifikasyonları üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Özelliklede kitosanın sahip olduğu serbest amin grupları kullanılarak bir çok kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilmektir. Bu çalışmalardan bazıları şu şekildedir.

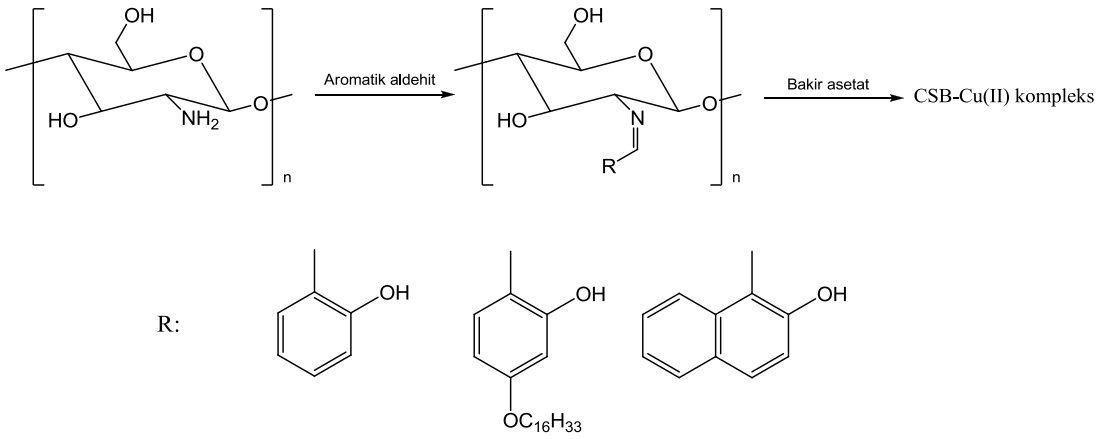
Antony vd. kitosan ile izatinin metanol içerisinde kondenzasyonu sonucunda kitosan Schiff bazı (OIAC) elde etmişlerdir (Şekil 1.14). Sentezlemiş oldukları bu Schiff bazı ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonlarını da yapmışlardır [29]. Sentezlemiş oldukları komplekslerin, oksidant olarak H_2O_2 kullanarak, siklohegzanın katalitik oksidasyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Özellikle Cu(II) kompleksinin siklohegzanı, sikloheksanol ve sikloheksanon dönüşümünde oldukça yüksek etki gösterdiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 1.14: OIAC ve metal komplekslerinin genel sentez şeması.

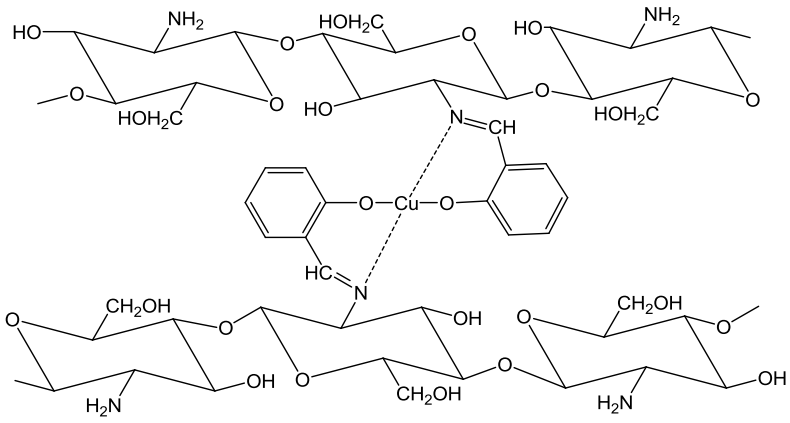
Feng Jiao vd. chitosan ile salisilaldehid, 4-hekzadesiloksi-2-hidroksibenzaldehit veya 2-hidroksi-1-naftaldehitin asetik asit ile sulandırılmış etanol içerisinde kondenzasyonu ile 3 farklı kitosan Schiff bazı (CSB) (Şekil 1.15) ve bunların Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir [30]. Sentezlemiş oldukları ürünlerin yapılarını

FTIR, elementel analiz, TG, DSC, XRD tekniklerini kullanılarak aydınlatmışlardır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda sentezlemiş oldukları kitosan Schiff bazları ve metal komplekslerinin kitosana göre fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştiğini göstermişlerdir.



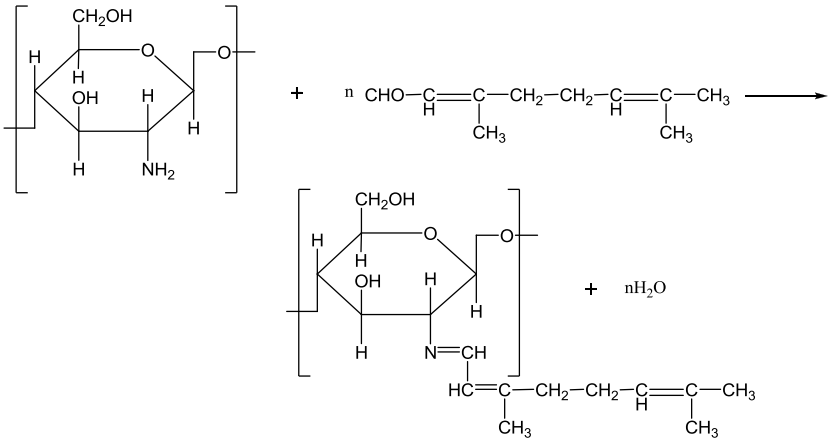
Şekil 1.15: CSB ve Cu(II) komplekslerinin genel sentez şeması.

Wang vd. tarafından yapılan bir çalışmada kitosan ile salisilaldehidin kondenzasyonu sonucunda elde ettikleri nano boyutlu kitosan Schiff bazı (NCS-Sal) ve Cu(II) kompleksini (NCS-Sal-Cu) sentezlemiş (Şekil 1.16) ve yapılarını FTIR, TEM, DLS ve elementel analiz teknikleri kullanarak karakterize etmişlerdir [31]. Sentezlemiş oldukları Cu(II) komplekslerinin antikanser aktivitelerini araştırmışlar ve sentezlemiş oldukları Cu(II) kompleksinin kitosana göre daha yüksek antikanser aktiviteye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.



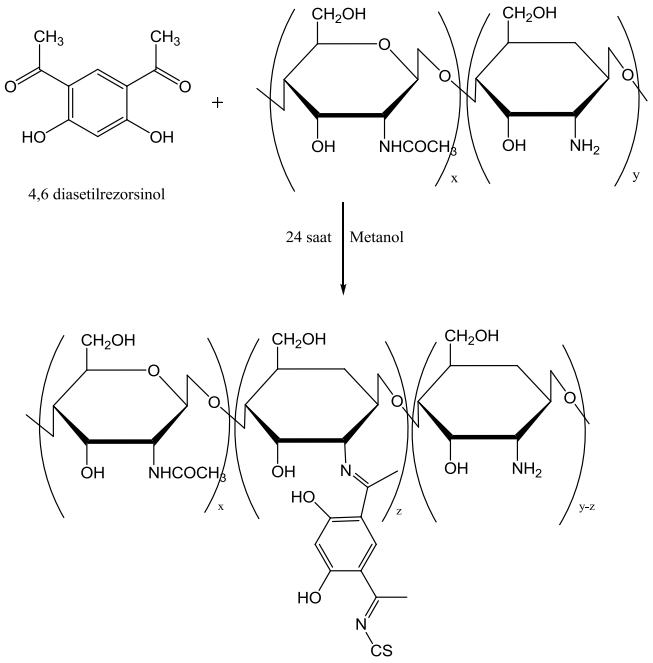
Şekil 1.16: NCS-Sal-Cu kompleksi genel sentez şeması.

Jin vd. yüksek yoğunluklu ultrasonik banyo kullanılarak, kitosan ile sitralinin metanol içerisindeki kondenzasyonu sonucu kitosan Schiff bazı sentezlemişlerdir [32]. Ayrıca, kitosan-sitralin mol oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin reaksiyon verimi üzerine etkisini araştırmışlar ve en uygun reaksiyon şartları olarak, reaksiyon sıcaklığı 50 °C, reaksiyon süresi 10 saat ve kitosan-sitral mol oranı 1:6 olarak belirlemişlerdir (Şekil 1.17). Daha sonra sentezlemiş oldukları kitosan Schiff bazının antimikrobiyal aktivitelerini *Escherichia coil, Staphylococcus aureus,* ve *Aspergillus* bakterilerine karşı araştırmışlardır. Yapılan antimikrobiyal testler sonuncunda kitosan Schiff bazının kitosan göre daha yüksek aktiviteye sahip olduklarını bulmuşlardır.



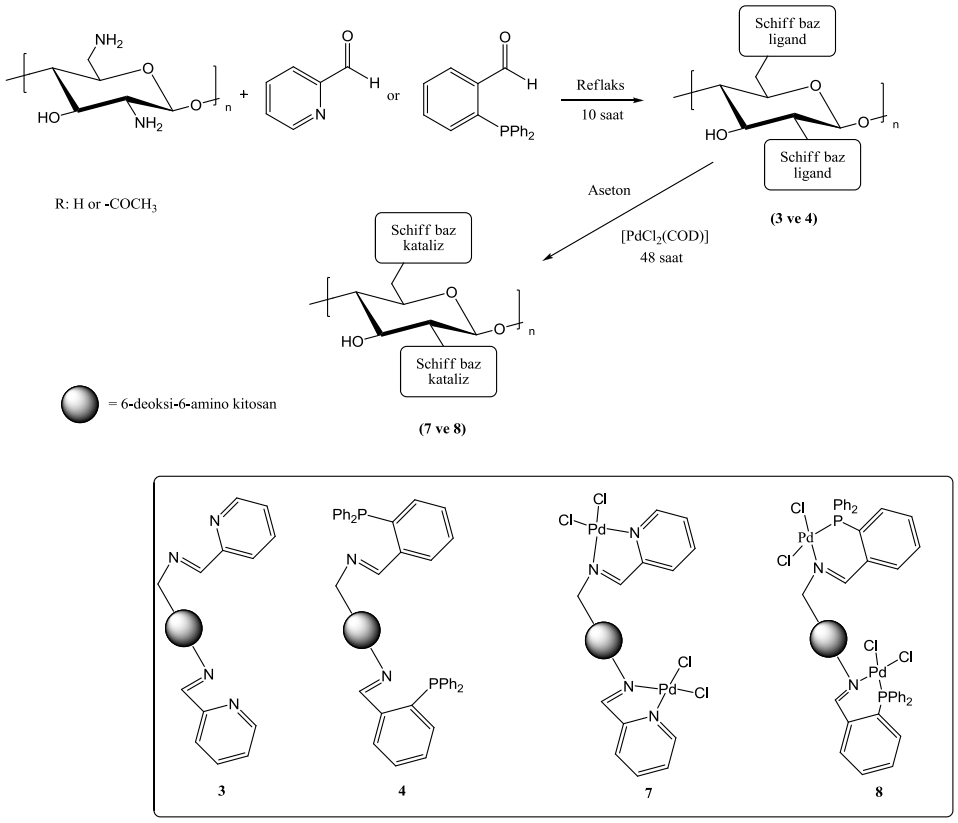
Şekil 1.17: Kitosan Schiff bazı genel sentez şeması.

Demetgül tarafından kitosan ile 4,6-diasetil resorsinol'ün metanol içerisinde kondenzasyonu sonucunda yeni bir kitosan Schiff bazı (DAR-chitosan) ve onun Cu(II) kompleksi sentezlenmiş (Şekil 1.18) ve FTIR, XRD, TG/DTG/DTA, ICP-AES, elementel analiz, ^{13}C CP-MAS NMR, SEM, UV-Vis teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır [33]. Elde etmiş oldukları Cu(II) kompleksinin hidrojen peroksidin bozunması üzerine etkisini araştırmış ve heterojen kataliz olarak yüksek etki gösterdiği rapor edilmiştir.



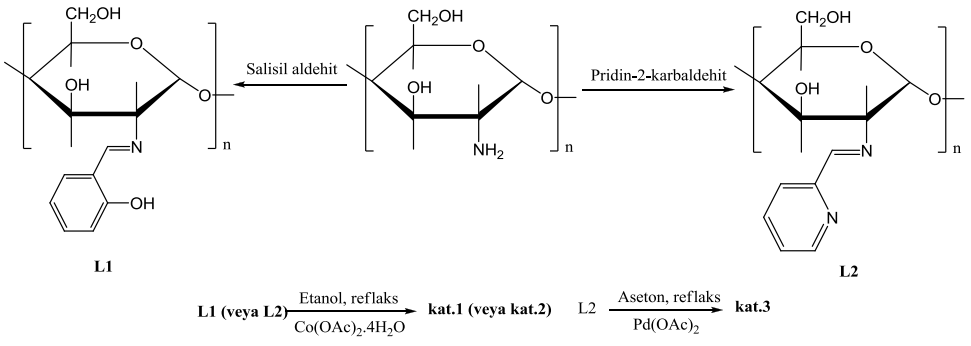
Şekil 1.18: DAR-kitosan genel sentez şeması.

Makhubela vd. kitosan ile çeşitli aldehitler (2-piridin karboksialdehit, 2-difenil fosfin benzaldehit vb.) kullanarak dinükleer N- ve P-dönor gruplu dört farklı Schiff bazları (1-4) ve paladyum kitosan destekli komplekslerini sentezlemişler (Şekil 1.19) ve organik ortamda katalitik özelliklerini incelemişlerdir [34]. Sentezlemiş oldukları kitosan destekli paladyum katalizörleri Suzuki ve Heck tepkimesinde yüksek katalitik etkinlik göstermiş ancak mono nükleer komplekslerinde (9 ve 10 nolu kompleksler) geri dönüşüm ve tekrar kullanımda sıkıntı yaşanmıştır.



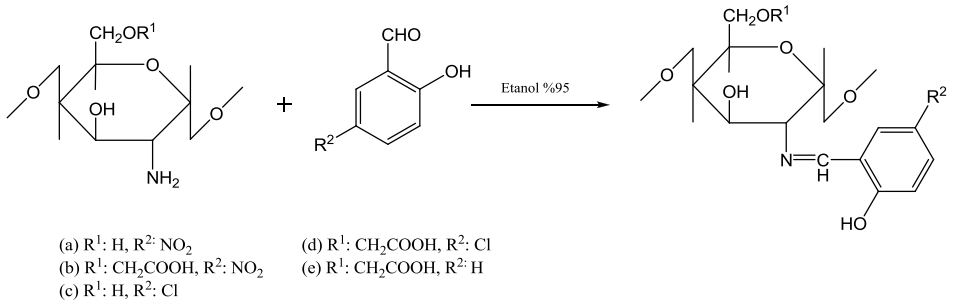
Şekil 1.19: Kitosan destekli Schiff baz ligandının mono ve dinükleer paladyum kompleksleri.

Tong vd. kitosanın sırasıyla salisilaldehid (L1) ve piridin 2-karboksaldehid (L2) ile kondenzasyonu sonucunda iki farklı kitosan Schiff bazı (Şekil 1.20) ve onların Co(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir [35]. Elde ettikleri komplekslerin katalitik etkinliklerini çözücü ve indirgeme ajanı kullanmadan siklohegzanın oksidasyonu üzerinde incelemişlerdir. Özellikle elde ettikleri kobalt kompleksinin siklohegzanın, sikloheksanol ve sikloheksanon dönüşümünde oldukça yüksek katalitik etki gösterdiğini bulmuşlardır.



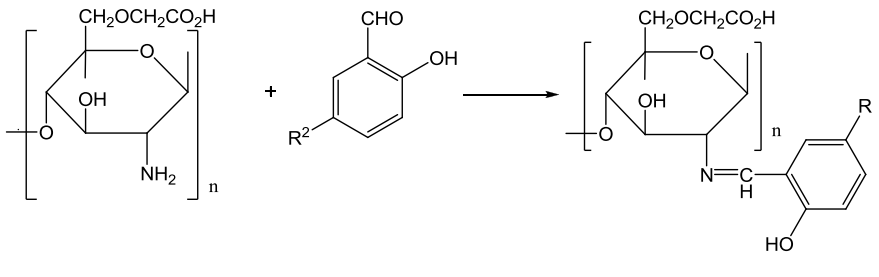
Şekil 1.20: L1, L2 ve komplekslerin genel sentez şeması.

Guo vd. O-karboksimetil kitosanın (CMCTS) çeşitli aldehitler ile kondenzasyonu ile farklı substitüye gruplar içeren O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarını sentezlemişler (Şekil 1.21) ve antioksidan özelliklerini araştırmışlardır [36]. Yapılan testler sonuncunda karboksimetil kitosan Schiff bazılarının ve CMCTS'nin farklı aktiviteye sahip olduklarını bulmuş ve bu farklılıkların polimer zincirindeki aktif hidroksil ve amin gruplarının konsantrasyonuna bağlı olduğunu bildirmişlerdir.



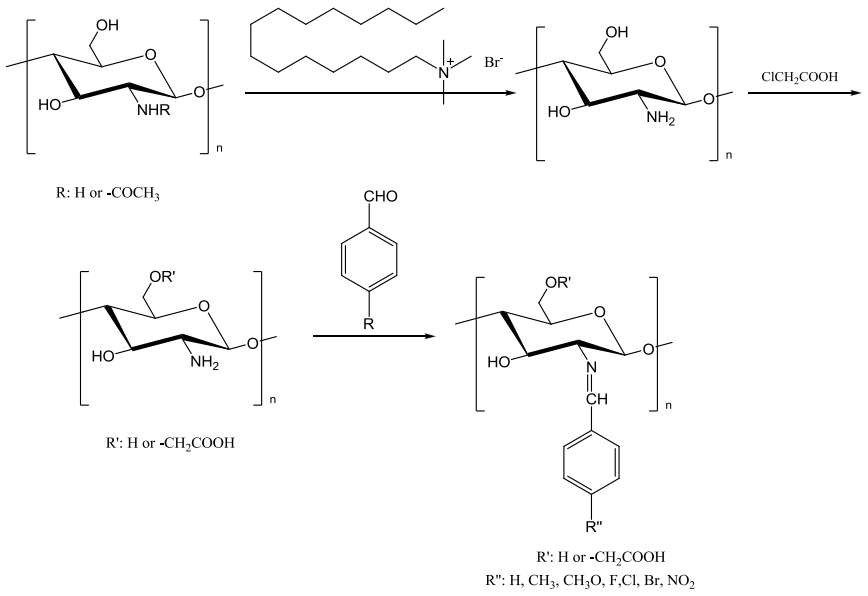
Şekil 1.21: Farklı substitüye grup içeren O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının genel sentez yöntemi.

Guo vd. üç faklı aldehit ile O-karboksimetil kitosanın (CMCTS) kondenzasyonu ile O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarını sentezlemişler (Şekil 1.22) ve antifungal özelliklerini araştırmışlardır [37]. Yapılan antifungal testler sonucunda 2-(2-hidroksibenziliden amino)-6-karboksimetil kitosan (HNCMCTS) ve 2-(5-kloro-2-hidroksibenziliden amino)-6-6-karboksimetil kitosan (HCCMCTS) grupları içeren karboksimetil kitosan Schiff bazlarının hem kitosan hem de (CMCTS) göre, *Fusarium oxysporium f. sp. vasinfectum, Alternaria solani* ve *Valsa mali* bakterilerine karşı yüksek inhibitör etki gösterdiği rapor edilmiştir.



Şekil 1.22: O-karboksimetil kitosan Schiff bazları genel sentez yöntemi.

Yin vd. O-karboksimetil kitosan (CMC) ile farklı para substitüye gruplar içeren benzaldehitler ile kondenzasyonu ile 7 farklı O-karboksimetil kitosan Schiff bazları (Şekil 1.23) sentezlemişlerdir [38]. Sentezlemiş oldukları bu ligandların *Escherichia coli* (E. coli, ATCC 35218) ve *Staphylococcus aureus* (S. aureus, ATCC 25923) bakterilerine karşı anti bakteriyel özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan testler sonucunda aktivitelerinin farklı substitüye gruplarla etkisinin OCH_3>CH_3>H>F>Cl>Br>NO_2 azalan sıraya göre değiştiğini bulmuşlardır. Ayrıca 4-metoksi benzaldehit grubu içeren O-karboksimetil kitosan Schiff bazının *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı hem kitosandan hem de CMC'na göre daha düşük anti bakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 1.23: Farklı para substitüye grup içeren O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının genel sentez şeması.

Literatür çalışmaları incelendiğinde kitosan Schiff bazları ve onların metal kompleksleri ile birçok çalışma mevcut iken, hem kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlük problemini ortadan kaldırmak hem de kitosanın kullanım alanlarını artırmak için kitosanın sahip olduğu hidroksil grubunun yükseltgenerek karboksimetil kitosan, amin gruplarını kullanarak Schiff bazları ve metal kompleksi içeren çok az çalışma mevcuttur. Mevcut tez çalışmasında literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla, kitosanın çözünürlük probleminin aşılması hedeflenmiştir. Kitosanın amin grupları kullanılarak Schiff bazları içeren 4 yeni O-karboksimetil

kitosan Schiff bazı ve onların metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin ise literatürde ilk kez katalitik etkinlikleri Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonları ile araştırılması hedeflenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Malzemeler

Kitosan (düşük molekül ağırlıklı, deasetilasyon derecesi: % 75–85)

Monokloroasetik asit

3-Aminobenzoik asit

4-Aminobenzoik asit

2,6-Diasetil piridin

Anilin

İzopropil anilin

2,4-Pentadion

Bakır(II) asetat mono hidrat

Paladyum(II) klorür

Fenil boronik asit

3-Bromoanisol

4-Bromoanisol

3-Bromotoluen

3-Bromoanilin

4-Bromoanilin

4-İyodotoluen

4-Klorotoluen

3-Kloroanisol

4-Bromonitro benzen

4-Bromobenzo nitril

Sodyum hidroksit

Sezyum karbonat

Potasyum karbonat

Magnezyum sülfat

Asetik asit

Toluen

Metanol

Etanol

Dietil eter

Aseton

Silica (60 F254)

TLC (Gel 60 F254 TLC Alüminyum tabakalı 20x20 cm)

Kullanılan bütün kimyasallar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş ve aksi belirtilmediği takdirde olduğu gibi kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

2.2.1 Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi ile ATR tekniği kullanılarak 650-4000 cm^{-1}aralığında alındı.

2.2.2 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H NMR,^{13}C NMR ve ^{13}C CP-MAS NMR)

Numunelerin ^{1}H NMR,^{13}C NMR spektrumları Varian Gemini 200 veBruker Avance III 400 MHz spektroskopi cihazları kullanılarak dötero-dimetilsulfoksit (DMSO–d_6) ve dötero-aseton (aseton-d_6) içinde alınmıştır. Örneklerin katı ^{13}C CP-MAS NMR spektrumları ise Bruker Superconducting FT NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB cihazı ile alınmıştır.

2.2.3 Termogravimetrik analiz ölçümleri (TGA)

Termogravimetrik analiz ölçümleri azot atmosferi altında, dakikada 10 °C ısıtma yapılarak Perkin Elmer EXSTAR S11 7300 marka cihazı ile alınmıştır.

2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve EDAKS spektrumları

Sentezlenen örneklerin yüzeyleri Sputter Coater (Cressingto Auto 108) marka cihaz ile altın kaplandı ve yüzey görüntüleri ise QUANTA-FEG 250 ESEM marka cihazı kullanılarak alınmıştır. Elde edilen Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinin EDAKS spektrumları EDAX-Metek model cihazı ile alınmıştır.

2.2.5 X-Işını kırınımı ölçümleri (XRD)

Elde edilen örneklerin XRD spektrumları 40 kV, 30 mA ve 2θ ile şartları ile 5^{o} den 50^{o}tarama açısı ile Rigaku D mak 2000 sistem marka cihaz ile alınmıştır**.**

2.2.6 Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS)

Örneklerin kütleleri Agilent GC-7890 A-MS 5975 marka cihaz ile 30mx250µmx0.25µm kolon ile 20 ml/dak akış hızı kullanılarak alınmıştır.

2.2.7 Elementel analiz ölçümleri

Örneklerin elementel analiz ölçümleri (C:H:N) Thermo FLASH-2000 cihazı ile alınmıştır.

2.2.8 ICP- OES ölçümleri

Komplekslerinin, metal içerikleri, Perkin Elmer Optima 2100 DV marka Inductively Coupled Plasma (ICP) Optical Emission Spectrometry (OES) ile belirlenmiştir.

2.2.9 UV-Vis ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS spektrumları 190-1000 nm arasında Genesys 10S UV-VIS Spectrophotometr marka cihazı ile alınmıştır.

2.2.10 Magnetik duyarlılık ölçümleri

Sentezlenen komplekslerin oda sıcaklığında alınan magnetik ölçümleri, MK1 Sherwood Scientific magnetic susceptibility balance cihazı ile alınmıştır.

2.2.11 Molar iletkenlik ölçümleri

Molar iletkenlik ölçümleri 25°C de Table Top CD-2005 marka cihaz ile ölçülmüştür.

2.3.12 Erime noktası ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Büchi B-540 marka cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

2.3.13 LC-MS/MS ölçümleri

Örneklerin kütle spektrumları Thermo TSQ Quantum Access Mak marka cihazı kullanılarak alınmıştır.

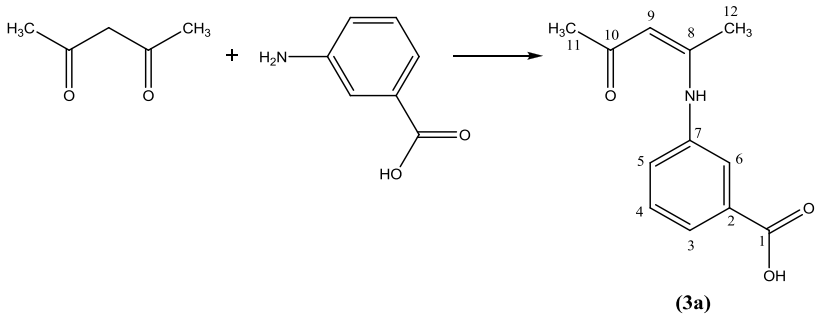
2.3 Deneysel Kısım

2.3.1 Genel sentez yöntemi

100 mL'lik bir balona primer amin (7.29 mmol) ilave edilerek 40 mL etanolde tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra dialdehit veya diketonun ekivalent (7.29 mmol) miktarı 10 mL etanolde çözünerek balona damla damla ilave edildikten sonra reflaks edilmesi sağlandı. Reaksiyonun ilerleyişi infrared spektroskopisinin ATR tekniği ve kloroform-metanol (40:1) çözücü oranı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile izlendi.

2.3.2 3a bileşiğinin sentezi

2.3.1 deki genel yönteme göre çözelti 72 saat reflaks edildi. Tepkime sonunda, çözücü 2/3 oranında uzaklaştırıldı ve buzdolabında ürünün çökmesi sağlandı. Açık sarı renkli katı % 82 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.1) E.N. 178 °C. Ürün; metanol, etanol, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Molekül ağırlığı: LC-MS/MS (m/z) 220 [M+H]. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3338 υ(O-H, N-H), 1705 υ(C=O), 1487 υ(C-N), 1283 $cm^{-1}\upsilon_{aromatik}$halka(O-H). ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 2.25 (s, 3H, C10-CH_3) 2.50 (s, 3H, C8-CH_3), 5.30 (s, 1H, H-C9), 5.80 (s, 1H, NH), 7.47 (t, 1H, H-C4), 7.51 (d, 1H, H-C3), 7.64 (d, 1H, H-C5), 7.75 (s, 1H, H-C6) 12.50 (s, 1H, COOH). ^{13}C NMR (DMSO-d_6), δ ppm): 166.78 C(1), 132.16 C(2), 127.75 C(3), 129.85 C(4), 125.86 C(5), 123.76 C(6), 138.87 C(7), 159.22 C(8), 98.87 C(9), 195.17 C(10), 28.13 C(11), 19.27 C(12).



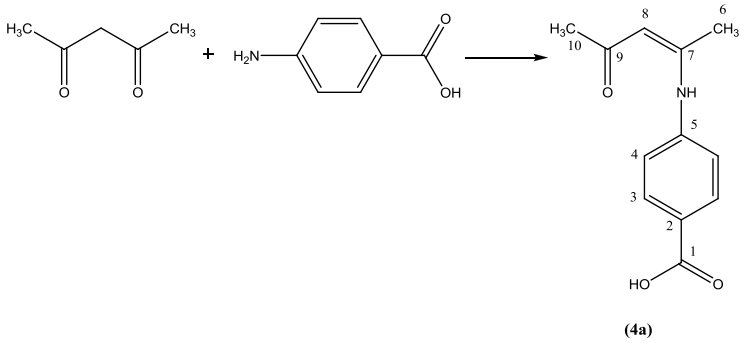
(3a)

Şekil 2.1: 3a bileşiğinin sentez şeması.

2.3.3 4a bileşiğinin sentezi

2.3.1 deki genel yönteme göre çözelti 72 saat reflaks edildi. Tepkime sonunda, çözücü 2/3 oranında uzaklaştırıldı ve buzdolabında ürünün çökmesi sağlandı (Şekil 2.2). Sarı renkli katı % 78 verimle sentezlenmiştir. E.N. 186 °C. Ürün; metanol,

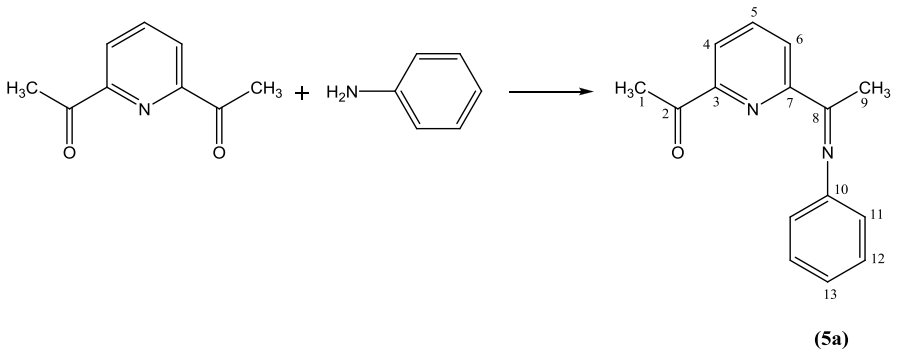
etanol, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Molekül ağırlığı: LC-MS/MS(m/z) 220 [M+H]. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3338 υ(O-H, N-H), 1694 υ(C=O), 1595 υ(C=C), 1499 υ(C-N), 1287 υ(O---H), 1178 υ(C-H). ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ ppm): 1.88 (s, 3H, C7-CH_3), 2.17 (s, 3H, C9-CH_3), 5.20 (s, 1H, H-C8), 5.50 (s, 1H, NH), 7.20 (d, 2H, H-C4), 8.10 (d, 2H, H-C3), 12.70 (s, 1H, COOH). ^{13}C NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 170.13 C(1), 131.65 C(2), 125.12 C(3), 122.87 C(4), 144.16 C(5), 20.14 C(6), 158.45 C(7), 99.08 C(8), 196.66 C(9), 29.18 C(10).



Şekil 2.2: 4a bileşiğinin sentez şeması.

2.3.4 5a bileşiğinin sentezi

2.3.1 deki genel yönteme göre çözelti 48 saat reflaks edildi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform-metanol (30:1) çözücü sistemi kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile izlendi. Tepkime sonunda, çözücü 2/3 oranında uzaklaştırıldı ve buzdolabında ürünün çökmesi sağlandı (Şekil 2.3). Sarı ürün süzüldükten sonra sırasıyla metanol, etanol ve dietil eterle yıkandı ve % 82 verimle sentezlenmiştir. E.N. 152 °C. Ürün; kloroform, metanol, etanol, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Molekül ağırlığı: LC-MS/MS(m/z) 238 [M]. FTIR (ATR, cm^{-1}): 1697 υ(C=O), 1634υ(C=N), 1592, 1579cm^{-1}υ(C=C). ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 2.35 (s, 3H, C8-CH_3) 2.73 (s, 3H, C2-CH_3), 6.88 (d, 2H, H-C11), 7.13 (t, H, H-C13), 7.41 (t, 2H, H-C12), 8.06 (t, 1H, H-C5), 8.18 (d, 1H, H-C6), 8.22 (d, 1H, H-C4). ^{13}C NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 25.93 C(1), 199.35 C(2), 152.72 C(3), 122.80 C(4), 139.53 C(5), 125.11 C(6), 155.31 C(7), 166.92 C(8), 16.42 C(9), 151.35 C(10), 119.63C(11), 129.51 C(12), 124.10 C(13).

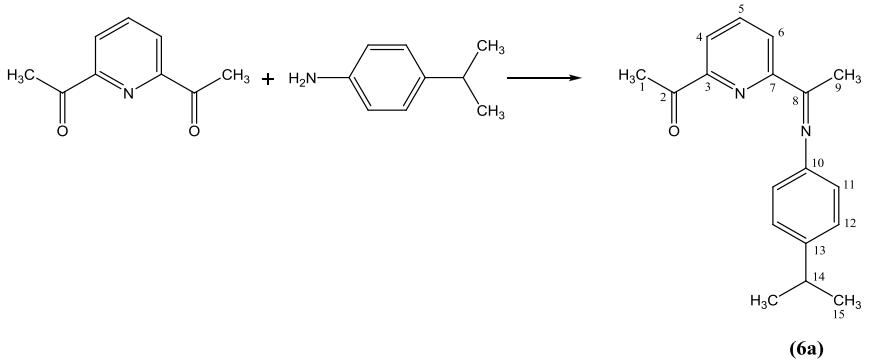


(5a)

Şekil 2.3: 5a bileşiğinin sentez şeması.

2.3.5 6a bileşiğinin sentezi

2.3.1 deki genel yönteme göre çözelti 24 saat reflaks edildi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform-metanol (30:1) çözücü sistemi kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile izlendi. Tepkime sonunda, çözücü 2/3 oranında uzaklaştırıldı ve buzdolabında ürünün çökmesi sağlandı (Şekil 2.4) Sarı ürün süzüldükten sonra sırasıyla metanol, etanol ve dietil eterle yıkandı ve % 85 verimle sentezlenmiştir. E.N. 156 °C. Ürün; kloroform, aseton metanol, etanol, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Molekül ağırlığı: LC-MS (m/z) 280 [M]. FTIR (ATR, cm^{-1}): 1699 υ(C=O), 1638 υ(C=N), 1605,1563υ(C=C). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ(ppm): 1.24 (d, 6H, C14-CH_3), 2.36 (s, 3H, C8-CH_3), 2.73 (s, 3H, C2-CH_3), 2.94 (m, 1H, H-C14), 6.82 (d, 2H, H-C11), 7.27 (d, 2H, H-C12), 8.05 (t, 1H, H-C5), 8.19 (d, 1H, H-C6), 8.31 (d, 1H, H-C4). ^{13}C NMR (DMSO-d_6), δ(ppm): 26.01 C(1), 199.35 C(2), 152.74 C(3), 122.69 C(4), 144.15 C(5), 125.14 C(6), 155.40 (C7),166.84 C(8), 16.39 C(9), 149.06 C(10), 119.83 C(11), 127.19 C(12), 139.66 C(13), 33.36 C(14), 24.27 C(15).

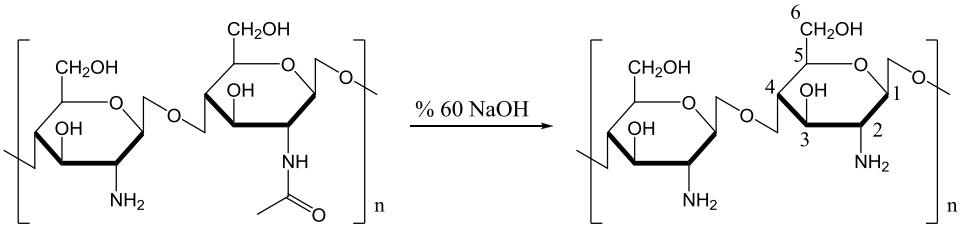


(6a)

Şekil 2.4: 6a bileşiğinin sentez şeması.

2.4 Kitosanın Deasetilasyon Derecesinin Artırılması (CS)

Suda çözünür karboksimetil kitosan Schiff bazı türevlerinin sentezlerine geçmeden önce ticari olarak satın alınan ve deasetilasyon değeri % 75-85 arasında olan kitosanın %100'e yakın deasetilasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 2.5). Bu işlem için 5.0 g kitosan % 60' lık NaOH ile 5 saat reflaks edildi. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutularak süzüldü ve pH'sı nörtal olana kadar saf su ile yıkandı ve % 95 verimle sentezlendi. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3430 $\upsilon_{asimetrik}(NH_2)$, 3361$\upsilon_{asimetrik}(NH_2)$, 1650 υ(C=O), 1589υ(N-H), 1324 υ(C-N),1077 υ(CH_2-OH), 1029 υ(C-O).^{13}C CP-MAS δ(ppm): 100.18 C(1), 52.11 C(2), 70.57 C(3), 81.14 C(4), 76.47 C(5), 56.16 C(6). DTG_{mak}: 302.2 °C.



(CS)

Şekil 2.5: Kitosanın deasetilasyon derecesinin artırılmasının (CS) sentez şeması.

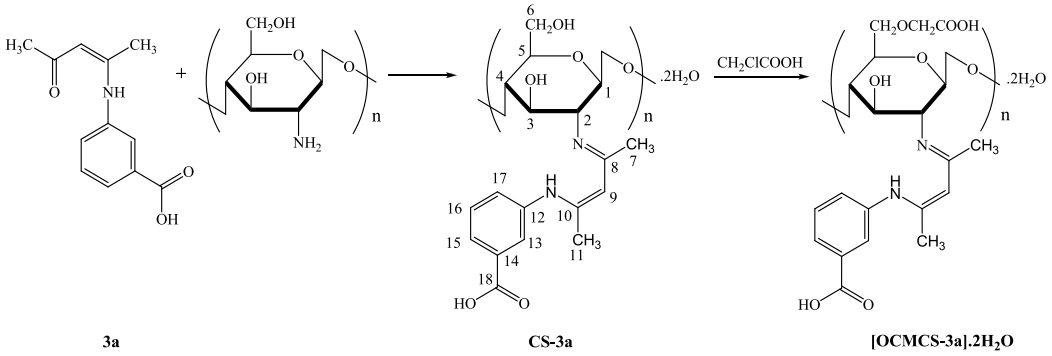
2.5 Suda Çözünür Karboksimetil Kitosan Schiff Bazı Türevleri Sentezi

2.5.1 Genel sentez yöntemi

Suda çözünür karboksimetil kitosan Schiff bazlarının sentezi literatüre benzer şekilde gerçekleştirildi [39]. 0.50 g deasetil CS (kitosan) 40 mL %2 lik asetik asit çözeltisinde tamamen çözünmesi sağlandı ve 20 mL etanol ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra sisteme, sentezlenen mono iminlerin fazlası (CS'nin 3 katı) 50 mL etanolde çözünerek reaksiyon ortamına ilave edildi ve 80 °C de belirtilen süre kadar reflaks edilerek mono iminlerin kitosana kodenzasyonu gerçekleştirildi ve (CS-3a)-(CS-6a) elde edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına 2.50 g monokloroasetik asidin 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve 60 °C de belirtilen süre kadar reflaks edildi. Reaksiyon sonunda çöken kahverengi-turuncu katı süzüldükten sonra reaksiyona girmeyen mono iminlerin fazlası sıcak alkol ile birkaç kez yıkanarak uzaklaştırıldı ve ürün etüvde 50 °C de 6 saat kurutuldu.

2.5.2 [OCMCS-3a].2H_2Osentezi

2.5.1 de verilen genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. CS ile 3a'nın kodenzasyonu için 12 saat reflaks yapıldı (CS-3a) ve daha sonra ortama ilave edilen monokloroasetik asit ile 5 gün 60 °C de karıştırılarak [OCMCS-3a].2H_2O bileşiği % 52 verimle elde edildi (Şekil 2.6). Elde edilen ürün oda sıcaklığında saf suda tamamen çözünmekte, metanolde kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3350 υ(OH-NH), 2938 υ(C-H), 1731 υ(O-karboksil grubu), 1625 υ(C=N), 1611 $\upsilon_{asimetrik}$(C=O), 1525 $\upsilon_{simetrik}$(C=O), 1374υ(C-N), 1056 υ(C-O). ^{13}C CP-MAS (CS-3a)δ(ppm): 101.0 C(1), 56.6 C(2), 75.06 C(3), 91.85 C(4), 80.06 C(5), 71.21 C(6), 22.9 C(7), 164.13 C(8), 110.9 C(9), 143.07 C(10), 15.26 C(11), 137.41 C(12), 125.14 C(13), 114.5 C(14), 117.6 C(15), 133.11 C(16), 127.64 C(17), 190.83 C(18). DTG_{mak}: 198.2 °C.

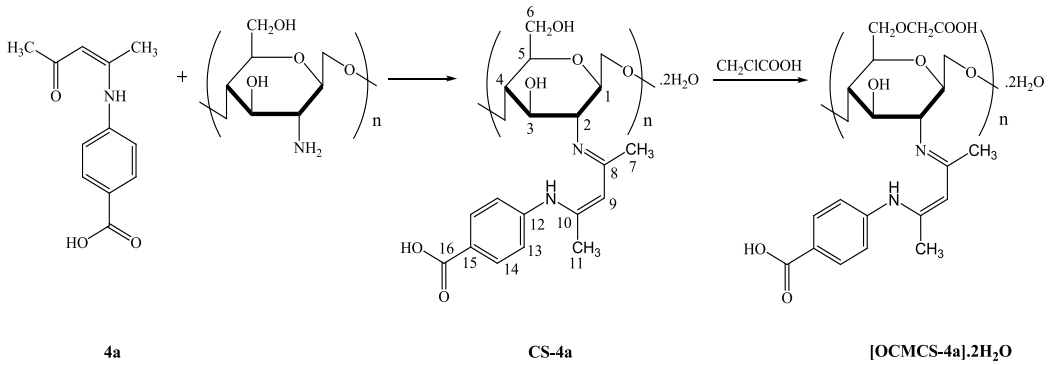


Şekil 2.6: [OCMCS-3a].2H_2O sentez şeması.

2.5.3 [OCMCS-4a].2H_2O sentezi

2.5.1 de verilen genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. CS ile 4a'nın kodenzasyonu için 8 saat reflaks yapıldı (CS-4a) ve daha sonra ortama ilave edilen monokloroasetik asit ile 8 gün 60 °C de karıştırılarak [OCMCS-4a].2H_2O bileşiği % 65 verimle elde edildi (Şekil 2.7). Elde edilen ürün oda sıcaklığında saf suda, tamamen çözünmekte, metanol, etanol, toluende ise kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3350 υ(OH-NH), 2930 υ(C-H), 1717 υ(O-karboksil grubu), 1635 υ(C=N), 1605 $\upsilon_{asimetrik}$(C=O), 1515 $\upsilon_{simetrik}$(C=O), 1378 υ(C-N), 1069 υ(C-O). ^{13}C CP-MAS (CS-4a) δ(ppm): 101.14 C(1), 56.65 C(2), 75.08 C(3), 92.06 (C4), 79.53 C(5), 71.63 C(6), 23.14 C(7), 163.79 C(8), 109.36 C(9), 148.31 C(10), 15.20 C(11),

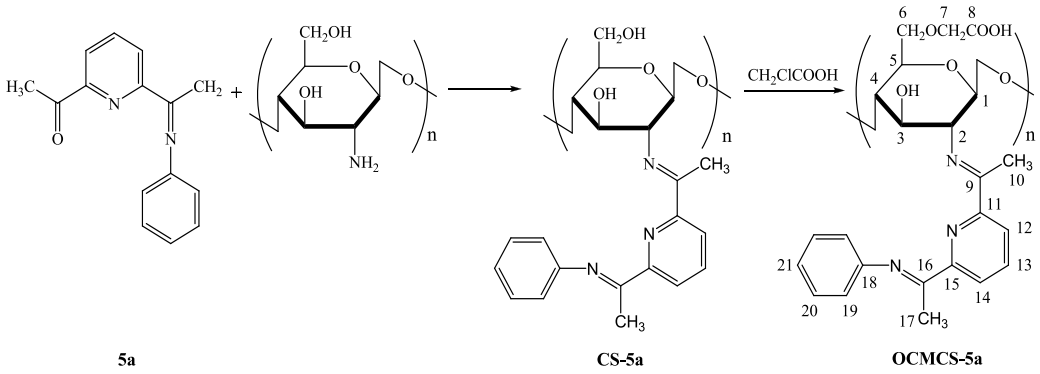
128.14 C(12), 111.55 C(13), 113.89 C(14), 126.50 C(15), 190.85 C(16). DTG_{mak}: 240.5 °C.



Şekil 2.7: [OCMCS-4a].2H_2Osentez şeması.

2.5.4 [OCMCS-5a] sentezi

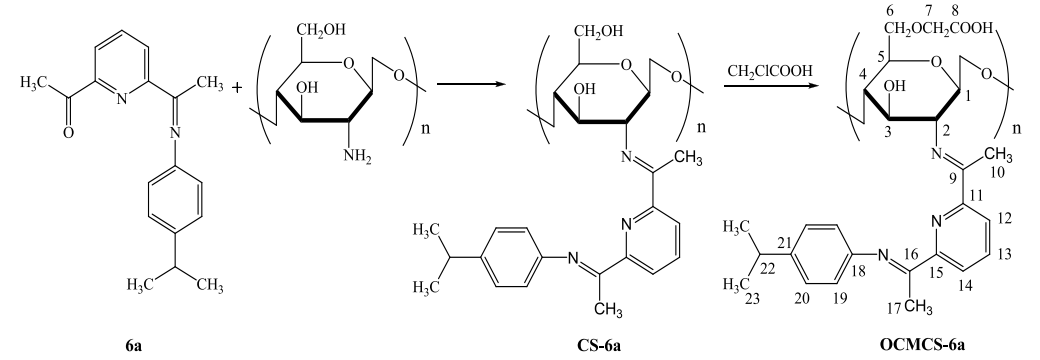
2.5.1 de verilen genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. CS ile 5a'nın kodenzasyonu için 8 saat reflaks yapıldı (CS-5a) ve daha sonra ortama ilave edilen monokloroasetik asit ile 5 gün 60 °C de karıştırılarak OCMCS-5a bileşiği % 68 verimle elde edildi (Şekil 2.8). Elde edilen ürün oda sıcaklığında saf suda, tamamen çözünmekte, metanol, etanol, toluende ise kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3345 υ(OH-NH), 2891 υ(C-H), 1724 υ(O-karboksil grubu), 1645 υ(C=N), 1612 $\upsilon_{asimetrik}$(C=O), 1519 $\upsilon_{simetrik}$(C=O), 1381 υ(C-N), 1070 υ(C-O). ^{13}C CP-MAS δ(ppm): 94.34 C(1), 52.32 C(2), 70.21 C(3), 88.50 C(4), 76.44 C(5), 57.76 C(6), 66.71 C(7), 206.39 C(8), 166.70 C(9), 28.20 C(10), 154.25 C(11), 123.13 C(12), 136.74 C(13), 124.29 C(14), 152.70 C(15), 165.53 C(16), 25.47 C(17), 144.41 C(18), 120.79 C(19), 127.80 C(20), 126.63 C(21). DTG_{mak}: 197.5 °C.



Şekil 2.8: [OCMCS-5a] sentez şeması.

2.5.5 [OCMCS-6a] sentezi

2.5.1 de verilen genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. CS ile 6a'nın kodenzasyonu için 10 saat reflaks yapıldı (CS-6a) ve daha sonra ortama ilave edilen monokloroasetik asit ile 5 gün 60 °C de karıştırılarak OCMCS-6a bileşiği % 77 verimle elde edildi (Şekil 2.9). Elde edilen ürün oda sıcaklığında saf suda tamamen çözünmekte, metanol, etanol, toluende ise kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3374 υ(OH-NH), 2937 υ(C-H), 1739 υ(O-karboksil grubu), 1641 υ(C=N), 1611 $\upsilon_{asimetrik}$(C=O), 1510 $\upsilon_{simetrik}$(C=O), 1384 υ(C-N), 1063 υ(C-O). ^{13}C CP-MAS δ(ppm): 92.78 C(1), 52.32 C(2), 70.41 C(3), 88.89 C(4), 84.61 C(5), 57.38 C(6), 66.32 C(7), 198.99 C(8), 166.15 C(9), 20.80 C(10), 153.08 C(11), 122.74 C(12), 135.97 C(13), 124.39 C(14), 149.97 C(15), 163.84 C(16), 18.86 C(17), 145.69 C(18), 121.57 C(19), 128.57 C(20), 127.89 C(21), 37.14 C(22), 27.87 C(23). DTG_{mak}: 206.5 °C.



Şekil 2.9: [OCMCS-6a] sentez şeması.

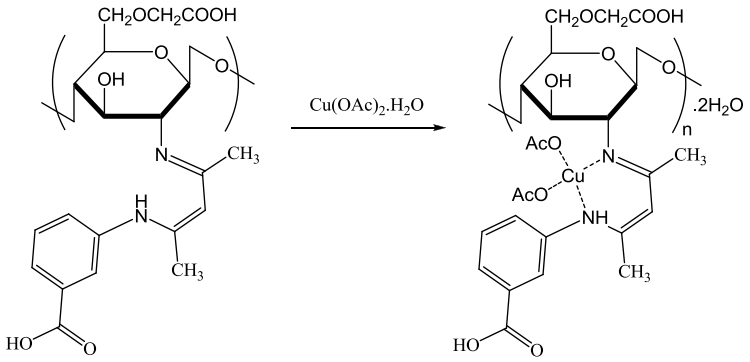
2.6 Komplekslerin Genel Sentez Yöntemi

2.6.1 Cu(II) kompleksi için genel sentez yöntemi

Suda çözünebilen karboksimetil kitosan Schiff bazının birinden ([OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a], [OCMCS-6a]) 0.30 g alınarak 20 mL saf suda tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra tepkime ortamına 0.50 g $Cu(OAc)_2.H_2O$'ın sudaki çözeltisi ilave edilerek 70 °C de 6 saat karıştırıldı. Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra reaksiyon ortamında çöken koyu yeşil çökelekler süzülerek ayrıldıktan sonra saf su ve etanol ile yıkanmasının ardından etüvde 60 °C de 6 saat kurutuldu.

2.6.2 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin sentezi

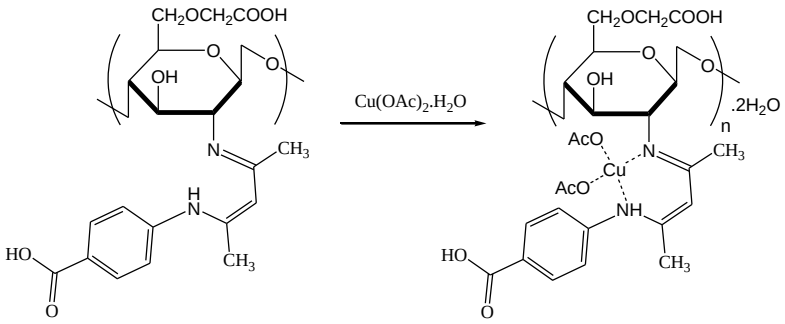
[OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksi 2.6.1 de verilen genel sentez yöntemine göre % 42 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.10). Koyu yeşil renkli ürün sıcak suda çözünmekte, metanol ve etanolde ise kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3224 υ(OH-NH), 2930 υ(C-H), 1703 υ(O-karboksil grubu), 1617 υ(C=N), 1567 $\upsilon_{asimetrik}(CH_3COO^-)$, 1380 $\upsilon_{simetrik}(CH_3COO^-)$. DTG_{mak}: 240.5 ºC. ICP-OES: Cu: % 17.8



Şekil 2.10: [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksi sentez şeması.

2.6.3 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin sentezi

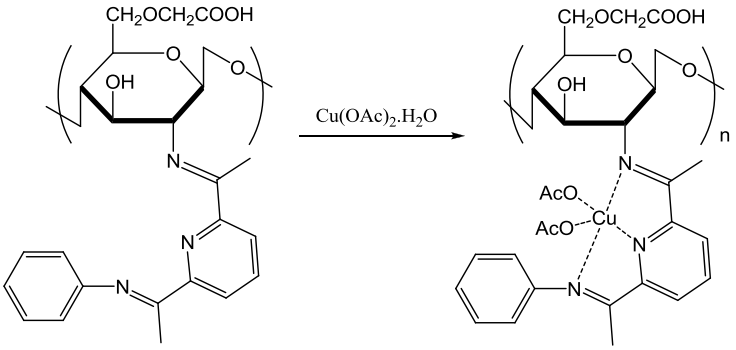
[OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksi 2.6.1 de verilen genel sentez yöntemine göre % 45 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Koyu yeşil renkli ürün sıcak suda çözünmekte, metanol ve etanolde ise kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3235 υ(OH-NH), 2931 υ(C-H), 1710 υ(O-karboksil grubu), 1622 υ(C=N), 1575 $\upsilon_{asimetrik}(CH_3COO^-)$, 1387$\upsilon_{simetrik}(CH_3COO^-)$. DTG_{mak}: 226.5 ºC. ICP-OES: Cu: %22.6



Şekil 2.11: [OCMCS-4a-Cu(OAc)$_2$].2H$_2$O kompleksi sentez şeması.

2.6.4 [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin sentezi

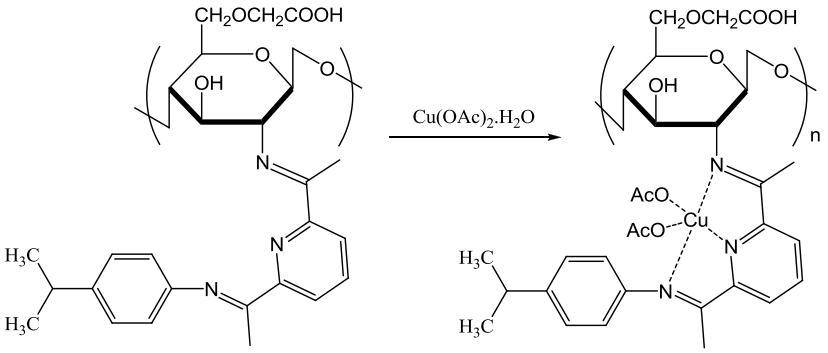
[OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksi 2.6.1 de verilen genel sentez yöntemine göre % 62 verimle sentezlenmiştir. (Şekil 2.12). Koyu yeşil renkli ürün sıcak suda çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3320 υ(OH-NH), 2891 υ(C-H), 1732 υ(O-karboksil grubu), 1626 υ(C=N), 1588 $\upsilon_{asimetrik}$(CH$_3$COO$^-$), 1387 $\upsilon_{simetrik}$(CH$_3$COO$^-$). DTG$_{mak}$: 245.4 ºC. ICP-OES: Cu: %13.6



Şekil 2.12: [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksi sentez şeması.

2.6.5 [OCMCS-6a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin sentezi

[OCMCS-6a-Cu(OAc)$_2$] kompleksi 2.6.1 de verilen genel sentez yöntemine göre % 53 verimle sentezlenmiştir. (Şekil 2.13). Koyu yeşil renkli ürün sıcak suda çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3247 υ(OH-NH), 2935 υ(C-H), 1722 υ(O-karboksil grubu), 1610υ(C=N), 1552 $\upsilon_{asimetrik}$(CH$_3$COO$^-$), 1387$\upsilon_{simetrik}$(CH$_3$COO$^-$). DTG$_{mak}$: 254.1 ºC. ICP-OES: Cu: % 12.7



Şekil 2.13: [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksi sentez şeması.

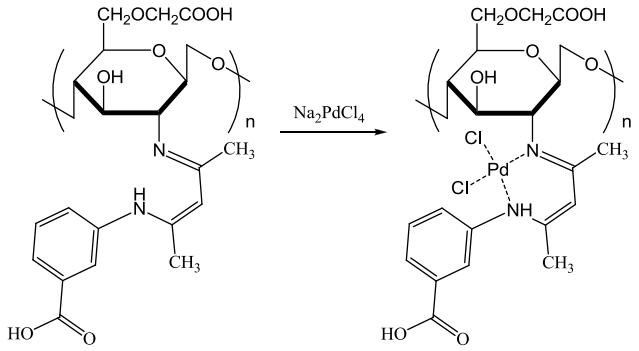
2.6.6 Pd(II) kompleksi için genel sentez yöntemi

Paladyum kompleksleri sentezine geçmeden önce ilk olarak suda çözünür Na_2PdCl_4 sentezi gerçekleştirildi.

Na_2PdCl_4 sentezi için 250 mL bir balona 1.0 g of $PdCl_2$ ve 0.66 g NaCl alınarak 100 mL saf su ilave edildi ve oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonunda ortamdaki su evaporatör ile uzaklaştırıldı ve katı Na_2PdCl_4 elde edildi. 0.20 g suda çözünebilen karboksimetil kitosan Schiff bazı türevleri oda sıcaklığında 10 mL saf suda çözünmesi sağlandı. Daha sonra tepkime kabına 0.35 g Na_2PdCl_4 ün 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi ve 50 °C de 5 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda çöken yeşil-sarı çökelek süzüldü ve saf su ile bir kaç kez yıkandıktan sonra etüvde 60 °C de kurutuldu.

2.6.7 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin sentezi

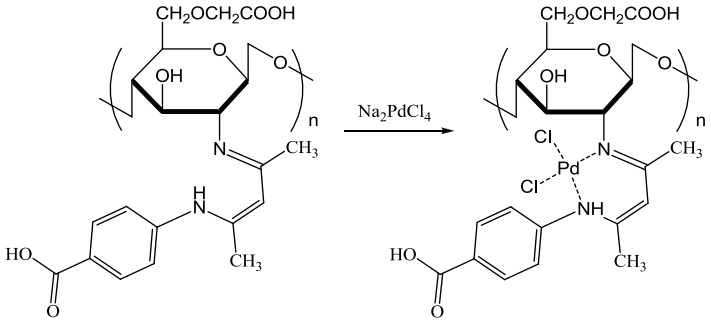
[OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksi 2.6.6 da verilen genel sentez yöntemine göre % 48 verimle sentezlenmiştir. (Şekil 2.14). Ürün sıcak toluende kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3349 υ(OH-NH), 2932 υ(C-H), 1729 υ(O-karboksil grubu) 1614υ(C=N). DTG_{mak}: 244.2 ºC.ICP-OES: Pd: % 13.0



Şekil 2.14: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksi sentez şeması.

2.6.8 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin sentezi

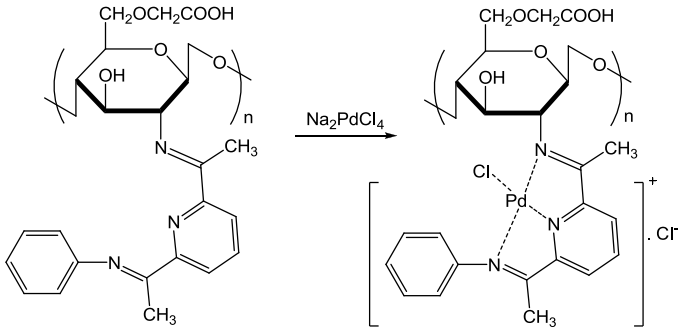
[OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksi 2.6.6 da verilen genel sentez yöntemine göre % 52 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.15). Ürün sıcak toluende kısmen çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3351 υ(OH-NH), 2929 υ(C-H), 1728 υ(O-karboksil grubu) 1618υ(C=N). DTG_{mak}: 242.5 ºC.ICP-OES: Pd: %15.6



Şekil 2.15: [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksi sentez şeması.

2.6.9 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin sentezi

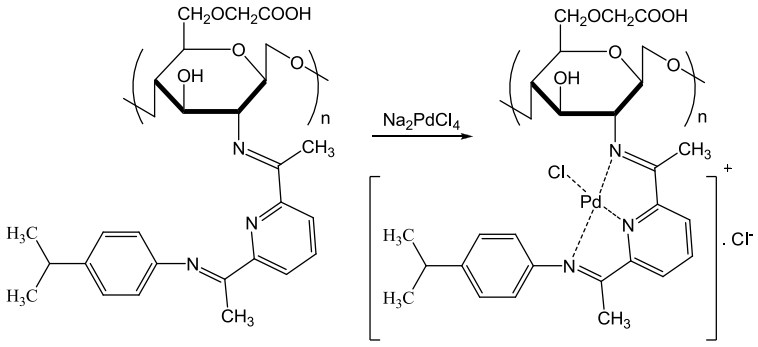
[OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksi 2.6.6 da verilen genel sentez yöntemine göre % 72 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.16). Ürün sıcak toluen ve suda çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3395 υ(OH-NH), 2895 υ(C-H), 1734 υ(O-karboksil grubu) 1620υ(C=N). DTG_{mak}: 215.2 ºC. ICP-OES: Pd: %20.7



Şekil 2.16: [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksi genel sentez şeması.

2.6.10 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin sentezi

[OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksi 2.6.6 da verilen genel sentez yöntemine göre % 78 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.17).Ürün sıcak toluen ve suda çözünmektedir. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3412 υ(OH-NH), 2884 υ(C-H), 1739 υ(O-karboksil grubu) 1624υ(C=N). DTG_{mak}: 220.5 ºC. ICP-OES: Pd: % 27.7



Şekil 2.17: [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksi genel sentez şeması.

2.7 Sentezlenen Metal Komplekslerinin Suzuki Reaksiyonlarında Katalizör Olarak Kullanımı

Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonları, kataliz cinsi ve miktarı, reaksiyon süresi ve baz sistemi gibi etkenlere bağlı olduğu bilinmektedir[40]. Optimum reaksiyon şartlarını belirlemek için 4-bromoanisol ile fenil boronik asit arasındaki çapraz kenetleme reaksiyonu model reaksiyon olarak seçildi ve optimum deney koşulları belirlendi.

2.8 Uygun Deney Şartlarının Belirlenmesi

2.8.1 Katalizör miktarının belirlenmesi

Suzuki kenetlenme reaksiyonlarının en yüksek dönüşümle (verimle) gerçekleşebilmesi için reaksiyon ortamına ilave edilecek katalizör miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Sentezlenen metal kompleksleri varlığında gerçekleştirilen Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çizelge 2.1 incelendiğinde paladyum kompleksleri ile gerçekleştirilen reaksiyonların yüksek seçicilik gösterdiği gözlenmiş ve bu kompleksler kullanılarak çeşitli biariller varlığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

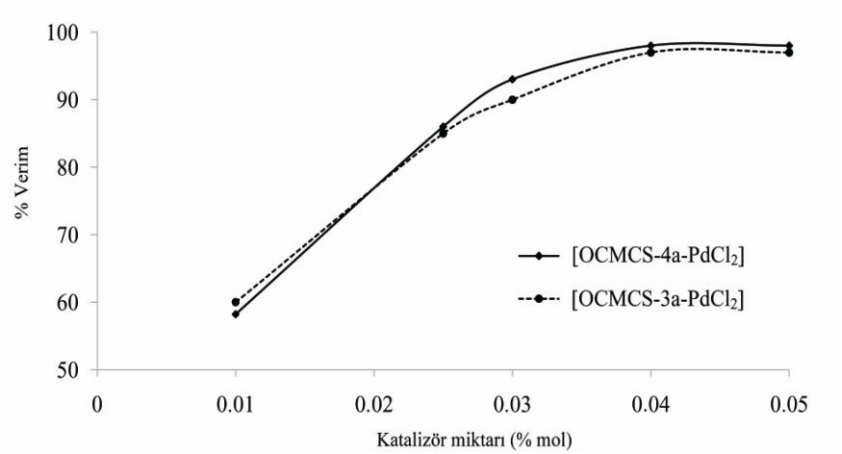
Çizelge 2.1: Sentezlenen katalizörlerin Suzuki reaksiyonu üzerine etkileri.

Katalizör	Verim (%)
[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	96
[OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$	35
[OCMCS-4a-$PdCl_2$]	97
[OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$	55
[OCMCS-5a-PdCl]Cl	98*
[OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$]	32*
[OCMCS-6a-PdCl]Cl	99*
[OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$]	65*

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, % 0.04 mol katalizör, 6 mL toluen, 48 sa, 100 °C

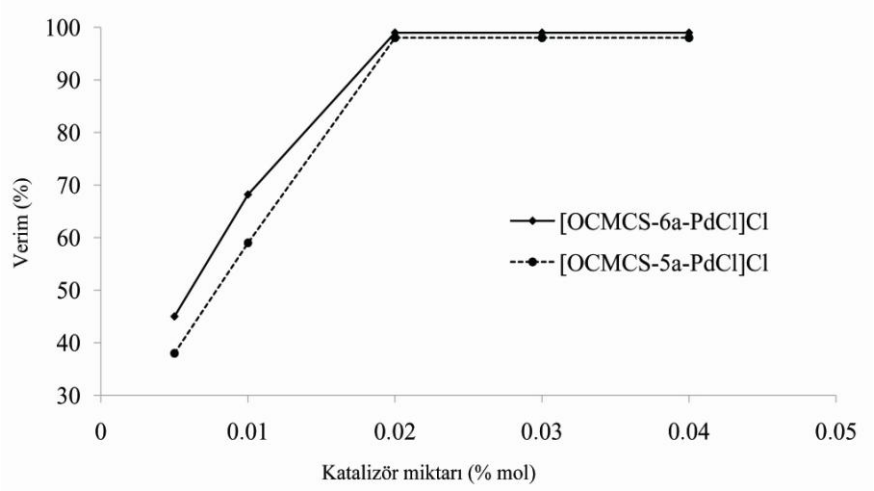
*: % 0.02 mol katalizör ile 60 sa

Kenetleme reaksiyonları incelendiğinde, [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlar için en yüksek verim % 0.04 mol katalizör miktarı olarak bulunurken (Şekil 2.18), [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörleri için ise % 0.02 mol katalizör miktarı olarak gerçekleşmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.18: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizör miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, 6 mL toluen, 100 °C, 48 sa

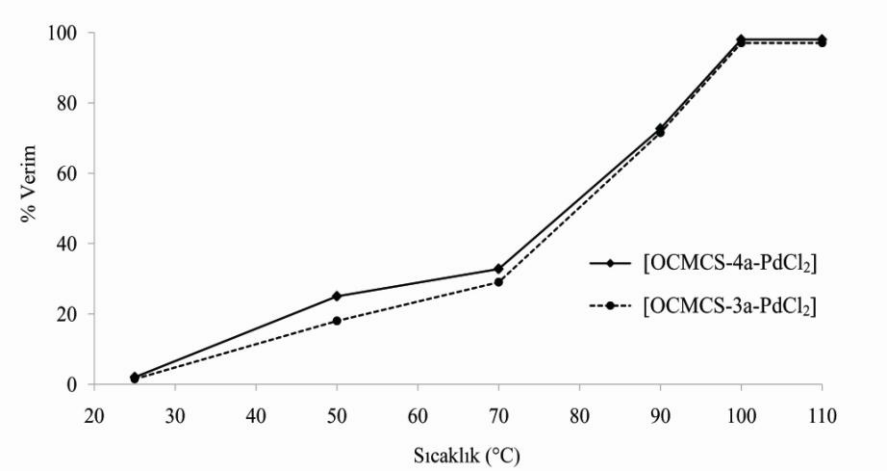


Şekil 2.19: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizör miktarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, 6 mL toluen, 100 °C, 60 sa

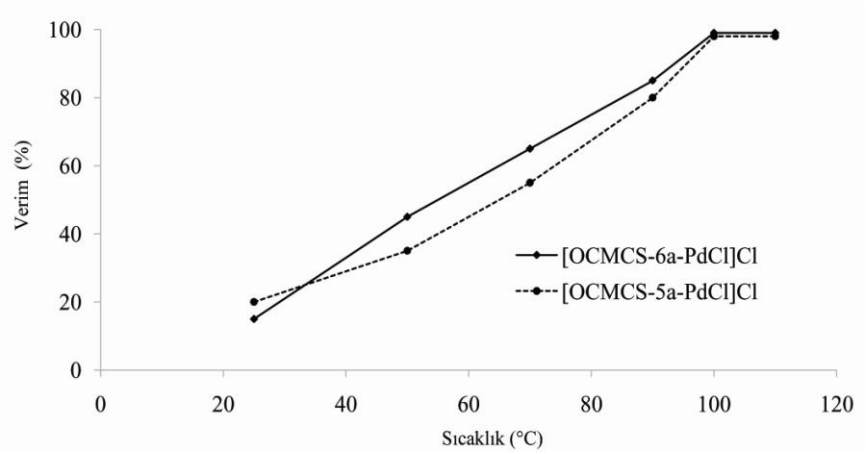
2.8.2 Uygun reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi

Uygun sıcaklığının belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirildi (Şekil 2.20 ve Şekil 2.21) ve en uygun sıcaklığın 100 °C olduğu kaydedildi.



Şekil 2.20:[OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$]kompleksleri için farklı reaksiyon sıcaklıklarının Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi.

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, % 0.04 mol katalizör, 6 mL toluen, 48 sa

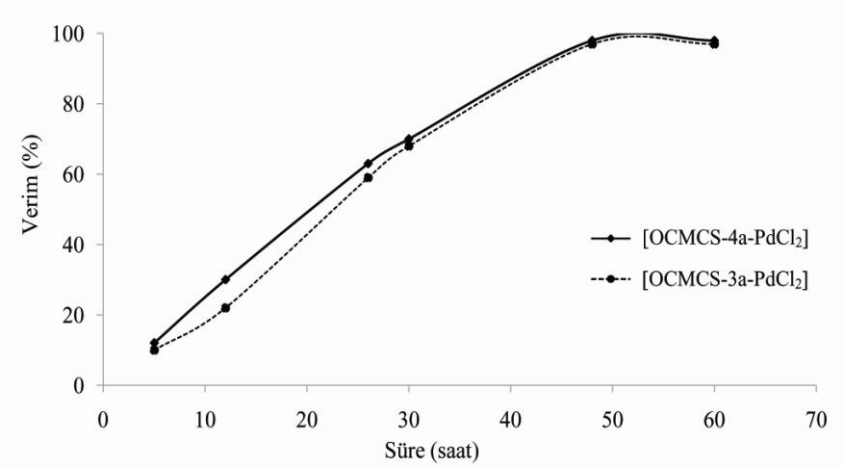


Şekil 2.21: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizör için farklı reaksiyon sıcaklıklarının Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi.

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, 6 mL toluen, % 0.02 mol katalizör, 60 sa

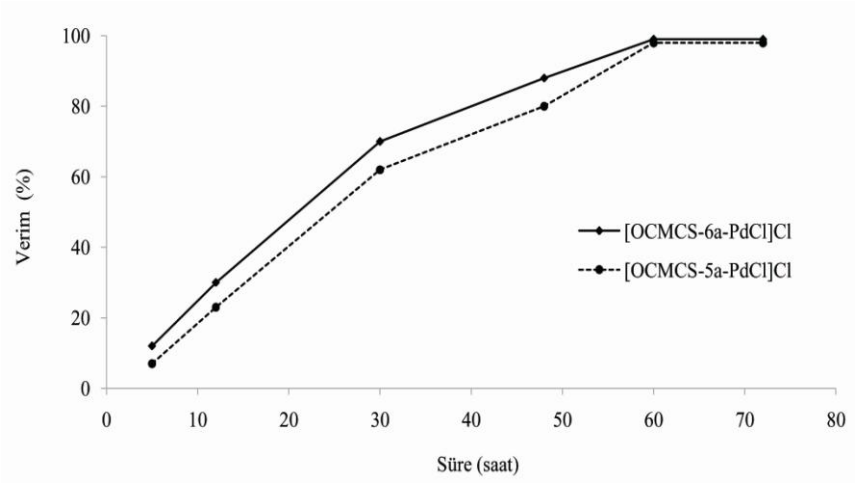
2.8.3 Uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi

Reaksiyon süresinin belirlenmesi için farklı reaksiyon sürelerinde reaksiyonlar gerçekleştirildi (Şekil 2.22 ve Şekil 2. 23) ve en uygun reaksiyon süreleri belirlendi.



Şekil 2.22: [OCMCS-3a-$PdCl_2$]ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri için farklı reaksiyon sürelerinin Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi.

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, 6 mL toluen,% 0.04 mol katalizör, 100 °C



Şekil 2. 23: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizör için farklı reaksiyon sürelerinin Suzuki reaksiyonları üzerine etkisi.

Reaksiyon Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, % 0.02 mol katalizör, 6 mL toluen, 100 °C

2.8.4 Uygun baz sisteminin ayarlanması

Suzuki kenetlenme reaksiyonlarındaki en önemli parametrelerden biri de uygun baz seçimidir. Baz kenetlenme reaksiyonunun transmetalasyon basamağında önemli rol oynamaktadır. Reaksiyonların en yüksek verimle gerçekleşebilmesi için, çeşitli bazlar kullanılarak optimum şartlar altında reaksiyonlar gerçekleştirildi (Çizelge 2.2) ve en yüksek dönüşümün gerçekleştiği baz sistemi K_2CO_3 olarak belirlenmiştir

Çizelge 2.2: Baz sisteminin Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi.

Baz	Verim (%)	Verim* (%)
NaOH	43	51
KOH	52	62
Cs_2CO_3	64	55
K_2CO_3	97	99

Tepkime Şartları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol baz, %0.04mol katalizör ([OCMCS-3a-$PdCl_2$]), 6 mL toluen, 100 °C, 48sa

* % 0.02mol katalizör ([OCMCS-5a-PdCl]Cl), 60sa

2.8.5 Boş (kör) deneme

Sentezlenen paladyum komplekslerinin katalitik etkisini belirlemek için boş denemeler gerçekleştirildi. Schlenk tüpüne paladyum katalizörleri hariç diğer reaktifler ilave edilerek belirlenen optimum şartlar altında reaksiyon gerçekleştirildi fakat hiçbir ürün oluşumu gözlenmedi.

2.9 Genel Yöntem

50 mL' lik vida kapaklı Schlenk tüpüne sentezlenen paladyum katalizörlerinden % 0.04 mol veya 0.02 mol (aril halojenüre göre) ilave edildikten sonra, üzerine 6 mL toluen ilave edilerek katalizörlerin karışması sağlandı. Daha sonra çözelti ortamına 1.12 mmol aril halojenür, 1.87 mmol fenil boronik asit ve 3.75 mmol baz (K_2CO_3) ilave edildi ve 100 °C de 48 yada 60 saat azot atmosferinde karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile reaksiyonun tamamlandığı gözlendikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 3 kez 10 mL su ile ekstraksiyon yapıldı. Sulu faz ile organik faz ayırma hunisi yardımı ile ayrıldıktan sonra, organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu ve elde edilen bileşiğin GC-MS ve ^1H NMR analizleri alındı ve karakterize edildi.

2.10 Civa Testi

Sentezlenen katalizörler belirlenen model reaksiyon ve belirlenen optimum şartlar altında civa testleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir. 4-bromoanisol ile fenil boronik asit arasındaki Suzuki kenetleme reaksiyonları civa ilave edilmeden diğer reaktifler ve[OCMCS-3a-$PdCl_2$] ya da [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörleri ilavesi ile 24 saat, [OCMCS-5a-PdCl]Cl ya da [OCMCS-5a-PdCl]Cl katalizörleri ilavesi ile ise 30 saat 100 °C karıştırıldı. Daha sonra katalizörlerin mol oranın 300 katı civa ilave edilerek [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ya da [OCMCS-4a-$PdCl_2$] ile 24 saat, [OCMCS-5a-PdCl]Cl ya da [OCMCS-5a-PdCl]Cl katalizörleri ile 30 saat daha reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon süreleri tamamlandıktan sonra genel prosedürdeki işlem takip edilerek ürünler elde edilmiştir.

2.11 Leaching Testi

Yapılan çevrimler sonucunda, elde edilen ürünler sıcak iken süzüldükten sonra süzüntülerdeki % Pd miktarları ICP-OES ile ölçülmüştür.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyon Çalışmaları

3.1.1 Çözünürlük

Elde edilen mono imin Schiff bazları (3a, 4a, 5a ve 6a) metanol, etanol DMF, DMSO gibi yaygın polar organik çözücülerde çözünmektedir. Kitosan sadece zayıf asitlerde çözünmesine karşın sentezlenen O-karboksimetil kitosan Schiff bazı türevlerinin ise amaçlandığı gibi oda sıcaklığında saf suda tamamen çözündüğü gözlenmiştir. Ayrıca metanol ve etanol gibi polar organik çözücülerde kısmen çözünmekte veya şişmektedir. Komplekslerin sentezinden sonra ise çözünürlüklerinde azalmalar olduğu kaydedilmiştir. Elde edilen Cu(II) kompleksleri sıcak suda çözünürken metanol ve etanolde ise kısmen çözünmektedir. Sentezlenen [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri ise toluen içerisinde kısmen çözünmekte saf su içerisinde ise çözünmemektedir.[OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksleri ise su ve toluende çözünmektedir.

3.1.2 FTIR spektrumları

2,4-pentadion ile meta veya para pozisyonlarındaki aminobenzoik asidin alkol içerisindeki kodenzasyonu (1:1) sonucunda elde edilen mono imin 3a ve 4a bileşiklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 2,4-pentadiona ait olan ve mono imin oluşumunda kullanılmayan serbest (-C=O) gerilmeleri 1710 cm^{-1} beklenirken, hidrojen bağı yapan keto-amin formundan dolayı bu (-C=O) gerilmelerinin 3a bileşiği için 1705 cm^{-1} ve 4a bileşiği için ise 1694 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar keto-amin formu oluşumunun bir göstergesidir [41]. Ayrıca hem 3a bileşiği hem de 4a bileşiği için sırasıyla 3338 ve 3339 cm^{-1} gözlenen orta şiddette eğilmeler O-H ve N-H gruplarına ait hidrojen bağlarına, 3a için 1283cm^{-1}ve 4a için 1287 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli adsorpsiyon hidrojen bağlı halka sistemindeki O-H gruplarına ve 3a için 1487cm^{-1}(Ek Şekil A.1) ve 4a için 1499 cm^{-1} gözlenen (Ek Şekil A.2) gerilmelerde C-N varlığının bir kanıtıdır [42].

5a ve 6a bileşiklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde ise, başlangıç maddeleri olan anilin ve izopropil aniline ait olan ve 3433 ve 3353 cm^{-1} civarındaki birincil amin titreşimlerinden kaynaklanan bandların kaybolduğu ve1634 cm^{-1} de 5a bileşiği için ve 6a için ise 1638 cm^{-1} de imin (C=N) titreşimlerine atfedilen yeni sinyallerin gözlenmesi, 2,6-diasetil piridinin hem anilin hemde izopropil aniline

kondenzasyonunu göstermektedir. Diğer yandan 5a bileşiği için 1697 cm^{-1} ve 6a bileşiği için ise 1699 cm^{-1} deki titreşimler 2,6-diasetil piridinin serbest halde bulunan (mono imin oluşumunda kullanılmayan) (-C=O) gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu titreşimler kondenzasyonların 1:1 gerçekleştiğini de göstermektedir. Ayrıca 5a bileşiği için 1592 ve1579 cm^{-1} (Ek Şekil A.3) ve 6a bileşiği için ise 1605 ve1563 cm^{-1} deki (Ek Şekil A.4) titreşimler aromatik halka C=C gerilmelerine atfedilmiştir [23].

Ticari olarak satın alınan ve deasetilasyon derecesi % 75–85 olan kitosanın infrared spektrumu incelendiğinde, kitosan için karakteristik olan amid I (C=O) ve NH_2 bandları sırayla 1651 cm^{-1} ve 1586 cm^{-1} de (Ek Şekil A.5) gözlenmiştir. Kitosanın deasetillenmesi sonucunda 1651 cm^{-1} de bandın şiddetinin azaldığı ve 1586 cm^{-1} deki bandın 1589 cm^{-1} kayması ve şiddetinin artması (Ek Şekil A.6) deasetillenmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir [43-45]. Ayrıca spektrumdaki diğer önemli bandlar şunlardır: simetrik ve asimetrik NH_2 gerilmeleri 3430 ve 3361cm^{-1} de, C-N amino grupları aksiyal deformasyonu 1323 cm^{-1}, C–O asimetrik gerilme titreşimleri 1077cm^{-1} ve primer hidroksil gruplarının (CH_2-OH) C-O gerilmeleri ise 1029 cm^{-1} de gözlenmiştir [42, 46].

Suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının FTIR spektrumları incelendiğinde, kitosana ait olan 1589 cm^{-1} de NH_2 eğilme titreşimlerinden kaynaklanan bandın şiddetin azaldığı hatta kaybolduğu gözlenmiştir. Ayrıca [OCMCS-3a].2H_2O bileşiği için 1625 cm^{-1}'de (Ek Şekil A.7) ve [OCMCS-4a].2H_2O bileşiği için ise 1635 cm^{-1}(Ek Şekil A.10) imin (C=N) titreşimlerine atfedilen yeni bir sinyalin gözlenmesi ve 3a bileşiğinin 1705 cm^{-1}, 4a bileşiği için ise 1694 cm^{-1} serbest (-C=O) gerilmelerinden kaynaklanan bandların kaybolması, 3a ve 4a bileşiklerinin kitosana kondenzasyonunu göstermektedir. [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] spektrumlarında ise, 5a için 1697 cm^{-1}, 6a için ise 1699 cm^{-1} deki serbest halde bulunan (-C=O) gerilmelerinden kaynaklanan bandların kaybolduğu ve [OCMCS-5a] bileşiği için 1645 cm^{-1}(Ek Şekil A.13) [OCMCS-6a] bileşiği için ise 1641 cm^{-1} de (Ek Şekil A.17) imin titreşimlerine (-C=N) ait olan yeni bandlar gözlenmiştir. Bu bandların varlığı 5a ve 6a bileşiklerinin kitosana kondenzasyonunu göstermektedir. Ayrıca karboksimetilasyonun gerçekleşmesi ile karboksimetil karbonil gruplarına ait gerilmeler spektrumlarda gözlenmiştir. [OCMCS-3a].2H_2O bileşiği için bu gerilmeler 1731 cm^{-1} [OCMCS-4a].2H_2O bileşiği için 1717 cm^{-1} [OCMCS-5a] bileşiği için 1724 cm^{-1} ve [OCMCS-6a] bileşiği için ise 1739 cm^{-1}band verdiği

gözlenmiştir. Yine spektrumlarda karboksimetil karbonil gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmeleri de [OCMCS-3a].2H_2O bileşiği için 1611 ve 1525 cm^{-1} de, [OCMCS-4a].2H_2O bileşiği için ise 1605 ve 1515 cm^{-1} de, [OCMCS-5a] bileşiği için 1612 ve 1519cm^{-1} ve [OCMCS-6a] bileşiği için ise 1611 ve 1510 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca kitosanın sahip olduğu primer hidroksil gruplarından (CH_2-OH) C-O kaynaklanan gerilmelerinin (1029 cm^{-1}) karboksimetilasyonun gerçekleşmesi ile kaybolması karboksimetilasyonun kitosanın C6 ait oksijen atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir [39].

Sentezlenen metal komplekslerinin spektrumları incelendiğinde ise, imin titreşimlerinden kaynaklanan bandların suda çözünür karboksimetil kitosan Schiff baz ligandlarına göre daha düşük dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Bu titreşimler [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksi için 1617 cm^{-1} (Ek Şekil A.8), [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksi için 1614 cm^{-1} (Ek Şekil A.9), [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O için 1622 cm^{-1} (Ek Şekil A.11), [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksi için 1618 cm^{-1} (Ek Şekil A.12), [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksi için 1626 cm^{-1} (Ek Şekil A.14), [OCMCS-5a-PdCl]Cl için ise 1620 cm^{-1} (Ek Şekil A.15), [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksi için 1610 cm^{-1} (Ek Şekil A.17), [OCMCS-6a-PdCl]Cl için 1624cm^{-1} de (Ek Şekil A.18) gözlemlenmiştir. Bu kaymalarda metal iyonlarının ligandların yapısında bulunan imin azotu üzerinden koordinasyonunu göstermektedir [42, 47, 48]. Ayrıca sentezlenen Cu(II) komplekslerinin spektrumlarında metale koordine olan asetat gruplarına ait (-C=O) gerilmelerinin asimetrik ve simetrik gerilmeleri [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksi için 1567 ve 1380 cm^{-1}, [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksi için 1575 ve 1387 cm^{-1}, [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] kompleksi için 1588 ve 1387 cm^{-1}, [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksi için ise 1555 ve 1387 cm^{-1} de gözlenmiştir [49, 50].

3.1.3 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{13}C CP-MAS NMR spektrumları

3a ve 4a bileşiklerinin ^{1}H NMR ve incelendiğinde, 3a bileşiği için 5.81 ppm'de (Ek Şekil B.1) 4a bileşiği için ise 5.53 ppm'de (Ek Şekil B.3) gözlenen N-H grubuna ait singlet sinyallerin varlığı yapıların keto-amin tautomerizasyonuna sahip olduğu göstermektedir. Ayrıca yine 3a bileşiği için 5.31 ppm'de 9 nolu C atomuna ait ve 4a bileşiği için ise 5.22 ppm'de 8 nolu C atomuna ait protonların singlet sinyaller vermesi de tautomerizasyonuna diğer bir kanıtıdır. ^{13}C NMR spektrumlarına bakıldığında ise 3a için 195.17 ppm (Ek Şekil B.2) ve 4a bileşiği için ise 196.66

ppm'de gözlenen sinyaller, mono imin oluşumunda kullanılmayan (-C=O) gruplarına atfedilmiştir (Ek Şekil B.4). Bu sinyaller kondenzasyonun 1:1 olduğunu da göstermektedir [42].

5a bileşiği ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil B.5) 2,6-diasetil piridine ait olan metil gruplarının singlet sinyalleri 2.35 ve 2.73 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait sinyaller ise 6.88, 7.13, 7.41, 8.06, 8.18, 8.22 ppm'de gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil B.6) 5a bileşiği için 166.92 ppm'de imin titreşimlerinden kaynaklanan sinyalin gözlenmesi 2,6-diasetil piridinin aniline kondenzasyonunu göstermektedir. Ayrıca 5a bileşiği için 199.35 ppm'de gözlenen bağ yapmamış (-C=O) grubuna ait sinyalin varlığıda kondenzasyonların 1:1 gerçekleştiğini göstermektedir [51].

6a bileşiği ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil B.7) ise, 2.36 ve 2.73 ppm'de gözlenen sinyaller 2,6-diasetil piridine ait metil gruplarından kaynaklanmaktadır. 1.24 ve 2.91 ppm'de gözlenen singlet ve multiplet sinyaller sırasıyla ise isopropil aniline ait $–CH_3$ ve –CH protonlarına aittir. Ayrıca aromatik halkaya ait sinyaller ise 6.82, 7.27, 8.05, 8.19, 8.31 ppm'de gözlenmiştir. 6a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumunda (Ek Şekil B.8) ise 166.92 ppm'de imin titreşimlerinden kaynaklanan sinyalin gözlenmesi ve 199.35 ppm'de gözlenen bağ yapmayan (-C=O) grubuna ait sinyalin varlığıda kondenzasyonların 1:1 gerçekleştiğini göstermektedir [51].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, tamamen deasetillenmemiş kitosanın ^{13}C CP-MAS NMR spektrumunda 23.5 ppm'de ($–CH_3$) ve 173.9 ppm'de (–C=O) gruplarına ait sinyaller gözlendiği rapor edilmiştir [52, 53]. Mevcut tez çalışmasında ise ticari olarak alınan, alkali ortamda tamamen deasetillenen kitosanın ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil B.9), $–CH_3$ ve –C=O gruplarına ait sinyallerin gözlenmemesi kitosanın neredeyse yüzde yüze yakın deasetillendiğinin bir göstergesidir.

Kitosan ile mono imin (3a)-(6a) bileşiklerinin kondenzasyonu sonucunda elde edilen ürünlerin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu incelendiğinde, 3a bileşiği için 195.17 ppm, 4a bileşiği için 196.66 ppm, 5a ve 6a bileşiği için ise 199.35 ppm'de bağ yapmayan (-C=O) gruplarından kaynaklanan sinyallerin kaybolduğu ve CS-3a bileşiği için 164.13 ppm (Ek Şekil B.10), CS-4a bileşiği için 163.79 ppm (Ek Şekil B.11), [OCMCS-5a] bileşiği için 166.76 ppm (Ek Şekil B.12) ve [OCMCS-6a] bileşiği için ise 166.15 ppm'de imin (-C=N) karbonuna ait sinyallerin varlığı (Ek Şekil B.13)

kitosan ile (3a)-(6a) bileşiklerinin kondenzasyonunu doğrulamaktadır [38]. Ayrıca [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] bileşiği için sırasıyla 177.76 ppm ve 178.59 ppm'de karboksimetil (-C=O) grubuna ait sinyalin varlığı karboksimetilasyonun da gerçekleştiğini göstermektedir.

3.1.4 TG-DTG spektrumları

Kitosanın TG/DTG diyagramı incelendiğinde, üç basamakta kütle kaybı gerçekleştiği gözlenmiştir (Ek Şekil D.1). Birinci basamak 0-150.3 °C arasında % 10.66 kütle kaybı adsorbe olmuş sudan kaynaklanmaktadır [54]. İkinci basamak da ise 150.3-400.5 °C arasında % 44.88'lik kayıp ise kitosanın asetillenmiş ve deasetillenmiş birimleri ile molekülün sakkarit yapısının bozulmasına; 400.5-650 °C arasında % 10.64'lik kayıp ise glukoz amin kalıntılarının termal bozunma basamağı olduğu düşünülmektedir [55]. Kitosanın ana termal bozunma sıcaklığı (DTG_{mak}) ise 302.2 °C olarak ölçülmüştür (Ek Şekil D.1). Kitosan termal olarak kararlı bir biyopolimer olmasına rağmen, kitosana uygulanan kimyasal modifikasyonlar (Schiff bazı, karboksimetilasyon gibi) ve metal iyonlarının koordinasyonu gibi işlemlerden sonra kitosanın DTG_{mak}'ında belirgin bir değişme ve azalma olduğu yani kitosanın termal kararlılığının azaldığı daha önceki çalışmalarda kaydedilmiştir [29, 56]. Mevcut çalışmada ise, suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının TG/DTG diyagramları incelendiğinde literatüre benzer şekilde DTG_{mak}'larında bariz azalmalar olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının DTG_{mak}'ları şu şekildedir: [OCMCS-3a].$2H_2O$: 198.2 °C (Ek Şekil D.2), [OCMCS-4a].$2H_2O$: 240.5 °C (Ek Şekil D.5), [OCMCS-5a]: 197.5 °C (Ek Şekil D.8), [OCMCS-6a]: 206.5 °C'dir (Ek Şekil D.11). Bu azalmalar kitosan üzerindeki serbest amino grupları sayısının Schiff bazı oluşumu ile birlikte azalmasına, buna bağlı olarak kitosanın sahip olduğu hidrojen bağlarının deformasyona uğramasına ve kitosanın kristalinite değerinin düşmesi ile birlikte DTG_{mak} değerlerinin düşmesine bağlanabilinir [29, 42, 54, 57].

Ayrıca sentezlenen karboksimetil kitosan Schiff bazlarının TG/DTG diyagramlarında üç basamakta kütle kaybı olduğu gözlemiştir. Birinci basamak adsorbe olmuş su moleküllerinden, ikinci basamak serbest halde bulunan kitosan birimlerinin bozunması ve üçüncü basamakta ise kondanze olmuş kitosan birimlerinin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir ve daha detaylı bilgi Çizelge 3.1'de verilmiştir [29].

Metal komplekslerinin TG/DTG diyagramları incelendiğinde kitosan göre termal kararlılığında azalma olduğu fakat sentezlendiği ligandlarına göre ise termal olarak daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin DTG_{mak}'ları şu şekildedir: [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$: 240.5 °C (Ek Şekil D.3), [OCMCS-3a-$PdCl_2$]: 244.2 °C (Ek Şekil D.4), [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$: 226.5 °C (Ek Şekil D.6), [OCMCS-4a-$PdCl_2$]: 242.5 °C (Ek Şekil D.7), [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$]: 245.4 °C (Ek Şekil D.9), [OCMCS-5a-PdCl]Cl: 215.2 °C (Ek Şekil D.10), [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$]: 254.1 °C (Ek Şekil D.12), [OCMCS-6a-PdCl]Cl: 220.5 °C (Ek Şekil D.13) olarak bulunmuştur.

Sentezlenen Cu(II) komplekslerin TG/DTG diyagramlarında dört basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. Birinci basamaktaki kütle kaybı, adsorbe olmuş su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki kütle kaybı, metale koordine olan asetat birimlerinin bozunması, üçüncü basamaktaki kütle kaybı, serbest kitosan birimleri bozunmasından ve dördüncü basamaktaki kütle kaybı ise hem imin azotu ile metal arasındaki koordinasyon bağının hem de kondanze olmuş kitosan birimlerinin bozunmasına atfedilmiş [29, 42] ve detaylı bilgi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Pd(II) komplekslerinin TG/DTG diyagramında ise üç basamakta kütle kaybı gözlenmiştir. Birinci basamak adsorbe olmuş su moleküllerinden, ikinci basamak serbest kitosan birimleri ve üçüncü basamak ise kondanze olmuş kitosan birimleri ile imin azotu ile metal arasındaki koordinasyon bağının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [29, 42].

Ayrıca sentezlenen bütün metal kompleksleri TG/DTG diyagramlarında ligandlarına göre bozunmadan kalan madde miktarlarında artış gözlenmiştir (Çizelge 3.1). Bu artışların metal oksit kalıntılarından kaynaklandığı düşünülmüştür [33]. Bütün TG/DTG spektrumları incelendiğinde kitosanın hem suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarına hemde onların Cu(II), Pd(II) komplekslerine göre termal olarak daha kararlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.1: Sentezlenen bileşiklerin TG/DTG verileri.

Numune Kod.	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	Toplam kütle kaybı (%)	Bozunmadan kalan miktar (%)	DTG_{mak} (°C)
CS	25-150.3	10.66			
	150.3-399.3	44.27	65.57	34.43	302.2
	399.3-650	10.64			
[OCMCS-3a].2H_2O	25-148.6	11.59			
	148.6-400.5	43.18	64.01	35.99	198.2
	400.5-650	9.24			
[OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O	25-101	3.10			
	101-196.8	12.40	56.60	43.40	240.5
	196.8-399	32.90			
	399-650	8.20			
[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	25-148.9	11.24			
	148.9-398.2	23.76	46.56	53.44	244.2
	398.2-650	11.56			
[OCMCS-4a].2H_2O	25-149.3	12.80			
	149.3-399.3	48.70	71.10	28.90	242.5
	399.3-650	9.60			
[OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O	25-149.5	8.48			
	149.5-203.3	8.17	54.60	45.40	226.5
	203.3-402.2	31.29			
	402.2-650	6.66			

Çizelge 3.1: (devam).

[OCMCS-4a-$PdCl_2$]	25-149.6	11.26			
	149.6-399.5	34.93	58.00	42.00	242.1
	399.5-650	11.81			
[OCMCS-5a]	25-146	14.46			
	146-349.6	45.71	70.94	29.06	197.5
	349.6-650	10.77			
[OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$]	25-124.1	7.10			
	124.1-220	13.00	53.10	46.90	245.4
	220-399.7	22.60			
	399.7-650	10.40			
[OCMCS-5a-PdCl]Cl	25-149.4	6.37			
	149.4-350	48.25	59.41	40.59	215.2
	350-650	4.79			
[OCMCS-6a]	25-150.9	12.07			
	150.9-350	47.58	71.36	28.64	206.5
	350-650	11.71			
[OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$]	25-127.8	7.40			
	127.8-214.7	14.90	52.78	47.22	254.1
	214.7-399	31.50			
	399-650	9.80			
[OCMCS-6a-PdCl]Cl	25-149.9	7.48			
	149.9-349	37.10	52.78	47.22	220.5
	349-650	8.20			

3.1.5 XRD spektrumları

Kitosanın sahip olmuş olduğu kuvvetli moleküller arası hidrojen bağlarından dolayı diğer doğal karbonhidrat polimerlere göre daha yüksek kristalinite karakterine sahip olduğu bilinmektedir [58, 59]. Kitosan üzerine yapılan çalışmaların XRD spektrumları incelendiğinde kitosan için karakteristik olan 2θ = 10.4° ve 19.8° de olmak üzere iki pik verdiği bilinmektedir [59]. Mevcut tez çalışmasında tekrar deasetile edilmiş kitosanın XRD spektrumu incelendiğinde, literatüre uygun şekilde 2θ = 10.44° ve 19.86° iki pik verdiği gözlenmiştir (Ek Şekil E.1). Ayrıca kitine ait olan ve ~9°, ~12°, ~21°, ~23°, ~26°'de piklerin spektrumda gözlenmemesi de kitosanın deasetillendiğinin diğer bir kanıtıdır [60].

Mevcut çalışmada, suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının XRD spektrumları incelendiğinde ise, 2θ = 19.8° deki pikin şiddetinin azaldığı hatta kaybolduğu görülmektedir (Ek Şekil E.2, Ek Şekil E.5, Ek Şekil E.8, Ek Şekil E.11). Bu azalma ve kaybolma, kitosan üzerindeki serbest NH_2 gruplarının (3a)-(6a) bileşiklerindeki bağ yapmamış karbonil grupları arasındaki kondenzasyondan kaynaklandığı düşünülmüştür [57]. Kitosana uygulanan kimyasal modifikasyonlardan sonra (Schiff bazı, karboksimetilasyon, metal kompleks oluşumu vb) kitosanın sahip olduğu hidrojen bağlarının deformasyona uğraması sonucunda, kristalinite değerinde azalma olacağı da beklenmektedir [57, 61]. Mevcut çalışmada hem suda çözünür karboksimetil kitosan Schiff baz türevleri hem de sentezlenen Cu(II) ve Pd(II) komplekslerin XRD spektrumları incelendiğinde kristalinite değerlerinde kitosana göre bariz azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bu azalmalar hem kondenzasyonun hem de karboksimetilasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

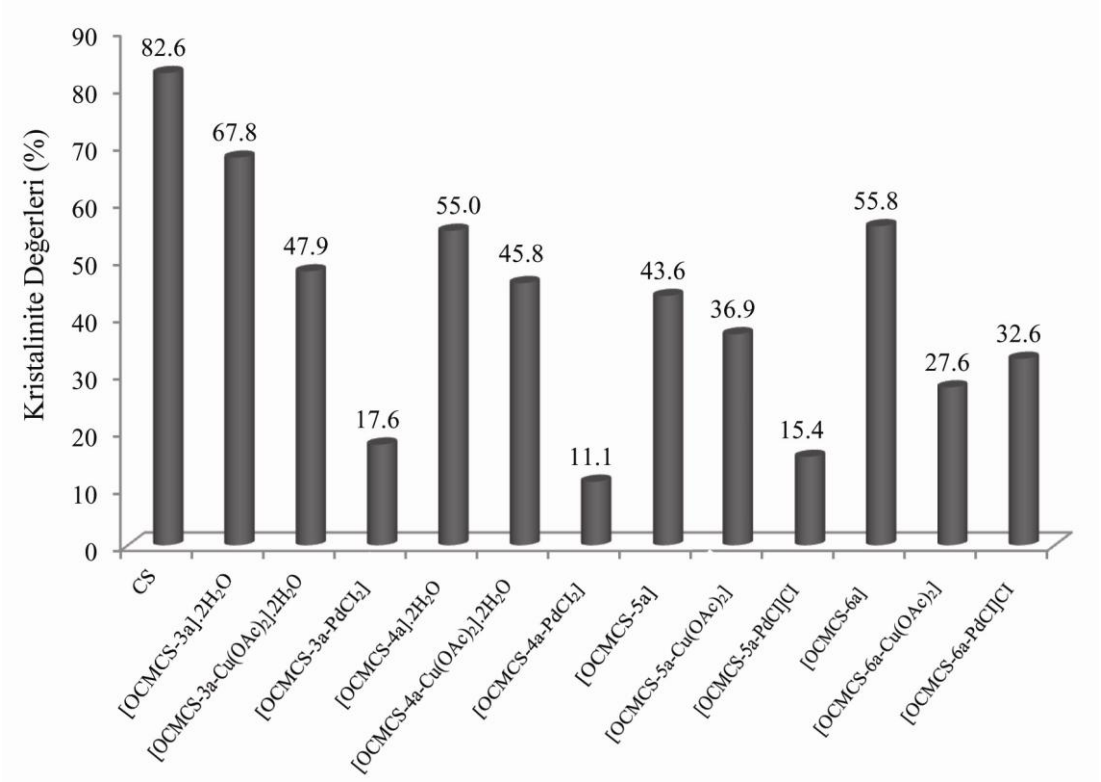
Elde edilen metal komplekslerinin XRD spektrumları incelendiğinde ise hem kristalinite değerlerinde düşüş hemde, pik şiddetlerinin azaldığı ve genişlediği gözlenmiştir (Ek Şekil E.3, Ek Şekil E.4, Ek Şekil E.6, Ek Şekil E.7, Ek Şekil E.9, Ek Şekil E.10, Ek Şekil E.12, Ek Şekil E.13). Bu değişimlerde metal iyonlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir [57, 59]. Tüm spektrumlar incelendiğinde metal komplekslerinin ve suda çözünür karboksimetil kitosan Schiff bazları türevlerinin kitosan göre daha amorf bir yapıya sahip olduğu söylenebilinir.

Ayrıca aşağıdaki formül kullanılarak sentezlenen bütün bileşiklerin kristalinite indeks değerleri hesaplanmış [30, 62] ve Şekil 3.1'de verilmiştir.

$$\text{Kristalinite indeks (\%)} = \left[\frac{[(I_{110} - I_{am})]}{I_{am}} \right] \times 100 \quad (1)$$

I_{110}: ~ 20° deki maksimum pik yoğunluğu

I_{am}: 16°amorf kırınım şiddeti



Şekil 3.1: Sentezlenen ligand ve komplekslerin kristalinite değerleri.

Hesaplanan kristalinite indeks değerlerindeki farklılıkların sebebi ise suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının farklı aromatik gruplara sahip olması, hidrofobik etkileşimler, sterik engeller ve π-π istiflenmesi gibi etkenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir [30, 42, 63].

3.1.6 SEM ve EDAKS spektrumları

Kitosanın SEM ile yüzey morfolojisi incelendiğinde (Ek Şekil F.1); yüzeyinin oldukça pürüzsüz ve düz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazı türevlerinin yüzey morfolojileri incelendiğinde (Ek Şekil F.2, Ek Şekil F.5, Ek Şekil F.8, Ek Şekil F.11), kitosana kıyasla daha yoğun ve engebeli bir yüzey yapılarına sahip olduğu görülmektedir. Yüzey görüntülerindeki bu

farklılıklarının sebebinin, kitosana uygulanan kondenzasyon işlemi (Schiff baz oluşumu) ve karboksimetilasyonun gerçekleşmesine bağlanabilinir [57]. Sentezlenen Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinin yüzey görüntülerinin (Ek Şekil F.3, Ek Şekil F.4, Ek Şekil F.6, Ek Şekil F.7, Ek Şekil F.9, Ek Şekil F.10, Ek Şekil F.12, Ek Şekil F.13) ise hem şekil hemde boyut olarak kitosan ve ligandlarına oranla farklılıkların oluşması metal iyonlarının koordinasyonunu destekler niteliktedir [64, 65]. Ayrıca elde edilen bakır komplekslerinin yüzey görüntülerinin paladyum komplekslerine göre daha düzenli bir yapıya sahip olduğu da gözlenmiştir.

Metal iyonlarının varlığını tespit etmek için, sentezlenen bütün metal komplekslerin EDAKS spektrumları alınmıştır (Ek Şekil G.1, Ek Şekil G.2, Ek Şekil G.3, Ek Şekil G.4, Ek Şekil G.5, Ek Şekil G.6, Ek Şekil G.7, Ek Şekil G.8). Metal komplekslerinin EDAKS spektrumları incelendiğinde hem bakır hemde paladyum iyonlarının varlığı spektrumlarda gözlemlenmiştir. Ayrıca Pd(II) komplekslerinin EDAKS spektrumlarında metala koordine olan klorür iyonlarının varlığı da gözlenmiştir. Bütün bu görüntüler metal iyonlarının, suda çözünür. O-karboksimetil kitosan Schiff bazı türevi ligandlarına koordinasyonunu desteklemektedir.

3.1.7 UV-Vis Spektrumları

Literatürde kitosan ile ilgili yapılan çalışmaların elektronik spektrumları incelendiğinde 300-800 nm arasında hiç bir geçiş gözlenmediği rapor edilmiştir [66]. Mevcut çalışmada kitosanın elektronik spektrumu incelenmiş ve hiçbir geçiş gözlenmemiştir. Suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazlarının elektronik spektrumları alındığında ise, 400 nm altında [OCMCS-3a].2H_2O bileşiği için 286 ve 313 nm (Ek Şekil H.1), [OCMCS-4a].2H_2O bileşiği için 266 ve 305 nm (Ek Şekil H.2), [OCMCS-5a] bileşiği için 241ve 315 nm (Ek Şekil H.3) ve [OCMCS-6a] bileşiği için ise 248 ve 320 nm de (Ek Şekil H.4) olmak üzere orta derecede şiddetli iki soğurma bantları gözlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla aromatik halka π-π^* ve imin (C=N) n-π^* geçişlerine atfedilmiştir [33, 57].

Sentezlenen Cu(II) ve Pd(II) komplekslerin elektronik spektrumlarında ise bu geçişlerin daha yüksek dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar, metal iyonlarının suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazı ligandlarına ait imin azotları üzerinden koordinasyonunun bir göstergesi olduğu düşünülmektedir [57]. Ayrıca [OCMCS-3a-Cu($OAc)_2$].2H_2O kompleksi için 730 nm (Ek Şekil H.1), [OCMCS-4a-Cu($OAc)_2$].2H_2O kompleksi için 680 nm de (Ek Şekil H.2) olmak üzere

d-d geçişlerinden kaynaklanan yeni bir band gözlenmiş [33] ve komplekslerin geometrisinin kare düzlem olduğu düşünülmüştür. [OCMCS-5a-Cu$(OAc)_2$] kompleksinde 744nm (Ek Şekil H.3) ve [OCMCS-6a-Cu$(OAc)_2$] kompleksinde ise 732nm'de (Ek Şekil H.4) d-d geçişlerinden kaynaklanan yeni bir geçiş gözlenmiştir. Yüksek dalga boyunda gözlenen bu geçişler son iki bakır kompleksleri için beş koordinasyonlu kare piramit geometriyi desteklemektedir [63]. Sentezlenen paladyum komplekslerinde ise zayıf iki yeni d-d geçişleri gözlenmiştir. Bu geçişler [OCMCS-3a-$PdCl_2$] için 360 ve 450 nm (Ek Şekil H.1), [OCMCS-4a-$PdCl_2$] için 365 ve 470 nm (Ek Şekil H.2), [OCMCS-5a-PdCl]Cl için 380 ve 517 nm (Ek Şekil H.3) ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksi için ise 389 ve 520 nm'de gözlenmiştir (Ek Şekil H.4). Gözlenen bu geçişler paladyum kompleksleri kare düzlem geometrisi ile uyum içerisindedir [67, 68].

3.1.8 Manyetik moment ve molar iletkenlik

Sentezlenen Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinin geometrilerini belirlemek için manyetik moment ve molar iletkenlik ölçümleri yapıldı. [OCMCS-3a-Cu $(OAc)_2$].$2H_2O$ ve [OCMCS-4a-Cu$(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksleri için oda sıcaklığında yapılan manyetik moment ölçüm sonucunda sırasıyla 1.81 BM ve 1.78 BM olarak bulunmuştur. Ölçülen bu değerler d^9 sistemine sahip kare düzlem kompleksleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir [63]. [OCMCS-5a-Cu$(OAc)_2$] ve [OCMCS-6a-Cu$(OAc)_2$] kompleksleri için yapılan manyetik moment ölçümleri sonucunda ise sırasıyla 1.74 BM ve 1.81 BM olarak bulunmuş ve bulunan bu değerler d^9 sistemine sahip beş koordinasyonlu kare piramit geometrisi için uygun olduğu gözlenmiştir [63]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde Pd(II) komplekslerinin kare düzlem geometriyi tercih ettiği bilinmektedir [59, 69]. Ayrıca d^8 sistemine sahip bu komplekslerin diyamagnetik özelliğe sahip olması beklenmektedir. Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin yapılan manyetik moment ölçümleri sonucunda diyamagnetik özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

Diğer yandan [OCMCS-3a].$2H_2O$ ve [OCMCS-4a].$2H_2O$ ligandlarına ait komplekslerin oda sıcaklığında yapılan molar iletkenlik ölçümleri sonucunda [OCMCS-3a-Cu$(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksi için 18 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, [OCMCS-4a-Cu$(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksi için 14 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksi için 19 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksi için ise 15 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu düşük molar iletkenlik değerleri hem Cu(II) hemde

Pd(II) komplekslerinin iletken olmayan doğasını yansıtmaktadır. [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] ligandlarına ait Cu(II) kompleksleri için yapılan molar iletkenlik ölçümlerinde ise [OCMCS-5a-$Cu(OAc)_2$] ve [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksleri için sırasıyla 18 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ve 15 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu değerler Cu(II) komplekslerinin iletken olmayan doğasını yansıtmaktadır. Ayrıca Pd(II) kompleksleri için ölçülen molar iletkenlik değerleri ise [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksi için 56 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ve [O-CMCS-6a-PdCl]Cl için ise 62 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ölçülen bu değerler, komplekslerin 1:1 elektrolit doğasına uygun olduğunu göstermektedir [70, 71].

3.1.9 Elementel analiz ve ICP-OES ölçümleri

Suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff bazı çalışmalarında kullanılan en önemli karakterizasyon tekniklerden biride elementel analiz sonuçlarının özellikle (C/N) oranlarının değerlendirilmesidir. C/N oranlarının değerlendirilmesine geçmeden önce deasetillenmiş kitosanın deasetilasyon derecesi (DD) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmış [30] ve DD değeri: % 98.38 olarak bulunmuştur.

$$DD = \left[1 - \frac{(C/N-5.145)}{(6.861-5.145)} \right] x\ 100 \qquad (2)$$

Elementel analiz verileri incelendiğinde, kitosan için C/N değeri 5.17 olarak hesaplanırken suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff baz türevleri olan [OCMCS-3a].$2H_2O$ bileşiği için 9.60, [OCMCS-4a].$2H_2O$ bileşiği için 9.30, [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] bileşikleri için ise sırası ile 6.21 ve 6.63 olarak belirlenmiştir. Kitosan göre C/N azot değerlerindeki artışların hem (3a)-(6a) bileşiklerinin kitosana kondenzasyonlarını hemde karboksimetilasyonun gerçekleşmesinin bir göstergesidir. Ayrıca aşağıdaki formül kullanılarak sübstitüsyon derece (DS) değerleri hesaplanmıştır. Diğer yandan suda çözünür O-karboksimetil kitosan Schiff baz türevleri ve onların Cu(II), Pd(II) komplekslerine ait elementel analiz verileri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

$$DS = \frac{{}_{a}(C/N)_{m} - (C/N)_{o}}{n} \quad (3)$$

Eşitlikte element analizi ile bulunan kitosanın $(C/N)_o$ değeri ve sentezlenen türevlerinin $(C/N)_m$ değeri, a ve n ise kitosana kondense olan bileşiğin azot ve karbon sayısı olarak formülde yerine konularak DS hesaplanmıştır. Hesaplanan DS değerleri incelendiğinde [OCMCS-3a].$2H_2O$ ve [OCMCS-4a].$2H_2O$ ligandları için sırasıyla 0.36 ve 0.34, [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a] ligandları için ise sırasıyla 0.48 ve 0.44 olarak bulunmuştur. Ayrıca komplekslerin metal içeriklerini belirlemek için, sentezlenen komplekslerin derişik HNO_3 çözeltisi ile parçalanması sağlanarak hazırlanan çözeltilerin ICP-OES ölçümleri alınmış ve belirlenen metal içerikleri (% kütle) Çizelge 3.2′de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Sentezlenen bileşiklerin bulunan elementel analiz verileri.

Bileşik	**Element (%)**					
	Cu	**Pd**	**C**	**H**	**N**	**C/N**
CS	-	-	43.14	6.78	8.34	5.17
[OCMCS-3a].$2H_2O$			50.65	6.90	5.29	9.57
[OCMCS-4a].$2H_2O$			53.57	7.10	5.76	9.30
[OCMCS-3a-Cu $(OAc)_2$].$2H_2O$	17.8		45.87	6.20	5.09	
[OCMCS-4a-Cu $(OAc)_2$].$2H_2O$	22.6		45.90	5.98	5.02	
[OCMCS-3a-$PdCl_2$]		13.0				
[OCMCS-4a-$PdCl_2$]		15.6				
[OCMCS-5a]	-	-	53.57	6.84	8.62	6.21
[OCMCS-6a]	-	-	55.72	7.10	8.40	6.63
[OCMCS-5a-Cu$(OAc)_2$]	13.6	-	47.12	6.31	7.81	
[OCMCS-6a-Cu$(OAc)_2$]	12.7	-	48.51	6.52	7.43	
[OCMCS-5a-PdCl]Cl	-	20.5	45.28	6.12	7.12	
[OCMCS-6a-PdCl]Cl	-	27.7	44.53	6.09	7.23	

3.2 Katalizörün Suzuki Kenetlenme Reaksiyonları Üzerine Etkisi

Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonlarında baz, reaksiyon süresi, katalizörün cinsi ve miktarı gibi etkenlerin reaksiyon üzerine etkisi bilinmektedir [40]. Uygun reaksiyon şartlarını belirlemek için 4-bromoanisol ile fenil boronik asit arasındaki çapraz kenetleme reaksiyonu model reaksiyon olarak seçildi. [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörleri için reaksiyon şartları; katalizör miktarı % 0.04 mol, reaksiyon sıcaklığı 100 °C, baz olarak K_2CO_3 ve reaksiyon süresi 48 saat olarak belirlendi. [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörleri için ise optimum şartlar; % 0.02 mol katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı 100 °C, baz olarak K_2CO_3 ve reaksiyon süresi 60 saat olarak belirlendi.

[OCMCS-3a-$PdCl_2$], [OCMCS-4a-$PdCl_2$], [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörlerinin katalitik aktivitelerini ticari olarak satılan bazı Pd kompleksleri ile karşılaştırmak amacıyla, belirlenen optimum şartlar altında 4-bromoanisol ile fenil boronik asit arasındaki çapraz kenetleme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.3). Sentezlenen Pd(II) katalizörlerinin ticari olarak satın alınan bazı Pd komplekslerinden çok daha yüksek aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Çizelge 3.3: Sentezlenen katalizörler ile ticari olan bazı paladyum bileşiklerinin Suzuki reaksiyonu üzerine etkileri.

Katalizör	**Verim (%)**
$PdCl_2$	17
Na_2PdCl_4	27
[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	96
[OCMCS-4a-$PdCl_2$]	97
[OCMCS-5a-PdCl]Cl	98*
[OCMCS-6a-PdCl]Cl	99*

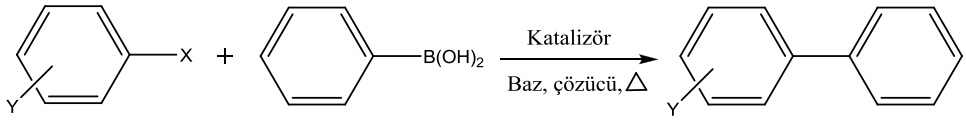
Tepkime Şartları:1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3, % 0.04 mol katalizör, 6 mL toluen, 100 °C, 48sa

* % 0.02 mol katalizör, 60sa

3.2.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonuna substrat üzerindeki fonksiyonel grupların etkisi

Sentezlenen paladyum kompleksleri ile substrat üzerindeki fonksiyonel grupların Suzuki kenetleme tepkimesindeki etkisini belirlemek, çeşitli aril halojenürler ile boronik asidin reaksiyonları gerçekleştirildi ve elde edilen ürün verimleri Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de verilmiştir. Sentezlenen paladyum katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar incelendiğinde (Şekil 3.2), aril bromürler ile gerçekleştirilen reaksiyonların (3 numaralı deney hariç) oldukça yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir (1-7 numaralı deneyler). Aril iyodürler ve aril klorürler varlığında gerçekleştirilen kenetleme reaksiyonları incelendiğinde ise, aril iyodürler ile gerçekleştirilen reaksiyon verimlerinin (8 numaralı deney) daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Farklı halojenürler ile farklı verimler elde edilmesinin, halojenlerin bağ ayrışma enerjilerinden ve büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir [34]. Makhubela ve ark. 2011 tarafından hazırlanan kitosan Schiff baz destekli paladyum katalizörlerinde de aynı şekilde aril bromürler ile yüksek verimler elde edildiği rapor edilmiştir [34]. Aril klorürler ile gerçekleştirilen çapraz kenetleme reaksiyonları incelendiğinde (9 ve 10 numaralı deneyler)ise oldukça düşük verimle reaksiyonların gerçekleştiği bulunmuştur. Reaksiyon verimlerinin düşük olması aril klorürlerin Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonlarındaki zayıf aktivitesinden kaynaklandığı düşünülmüştür [72]. Ayrıca elektron çekici gruplar varlığında da (6 ve 7 numaralı deneyler) reaksiyonların oldukça yüksek verimle katalizlendiği görülmüştür. Gerçekleştirilen tüm reaksiyonlar için TON değerleri hesaplanmış [73] ve Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Reaksiyonlar sonunda elde edilen biarillerin yapıları ise GC-MS ve ^{1}H NMR ile karakterize edilmiştir (Ek Şekil I.1-I10). Deneyler sonucunda, sentezlenen Pd katalizörleri varlığında, reaksiyonların yüksek seçicilik göstermiş ve reaksiyonlar sonucu homo kenetlenme yan ürünleri spektrumlarda gözlenmemiştir.



Şekil 3.2: Suzuki genel tepkimesi.

Çizelge 3.4: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri ile yapılan Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları üzerine fonksiyonel grupların etkisi.

Deney No	X	Y	Verim (%)		TON	
			[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	[OCMCS-4a-$PdCl_2$]	[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	[OCMCS-4a-$PdCl_2$]
1	Br	3-OCH_3	94	95	2350	2375
2	Br	4-OCH_3	97	98	2425	2450
3	Br	3-CH_3	37	29	925	725
4	Br	3-NH_2	75	92	1875	2300
5	Br	4-NH_2	70	90	1458	2250
6	Br	4-NO_2	98	88	2450	1833
7	Br	4-CN	94	84	2350	2100
8	I	4-CH_3	51	39	1275	975
9	Cl	3-OCH_3	6	5	150	125
10	Cl	4-CH_3	2	3	50	75

Reaksiyon Koşulları: 1.12 mmol aril halojenür, 1.87 mmol fenil boronik asit, 3.75 mmol K_2CO_3,%0.04mol katalizör, 6 mL toluen, 100°C, 48sa

TON: Ürün verimi/ katalizör miktarı (%mol).

Çizelge 3.5: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksleri ile yapılan Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları üzerine fonksiyonel grupların etkisi.

Deney No	X	Y	Verim (%)		TON	
			[OCMCS-5a-PdCl]Cl	[OCMCS-6a-PdCl]Cl	[OCMCS-5a-PdCl]Cl	[OCMCS-6a-PdCl]Cl
1	Br	3-OCH_3	82	87	4100	4350
2	Br	4-OCH_3	98	99	4900	4950
3	Br	3-CH_3	67	95	3350	4750
4	Br	3-NH_2	75	97	3750	4850
5	Br	4-NH_2	88	66	4400	3300
6	Br	4-NO_2	94	96	4700	4800
7	Br	4-CN	93	93	4650	4650
8	I	4-CH_3	41	42	2050	2100
9	Cl	3-OCH_3	6	5	300	250
10	Cl	4-CH_3	15	17	550	850

Reaksiyon Koşulları: 1.12 mmol aril halojenür, 1.87 mmol fenil boronik asit, %0.02 mol katalizör, 3.75 mmol K_2CO_3,6 mL toluen, 100°C, 60sa

TON: Ürün verimi/ katalizör miktarı (% mol)

3.2.2 Sentezlenen paladyum katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması

Sentezlenen kitosan Schiff baz destekli paladyum katalizörlerinin geri dönüşüm potansiyelleri araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 3.6′da verilmiştir. Kenetlenme reaksiyonları sonunda katalizörler süzme işlemi ile ayrıldıktan sonra su ve sıcak metanol ile yıkanarak katalizörler tekrar aktif hale getirilmiştir. Daha sonra geri dönüşüm reaksiyonları belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirildi. [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörlerinin 10 çevrim sonunda bile reaksiyonları oldukça yüksek verimle katalizlediği gözlenmiştir [40]. [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörleri için yapılan geri dönüşüm testleri sonucunda, artan dönüşüm sayısına bağlı olarak verimin 6 çevrime kadar azalarak devam ettiği gözlenmiştir.

Çizelge 3.6: Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik testleri.

	Verim (%)			
Çevrim Sayısı	[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	[OCMCS-4a-$PdCl_2$]	[OCMCS-5a-PdCl]Cl	[OCMCS-6a-PdCl]Cl
1	97	97	98	99
2	98	98	94	96
3	96	96	89	90
4	94	94	81	82
5	92	92	78	73
6	91	90	70	72
7	86	89		
8	82	87		
9	79	80		
10	73	75		

3.2.3 Civa testi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyon ortamına civa ilavesinden sonra katalitik reaksiyon duruyorsa, reaksiyon mekanizmasının heterojen bir yol izlediği, eğer katalitik reaksiyon durmuyorsa ve reaksiyon devam ediyorsa reaksiyon mekanizmasının homojen bir yol izlediği bilinmektedir [74-76]. Sentezlenen bütün paladyum katalizörleri için civa testleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8' de verilmiştir. Yapılan civa testleri sonucunda [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların civa ilavesi ile durduğu, [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörleri ile gerçekleştirilen kenetleme reaksiyon ortamına civa ilavesinden sonra reaksiyonların devam ettiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörlerinin heterojen, [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörlerinin ise homojen bir doğaya sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 3.7: [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksleri için civa testi sonuçları.

			Verim (%)			
			24 Saat		48 Saat (Civa)	
Deney No	X	Y	[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	[OCMCS-4a-$PdCl_2$]	[OCMCS-3a-$PdCl_2$]	[OCMCS-4a-$PdCl_2$]
1	Br	4-OCH_3	60	56	55	58

Reaksiyon Koşulları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, %0.04 mol katalizör, 3.75 mmol K_2CO_3,6 mL toluen, 100°C, 48 sa

Çizelge 3.8: [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksleri için civa testi sonuçları.

			Verim (%)			
			24 Saat		48 Saat (Civa)	
Deney No	X	Y	[OCMCS-5a-PdCl]Cl	[OCMCS-6a-PdCl]Cl	[OCMCS-5a-PdCl]Cl	[OCMCS-6a-PdCl]Cl
1	Br	4-OCH_3	62	70	97	98

Reaksiyon Koşulları: 1.12 mmol 4-bromoanisol, 1.87 mmol fenil boronik asit, %0.02 mol katalizör, 3.75 mmol K_2CO_3,6 mL toluen, 100°C, 60 sa

3.2.4 Leaching testi

Çevrimler sonunda elde edilen süzüntülerin içerisindeki % Pd miktarları ICP-OES ölçümleri sonucunda <%1 olduğu gözlenmiştir. Bulunan bu küçük değerler katalizörlerin doğası ile uyum içerisindedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kitosan, kitinin alkali ortamda deasetillenmesi ile oluşan ve yenilenebilir, biyouyumlu, biyobozunur, toksik olmayan ve çevre dostu bir biyopolimerdir [7, 32]. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı atık sulardan ağır metallerin, tekstil boyar maddelerinin, radyoaktif elementlerin uzaklaştırılması, tıp, ziraat, kozmetik, biyoteknoloji, eczacılık, kozmetik gibi birçok alanda kullanım özelliğine sahiptir [77]. Kitosanın bu kadar geniş kullanım alanının yanı sıra, sulu çözeltilerdeki zayıf çözünürlüğü, kitosanın kullanım alanlarını sınırladığı da bilinmektedir [78].

Bu amaçla tez çalışmasında, hem kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlük problemini ortadan kaldırmak hem de kitosanın sahip olduğu reaktif amin grupları kullanılarak aldehit yada ketonlarla kondenzasyonu ile kitosanın kullanım alanları araştırılmıştır. İlk olarak kitosana kondenze edilecek mono iminlerin sentezi gerçekleştirildi. 2,4-pentadion ile sırasıyla meta ve para pozisyonlarındaki amino benzoik asit arasındaki kondenzasyonları ile 3a ve 4a; 2,4-diasetil piridin ile anilin veya izopropil anilinin metanol içerisindeki kondenzasyonu sonucunda 5a ve 6a mono imin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen mono iminlerin yapıları FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra kitosan üzerinde bulanan serbest amino grupları ile 3a,4a, 5a ve 6a bileşiklerinin serbest karbonil gruplarıyla reaksiyona girmesi soncunda kitosan Schiff bazları elde edilmiştir (CS-3a, CS-4a, CS-5a ve CS-6a). Kitosan üzerindeki reaktif hidroksit gruplarının monokloroasetik asit ile yükseltgenmesi sonucunda ise daha sonra dört yeni suda çözünebilir O-karboksimetil kitosan Schiff bazı türevleri ([OCMCS-3a].2H_2O, [OCMCS-4a].2H_2O, [OCMCS-5a] ve [OCMCS-6a]) elde edilmiş ve yapıları FTIR, ^{13}C CP-MAS, TG/DTG, X-Işını toz kırınım yöntemi, SEM-EDAX, elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen O-karboksimetil kitosan Schiff bazı türevlerinin oda sıcaklığında saf suda çözünür olması ile Cu(II) ve Pd(II) kolay bir şekilde sentezlenmesine imkân sağlamıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları ise FTIR, TG/DTG, X- Işını toz kırınım yöntemi, SEM-EDAX UV-Vis, elementel analiz, ICP-OES, manyetik moment ve molar iletkenlik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen O-karboksimetil Schiff bazlarının, kitosana kıyasla oda sıcaklığında saf su içerisinde tamamen çözündüğü rapor edilmiştir. Ligandların ve metal komplekslerinin termal davranışları incelendiğinde, kitosan göre daha az stabil olduğu kaydedilmiştir. Yapılan XRD ölçümleri sonucunda hesaplanan kristalinite değerleri incelendiğinde kitosanın hem ligandlarına hemde metal komplekslerine

oranla beklenildiği gibi daha yüksek değere sahip olduğu gözlenmiştir. SEM analizi ile yapılan yüzey incelemesi sonucunda, kitosanın yüzey yapısının elde edilen bileşiklere göre daha düz bir yapıya sahip olduğu da kaydedilmiştir. Tüm bu sonuçlar incelendiğinde O-karboksimetil kitosan Schiff baz türevlerinin ve metal komplekslerinin, kitosana göre farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olduğunu bulunmuştur.

Sentezlenen komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları ile çeşitli biarillerin sentezinde araştırılmıştır. Yapılan katalitik aktivite çalışmaları sonucunda Pd(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerine oranla daha etkin katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen biarillerin yapıları ise ^{1}H NMR ve GC-MS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Deneyler sonucunda, sentezlenen Pd(II) katalizörleri varlığında, reaksiyonların yüksek seçicilik göstermiş ve reaksiyonlar sonucu homo kenetlenme yan ürünleri spektrumlarda gözlenmemiştir. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik testleri sonucunda oldukça iyi aktivite gösterdikleri gözlenmiştir. Yapılan leaching ve civa testleri sonucunda [OCMCS-3a-$PdCl_2$] ve [OCMCS-4a-$PdCl_2$] katalizörlerinin heterojen, [OCMCS-5a-PdCl]Cl ve [OCMCS-6a-PdCl]Cl katalizörlerinin ise homojen bir doğaya sahip oldukları bulunmuştur.

Sonuç olarak, yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde, O-karboksimetil kitosan Schiff baz içeren çok az çalışma mevcut olduğu tespit edilmiş ve mevcut tez çalışmasında literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla, hem kitosanın çözünürlük problemi aşılmış hemde kitosanın amin gruplarını kullanılarak Schiff bazları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca yine ilk kez O-karboksimetil kitosan Schiff baz destekli metal komplekslerinin katalitik etkinliği Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları ile araştırılmıştır. Bu tez çalışması ile elde edilen bütün veriler incelendiğinde literatür ile oldukça uyumlu sonuçlar elde edildiği gözlenmiş ve ileriki çalışmalara da ışık tutacağı düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Shahidi, F., Arachchi, J.K.V. ve Jeon, Y.-J., 1999. Food applications of chitin and chitosans, Trends in Food Science & Technology, 10, 2, 37-51.

2. Mahlous, M., Tahtat, D., Benamer, S. ve Khodja, A.N., 2007. Gamma irradiation-aided chitin/chitosan extraction from prawn shells, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 265, 1, 414-417.

3. Mohammed, M.H., Williams, P.A. ve Tverezovskaya, O., 2013. Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan, Food Hydrocolloids, 31, 2, 166-171.

4. Jayakumar, R., Prabaharan, M., Nair, S.V., Tokura, S., Tamura, H. ve Selvamurugan, N., 2010. Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications, Progress in Materials Science, 55, 7, 675-709.

5. Ravi Kumar, M.N.V., 2000. A review of chitin and chitosan applications, Reactive and Functional Polymers, 46, 1, 1-27.

6. Wang, J., Lian, Z., Wang, H., Jin, X. ve Liu, Y., 2012. Synthesis and antimicrobial activity of Schiff base of chitosan and acylated chitosan, Journal of Applied Polymer Science, 123, 6, 3242-3247.

7. Guinesi, L.S. ve Cavalheiro, É.T.G., 2006. Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde, Carbohydrate Polymers, 65, 4, 557-561.

8. Hajji, S., Younes, I., Ghorbel-Bellaaj, O., Hajji, R., Rinaudo, M., Nasri, M. ve Jellouli, K., 2014. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources, International Journal of Biological Macromolecules, 65, 298-306.

9. Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications, Progress in Polymer Science, 31, 7, 603-632.

10. Bhatnagar, A. ve Sillanpää, M., 2009. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — a short review, Advances in Colloid and Interface Science, 152, 1–2, 26-38.

11. Kim, I.-Y., Seo, S.-J., Moon, H.-S., Yoo, M.-K., Park, I.-Y., Kim, B.-C. ve Cho, C.-S., 2008. Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications, Biotechnology Advances, 26, 1, 1-21.

12. Felse, P.A. ve Panda, T., 1999. Studies on applications of chitin and its derivatives, Bioprocess Engineering, 20, 6, 505-512.

13. Baxter, A., Dillon, M., Taylor, K.D.A. ve Roberts, G.A.F., 1992. Improved method for IR determination of the degree of N-acetylatıon of chitosan, International Journal of Biological Macromolecules, 14, 3, 166-169.

14. Sashiwa, H., Saimoto, H., Shigemasa, Y. ve Tokura, S., 1993. N-acetyl group distribution in partially deacetylated chitins prepared under homogeneous conditions, Carbohydrate Research, 242, 167-172.

15. Shahidi, F. ve Abuzaytoun, R., 2005. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects, Aadvances in Food and Nutrition Research, 93-135.

16. Jung, J. ve Zhao, Y., 2012. Comparison in antioxidant action between alpha-chitosan and beta-chitosan at a wide range of molecular weight and chitosan concentration, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 20, 9, 2905-2911.

17. Upadhyaya, L., Singh, J., Agarwal, V. ve Tewari, R.P., 2013. Biomedical applications of carboxymethyl chitosans, Carbohydrate Polymers, 91, 1, 452-466.

18. Sridhar, S.K., Saravanan, M. ve Ramesh, A., 2001. Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives, European Journal of Medicinal Chemistry, 36, 7–8, 615-625.

19. Bagihalli, G.B., Avaji, P.G., Patil, S.A. ve Badami, P.S., 2008. Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases, European Journal of Medicinal Chemistry, 43, 12, 2639-2649.

20. Ren, S., Wang, R., Komatsu, K., Bonaz-Krause, P., Zyrianov, Y., McKenna, C.E., Csipke, C., Tokes, Z.A. ve Lien, E.J., 2002. Synthesis, biological evaluation, and quantitative structure−activity relationship analysis of new Schiff bases of hydroxysemicarbazide as potential antitumor agents, Journal of Medicinal Chemistry, 45, 2, 410-419.

21. Baran, T., Karaoglu, K., Serbest, K., Agir, H., Sandalli, C. ve Degirmencioglu, I., 2013. Studies on synthesis, structure, and DNA cleaving of homo-dinuclear Mn(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with a heterocycle-based macroacyclic Schiff base, Monatshefte Fur Chemie, 144, 8, 1107-1115.

22. Karaoglu, K., Baran, T., Degirmencioglu, I. ve Serbest, K., 2011. Synthesis and spectroscopic studies of homo-binuclear, alkoxo bridged homo- and hetero-tetranuclear metal complexes of a bis-N_2O_4 Schiff base ligand derived from ethanolamine and macroacyclic tetranaphthaldehyde, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 79, 5, 867-872.

23. Karaoglu, K., Baran, T., Serbest, K., Er, M. ve Degirmencioglu, I., 2009. Two novel macroacyclic schiff bases containing bis-N_2O_2 donor set and their

binuclear complexes: synthesis, spectroscopic and magnetic properties, Journal of Molecular Structure, 922, 1-3, 39-45.

24. Tas, E., Kilic, A., Konak, N. ve Yilmaz, I., 2008. The sterically hindered salicylaldimine ligands with their copper(II) metal complexes: synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features, Polyhedron, 27, 3, 1024-1032.

25. Das, P., Bora, U., Tairai, A. ve Sharma, C., 2010. Triphenylphosphine chalcogenides as efficient ligands for room temperature palladium(II)-catalyzed Suzuki–Miyaura reaction, Tetrahedron Letters, 51, 11, 1479-1482.

26. Linninger, C.S., Herdtweck, E., Hoffmann, S.D., Herrmann, W.A. ve Kühn, F.E., 2008. A new palladium(II) complex of a functionalized N-heterocyclic carbene: synthesis, characterization and application in Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions, Journal of Molecular Structure, 890, 1–3, 192-197.

27. Xu, Q., Hao, W. ve Cai, M., 2007. Mercapto-Functionalized MCM-41 Anchored palladium(0) complex as an efficient catalyst for the heterogeneous Suzuki reaction, Catalysis Letters, 118, 1-2, 98-102.

28. Sibanyoni, J.M., Bagihalli, G.B. ve Mapolie, S.F., 2012. Binuclear Pd-methyl complexes of N,N′-{1, n}-alkanediyl-bis(pyridinyl-2-methanimine) ligands (n = 5, 8, 9, 10 and 12): evaluation as catalysts precursors for phenylacetylene polymerization, Journal of Organometallic Chemistry, 700, 93-102.

29. Antony, R., David, S.T., Saravanan, K., Karuppasamy, K. ve Balakumar, S., 2013. Synthesis, spectrochemical characterisation and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan, Spectrochimica Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 103, 423-430.

30. Jiao, T.F., Zhou, J.A., Zhou, J.X., Gao, L.H., Xing, Y.Y. ve Li, X.H., 2011. Synthesis and characterization of chitosan-based Schiff base compounds with aromatic substituent groups, Iranian Polymer Journal, 20, 2, 123-136.,

31. Wang, R.-M., He, N.-P., Song, P.-F., He, Y.-F., Ding, L. ve Lei, Z.-Q., 2009. Preparation of nano-chitosan Schiff-base copper complexes and their anticancer activity, Polymers for Advanced Technologies, 20, 12, 959-964.

32. Jin, X., Wang, J. ve Bai, J., 2009. Synthesis and antimicrobial activity of the Schiff base from chitosan and citral, Carbohydrate Research, 344, 6, 825-829.

33. Demetgul, C., 2012. Synthesis of the ketimine of chitosan and 4,6-diacetylresorcinol, and study of the catalase-like activity of its copper chelate, Carbohydrate Polymers, 89, 2, 354-361.

34. Makhubela, B.C.E., Jardine, A. ve Smith, G.S., 2011. Pd nanosized particles supported on chitosan and 6-deoxy-6-amino chitosan as recyclable catalysts

for Suzuki–Miyaura and Heck cross-coupling reactions, Applied Catalysis A: General, 393, 1–2, 231-241.

35. Tong, J., Li, Z. ve Xia, C., 2005. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 231, 1–2, 197-203.

36. Guo, Z., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Wang, P., Li, C. ve Li, P., 2005. The synthesis and antioxidant activity of the Schiff bases of chitosan and carboxymethyl chitosan, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 15, 20, 4600-4603.

37. Guo, Z., Chen, R., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Wang, P., Li, C. ve Li, P., 2006. Novel derivatives of chitosan and their antifungal activities in vitro, Carbohydrate Research, 341, 3, 351-354.

38. Yin, X.Q., Chen, J.H., Yuan, W., Lin, Q., Ji, L. ve Liu, F., 2012. Preparation and antibacterial activity of Schiff bases from O-carboxymethyl chitosan and para-substituted benzaldehydes, Polymer Bulletin, 68, 5, 1215-1226.

39. Liu, Y., Zhao, D. ve Wang, J.T., 2013. Preparation of O-Carboxymethyl Chitosan by Schiff base and antibacterial activity, Advanced Materials Research, 647, 794-797.

40. Baran, T., Açıksöz, E. ve Menteş, A., 2015. Carboxymethyl chitosan Schiff base supported heterogeneous palladium(II) catalysts for Suzuki cross-coupling reaction, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 407, 47-52.

41. Nathan, L.C. ve Silver, M.E., 1997. A hydrated Schiff base derivative of bis (acetylacetone) ethylenediimine with 2-pyridinylethyl side chains, Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, 53, 1351-1354.

42. Baran, T., Menteş, A. ve Arslan, H., 2015. Synthesis and characterization of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and Cu(II) complexes, International Journal of Biological Macromolecules, 72, 94-103.

43. Singh, D.K. ve Ray, A.R., 1994. Graft-copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate onto chitosan films and their blood compatibility, Journal of Applied Polymer Science, 53, 8, 1115-1121.

44. Qu, X., Wirsen, A. ve Albertsson, A.C., 2000. Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives, Polymer, 41, 13, 4841-4847.

45. Peng, T., Yao, K.D., Yuan, C. ve Goosen, M.F.A., 1994. Structural-changes of pH-sensitive chitosan polyether hydrogels in fifferent pHsolution, Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 32, 3, 591-596.

46. Delgadillo-Armendariz, N.L., Rangel-Vazquez, N.A. ve Garcia-Castanon, A.I., 2014. Spectroscopy analysis of chitosan-glibenclamide hydrogels, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 120, 524-528.

47. Demetgul, C., Karakaplan, M. ve Serin, S., 2008. Synthesis, characterization and thermal properties of oligo-N,N '-bis (2,4-dihydroxybenzylidene) ethylenediamine and its cobalt(II) and manganese(II) complexes, Designed Monomers and Polymers, 11, 6, 565-579.

48. Chec, E.K., Kubiak, M., Glowiak, T. ve Ziolkowski, J.J., 1998. Synthesis, crystal and molecular structure of the novel complex dinitrato{N,N-bis(1-methylbenzimidazol-2-ylmethyl)methylamine} cobalt(I I), Transition Metal Chemistry, 23, 5, 641-643.

49. Mostafa, S.I. ve Bekheit, M.M., 2000. Synthesis and structure studies of complexes of some second row transistion metals with 1-(phenylacetyl and phenoxacetyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazide, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 48, 2, 266-271.

50. Mostafa, S.I., Ikeda, S. ve Ohtani, B., 2005. Transition metal Schiff-base complexes chemically anchored on Y-zeolite: their preparation and catalytic epoxidation of l-octene in the suspension and phase boundary systems, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 225, 2, 181-188.

51. Baran, T. ve Menteş, A., 2015. Cu(II) and Pd(II) complexes of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases: synthesis, characterization, International Journal of Biological Macromolecules, 79, 542-554.

52. Vårum, K.M., Anthonsen, M.W., Grasdalen, H. ve Smidsrød, O., 1991. ^{13}C-NMR studies of the acetylation sequences in partially N-deacetylated chitins (chitosans), Carbohydrate Research, 217, 0, 19-27.

53. Saito, H., Tabeta, R. ve Hirano, S., 1981. Conformation of chitin and N-acyl chitosans in solid-state as revealed by C-13 cross polarization magic angle spinning (CP-MAS) NMR-spectroscopy, Chemistry Letters, 10, 1479-1482.

54. Tirkistani, F.A.A., 1998. Thermal analysis of some chitosan Schiff bases, Polymer Degradation and Stability, 60, 1, 67-70.

55. Abdou, E.S., Nagy, K.S.A. ve Elsabee, M.Z., 2008. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources, Bioresource Technology, 99, 5, 1359-1367.

56. Trimukhe, K.D. ve Varma, A.J., 2009. Metal complexes of crosslinked chitosans: correlations between metal ion complexation values and thermal properties, Carbohydrate Polymers, 75, 1, 63-70.

57. Antony, R., Manickam, S.T.D., Saravanan, K., Karuppasamy, K. ve Balakumar, S., 2013. Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu(II),

Co(II) and Ni(II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan, Journal of Molecular Structure, 1050, 53-60.

58. Wang, X.H., Du, Y.M., Fan, L.H., Liu, H. ve Hu, Y., 2005. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: synthesis, characterization and structure-activity study, Polymer Bulletin, 55, 1-2, 105-113.

59. Anan, N.A., Hassan, S.M., Saad, E.M., Butler, I.S. ve Mostafa, S.I., 2011. Preparation, characterization and pH-metric measurements of 4-hydroxysalicylidenechitosan Schiff-base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III), Carbohydrate Research, 346, 6, 775-793.

60. Jaworska, M., Sakurai, K., Gaudon, P. ve Guibal, E., 2003. Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: crystallographic properties, Polymer International, 52, 2, 198-205.

61. Li-xia, W., Zi-wei, W., Guo-song, W., Xiao-dong, L. ve Jian-guo, R., 2010. Catalytic performance of chitosan-Schiff base supported Pd/Co bimetallic catalyst for acrylamide with phenyl halide, Polymers for Advanced Technologies, 21, 4, 244-249.

62. Zhang, Y.Q., Xue, C.H., Xue, Y., Gao, R.C. ve Zhang, X.L., 2005. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction, Carbohydrate Research, 340, 11, 1914-1917.

63. Antony, R., 2012. Structural, surface, thermal and catalytic properties of chitosan supported Cu(II) mixed ligand complex materials, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 02, 04, 284-291.

64. Demetgül, C. ve Serin, S., 2008. Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes, Carbohydrate Polymers, 72, 3, 506-512.

65. Dhakal, R.P., Oshima, T. ve Baba, Y., 2008. Planarity-recognition enhancement of N-(2-pyridylmethyl)chitosan by imprinting planar metal ions, Reactive and Functional Polymers, 68, 11, 1549-1556.

66. Kumar, S., Nigam, N., Ghosh, T., Dutta, P.K., Yadav, R.S. ve Pandey, A.C., 2010. Preparation, characterization, and optical properties of a chitosananthraldehyde crosslinkable film, Journal of Applied Polymer Science, 115, 5, 3056-3062.

67. Chandra, S., Tyagi, M. ve Agrawal, S., 2011. Spectral and antimicrobial studies on tetraaza macrocyclic complexes of PdII, Pt(II), Rh(III) and Ir(III) metal ions, Journal of Saudi Chemical Society, 15, 1, 49-54.

68. Mostafa, S.I. ve Badria, F.A., 2008. Synthesis, spectroscopic, and anticancerous properties of mixed ligand palladium(II) and silver(I)

complexes with 4,6-diamino-5-hydroxy-2-mercaptopyrimidine and 2,2'-bipyridyl, Metal Based Drugs, 2008, 723634.

69. Chandra, S., Raizada, S. ve Rani, S., 2008. Structural and spectral studies of palladium(II) and platinum(II) complexes derived from N,N,N,N-tetradentate macrocyclic ligands, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71, 2, 720-724.

70. Aghatabay, N.M., Altun, A., Gürbüz, M.U. ve Türkyilmaz, M., 2014. Synthesis, spectroscopic characterization and density functional studies of a bis-benzimidazole derivative and of its complexes with palladium(II) halides, Comptes Rendus Chimie, 17, 9, 905-912.

71. Al-Nahary, T.T., 2009. Synthesis and characterization of metal complexes of Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III) and Pd(II) with derivatives of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol as new ligands, Journal of Saudi Chemical Society, 13, 3, 253-257.

72. Littke, A.F., Dai, C.Y. ve Fu, G.C., 2000. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions, Journal of the American Chemical Society, 122, 17, 4020-4028.

73. Karthikeyan, P., Vanitha, A., Radhika, P., Suresh, K. ve Sugumaran, A., 2013. Imidazolium supported palladium–chloroglycine complex: recyclable catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions, Tetrahedron Letters, 54, 52, 7193-7197.

74. Foley, P., Dicosimo, R. ve Whitesides, G.M., 1980. Mechanism of thermal-decomposition of dineopentylbis(triethylphosphine)platinum(II) - formation of bis(trıethylphosphine)-3,3-dimethylplatinacyclobutane, Journal of the American Chemical Society, 102, 22, 6713-6725.

75. Whitesides, G.M., Hackett, M., Brainard, R.L., Lavalleye, J., Sowinski, A.F., Izumi, A.N., Moore, S.S., Brown, D.W. ve Staudt, E.M., 1985. Suppression of unwanted heterogeneous platinum(0)-catalyzed reactions by poisoning with mercury(0) in systems involving competing homogeneous reactions of soluble organoplatinum compounds - thermal-decomposition of bıs(trıethylphosphıne)-3,3,4,4-tetramethylplatınacyclopentanet, Organometallics, 4, 10, 1819-1830.

76. Widegren, J.A., Bennett, M.A. ve Finke, R.G., 2003. Is it homogeneous or heterogeneous catalysis? Identification of bulk ruthenium metal as the true catalyst in benzene hydrogenations starting with the monometallic precursor, Ru(II)(eta(6)-C6Me6)(OAC)(2), plus kinetic characterization of the heterogeneous nucleation, then autocatalytic surface-growth mechanism of metal film formation, Journal of the American Chemical Society, 125, 34, 10301-10310.

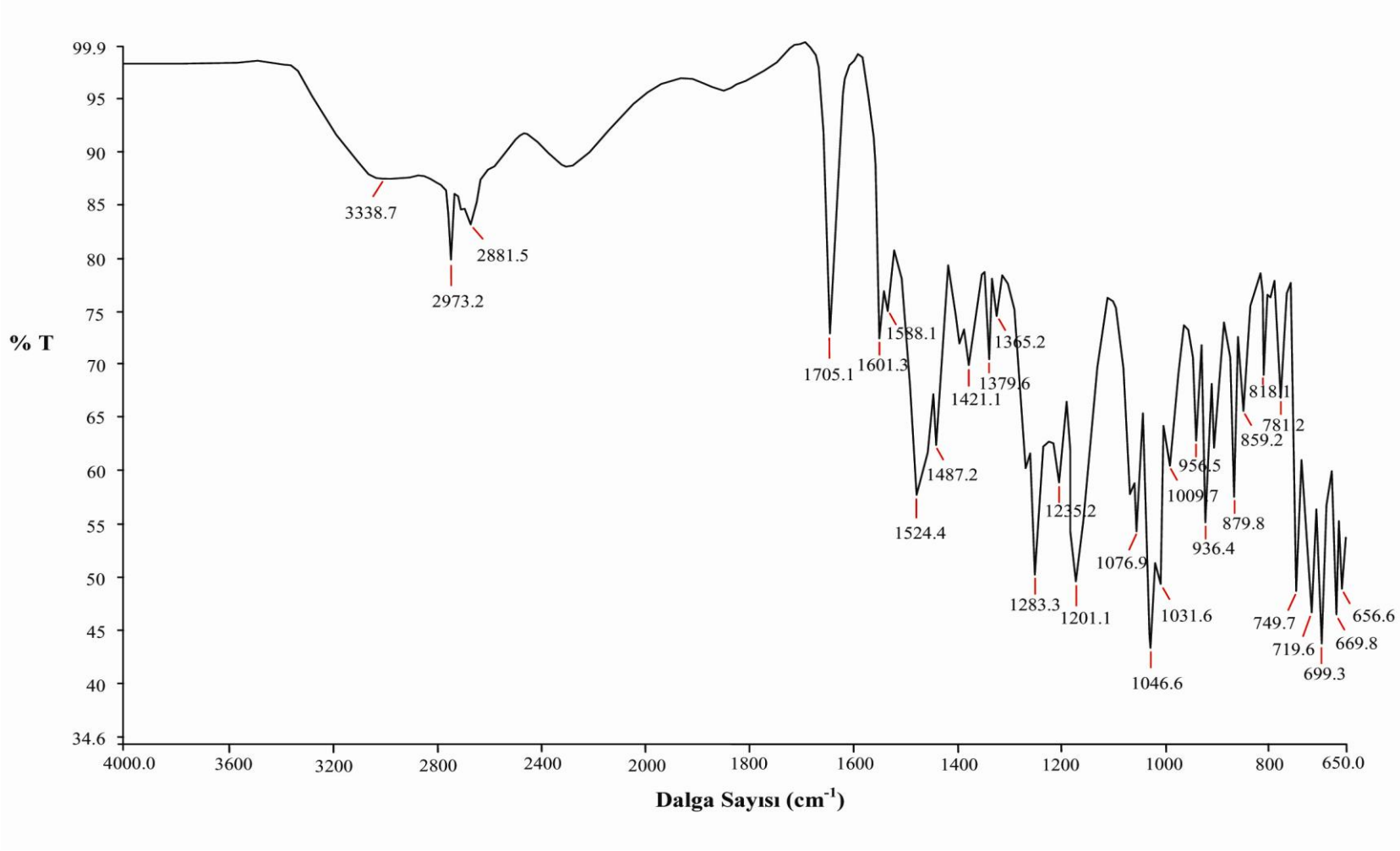
77. Kumar, M.N.V.R., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H. ve Domb, A.J., 2004. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives, Chemical Reviews, 104, 12, 6017-6084.

78. Kong, X., 2012. Simultaneous determination of degree of deacetylation, degree of substitution and distribution fraction of –COONa in carboxymethyl chitosan by potentiometric titration, Carbohydrate Polymers, 88, 1, 336-341.

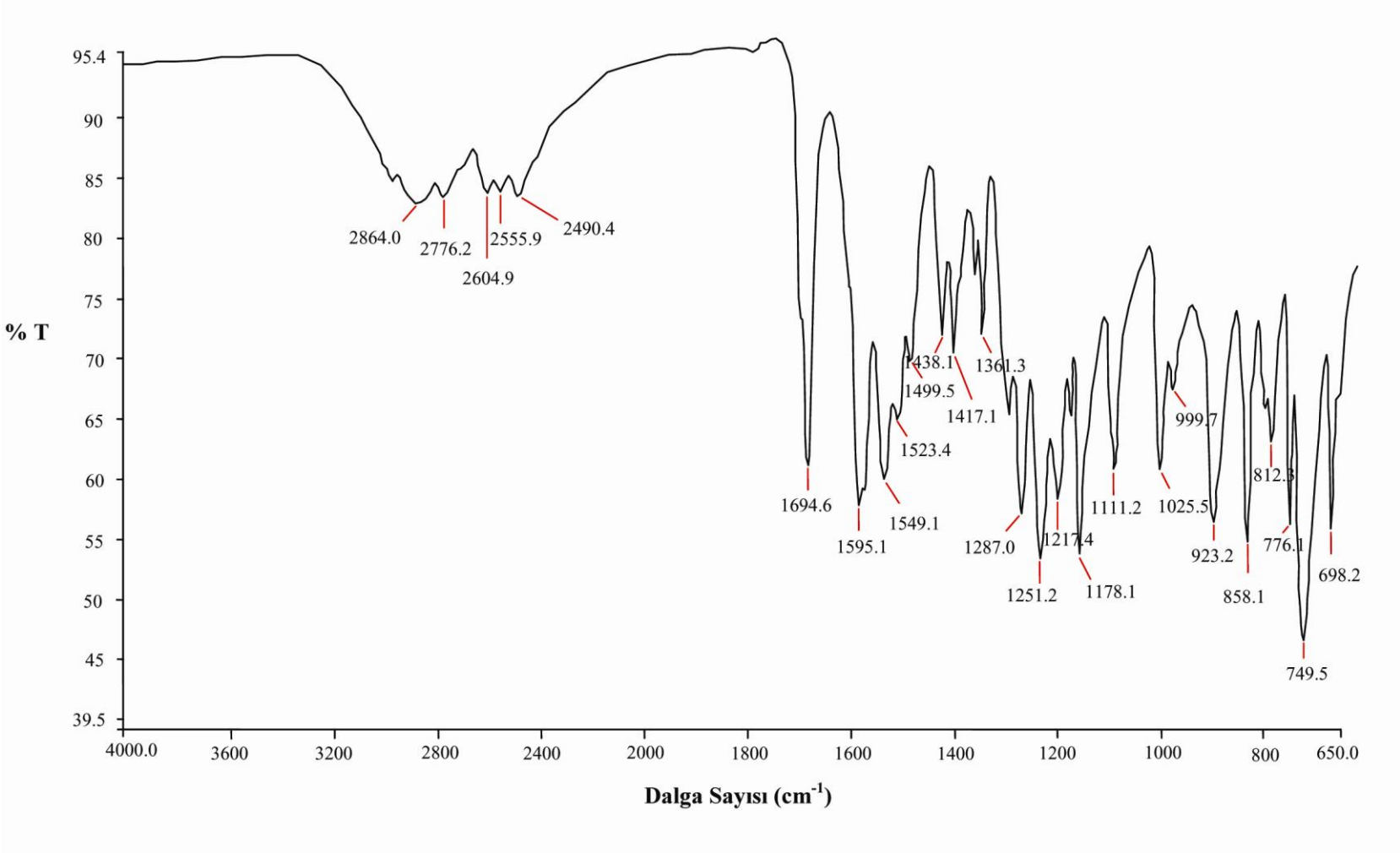
EKLER

EK A

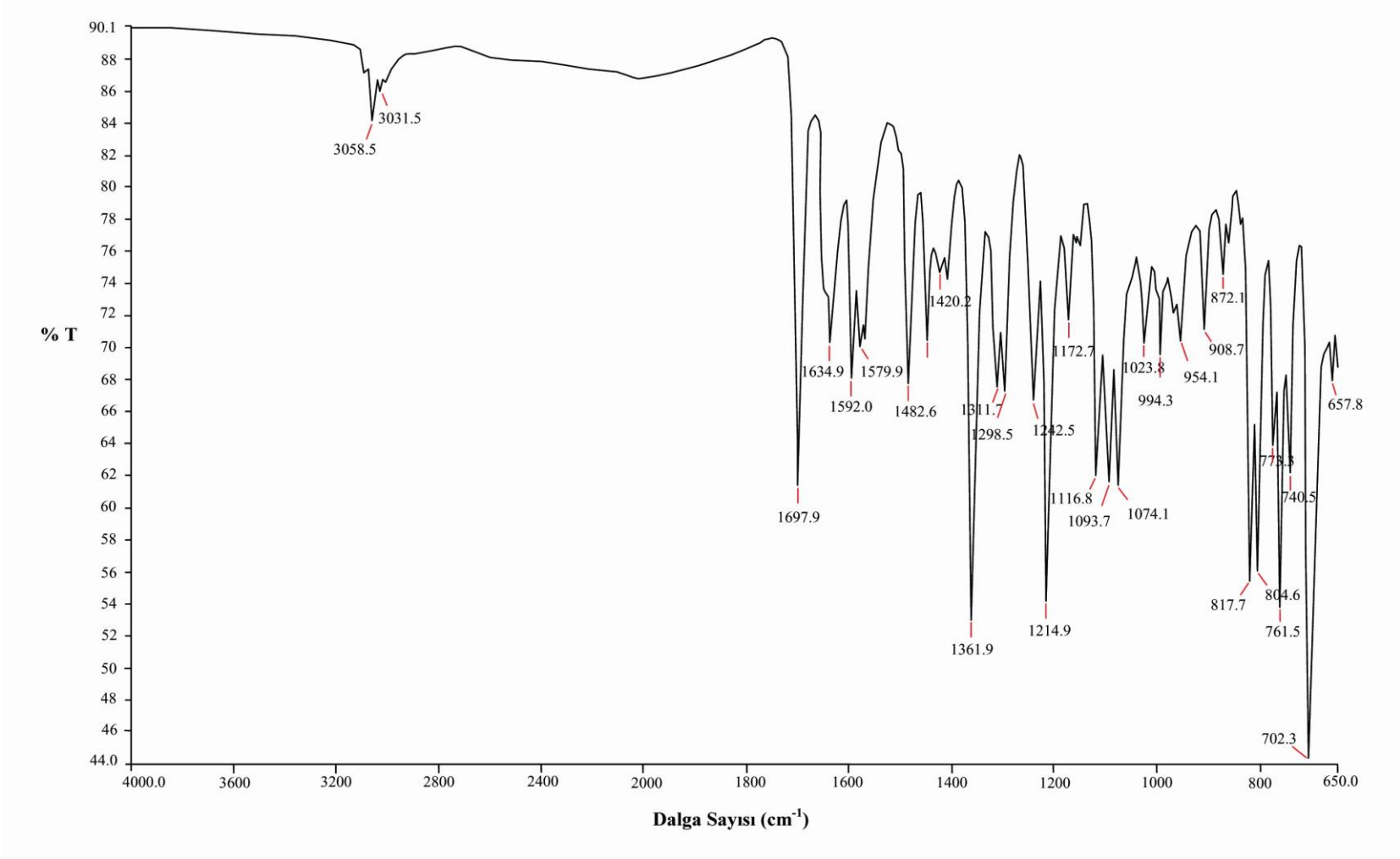
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FTIR SPEKTRUMLARI



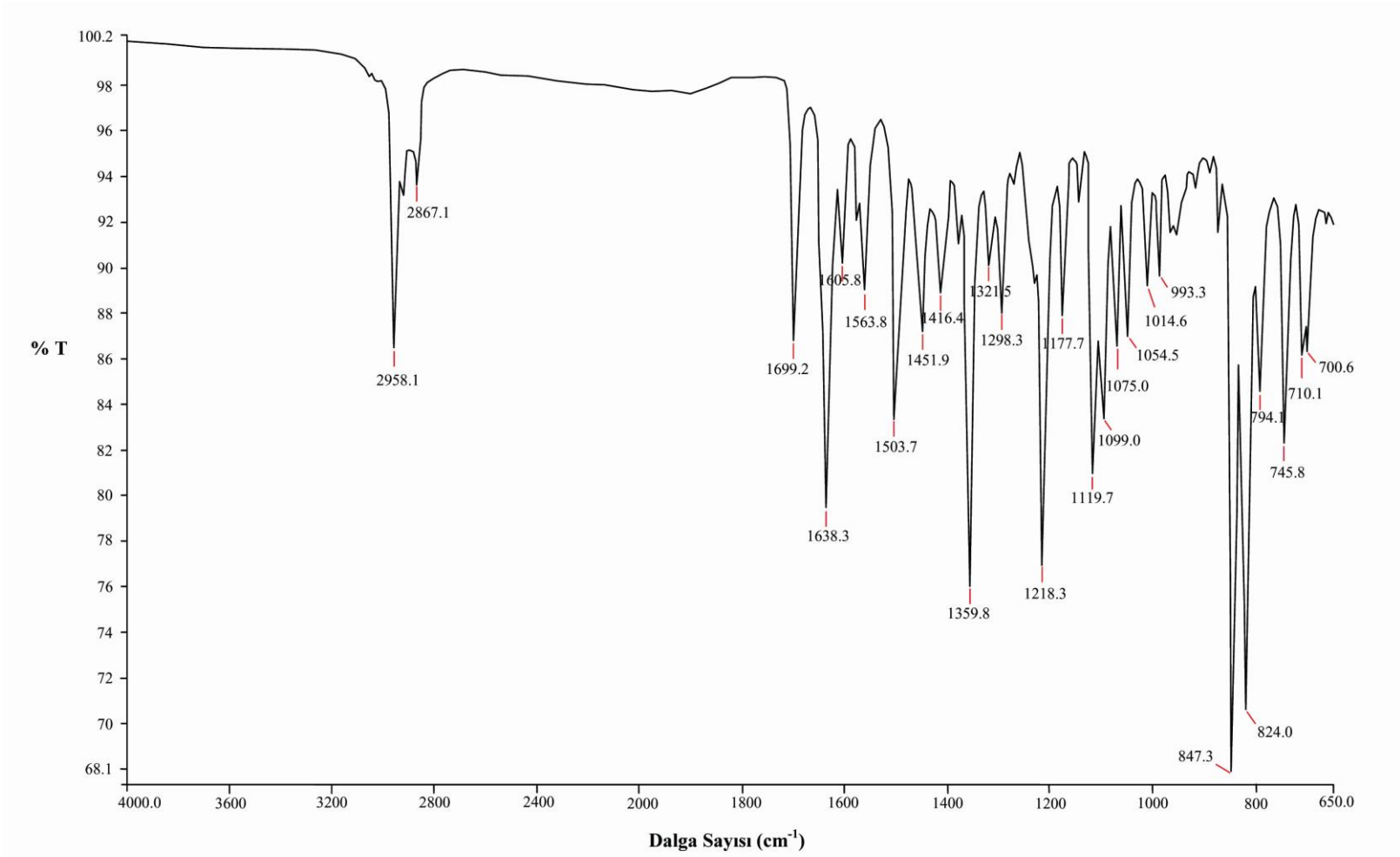
Ek Şekil A.1 3a bileşiğinin FTIR spektrumu



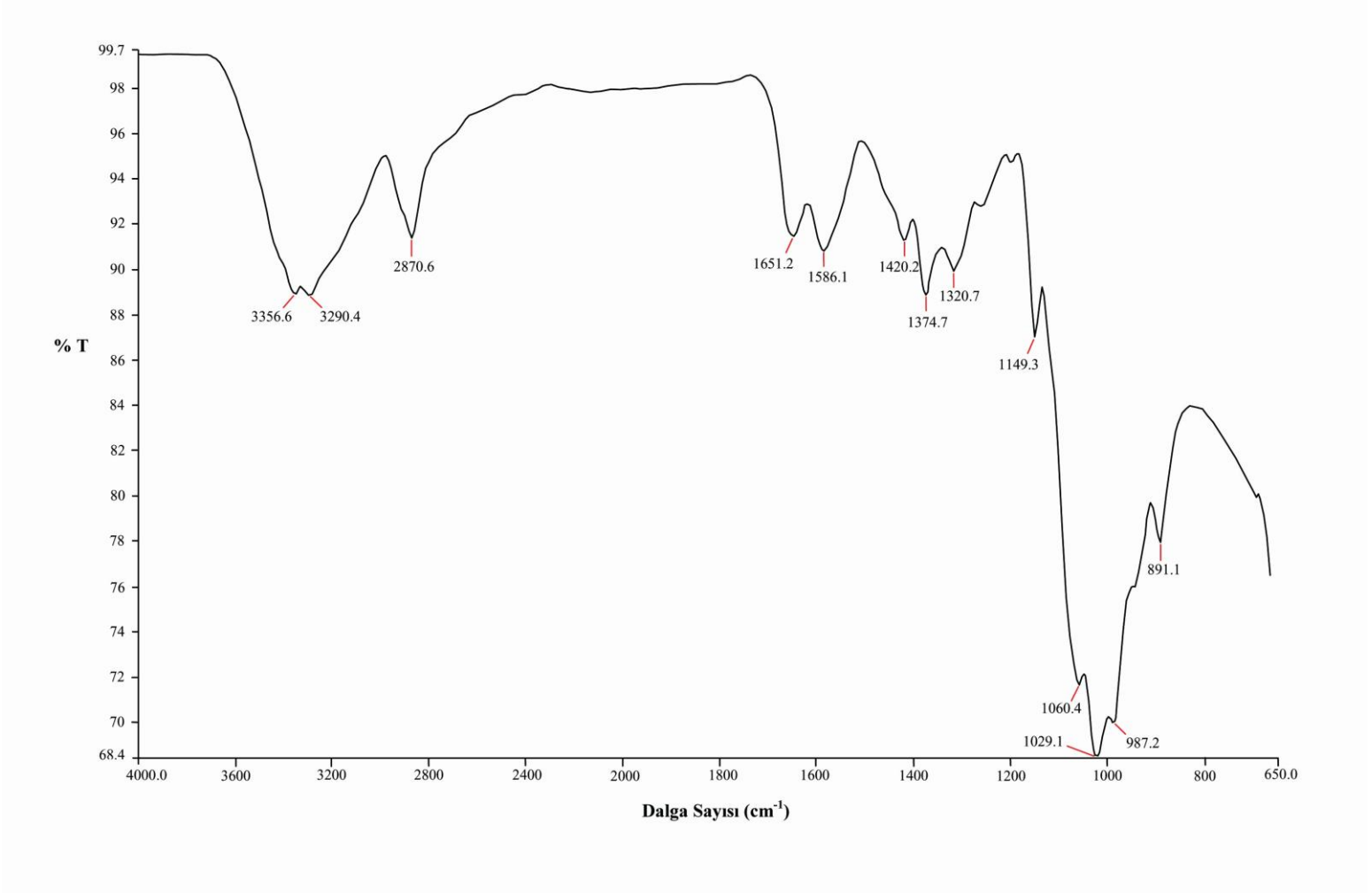
Ek Şekil A.2 4a bileşiğinin FTIR spektrumu



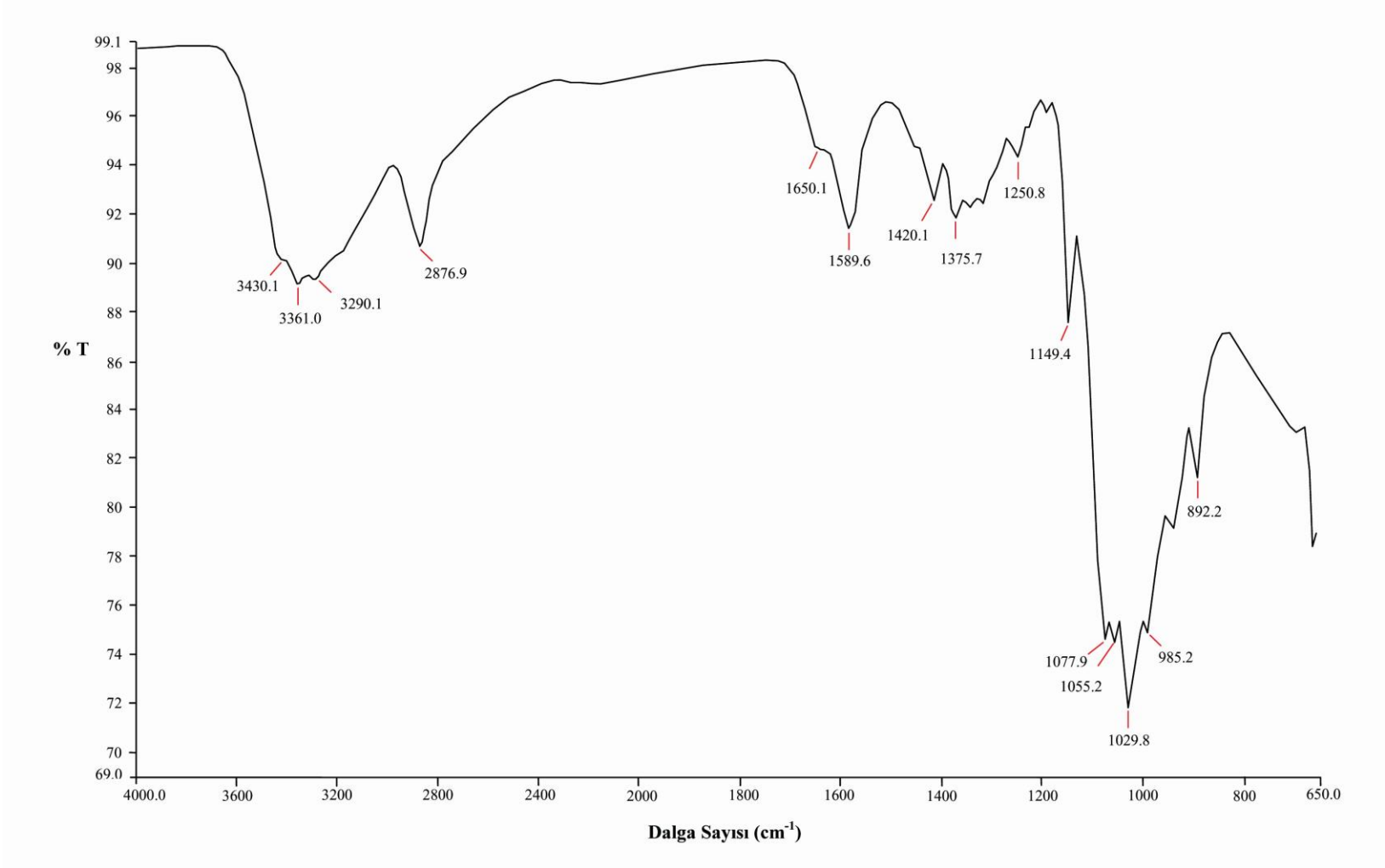
Ek Şekil A.3 5a bileşiğinin FTIR spektrumu



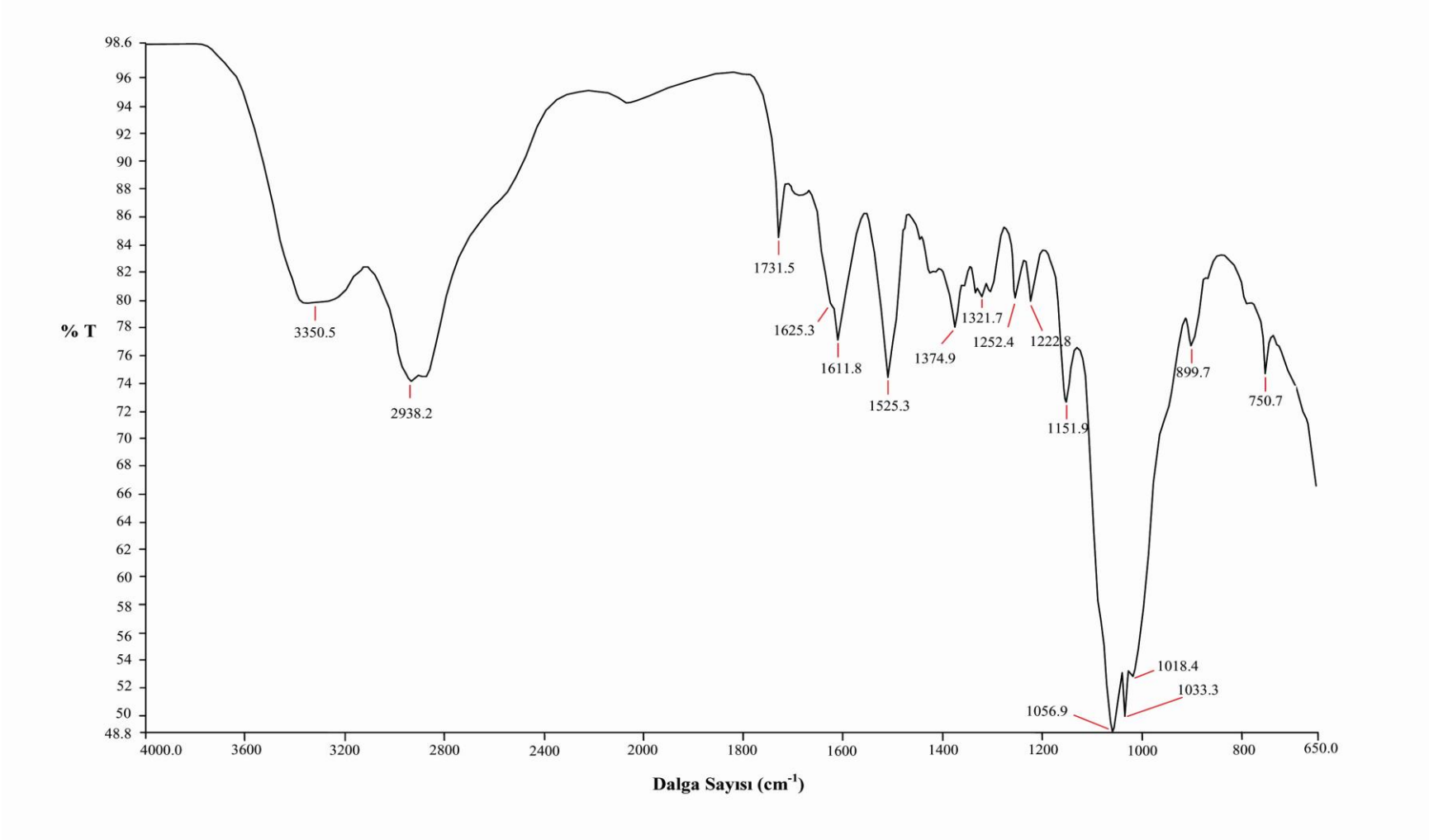
Ek Şekil A.4 6a bileşiğinin FTIR spektrumu



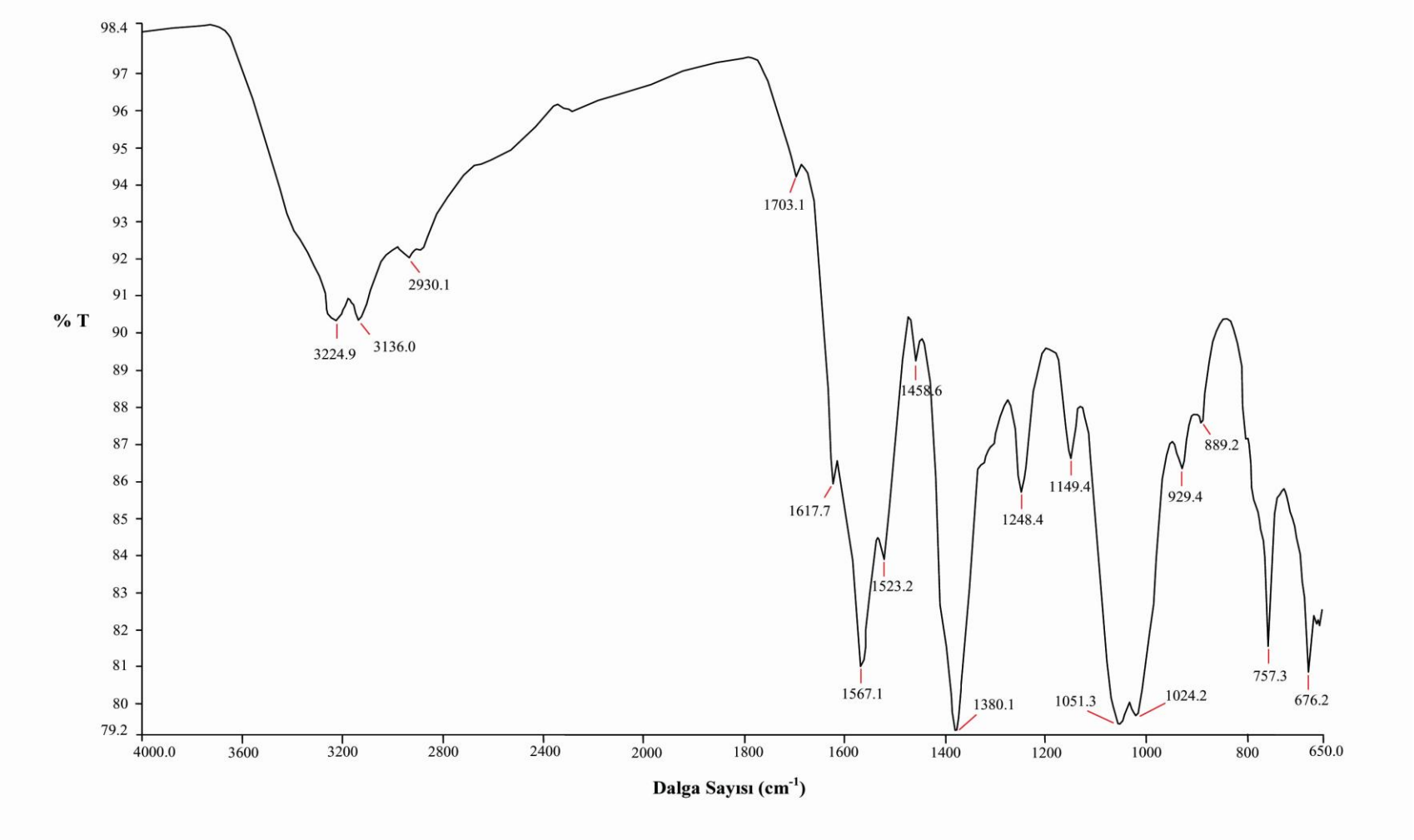
Ek Şekil A.5 Ticari kitosanın FTIR spektrumu



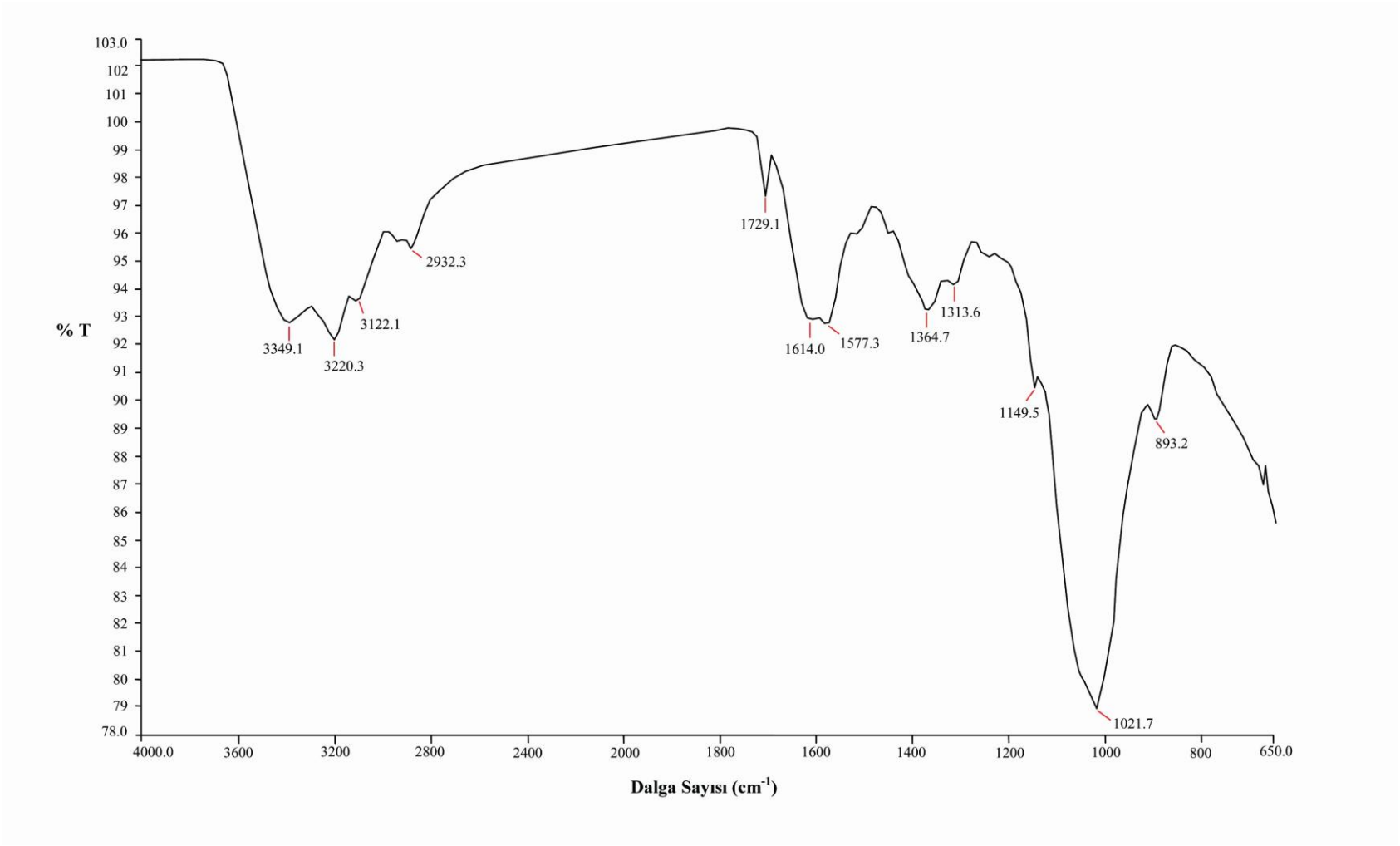
Ek Şekil A.6 Deasetillenmiş kitosanın (CS) FTIR spektrumu



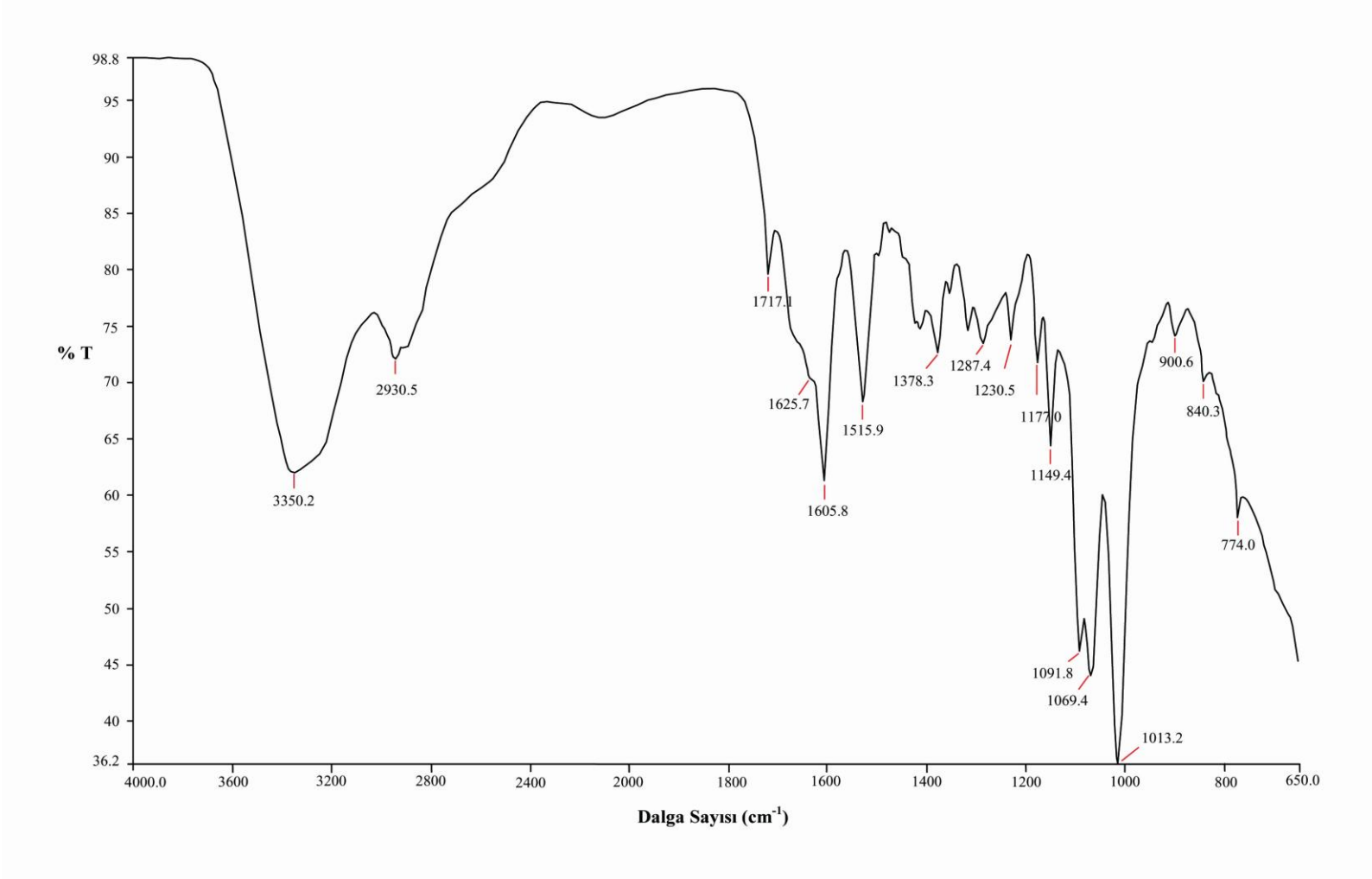
Ek Şekil A.7 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğinin FTIR spektrumu



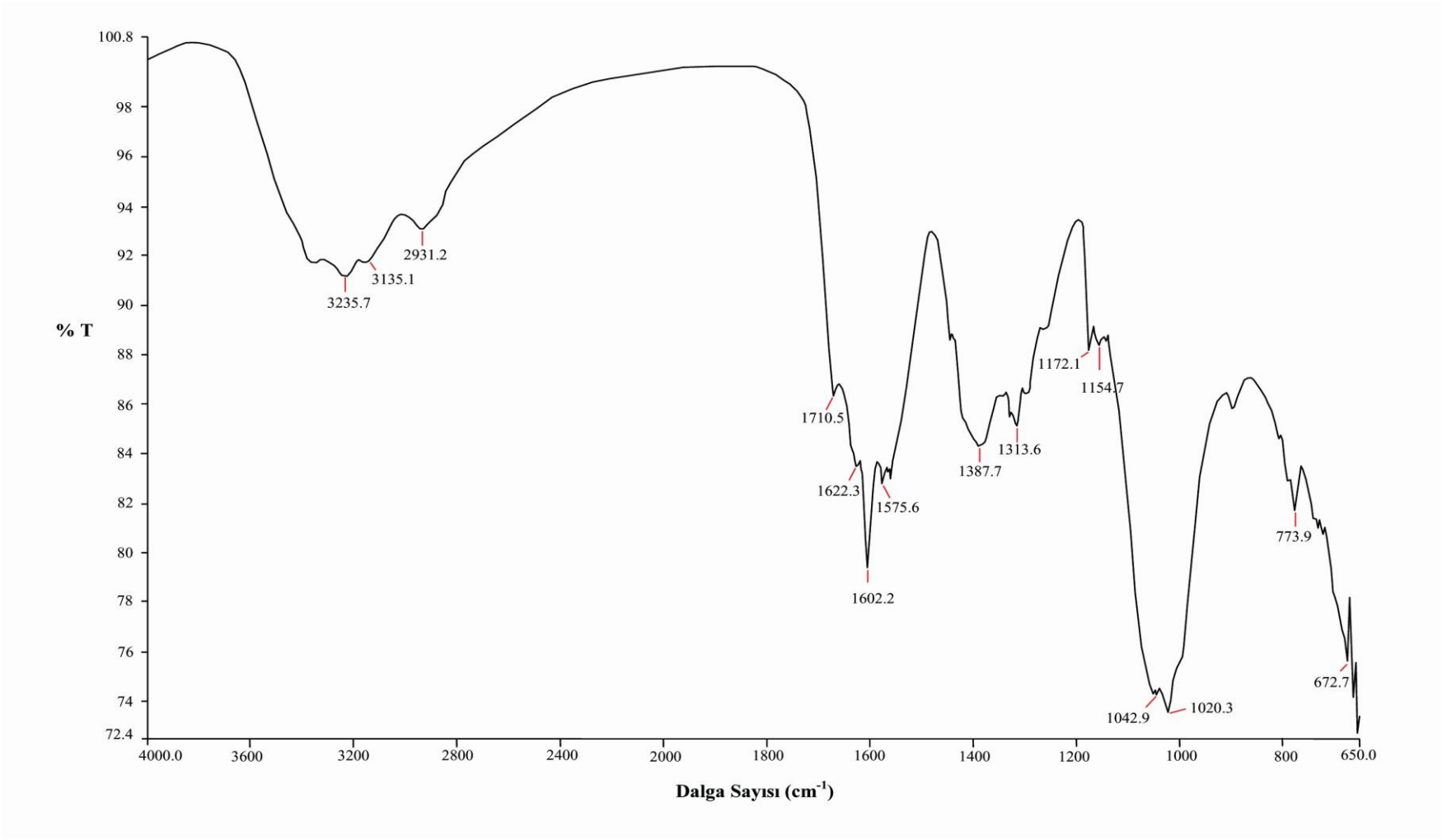
Ek Şekil A.8 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$kompleksinin FTIR spektrumu



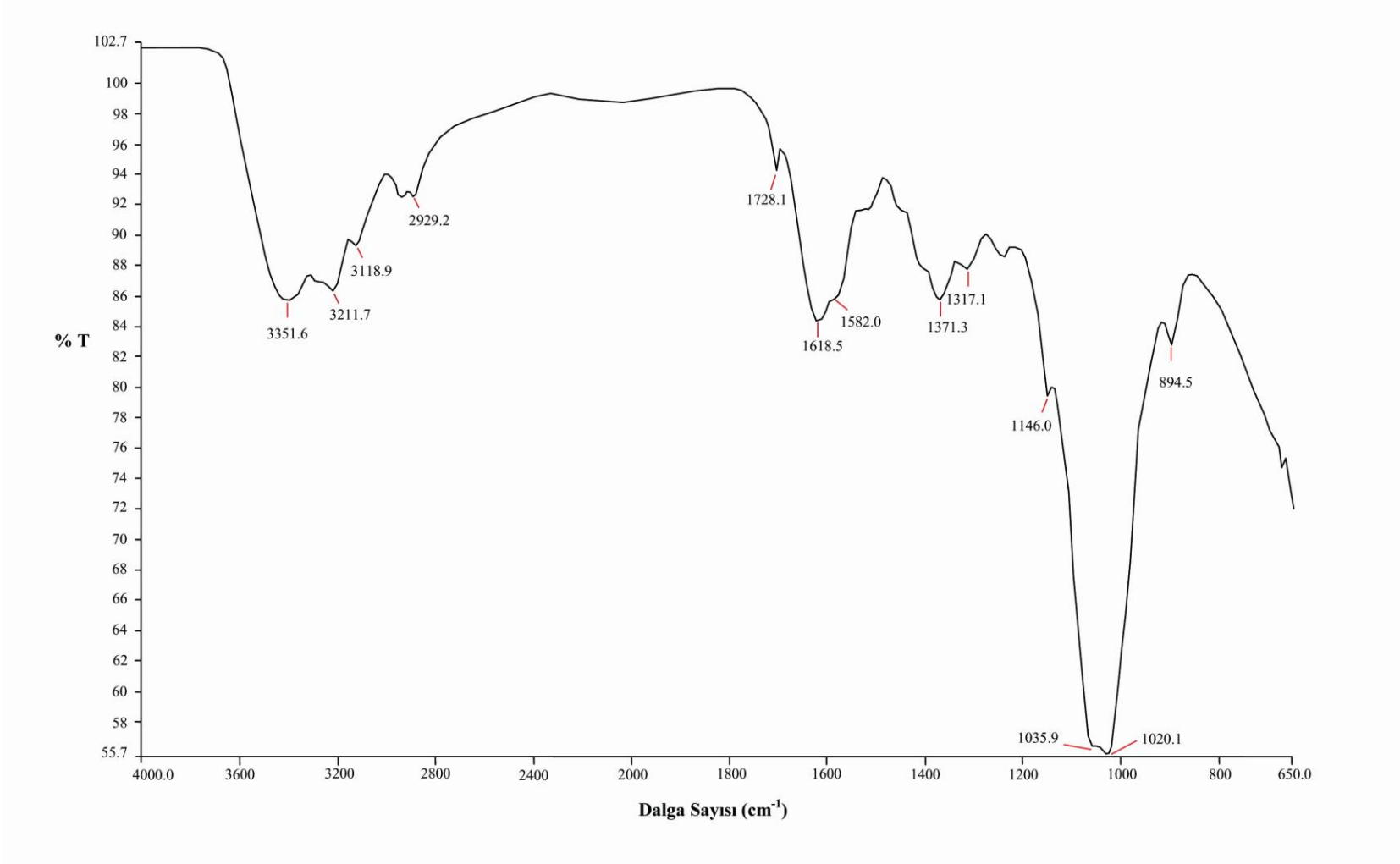
Ek Şekil A.9 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin FTIR spektrumu



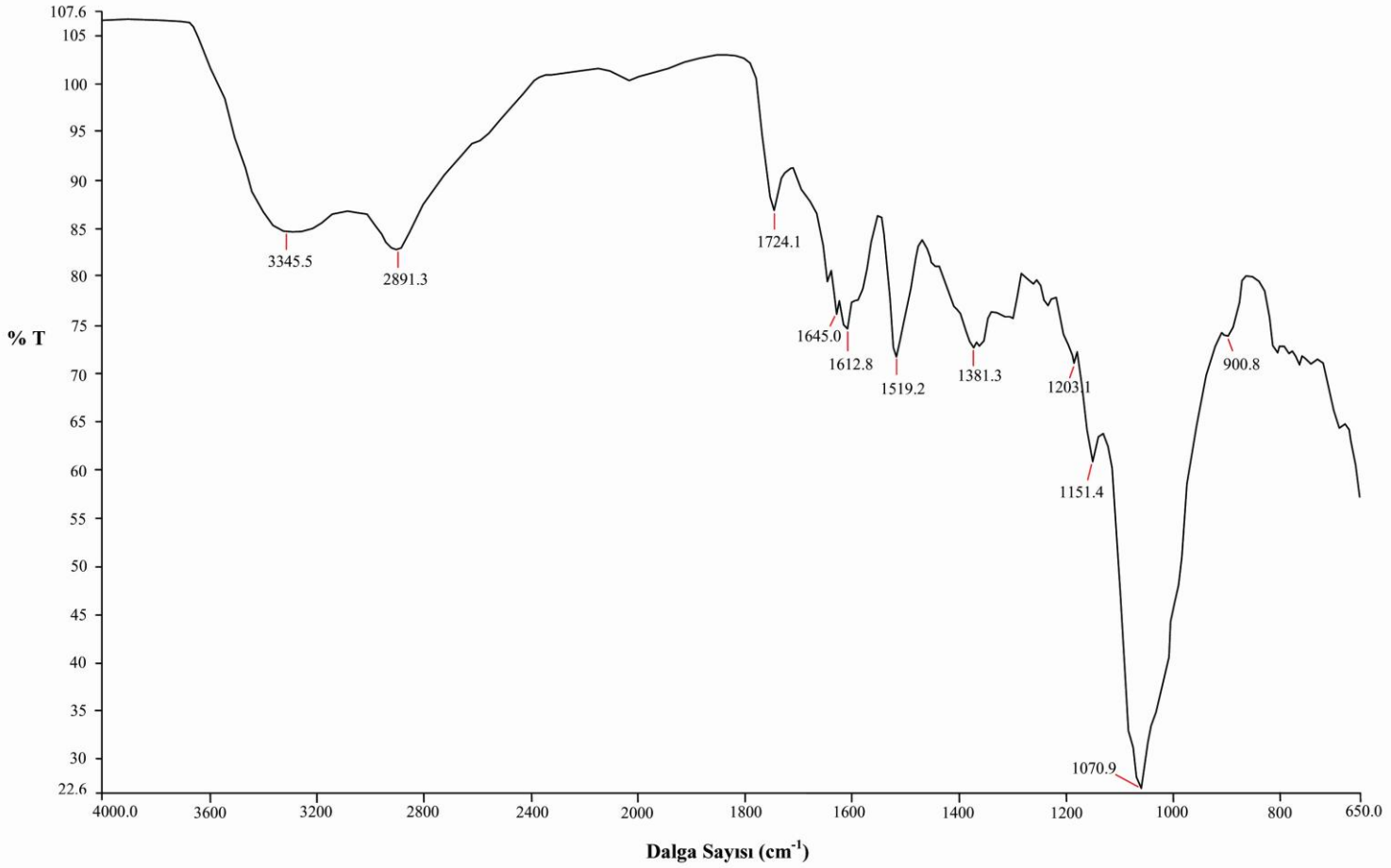
Ek Şekil A.10 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğinin FTIR spektrumu



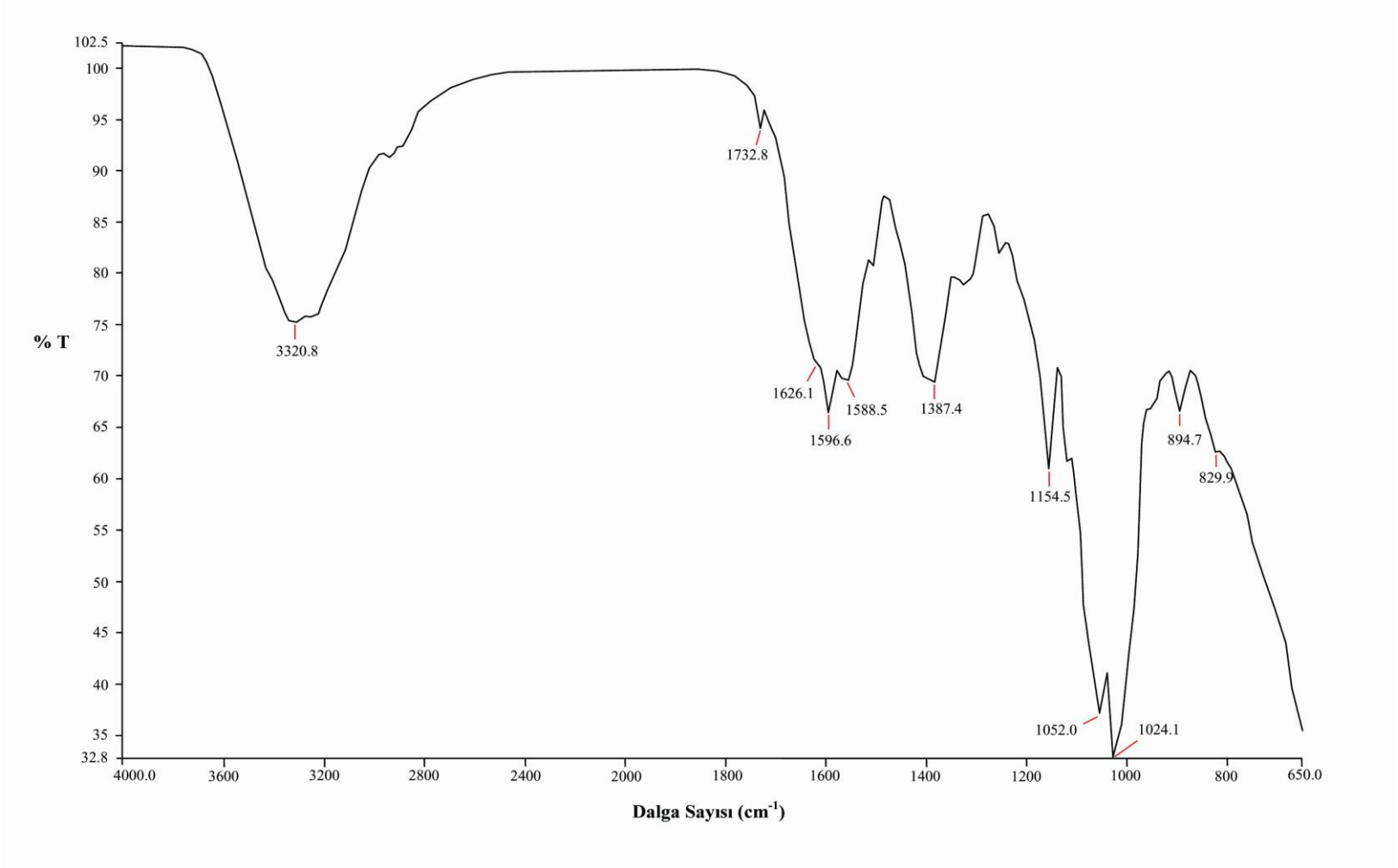
Ek Şekil A.11 [OCMCS-4a-Cu(OAc)$_2$].2H$_2$O kompleksinin FTIR spektrumu



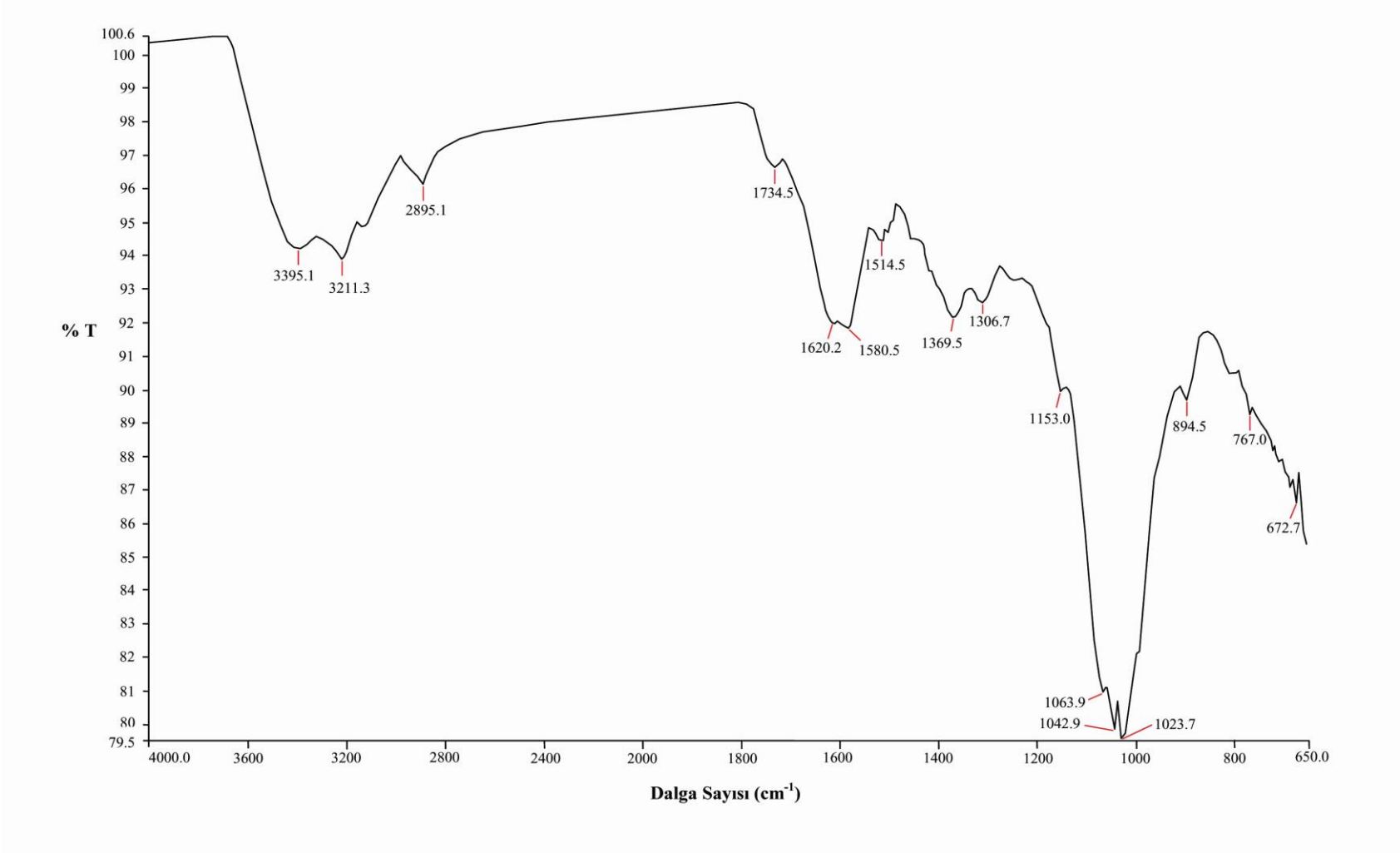
Ek Şekil A.12 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin FTIR spektrumu



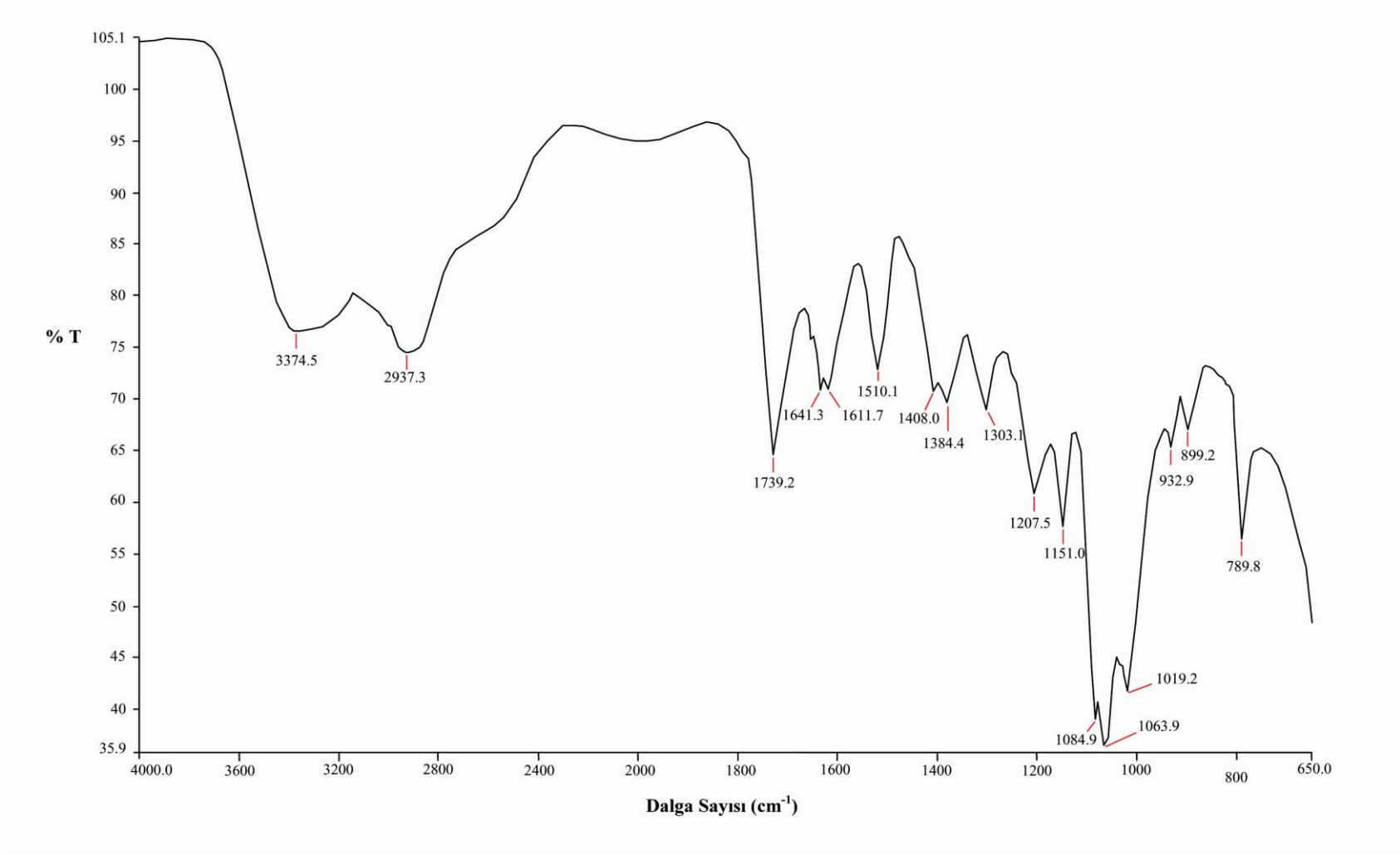
Ek Şekil A.13 [OCMCS-5a] bileşiğinin FTIR spektrumu



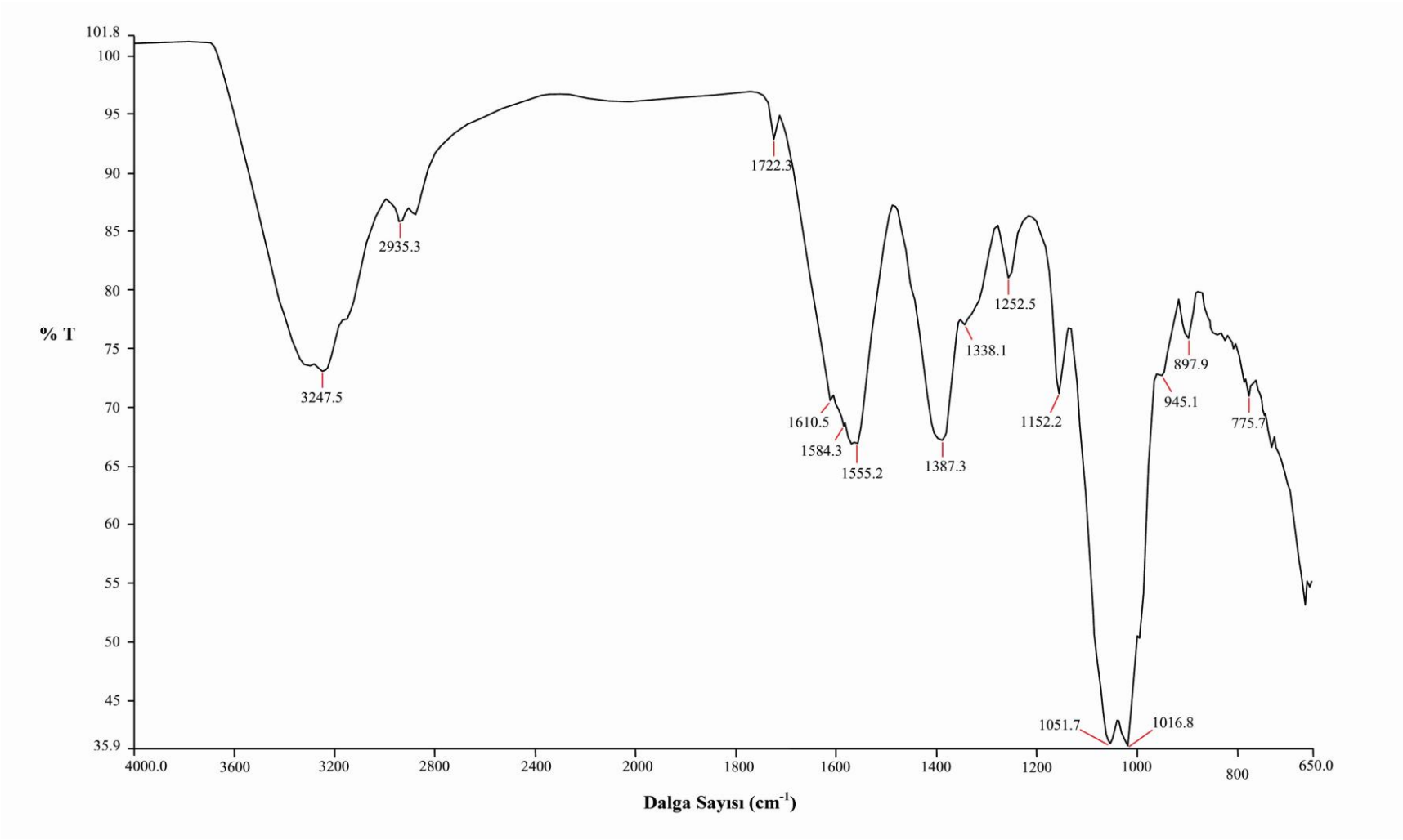
Ek Şekil A.14 [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin FTIR spektrumu



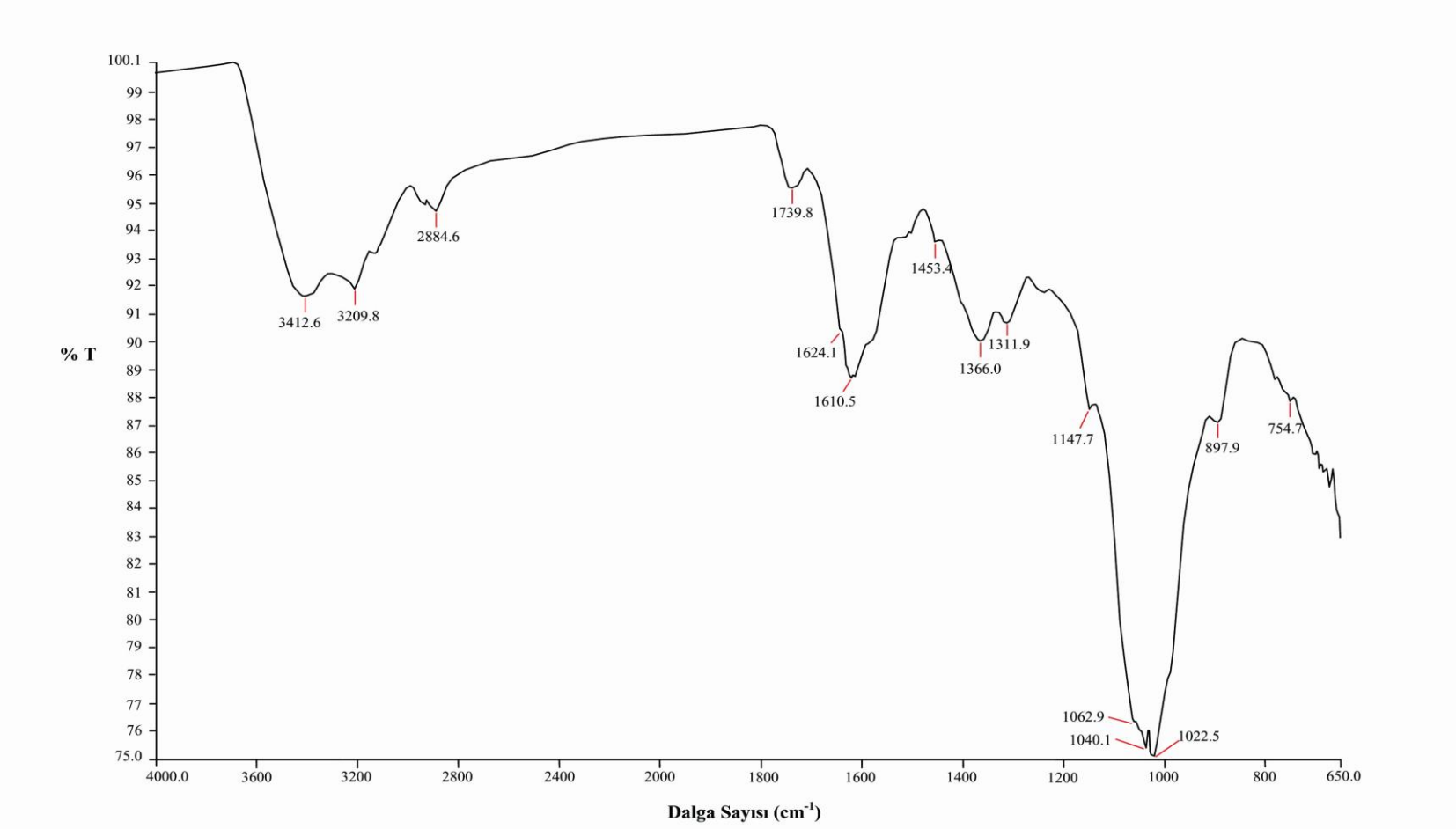
Ek Şekil A.15 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin FTIR spektrumu



Ek Şekil A.16 [OCMCS-6a] bileşiğinin FTIR spektrumu



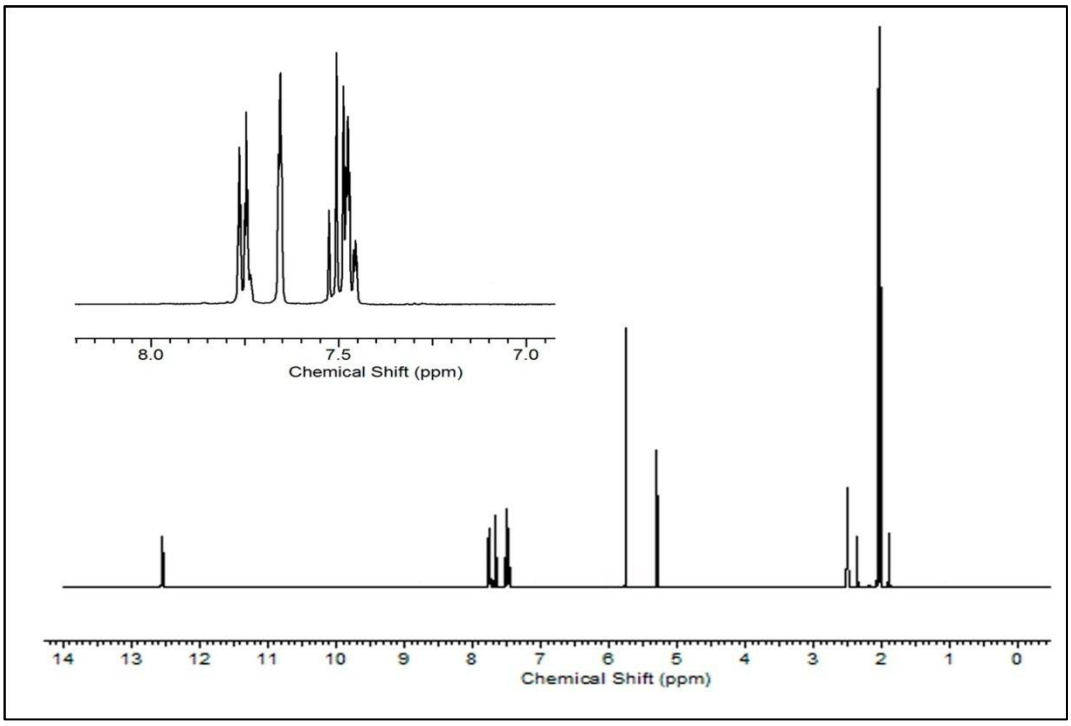
Ek Şekil A.17 [OCMCS-6a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin FTIR spektrumu



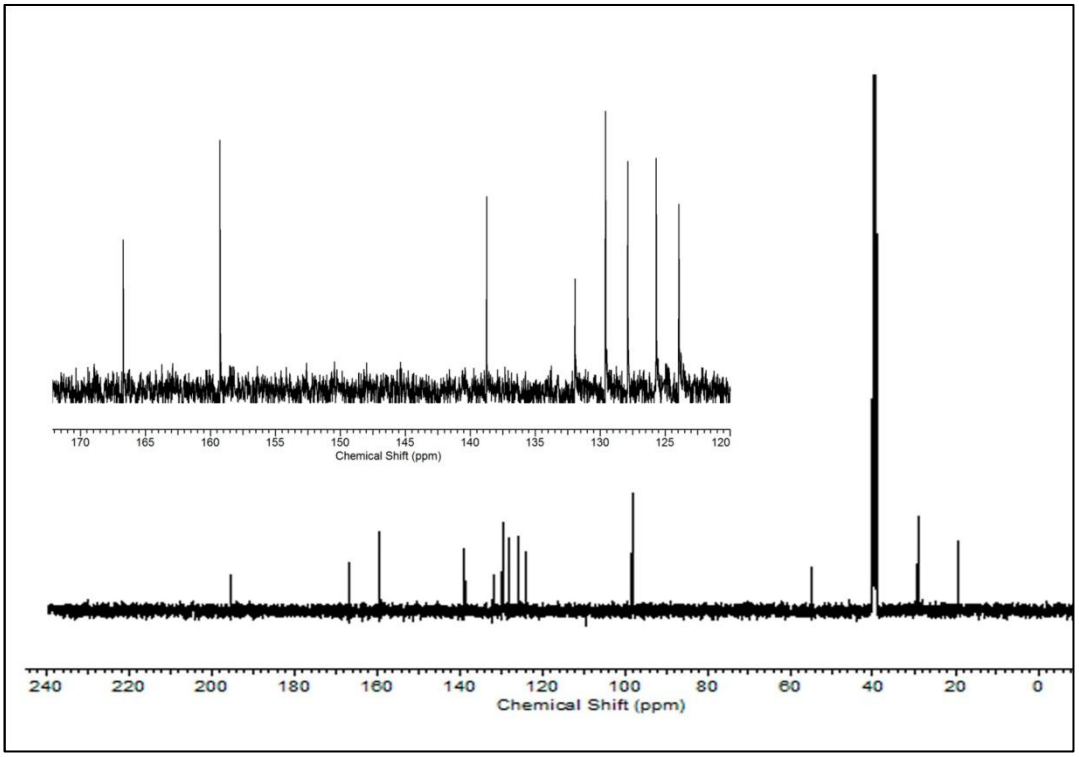
Ek Şekil A.18 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin FTIR spektrumu

EK B

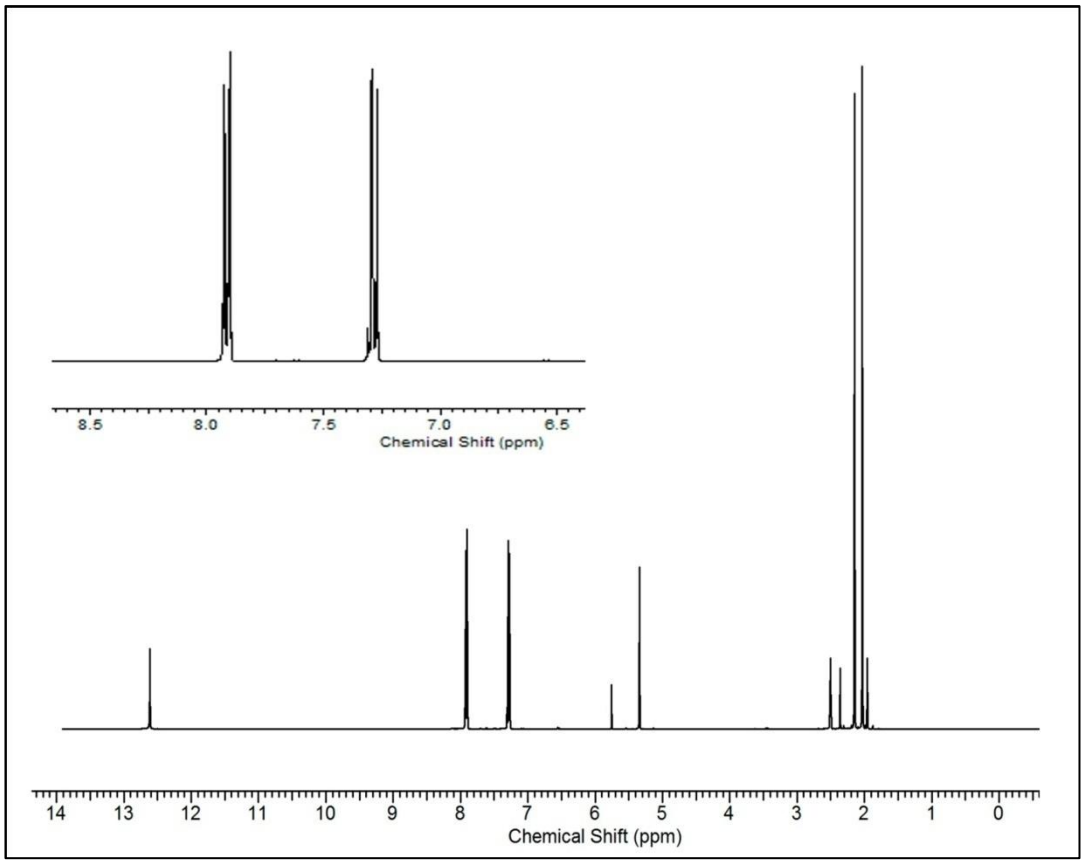
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ^{1}H NMR ^{13}C NMR VE ^{13}C CP-MAS NMR SPEKTRUMLARI



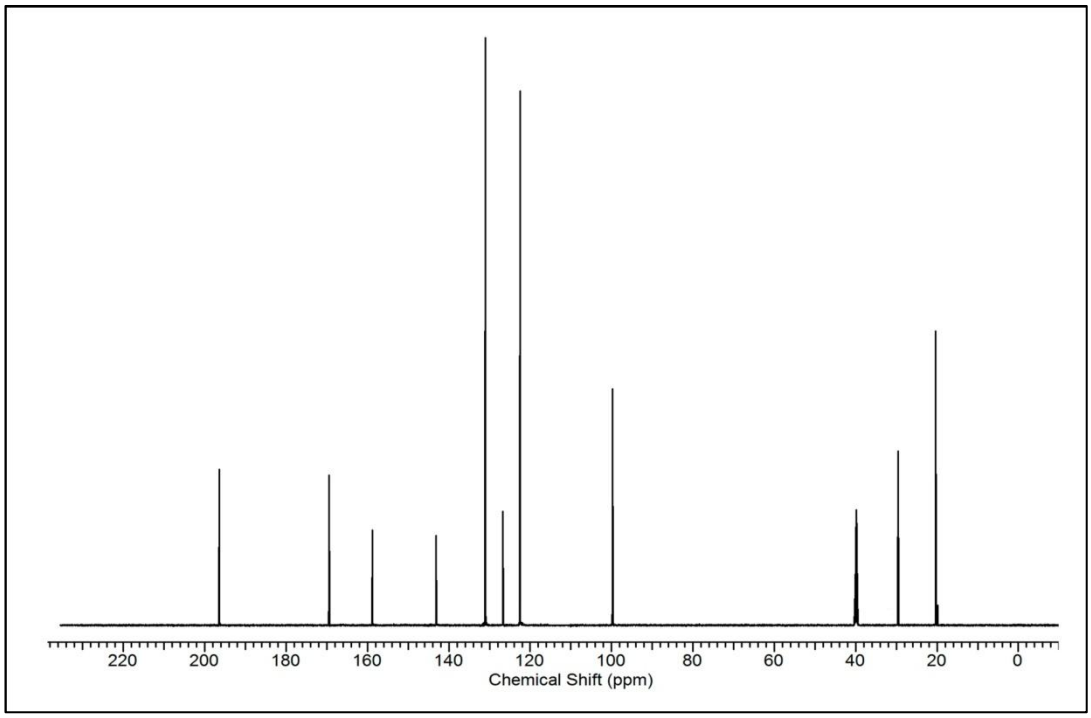
Ek Şekil B.1 3a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



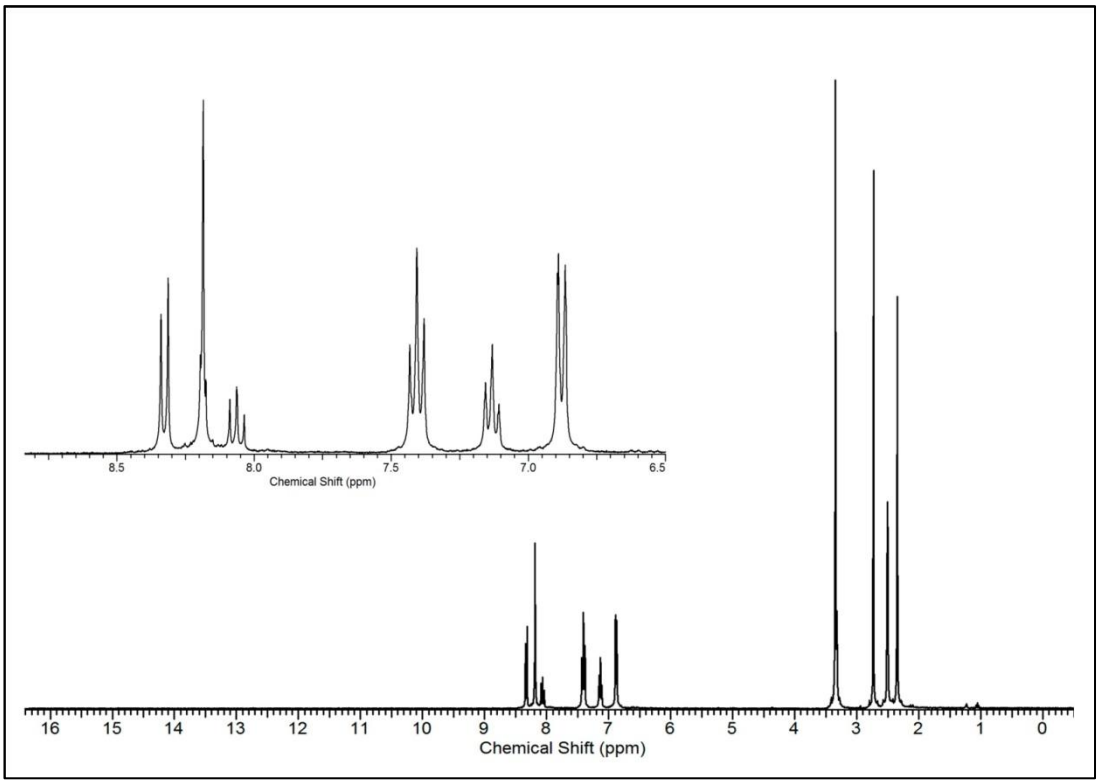
Ek Şekil B.2 3a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



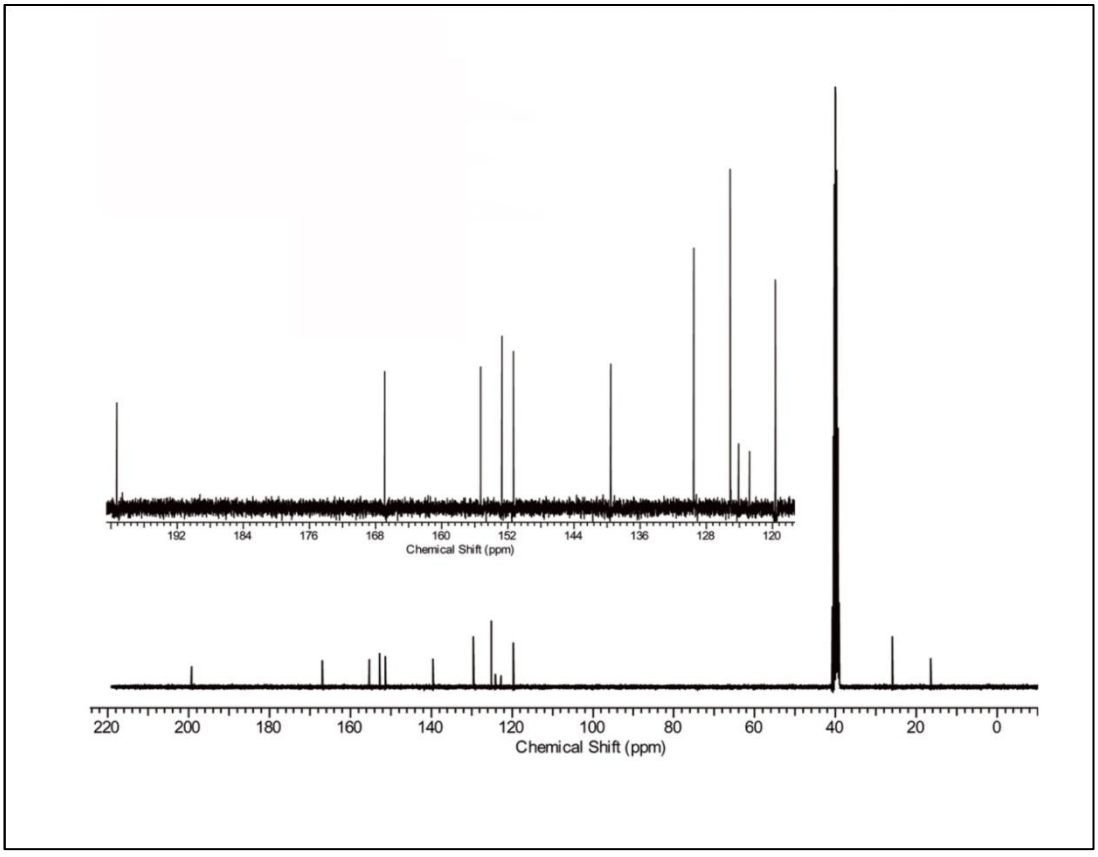
Ek Şekil B.3 4a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



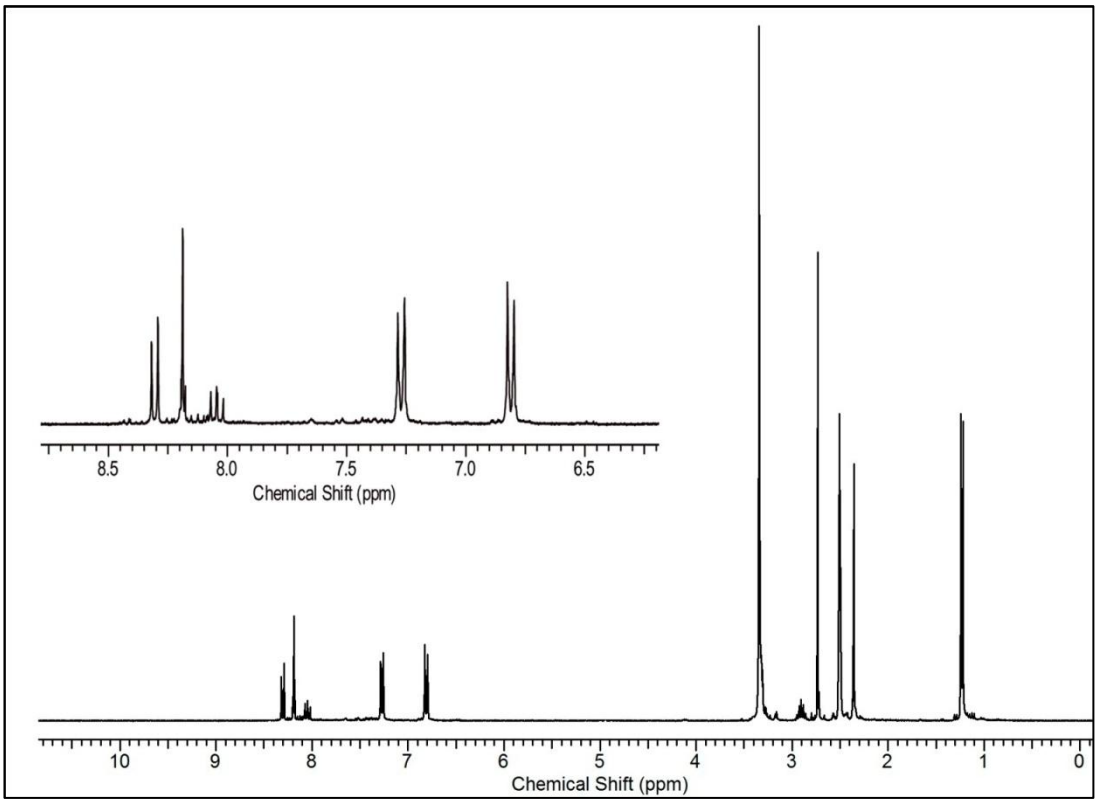
Ek Şekil B.4 4a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



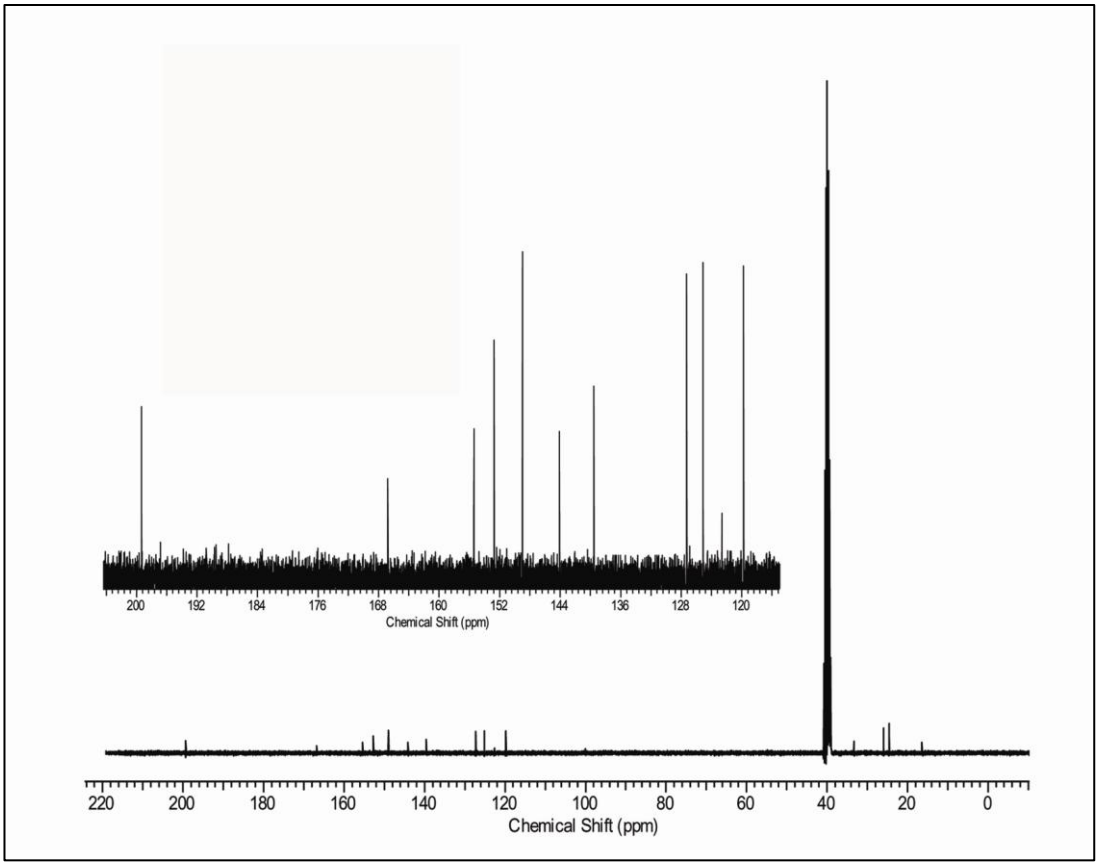
Ek Şekil B.5 5a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



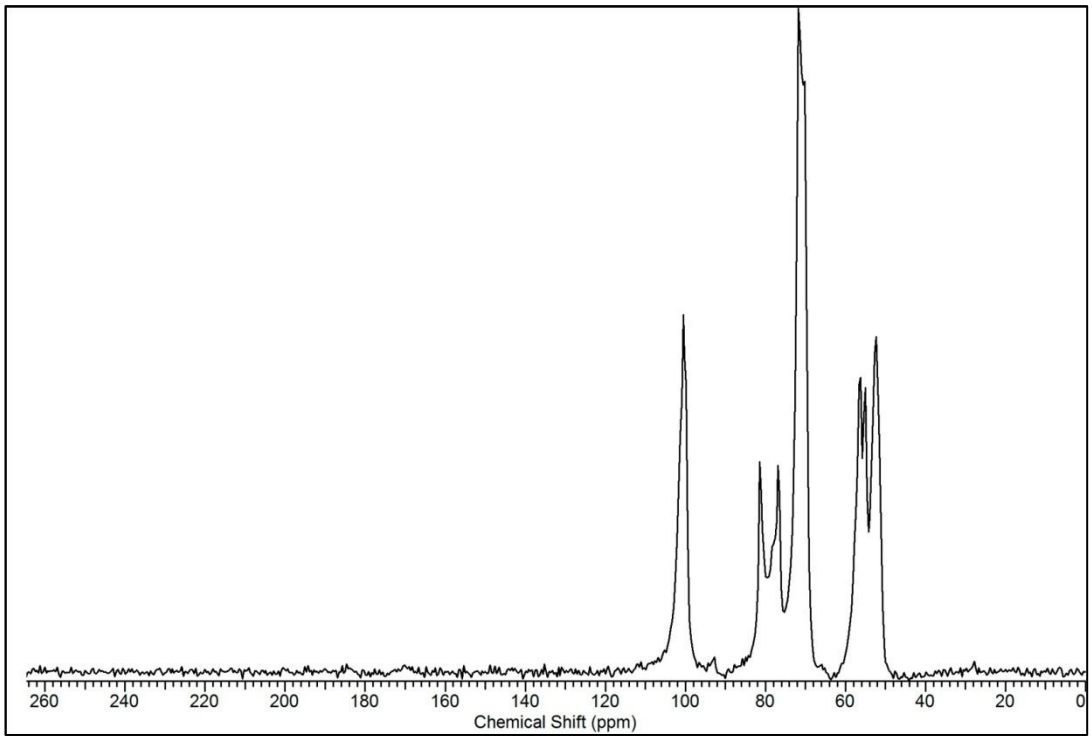
Ek Şekil B.6 5a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



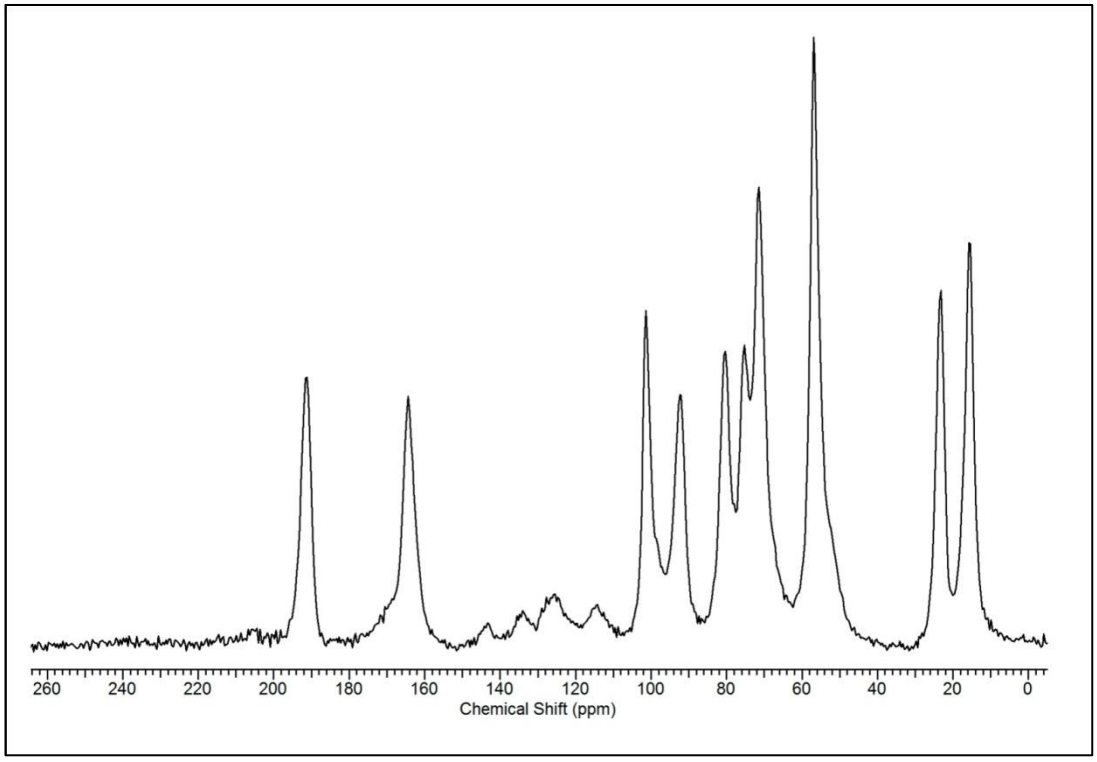
Ek Şekil B.7 6a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



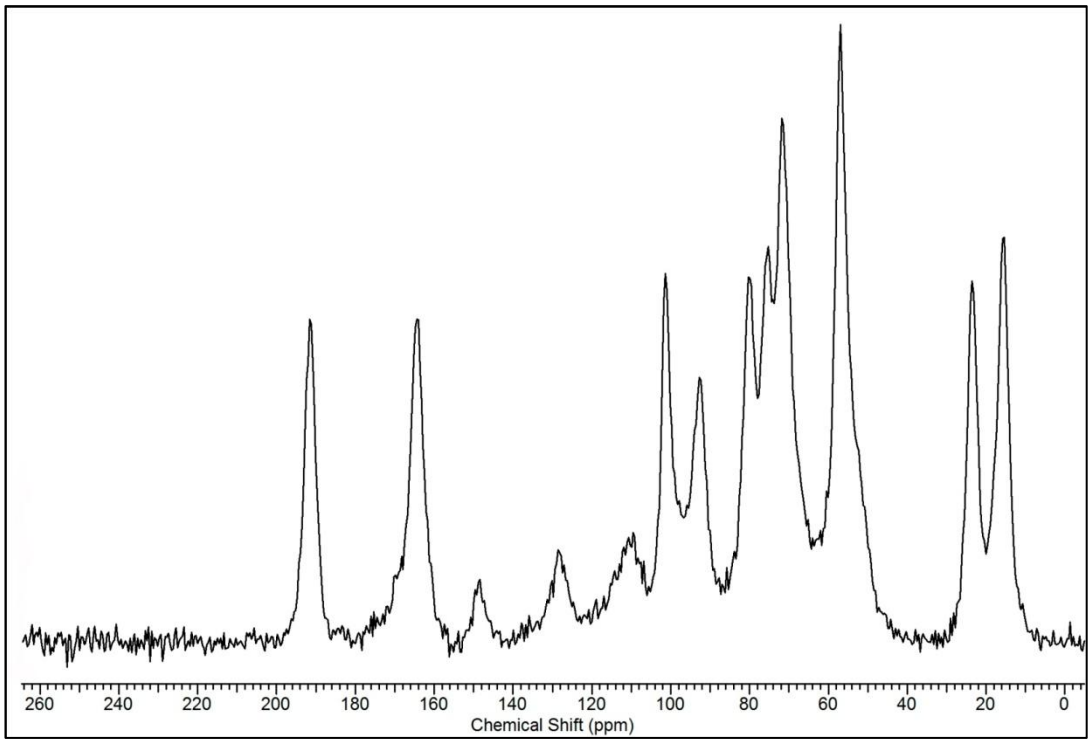
Ek Şekil B.8 6a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



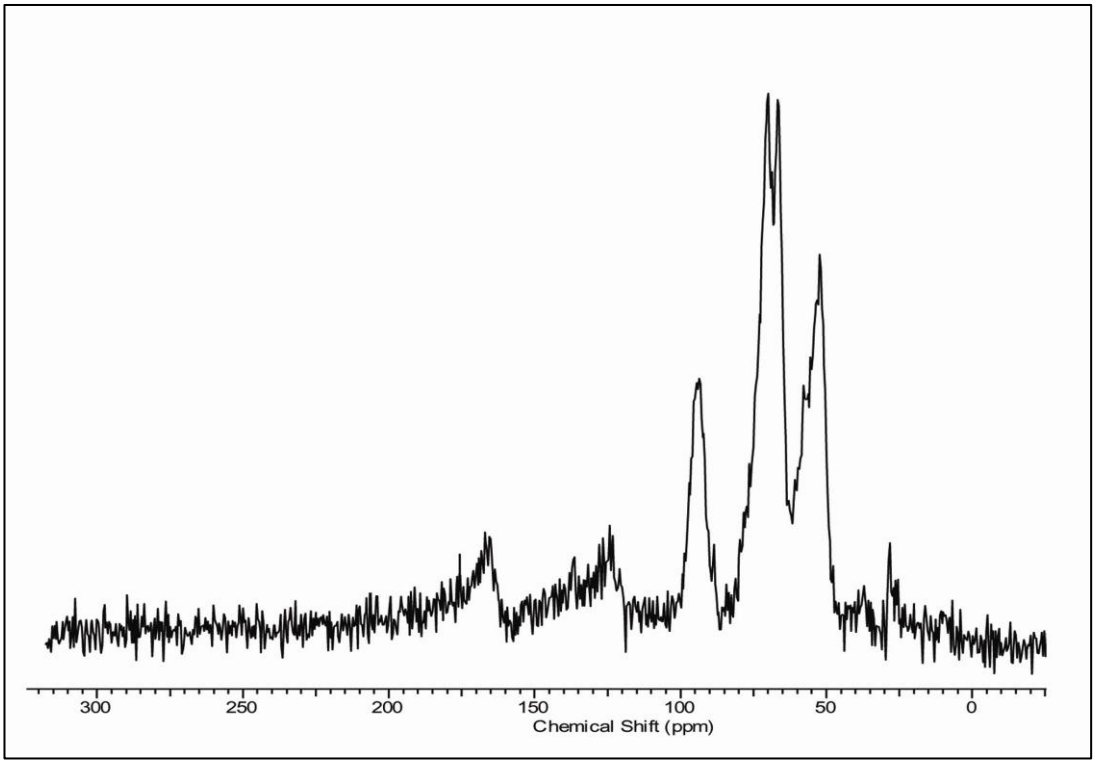
Ek Şekil B.9 CS bileşiğine ait ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu



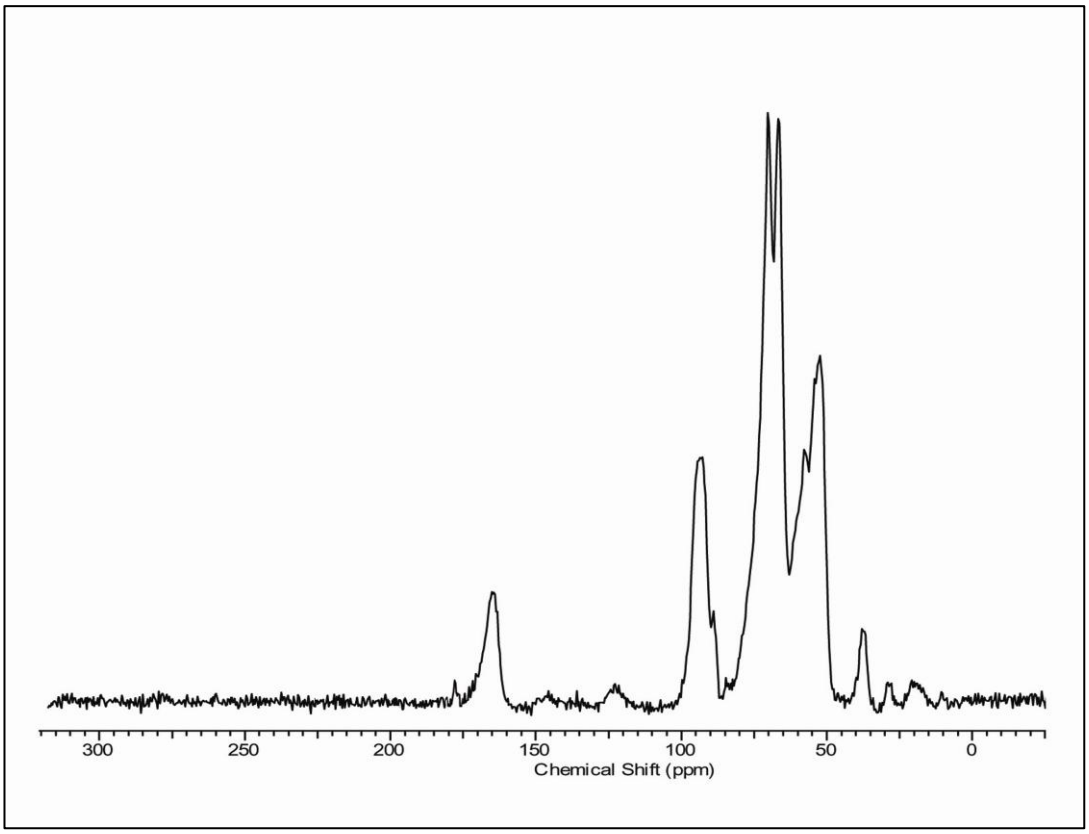
Ek Şekil B.10 CS-3a bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu



Ek Şekil B.11 CS-4a bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu



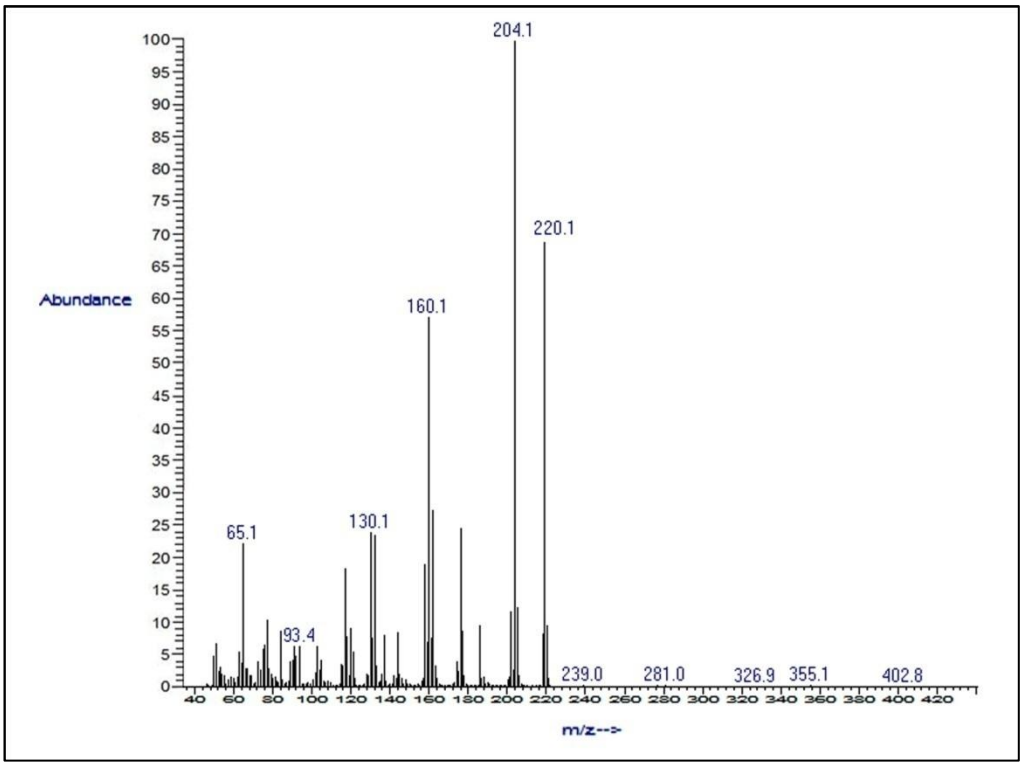
Ek Şekil B.12 [OCMCS-5a] bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu



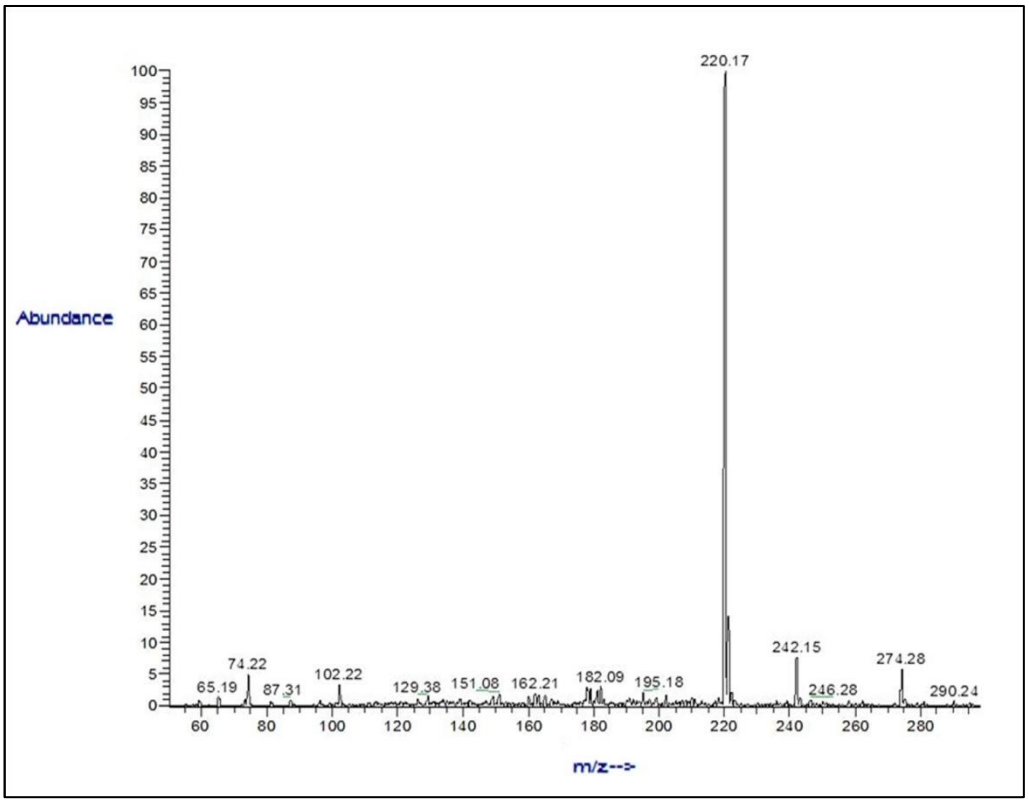
Ek Şekil B.13 [OCMCS-6a] bileşiğinin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu

EK C

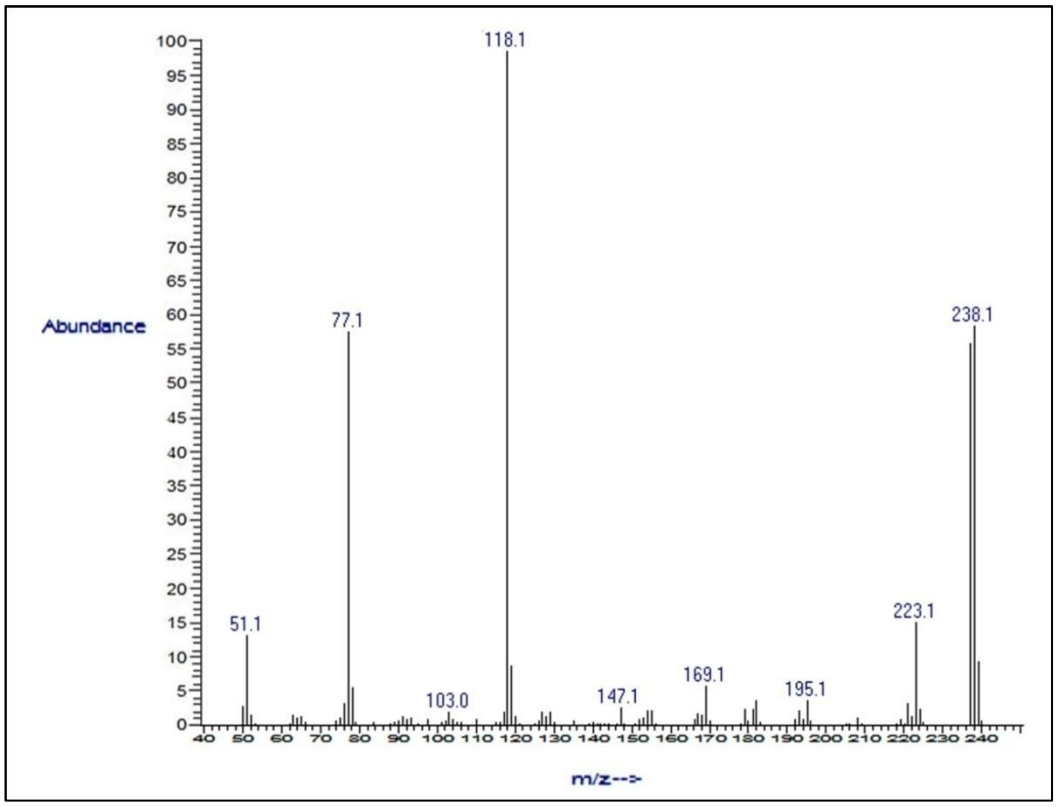
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI



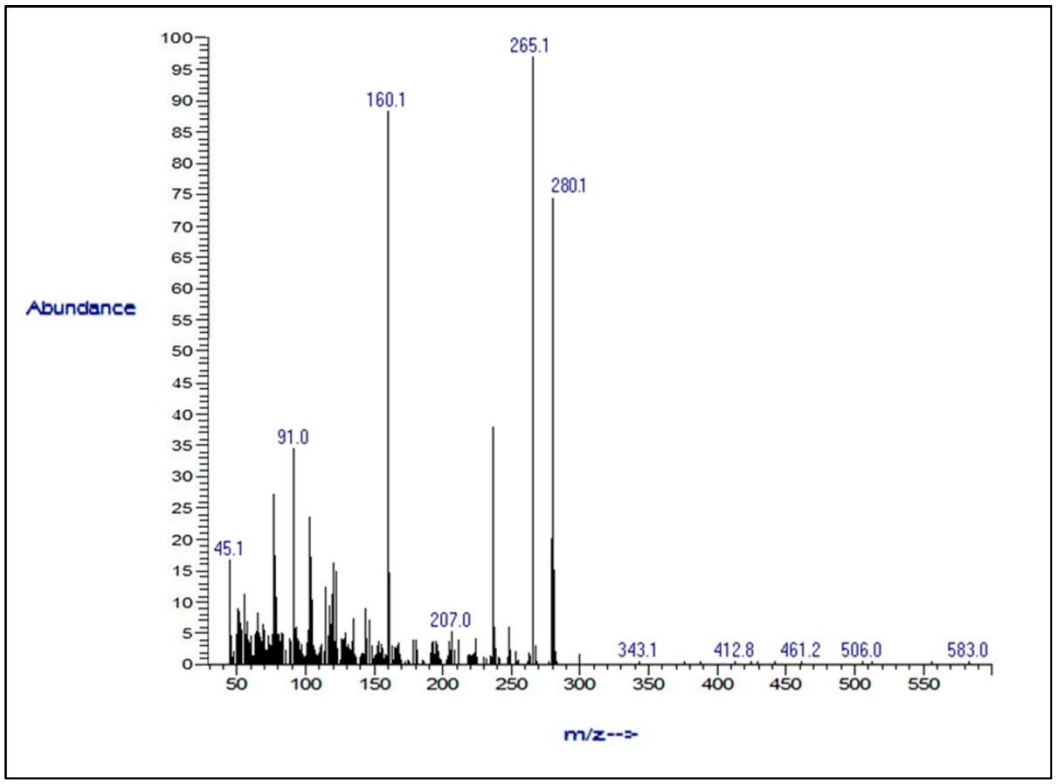
Ek Şekil C.1 3a bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil C.2 4a bileşiğinin kütle spektrumu



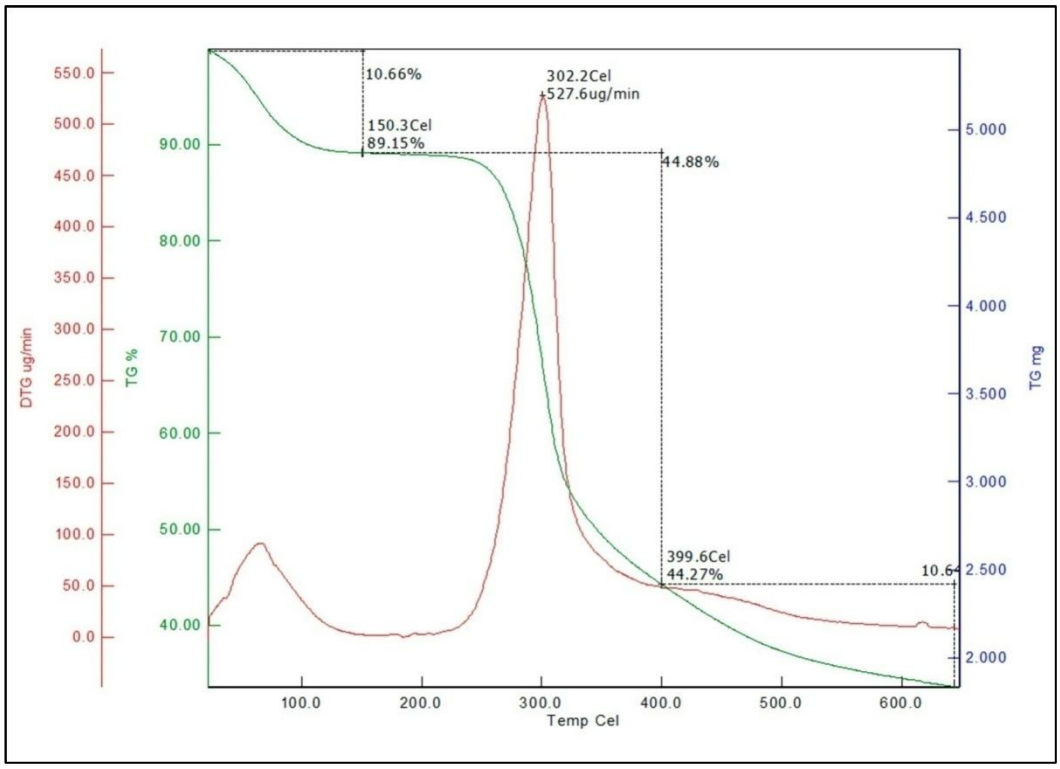
Ek Şekil C.3 5a bileşiğinin kütle spektrumu



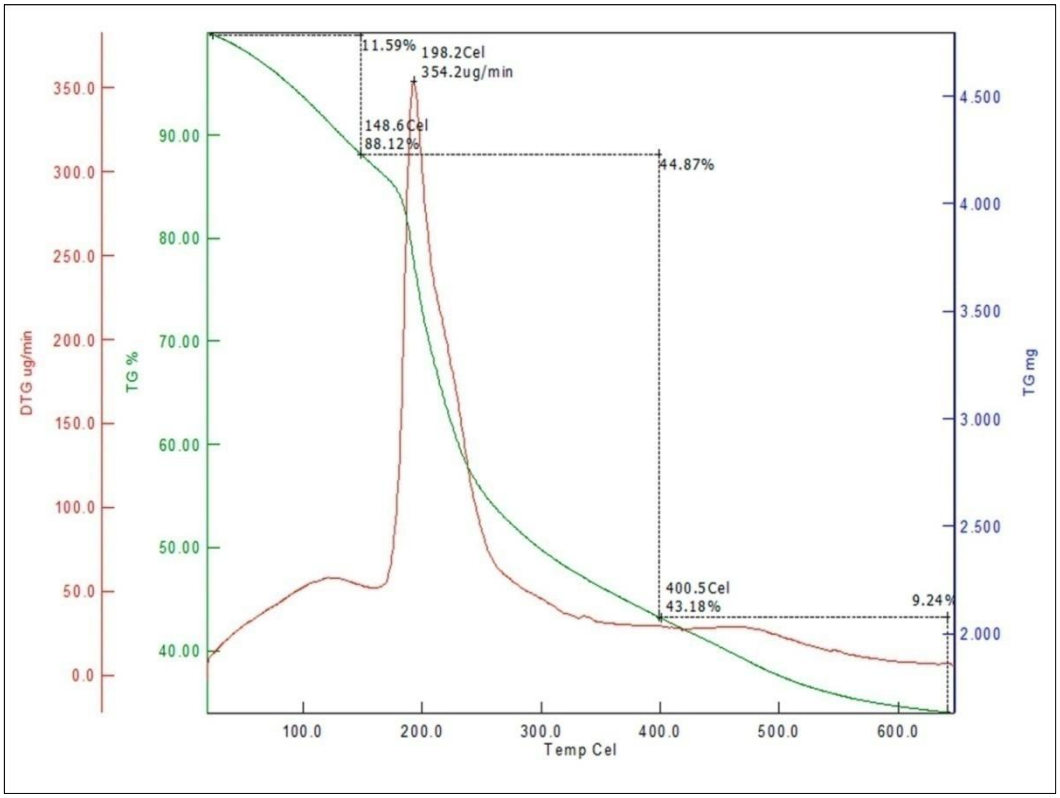
Ek Şekil C.4 6a bileşiğinin kütle spektrumu

EK D

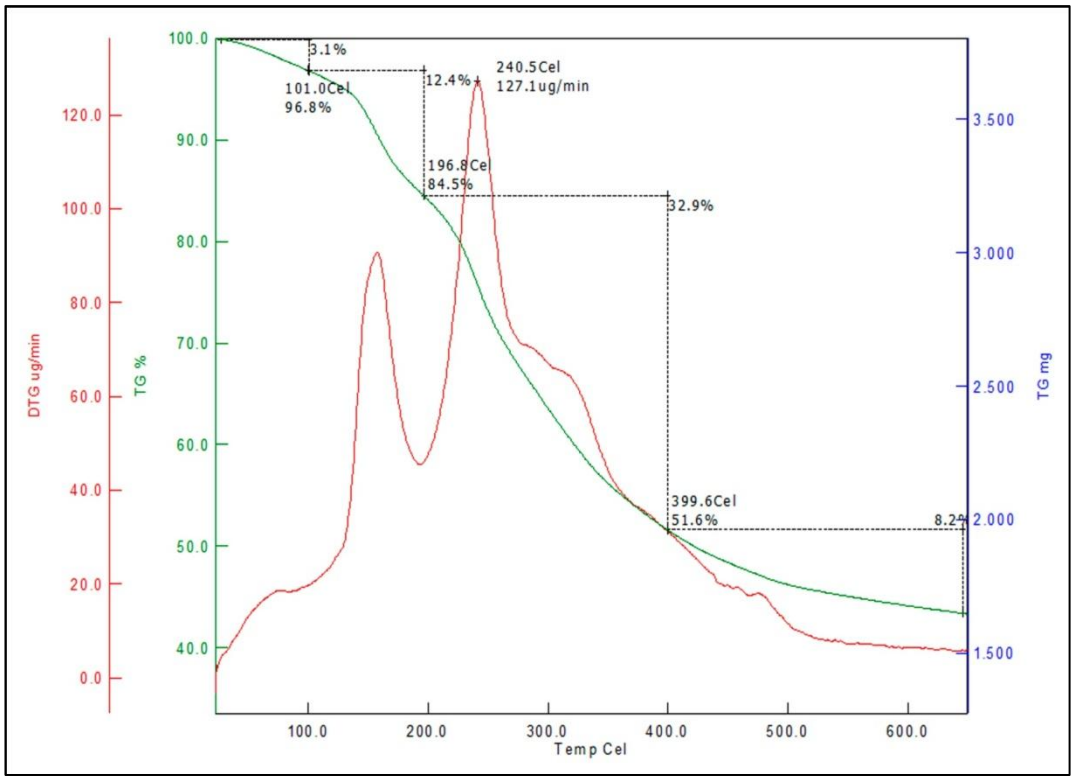
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TG/DTG DİYAGRAMLARI



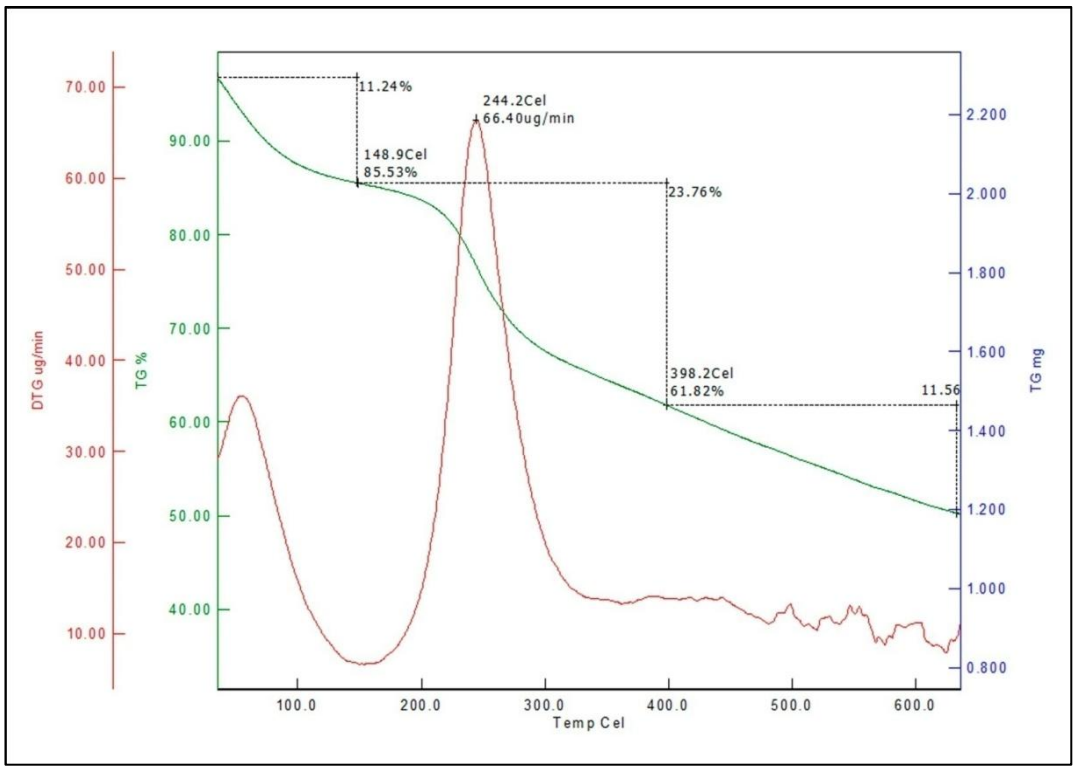
Ek Şekil D.1 Deasetillenmiş kitosana (CS) ait TG/DTG spektrumu



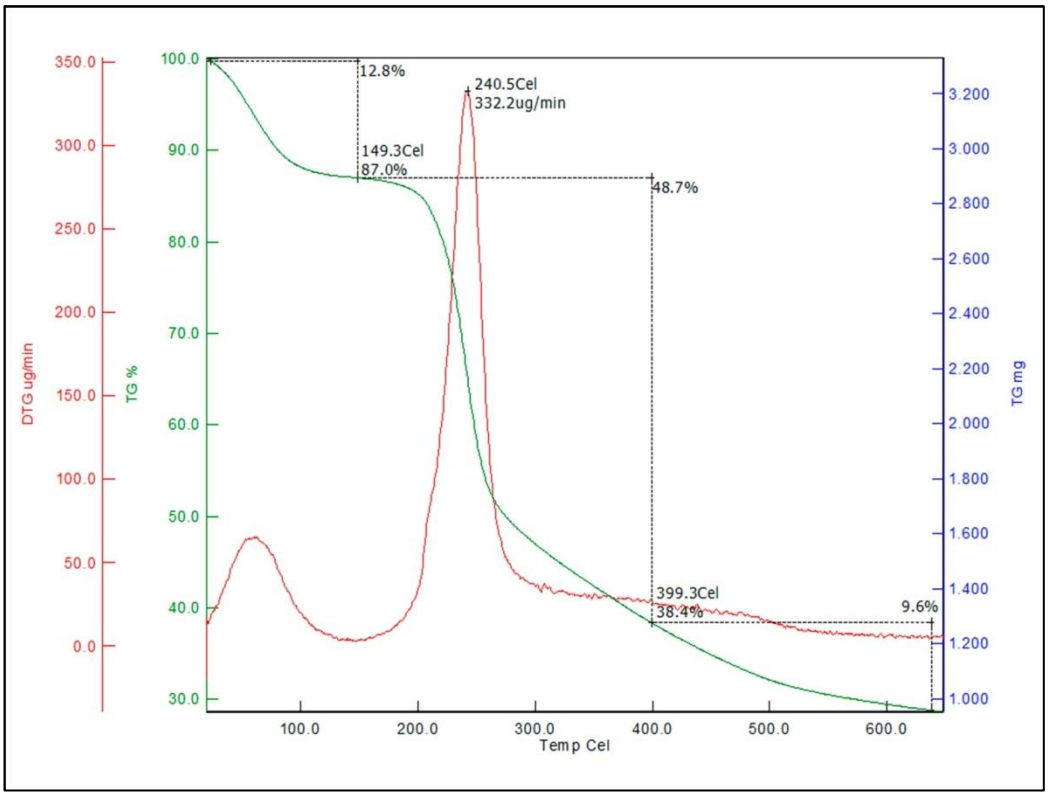
Ek Şekil D.2 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğine ait TG/DTG spektrumu



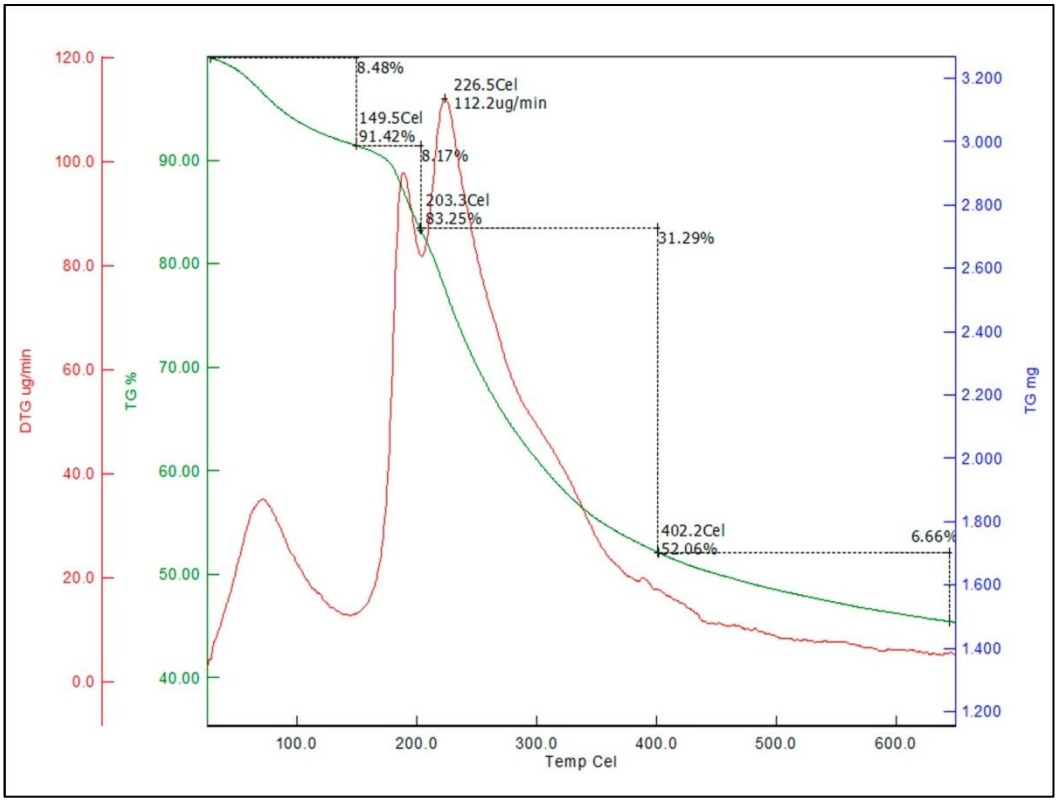
Ek Şekil D.3 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksinin TG/DTG spektrumu



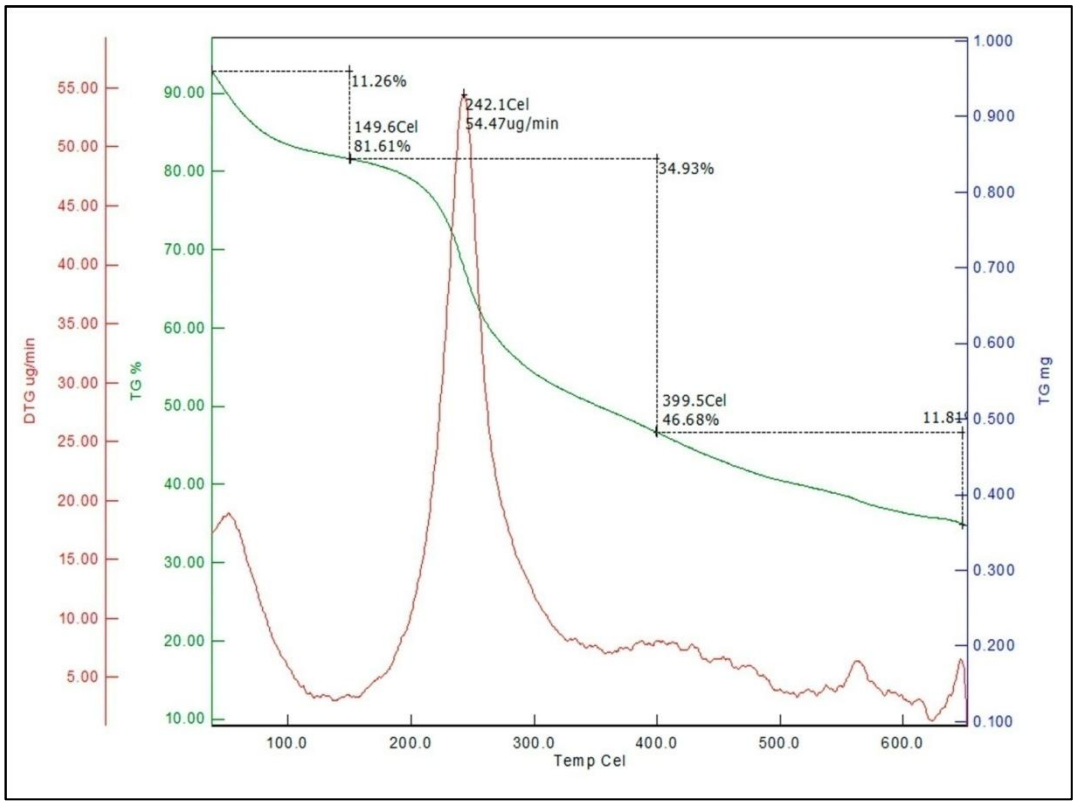
Ek Şekil D.4 [OCMCS-3a-$PdCl_2$].$2H_2O$ kompleksinin TG/DTG spektrumu



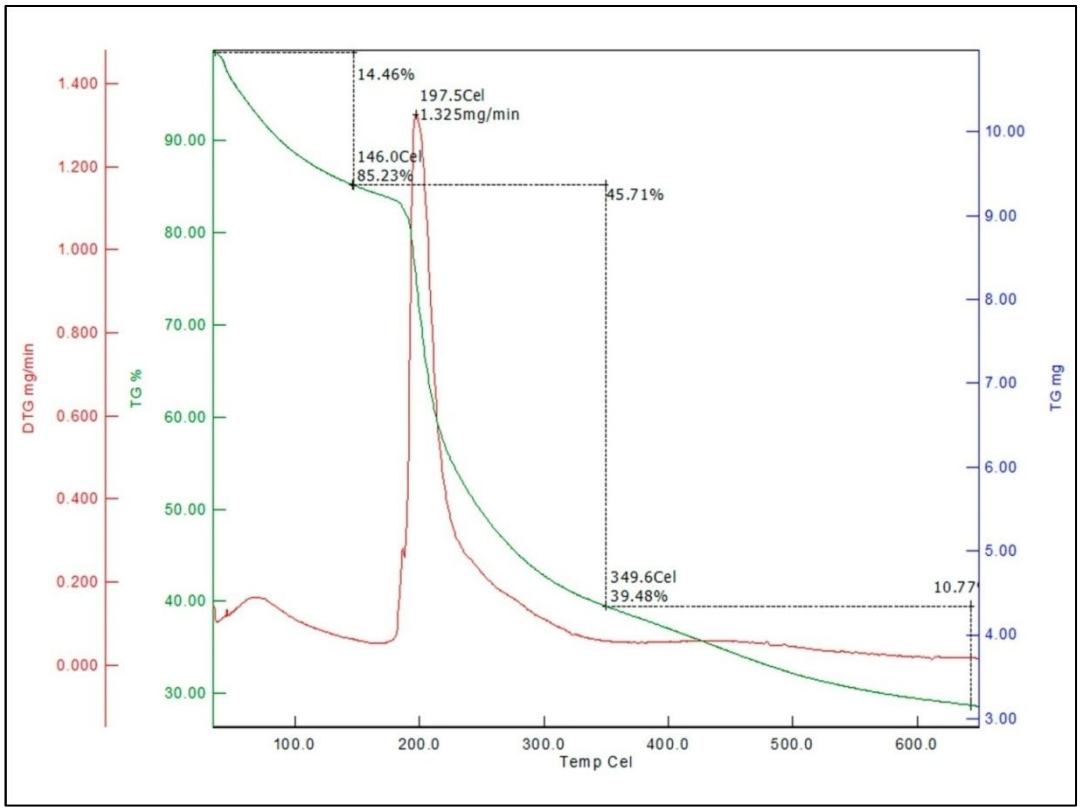
Ek Şekil D.5 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğine ait TG/DTG spektrumu



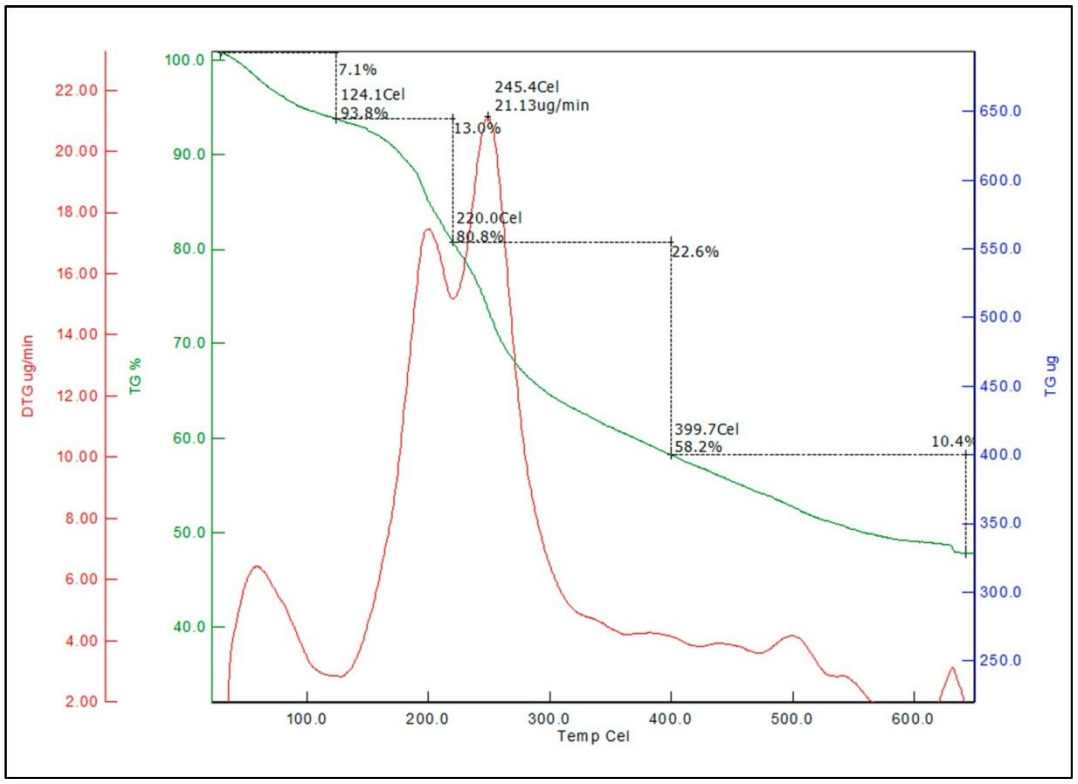
Ek Şekil D.6 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin TG/DTG spektrumu



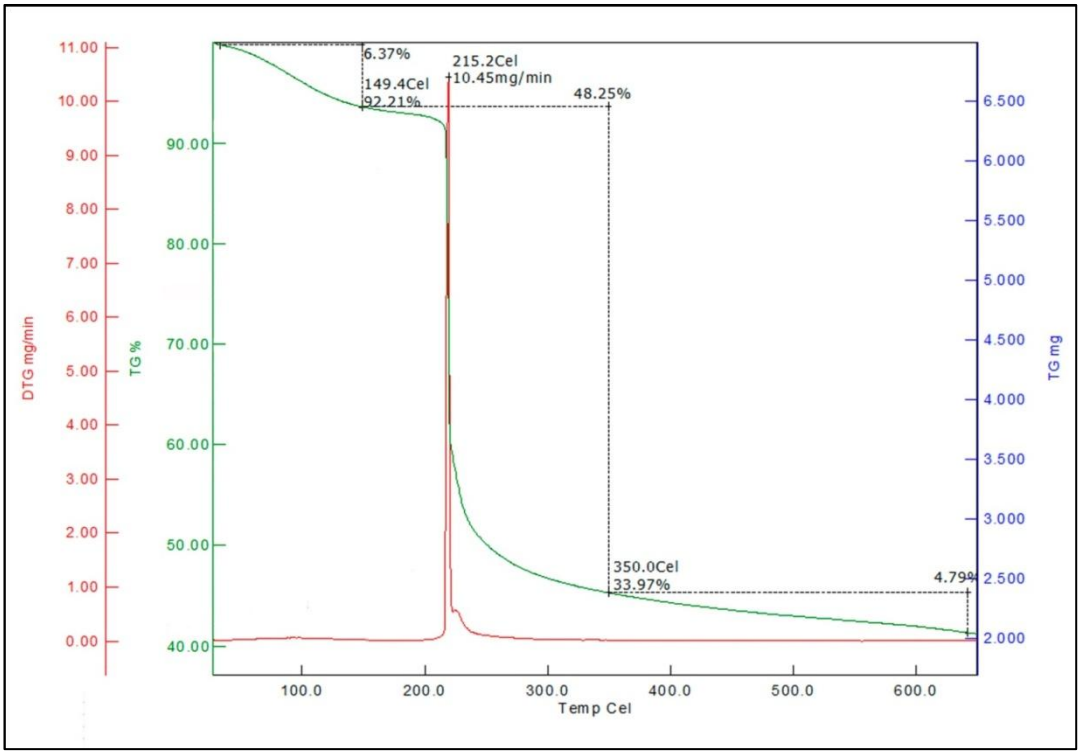
Ek Şekil D.7 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin TG/DTG spektrumu



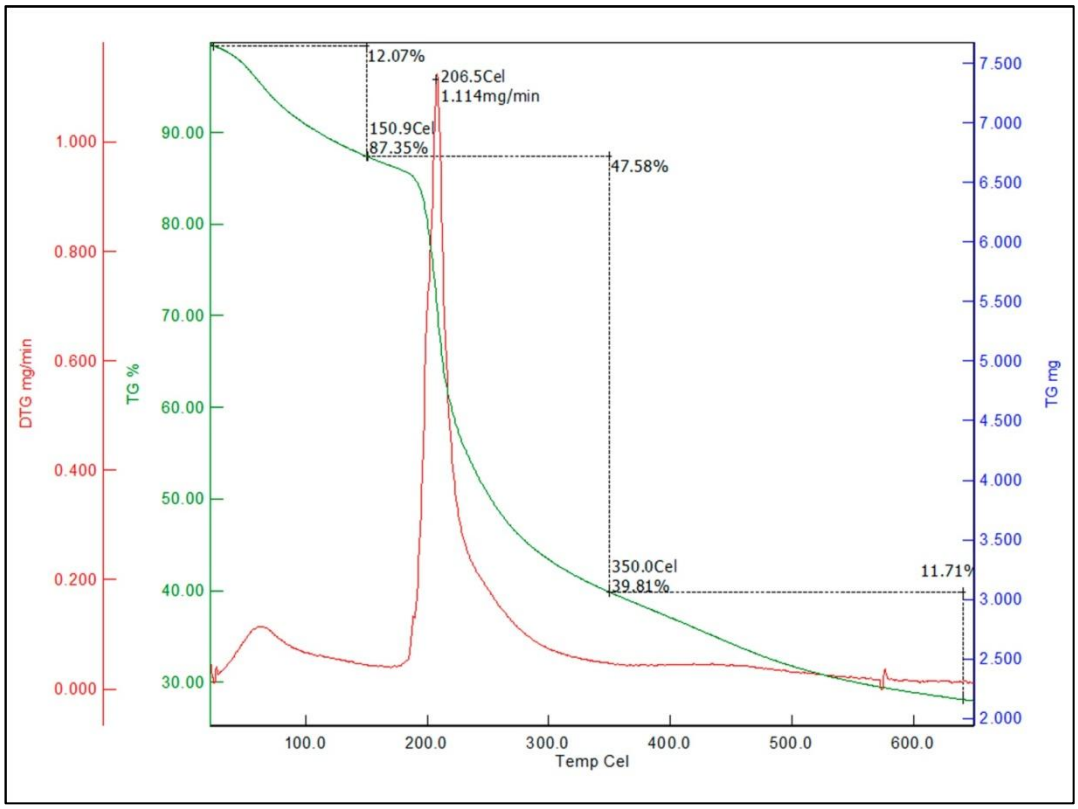
Ek Şekil D.8 [OCMCS-5a] bileşiğine ait TG/DTG spektrumu



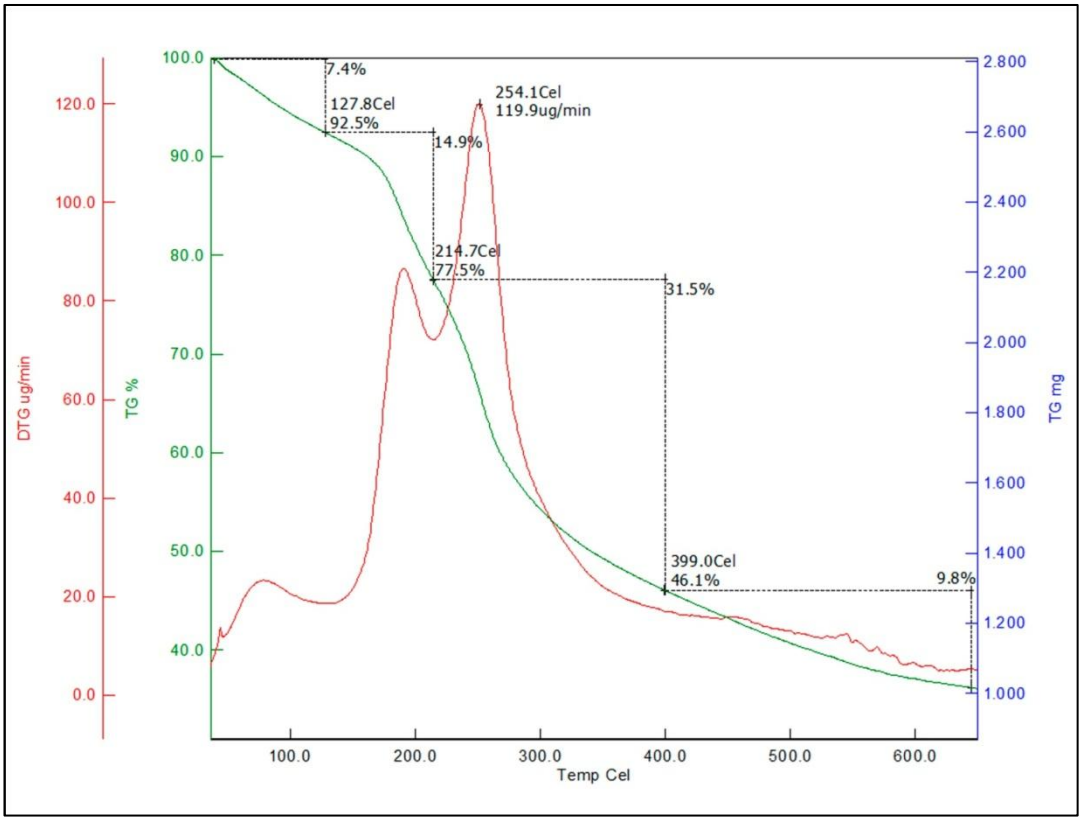
Ek Şekil D.9 [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin TG/DTG spektrumu



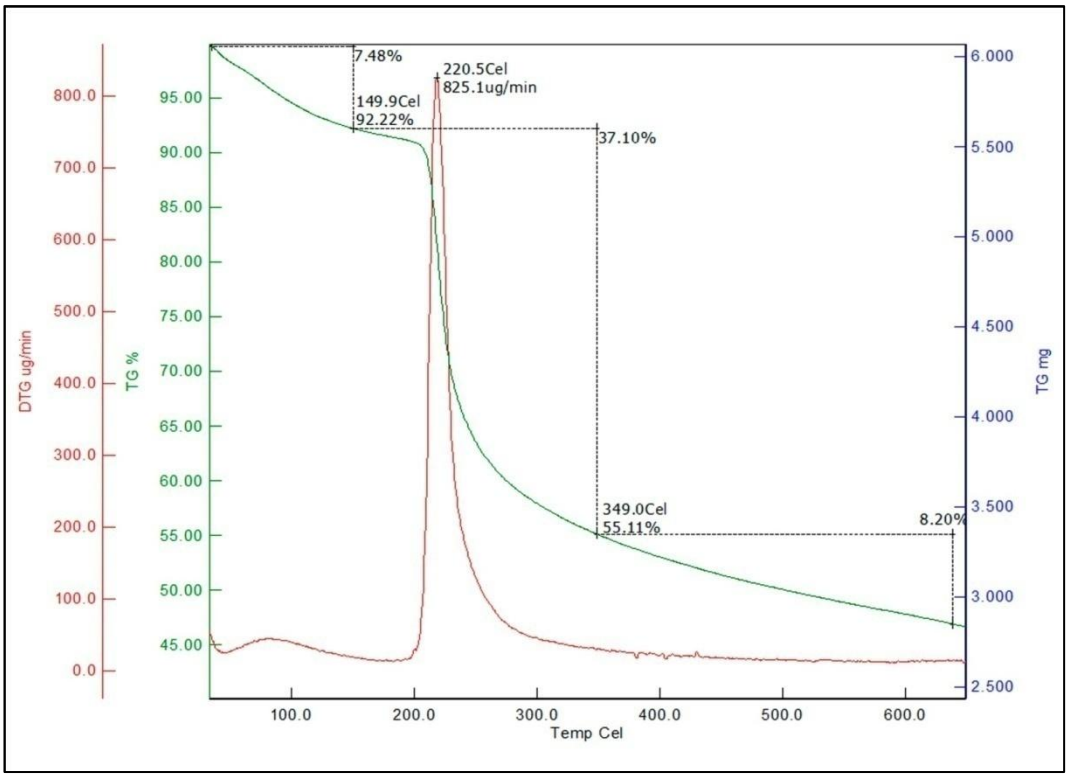
Ek Şekil D.10 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin TG/DTG spektrumu



Ek Şekil D.11 [OCMCS-6a] bileşiğine ait TG/DTG spektrumu



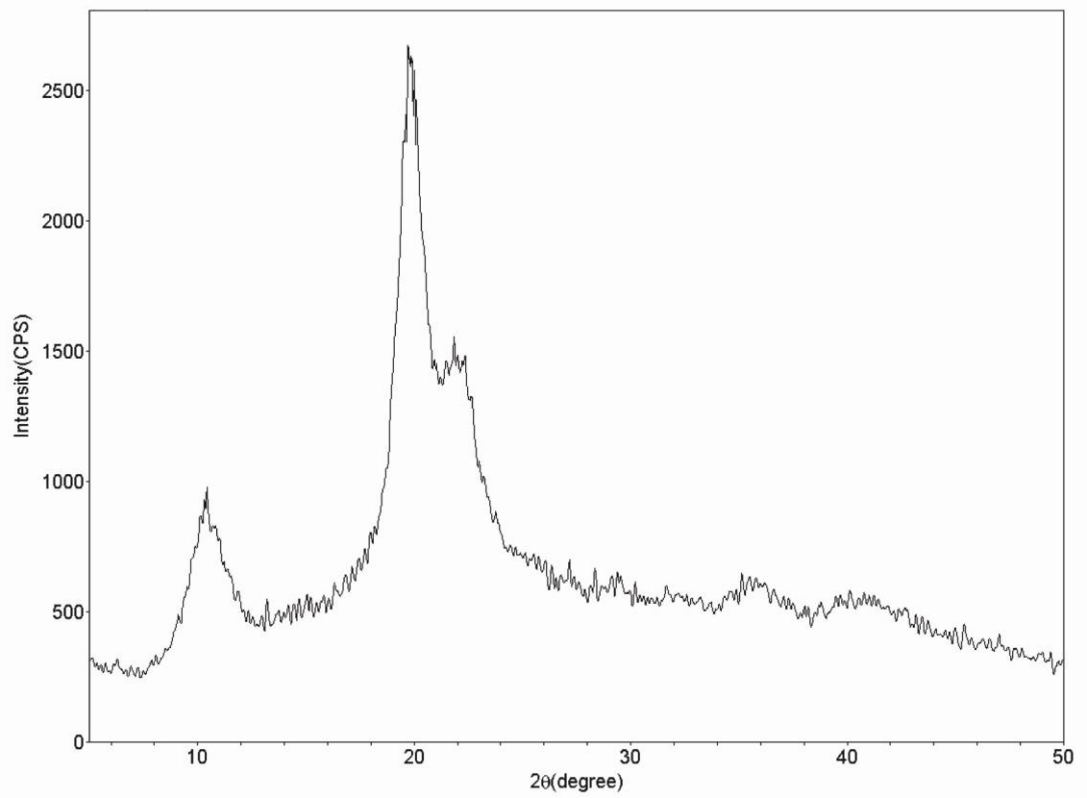
Ek Şekil D.12 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin TG/DTG spektrumu



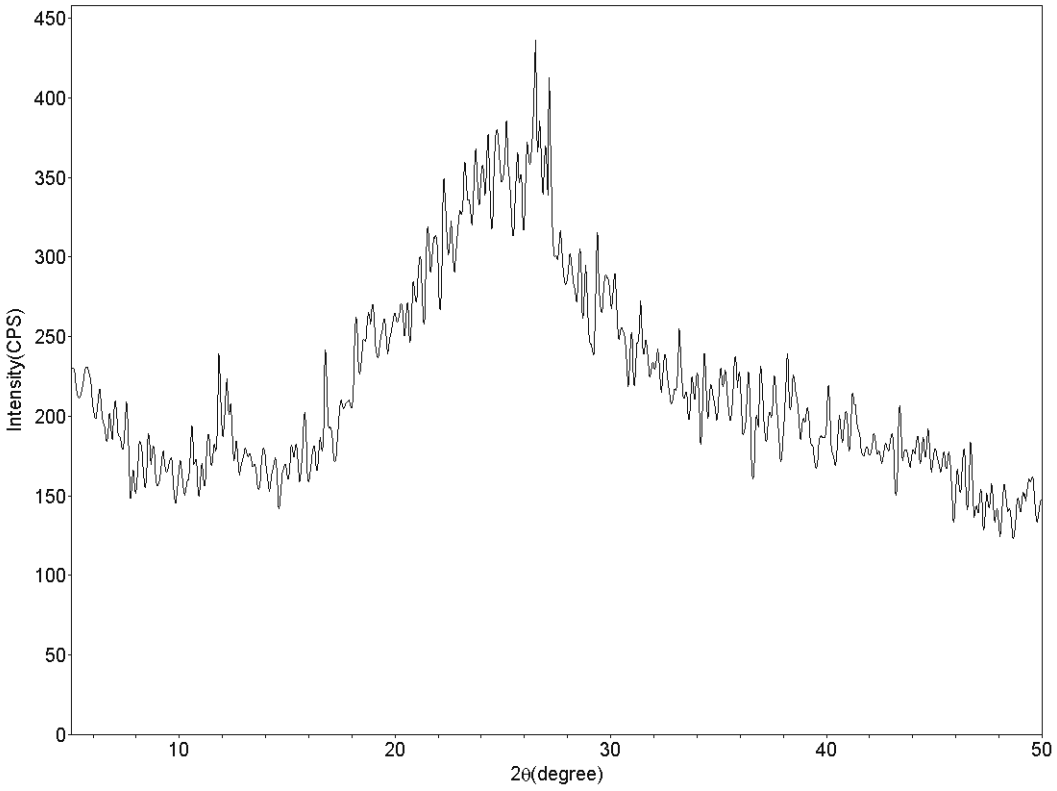
Ek Şekil D.13 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin TG/DTG spektrumu

EK E

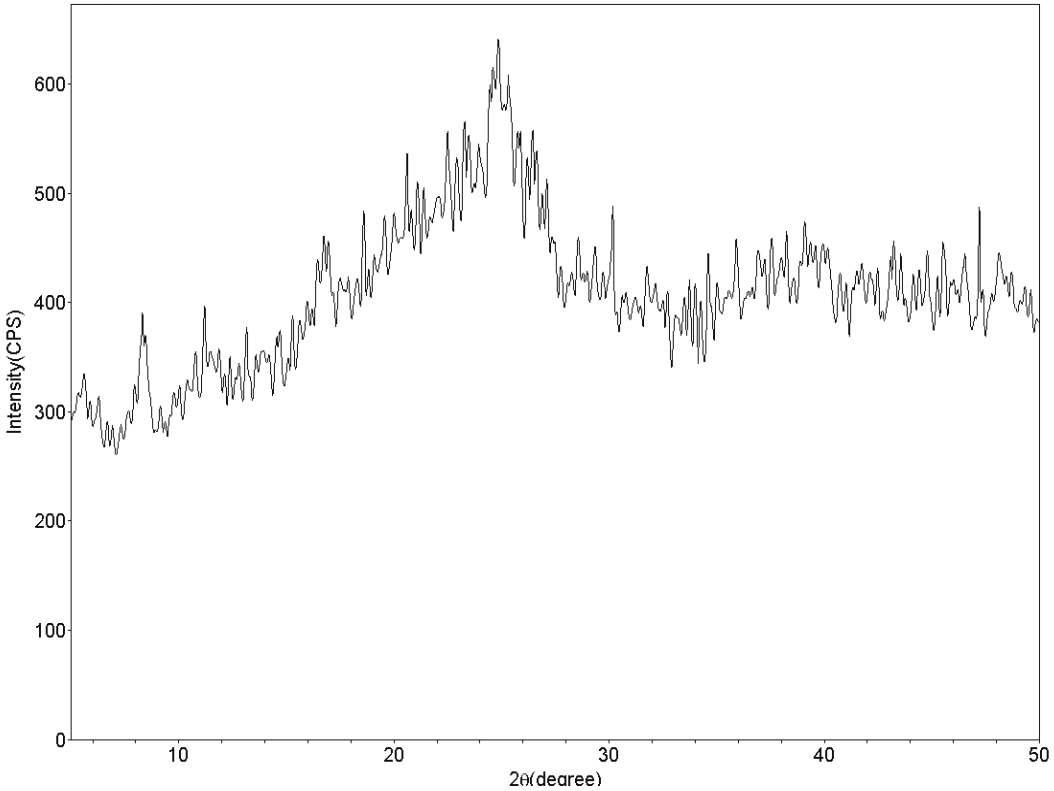
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN XRD DİYAGRAMLARI



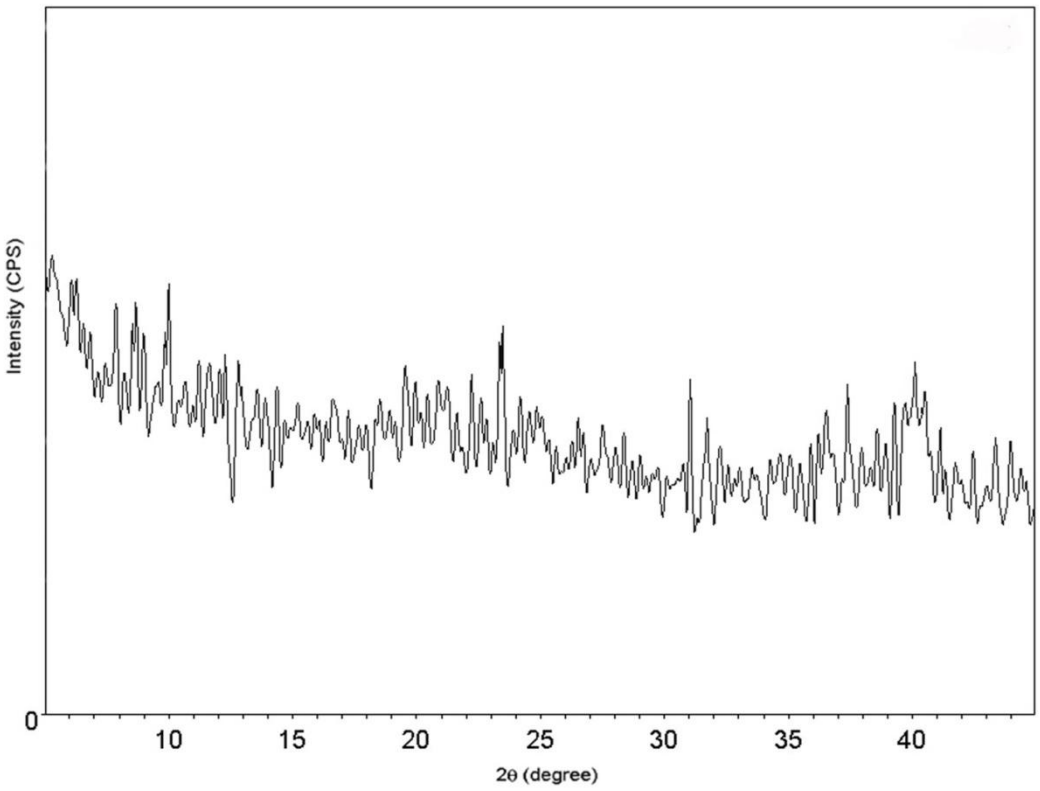
Ek Şekil E.1 Deasetillenmiş kitosana (CS) ait XRD spektrumu



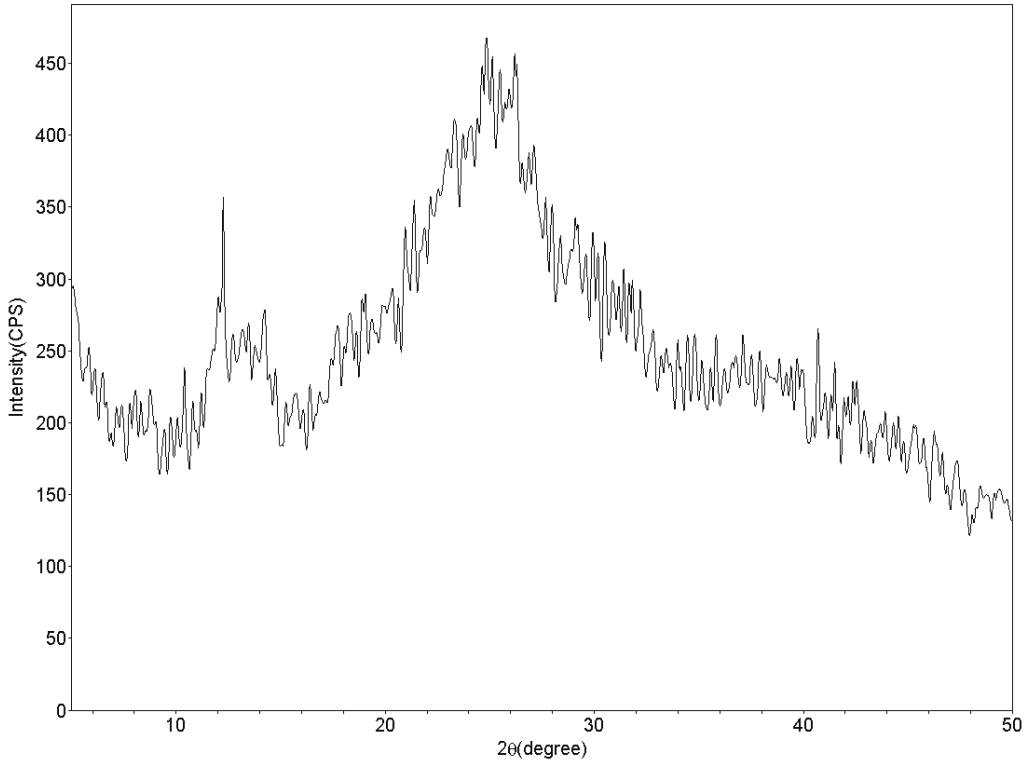
Ek Şekil E.2 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğine ait XRD spektrumu



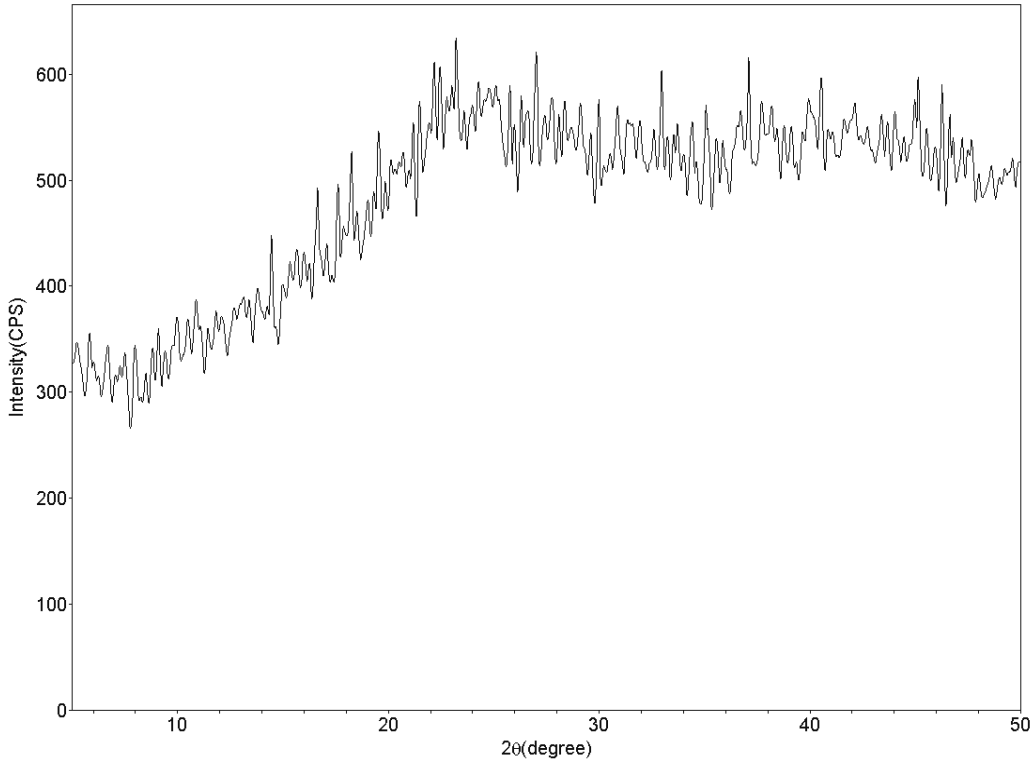
Ek Şekil E.3 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksinin XRD spektrumu



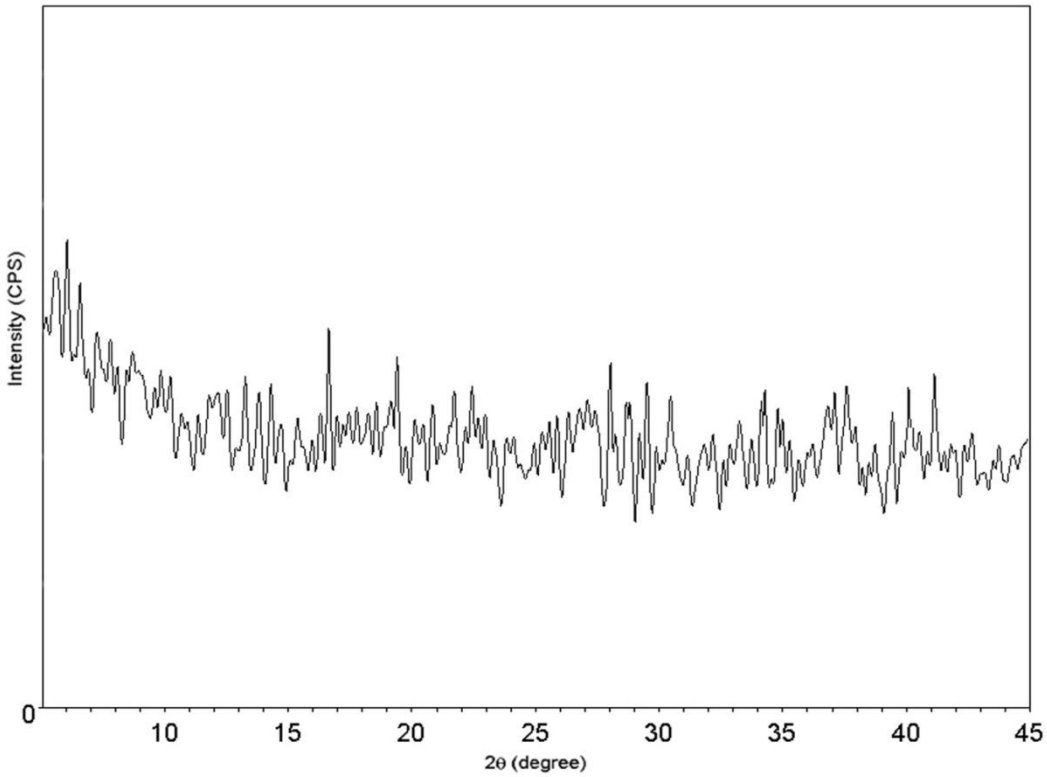
Ek Şekil E.4 [OCMCS-3a-$PdCl_2$].$2H_2O$ kompleksinin XRD spektrumu



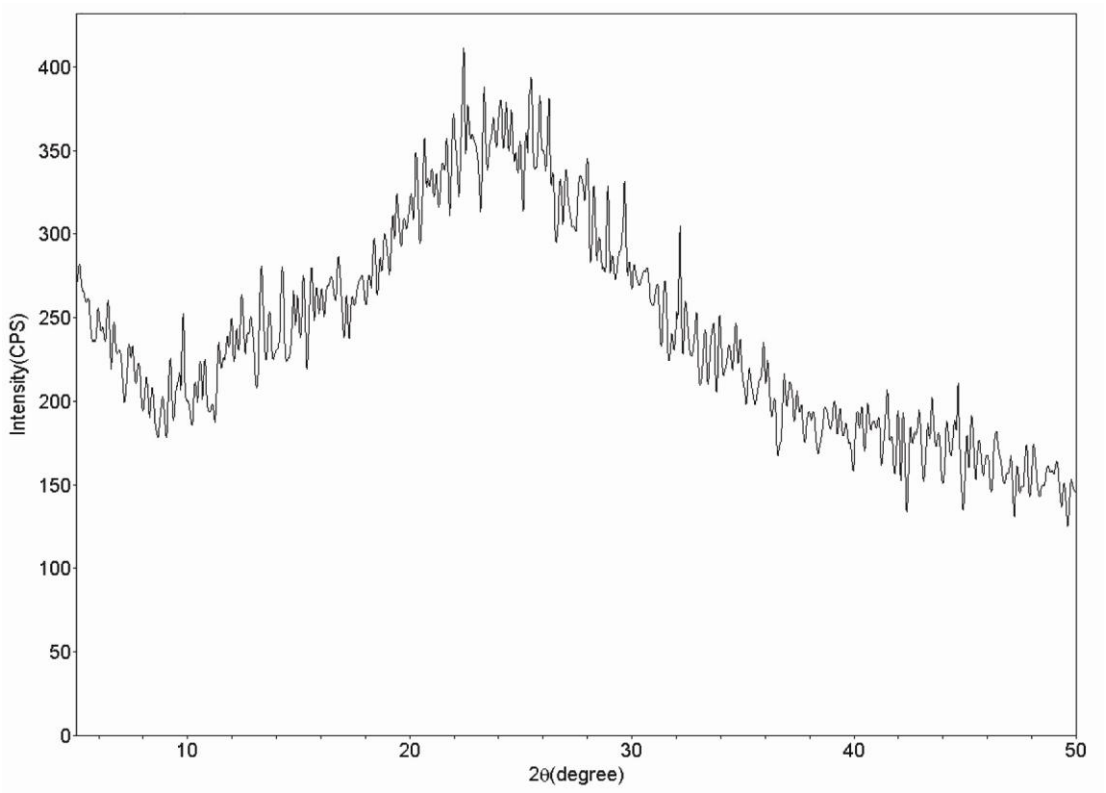
Ek Şekil E.5 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğine ait XRD spektrumu



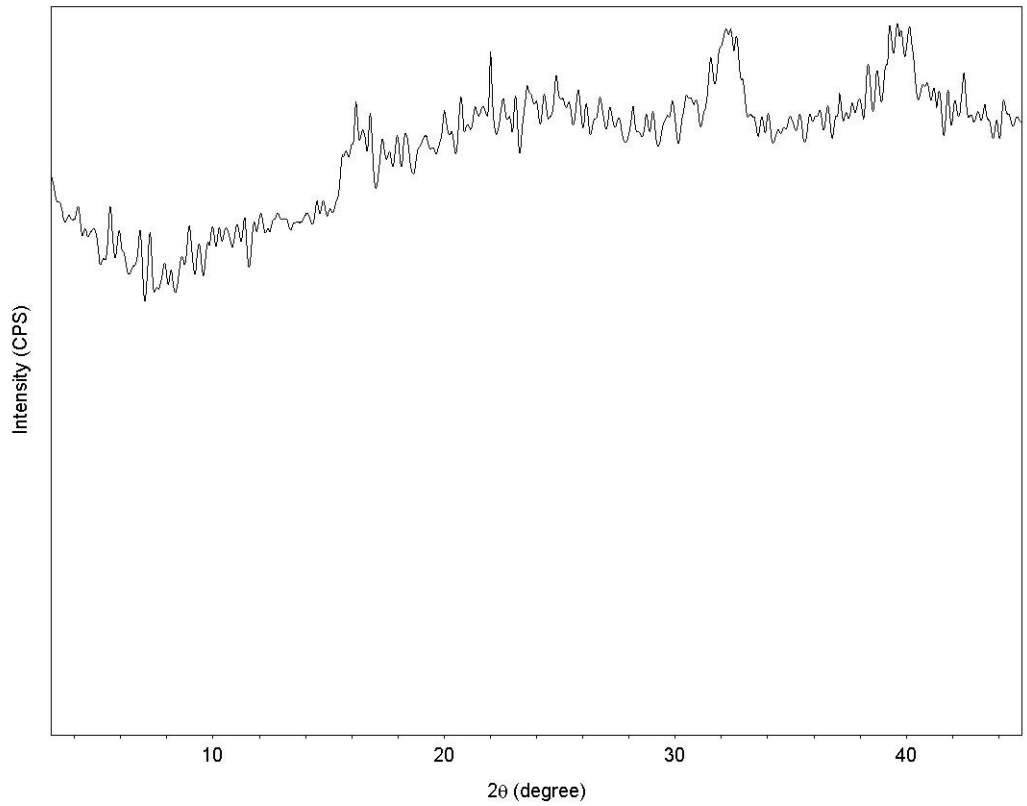
Ek Şekil E.6 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin XRD spektrumu



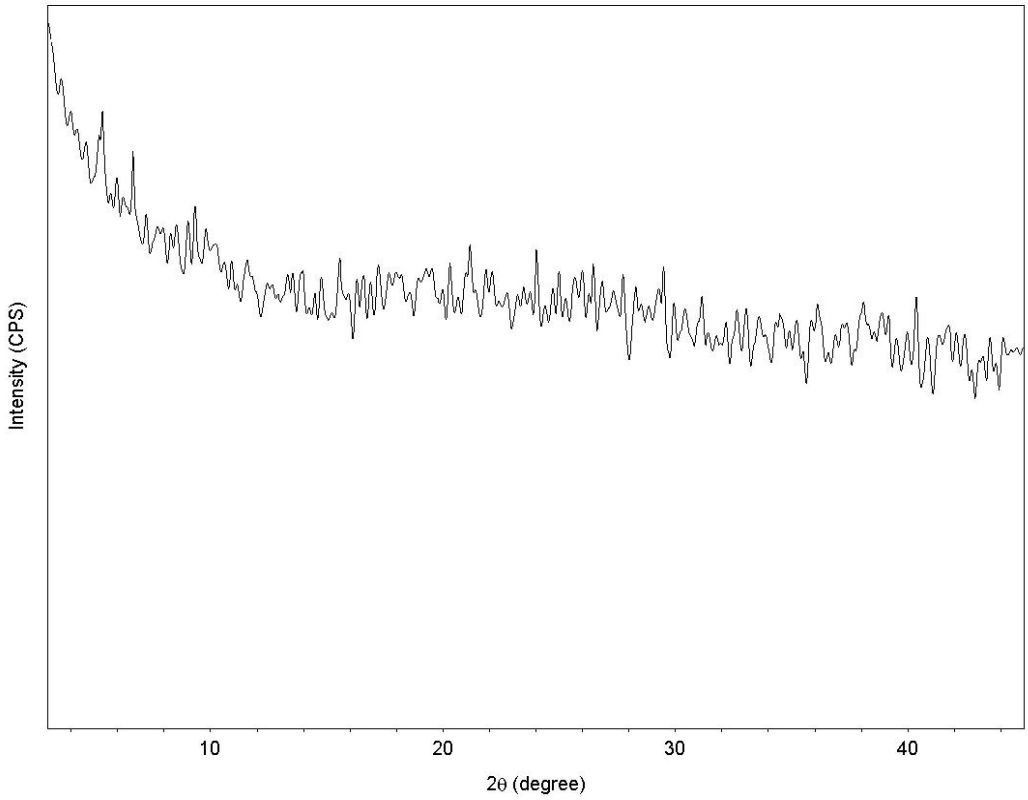
Ek Şekil E.7 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin XRD spektrumu



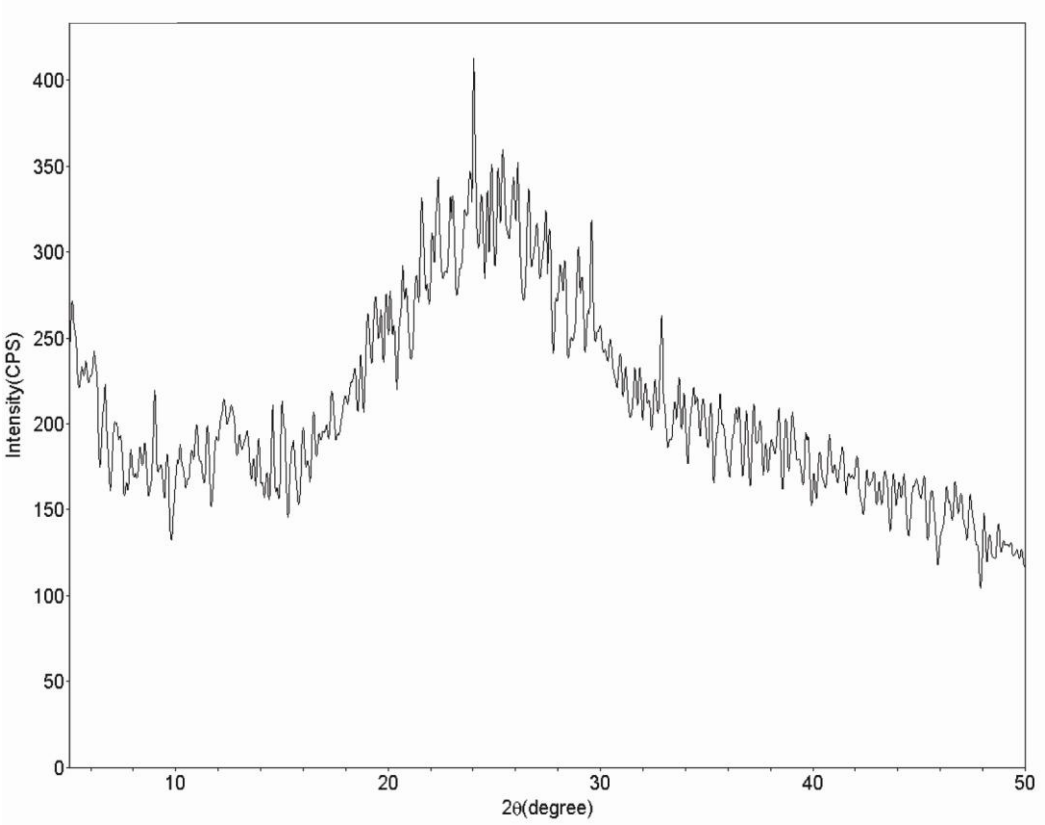
Ek Şekil E.8 [OCMCS-5a] bileşiğine ait XRD spektrumu



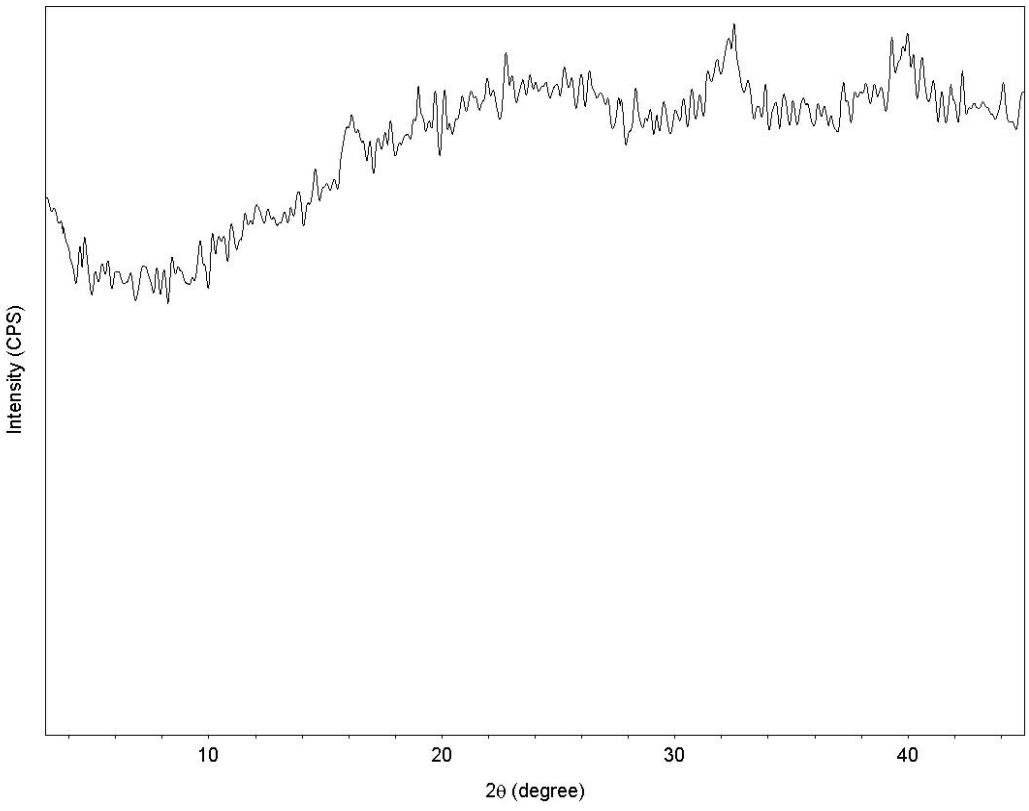
Ek Şekil E.9 [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin XRD spektrumu



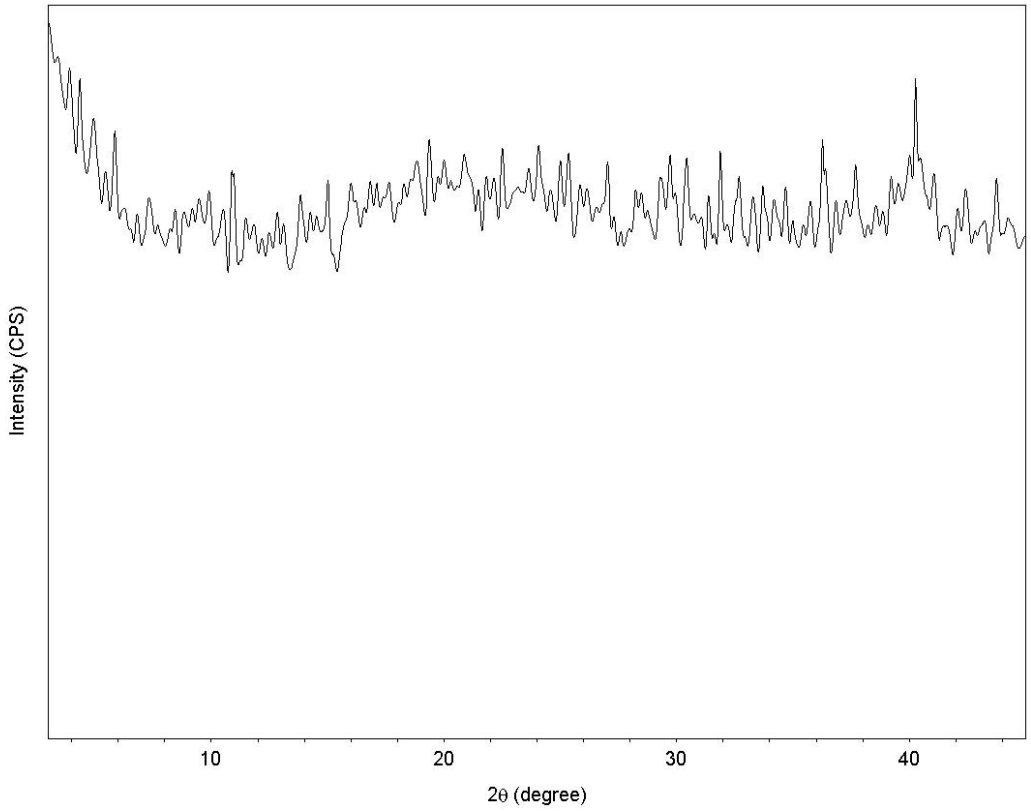
Ek Şekil E.10 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin XRD spektrumu



Ek Şekil E.11 [OCMCS-6a] bileşiğine ait XRD spektrumu



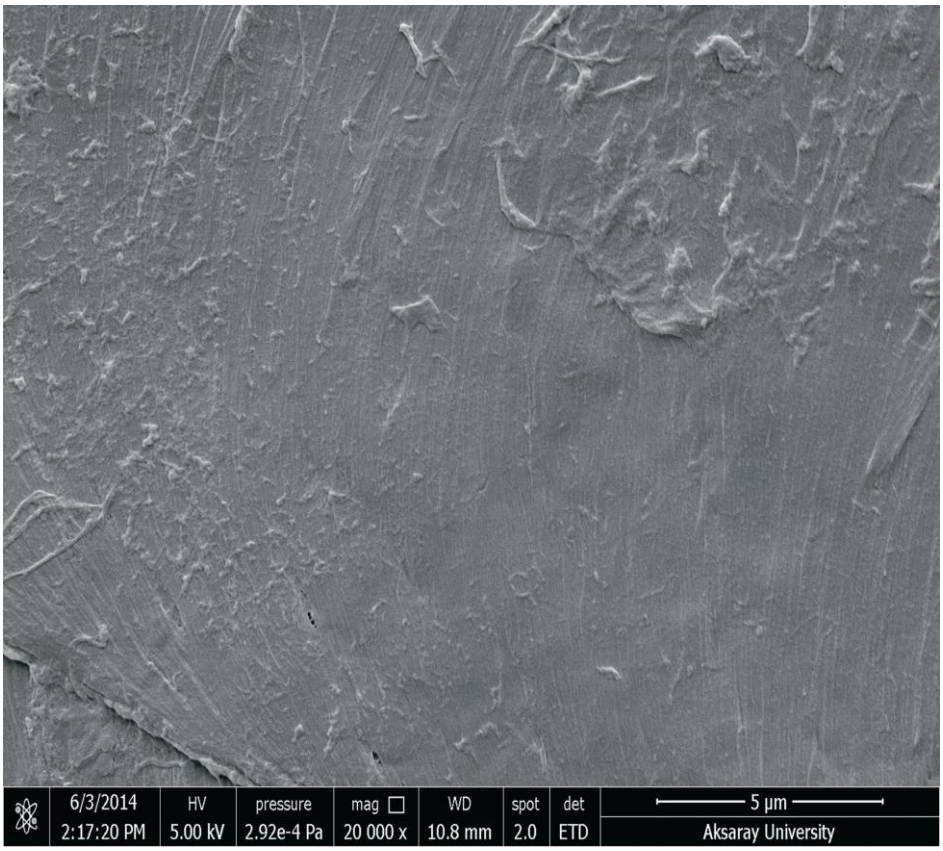
Ek Şekil E.12 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin XRD spektrumu



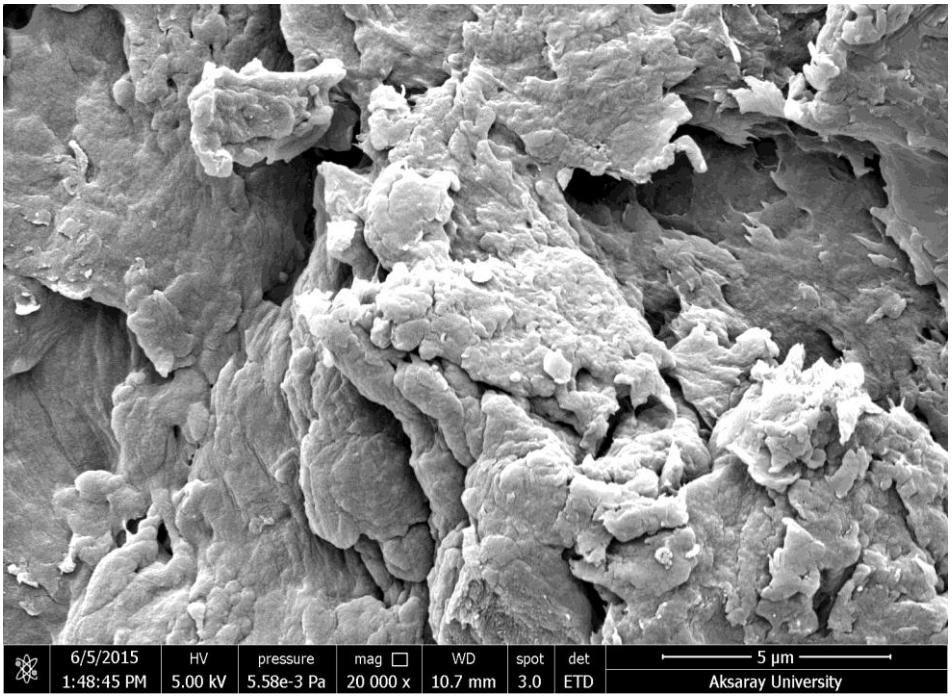
Ek Şekil E.13 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin XRD spektrumu

EK F

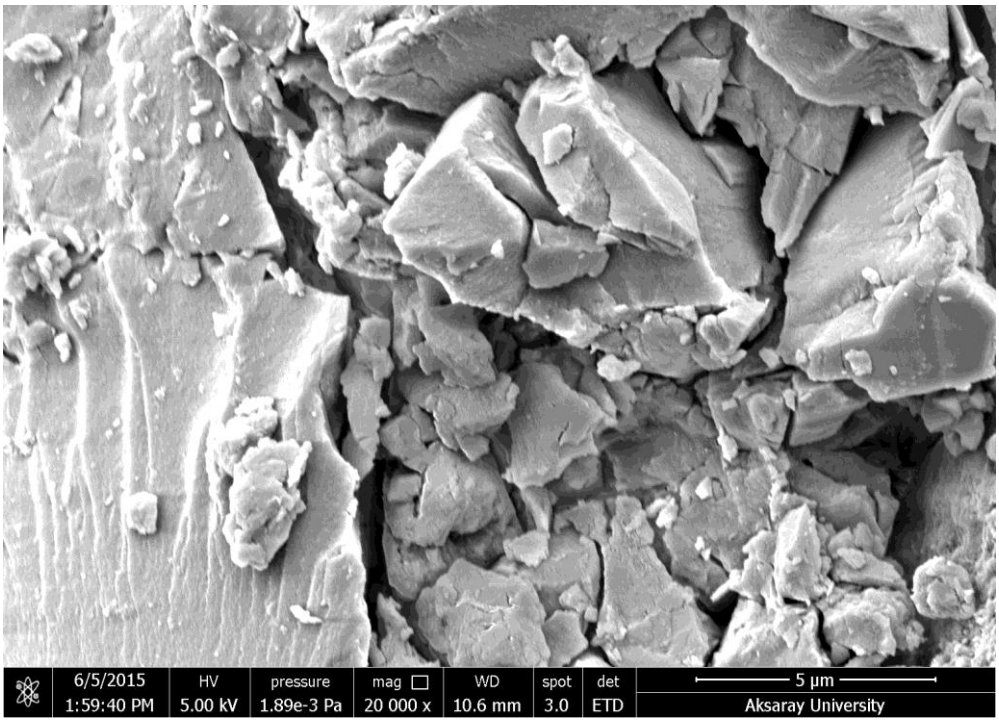
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SEM GÖRÜNTÜLERİ



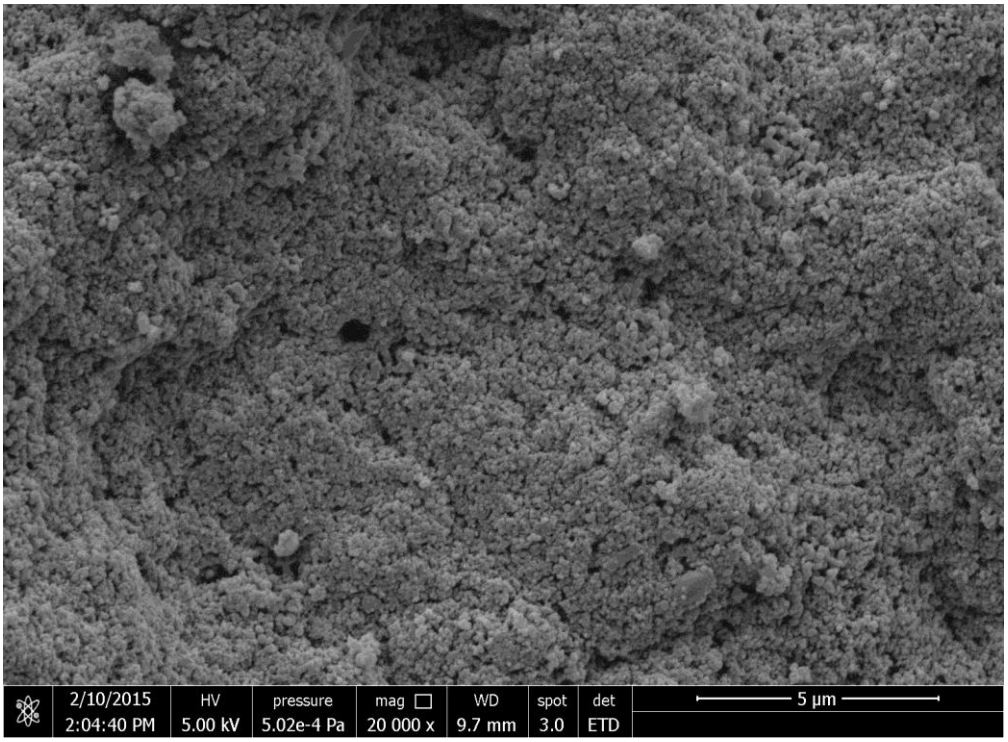
Ek Şekil F.1 Deasetillenmiş kitosana (CS) ait yüzey görüntüsü



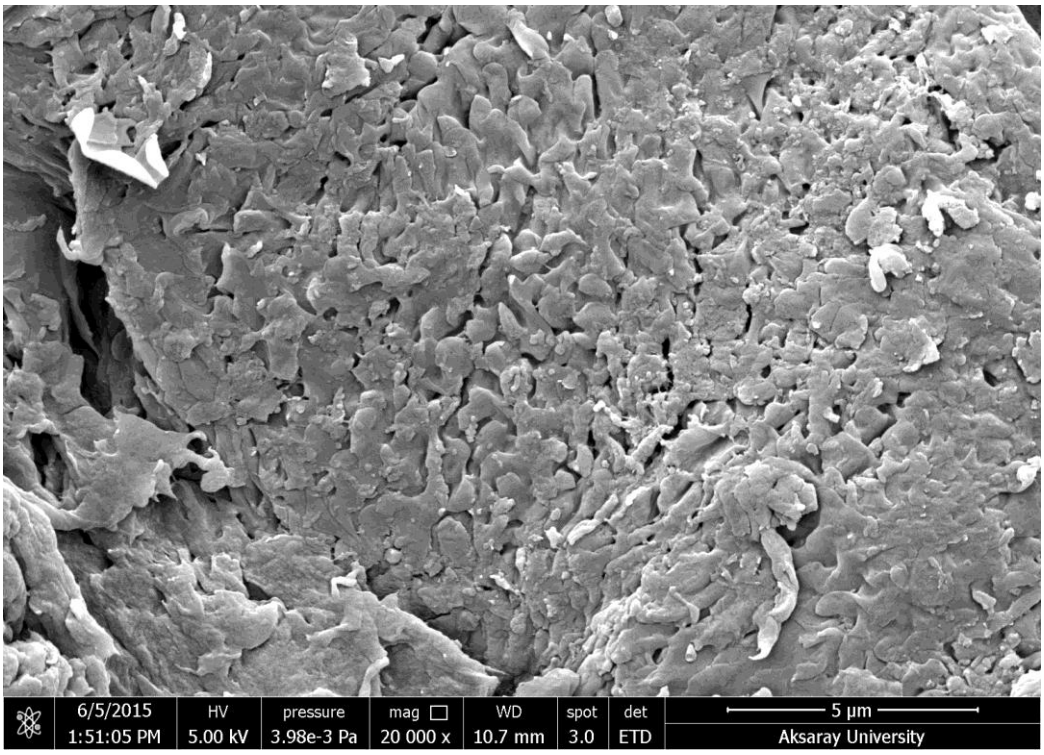
Ek Şekil F.2 [OCMCS-3a].2H_2O bileşiğine ait yüzey görüntüsü



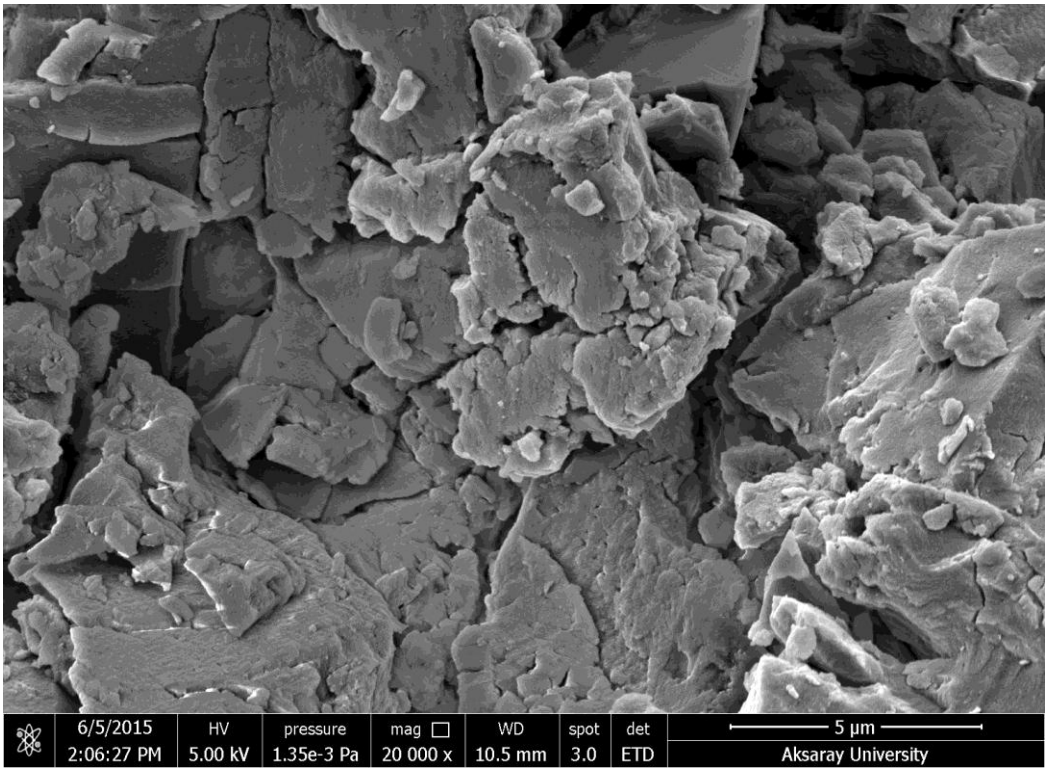
Ek Şekil F.3 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksinin yüzey görüntüsü



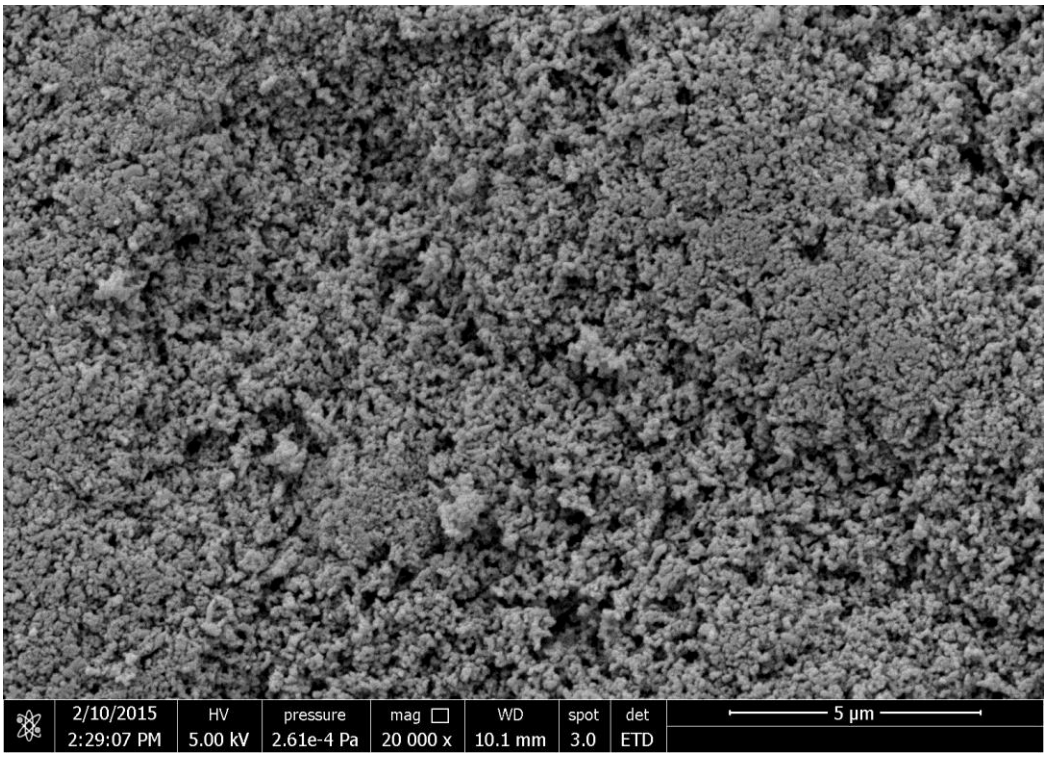
Ek Şekil F.4 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü



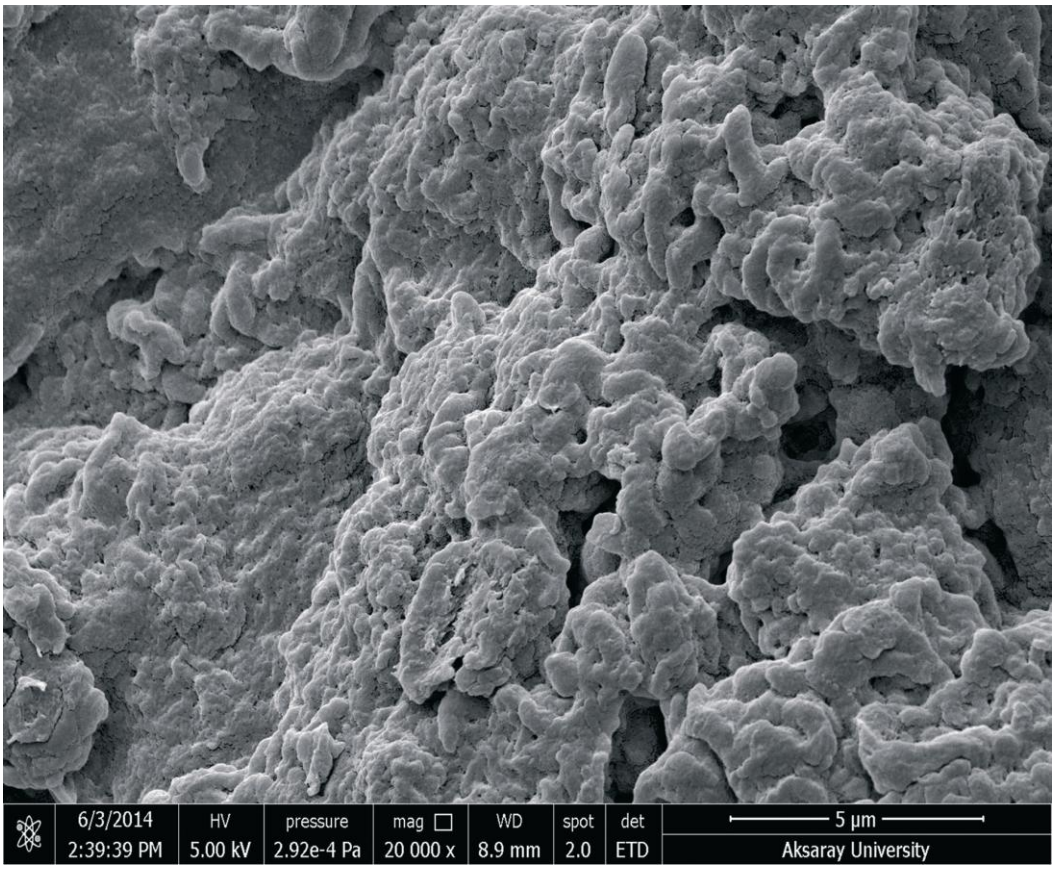
Ek Şekil F.5 [OCMCS-4a].2H_2O bileşiğine ait yüzey görüntüsü



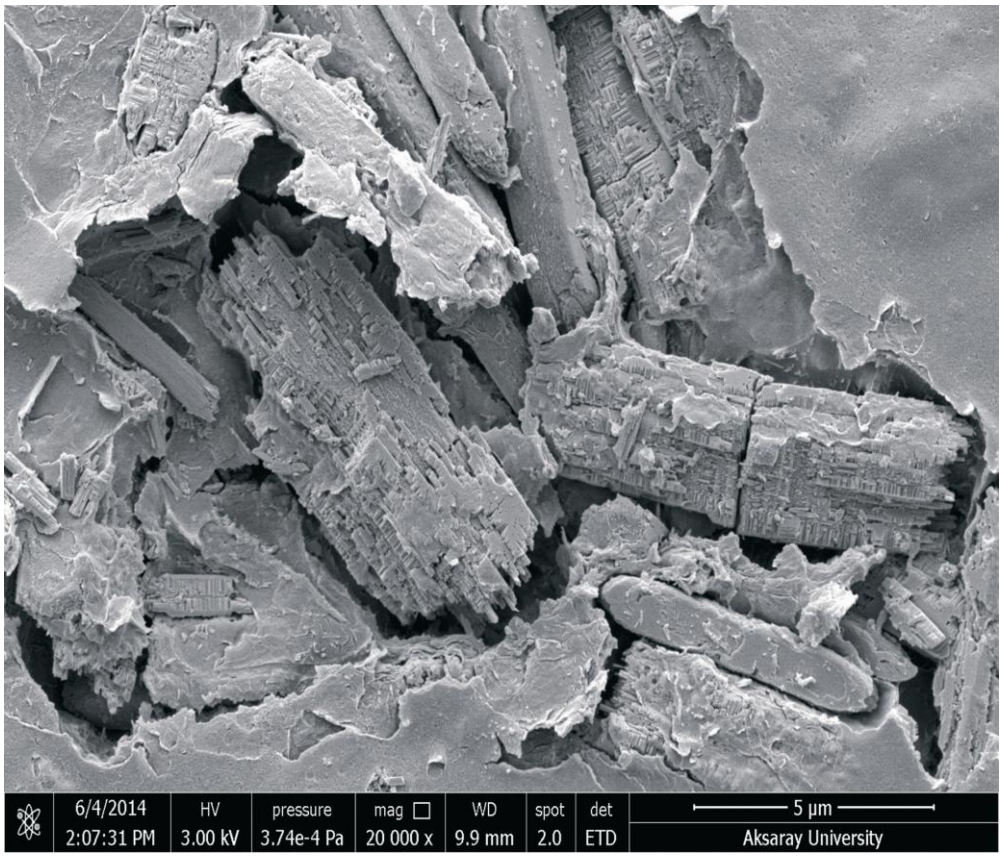
Ek Şekil F.6 [OCMCS-4a-$Cu(OAc)_2$].2H_2O kompleksinin yüzey görüntüsü



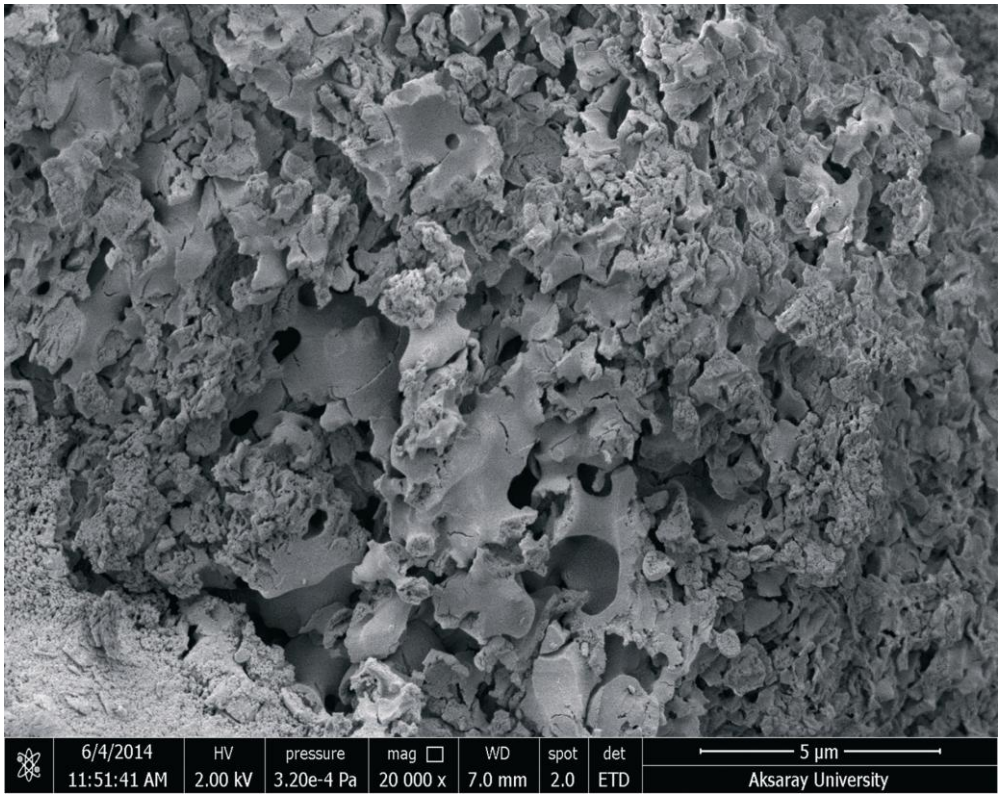
Ek Şekil F.7 [OCMCS-4a-$PdCl_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü



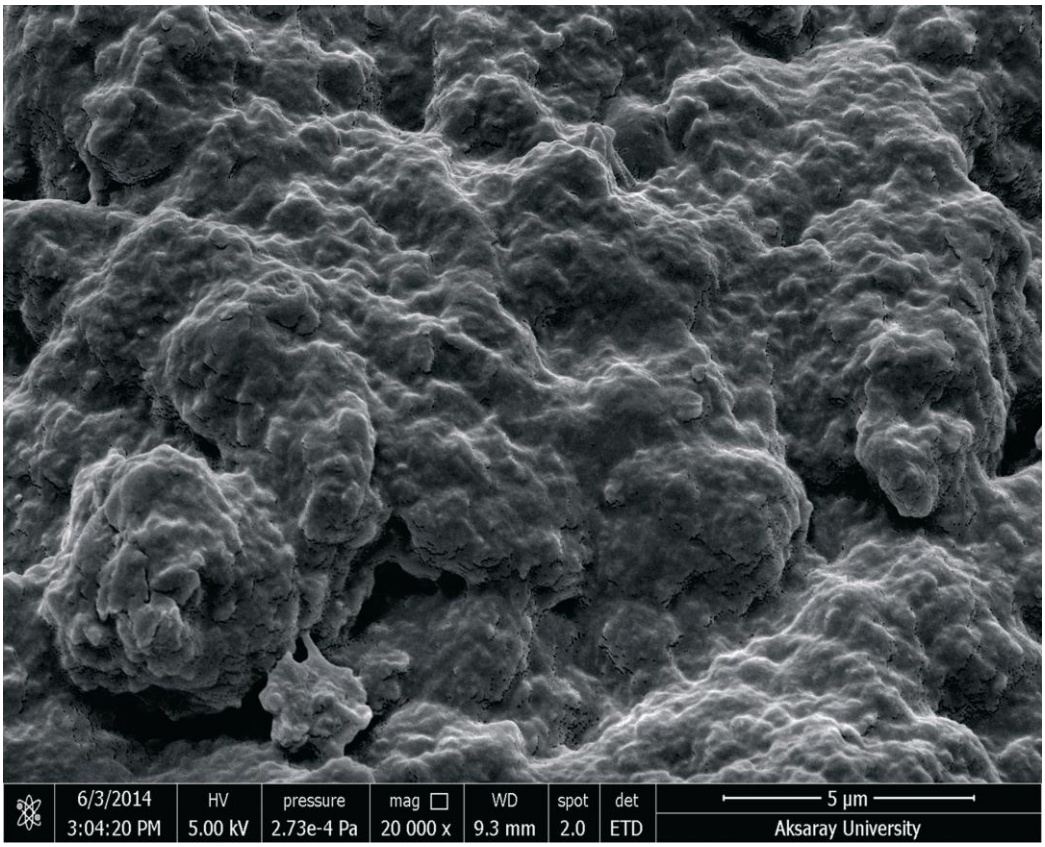
Ek Şekil F.8 [OCMCS-5a] bileşiğine ait yüzey görüntüsü



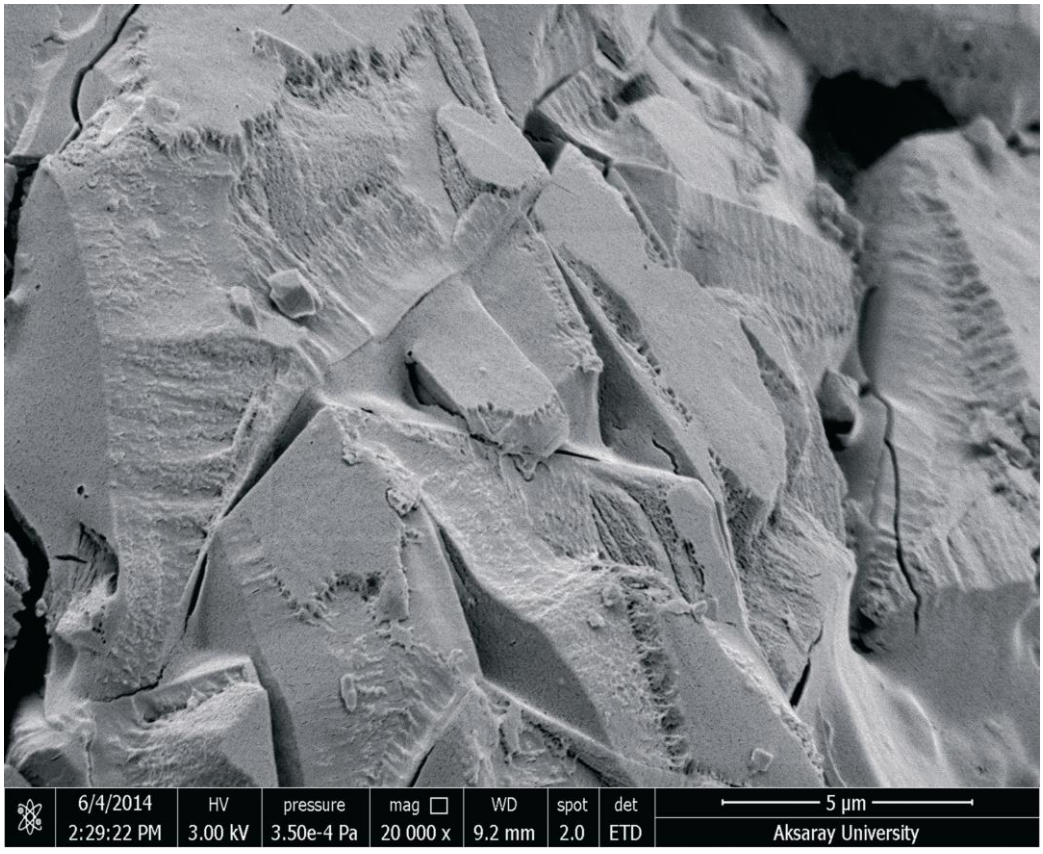
Ek Şekil F.9 [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü



Ek Şekil F.10 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin yüzey görüntüsü



Ek Şekil F.11 [OCMCS-6a] bileşiğine ait yüzey görüntüsü



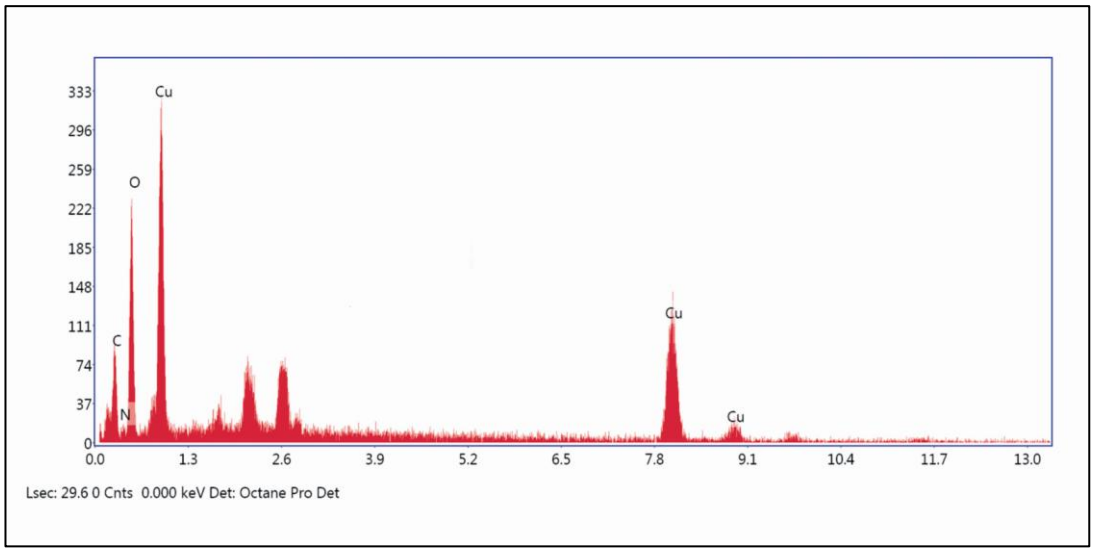
Ek Şekil F.12 [OCMCS-6a-$Cu(OAc)_2$] kompleksinin yüzey görüntüsü



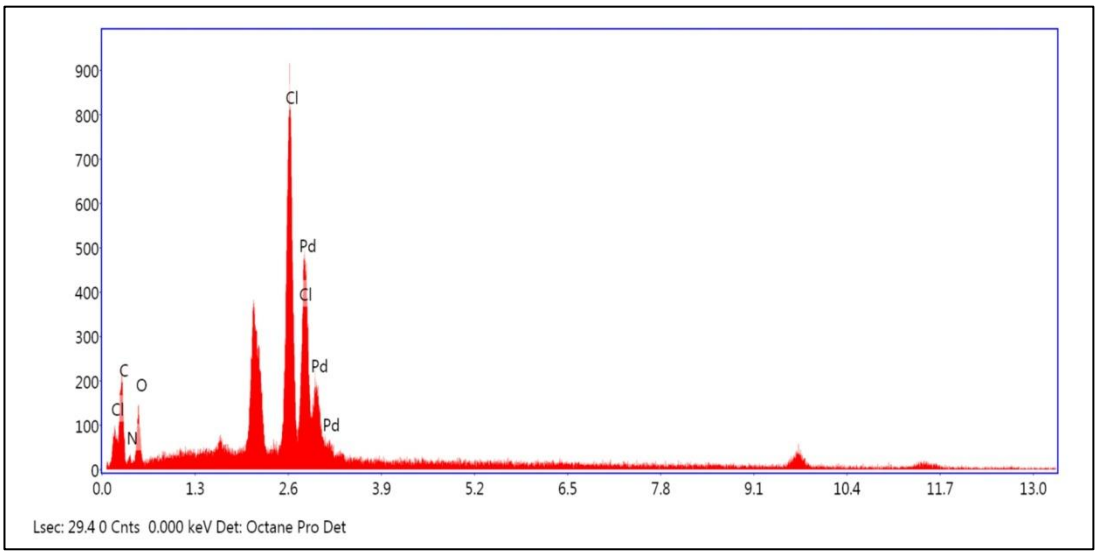
Ek Şekil F.13 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin yüzey görüntüsü

EK G

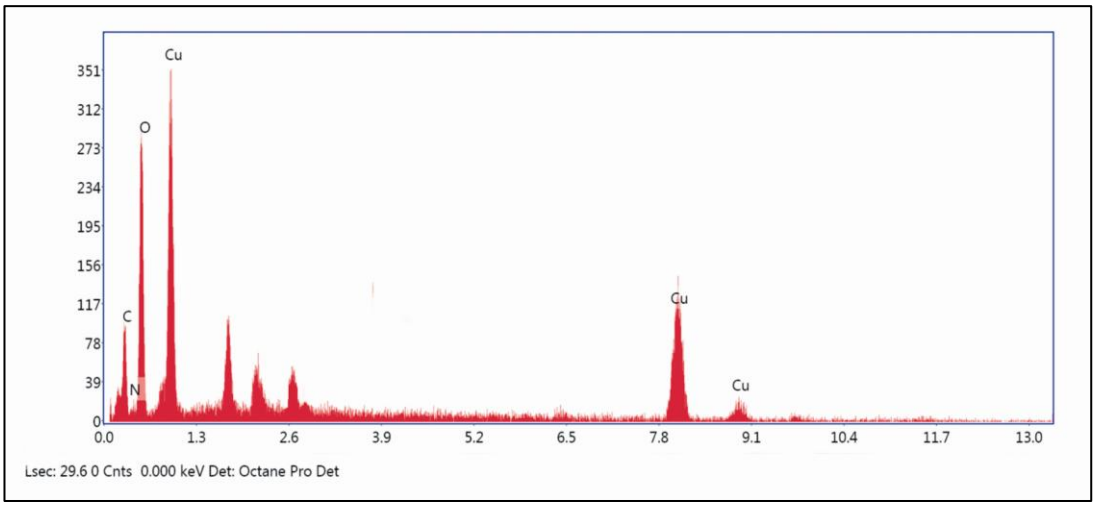
SENTEZLENEN KOMPLEKSLERİN EDAKS SPEKTRUMLARI



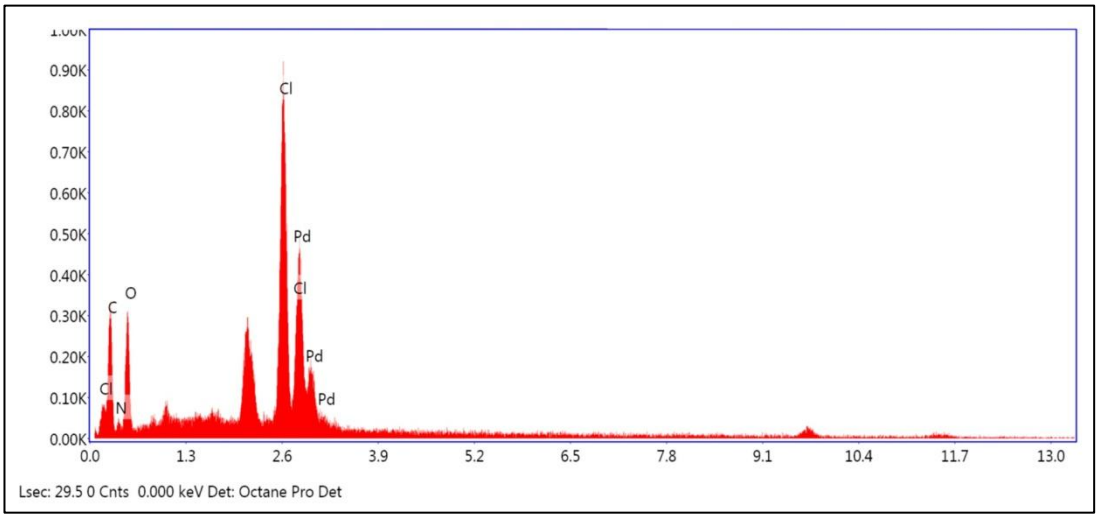
Ek Şekil G.1 [OCMCS-3a-$Cu(OAc)_2$].$2H_2O$ kompleksinin EDAKS spektrumu



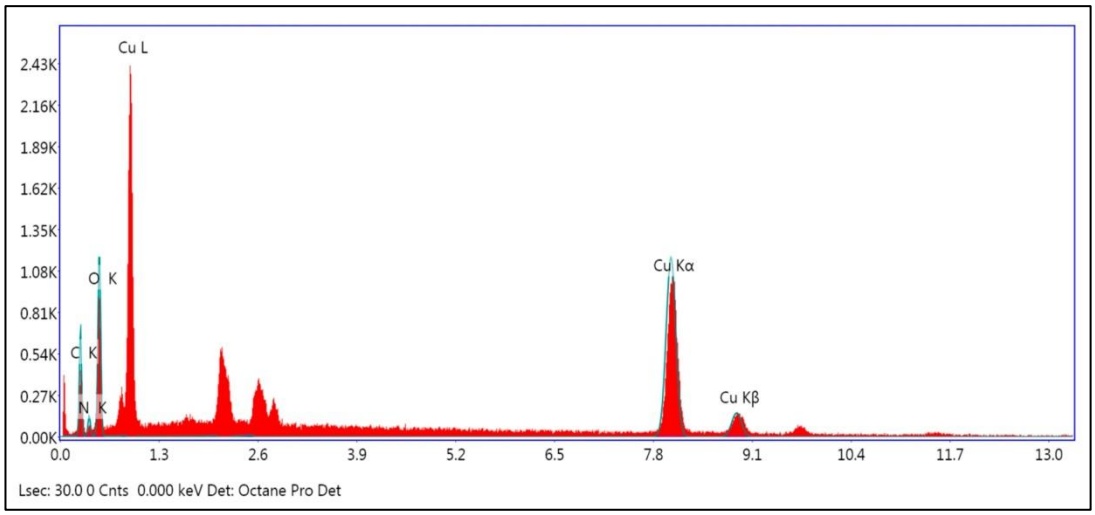
Ek Şekil G.2 [OCMCS-3a-$PdCl_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu



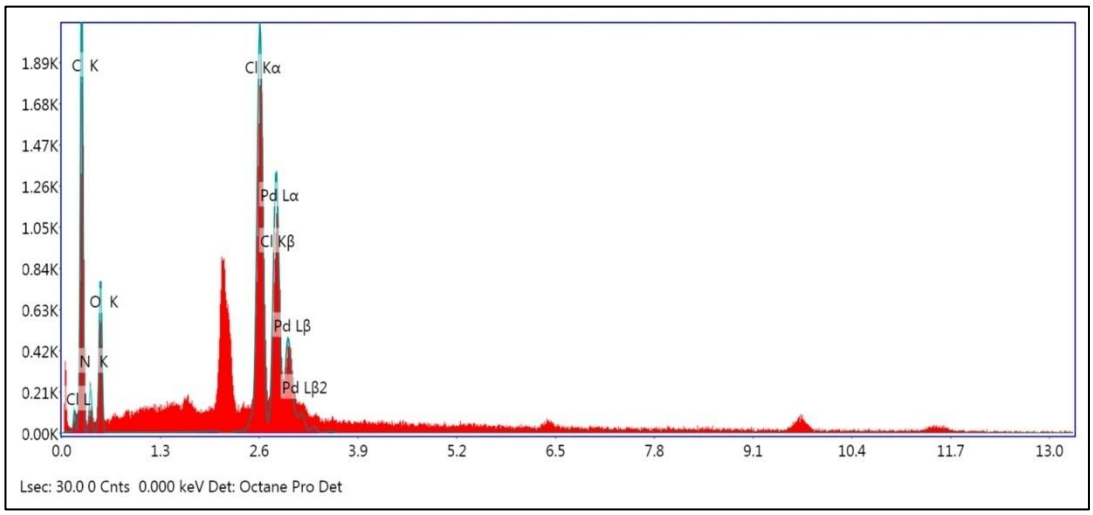
Ek Şekil G.3 [OCMCS-4a-Cu(OAc)$_2$].2H$_2$O kompleksinin EDAKS spektrumu



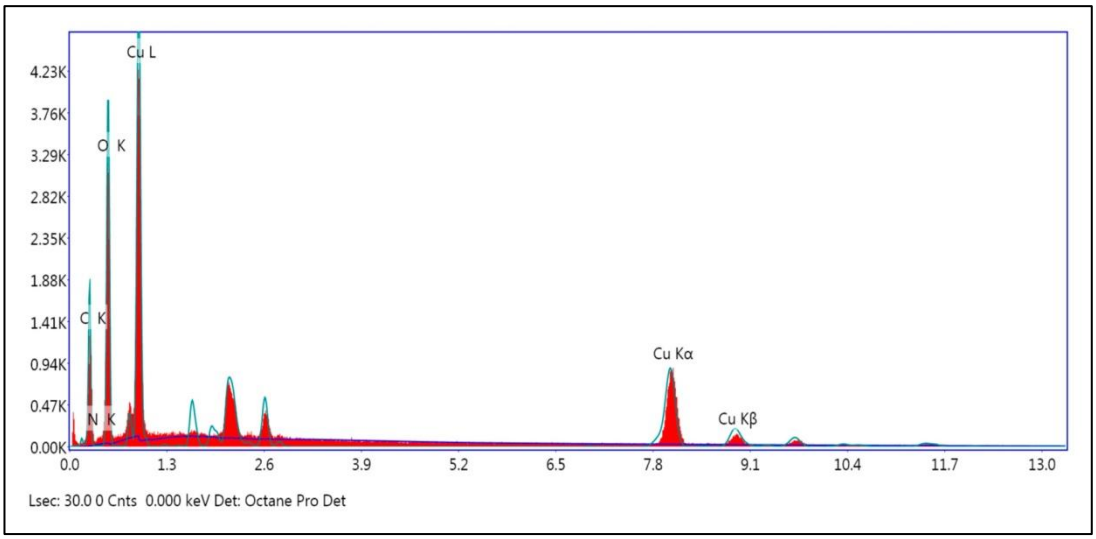
Ek Şekil G.4 [OCMCS-4a-PdCl$_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu



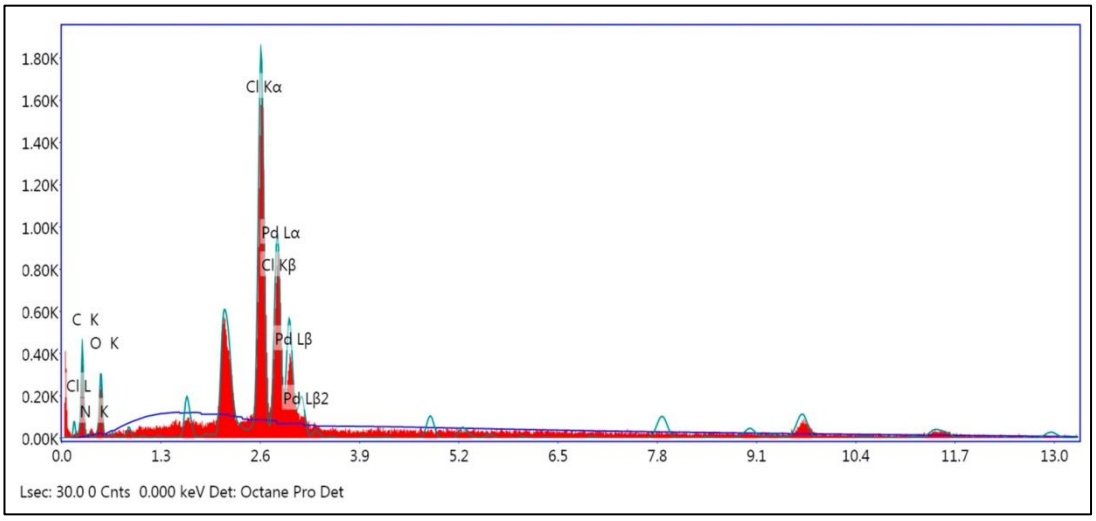
Ek Şekil G.5 [OCMCS-5a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu



Ek Şekil G.6 [OCMCS-5a-PdCl]Cl kompleksinin EDAKS spektrumu



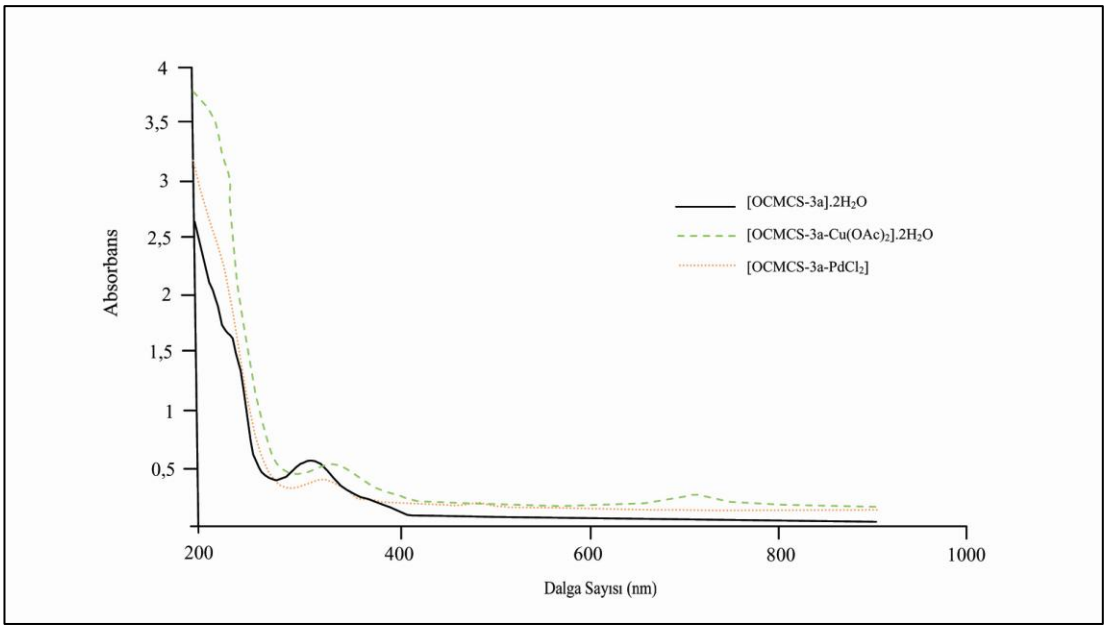
Ek Şekil G.7 [OCMCS-6a-Cu(OAc)$_2$] kompleksinin EDAKS spektrumu



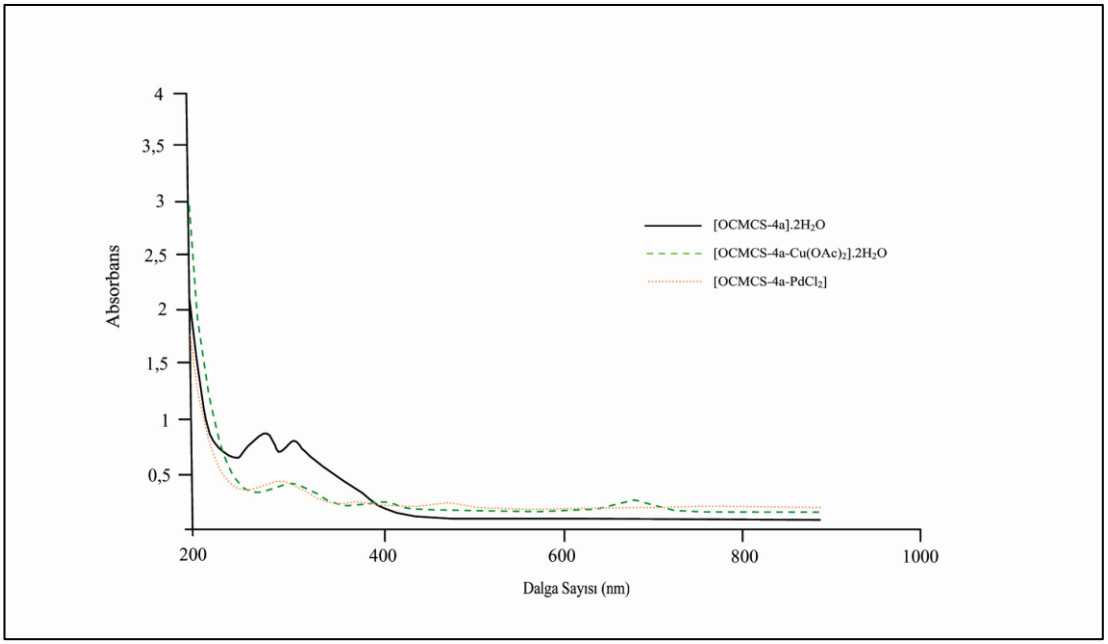
Ek Şekil G.8 [OCMCS-6a-PdCl]Cl kompleksinin EDAKS spektrumu

EK H

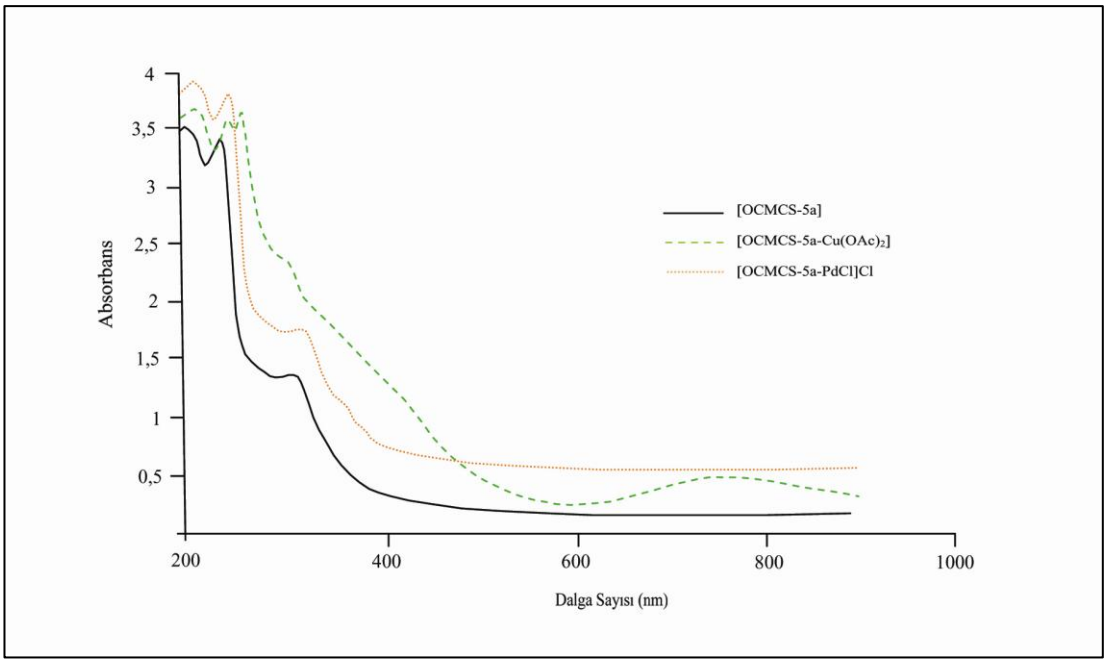
SENTEZLENEN BİLEŞİK VE KOMPLEKSLERİN UV-Vis SPEKTRUMLARI



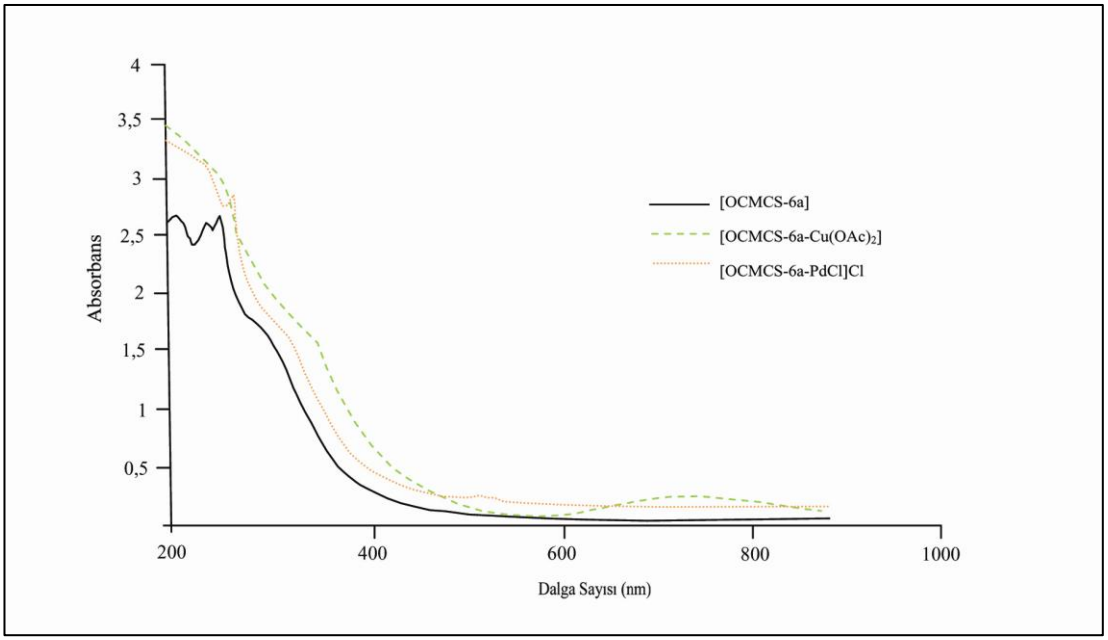
Ek Şekil H.1 [OCMCS-3a].$2H_2O$ bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları



Ek Şekil H.2 [OCMCS-4a].$2H_2O$ bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları



Ek Şekil H.3 [OCMCS-5a] bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

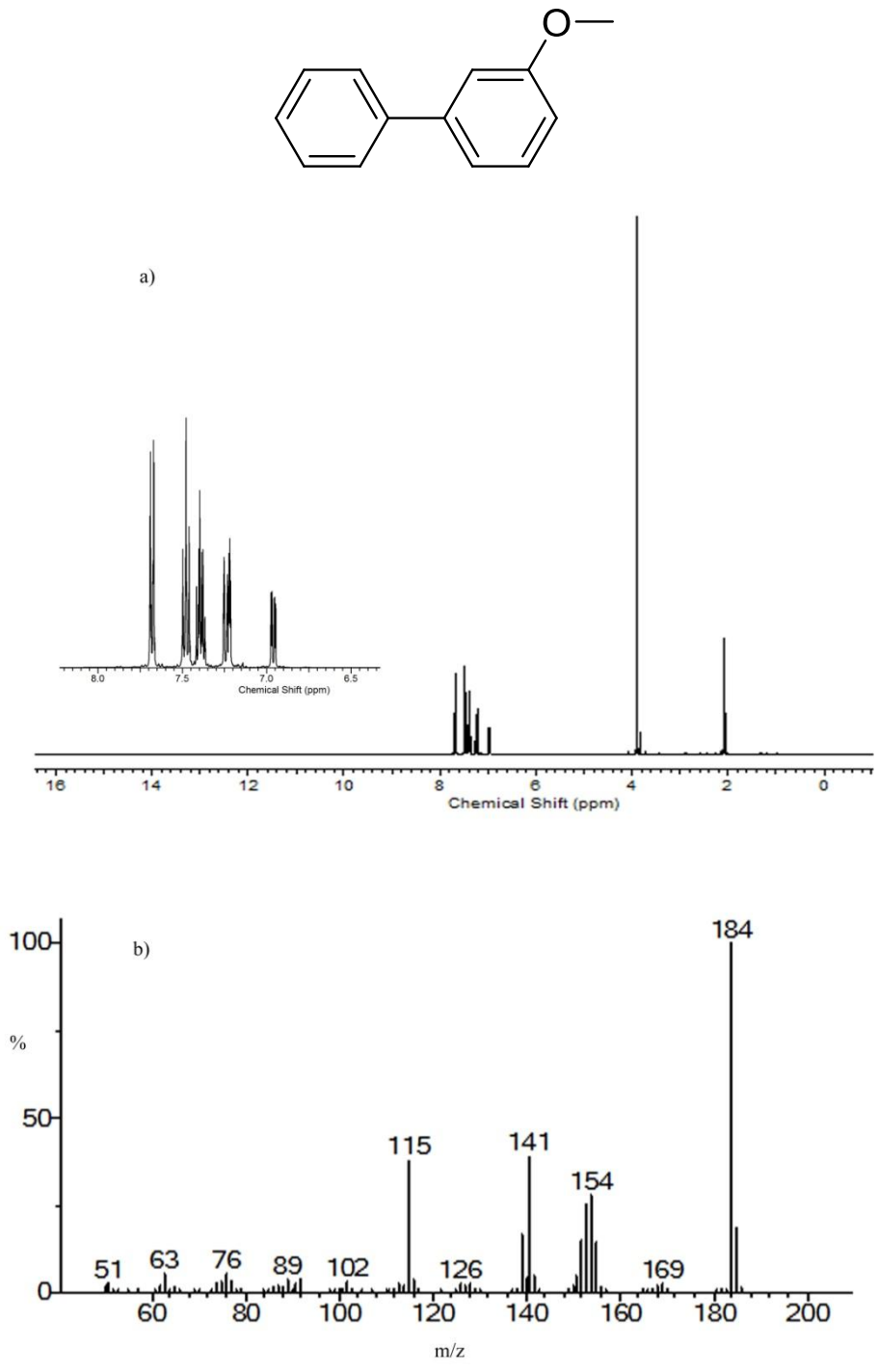


Ek Şekil H.4 [OCMCS-6a] bileşiği ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

EK I

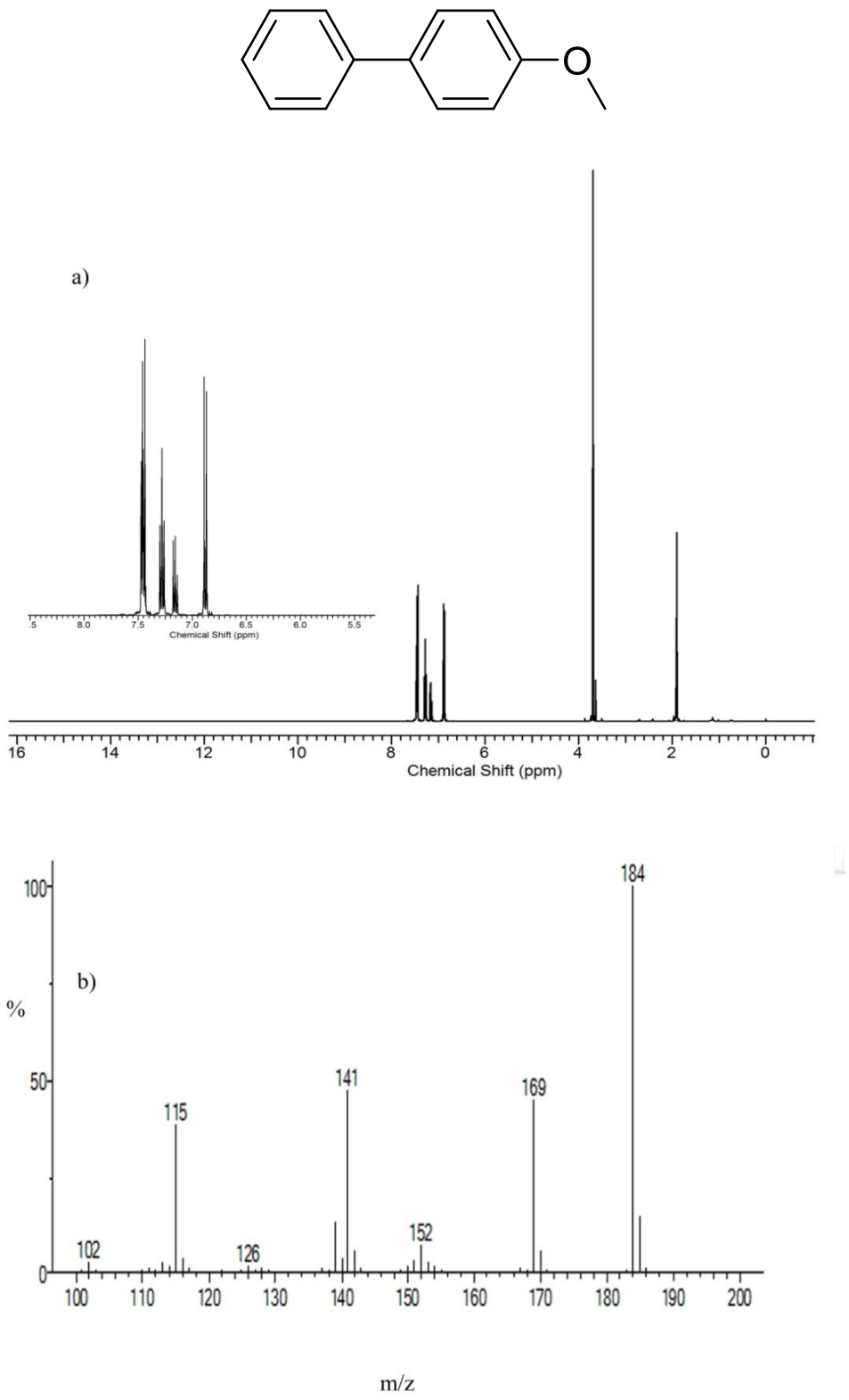
SUZUKİ ÇAPRAZ KENETLENME REAKSİYONLARI SONUCUNDA ELDE EDİLEN BİARİL BİLEŞİKLERİNİN ^{1}H NMR VE GC-MS SPEKTRUMLARI

Sentezlenen (Deney No: 1) 3-Metoksibifenil bileşiği:



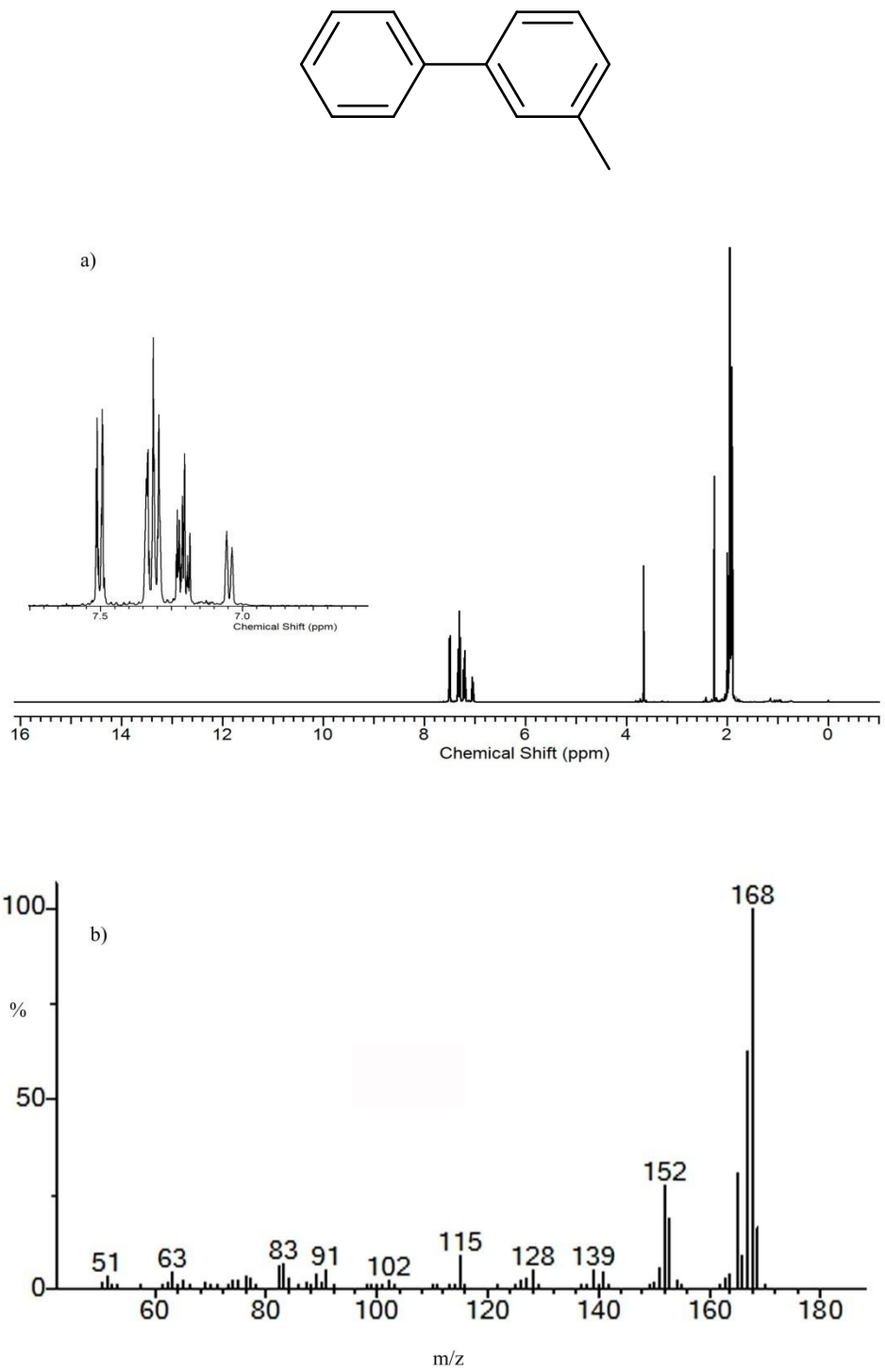
Ek Şekil I.1 3-Metoksibifenil bileşiği a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 2) 4-Metoksibifenil bileşiği:



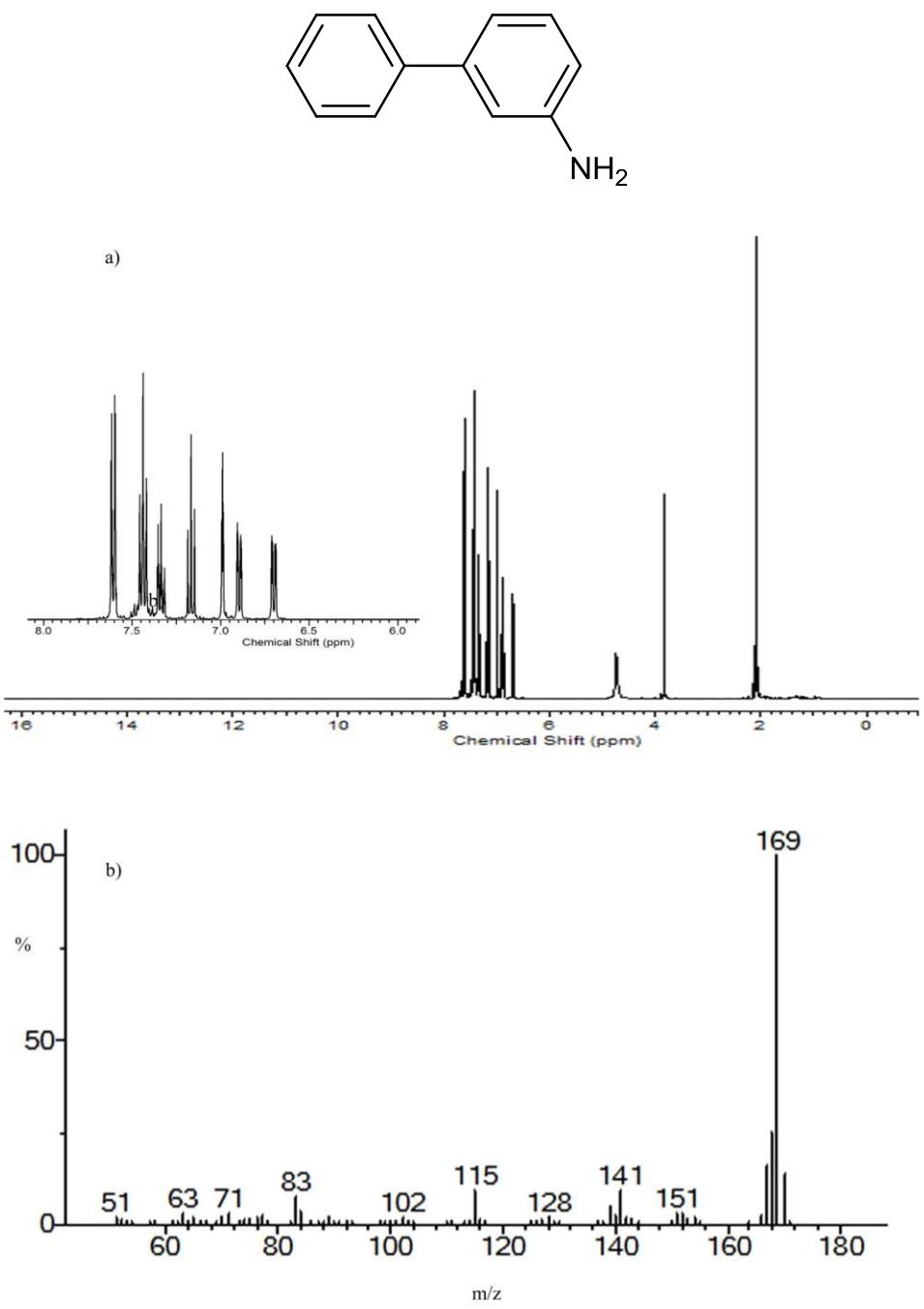
Ek Şekil I.2 4-Metoksibifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 3) 3-Metilbifenil bileşiği:



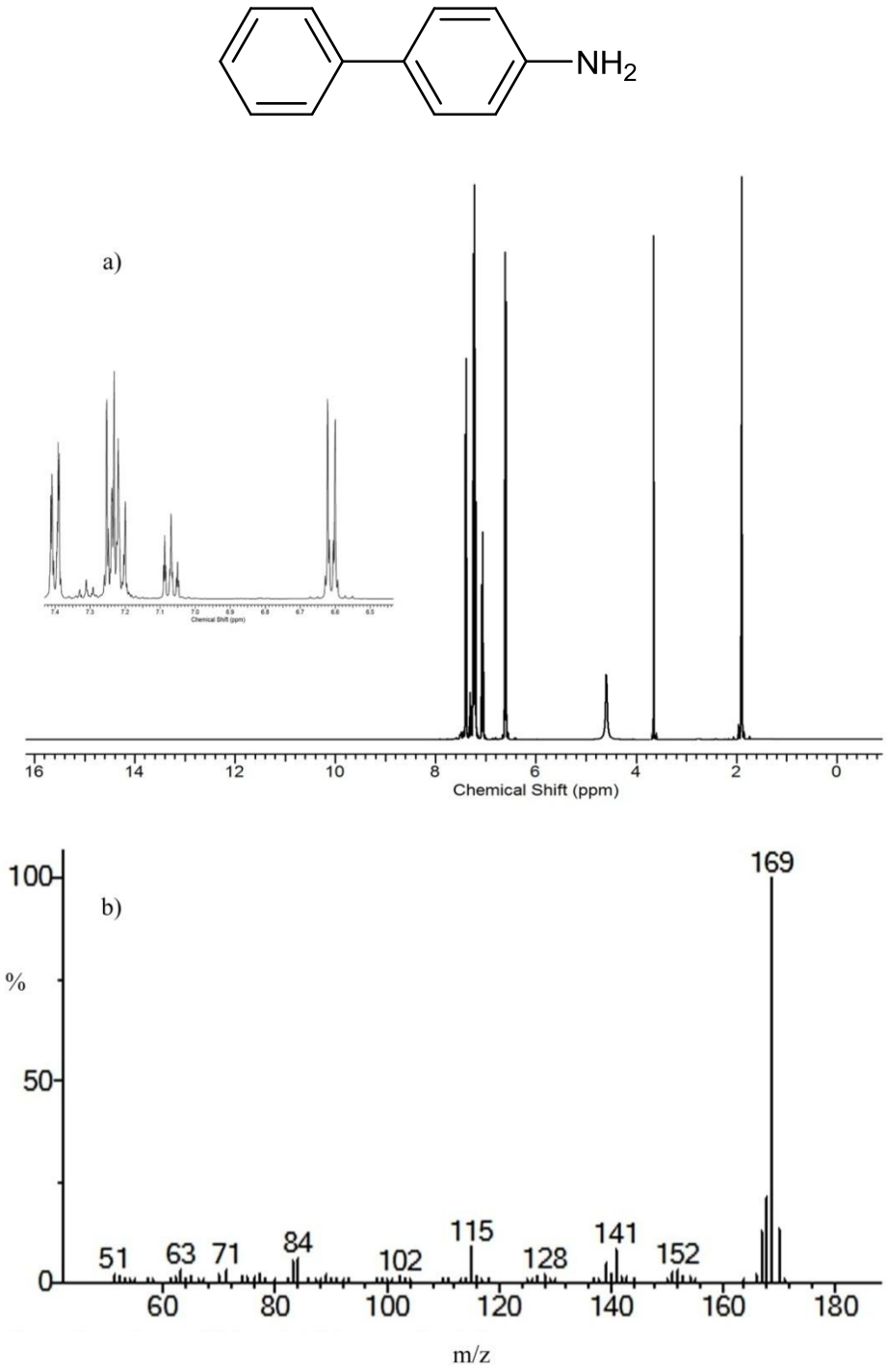
Ek Şekil I.3 3-Metilbifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 4) 3-Aminobifenil bileşiği:



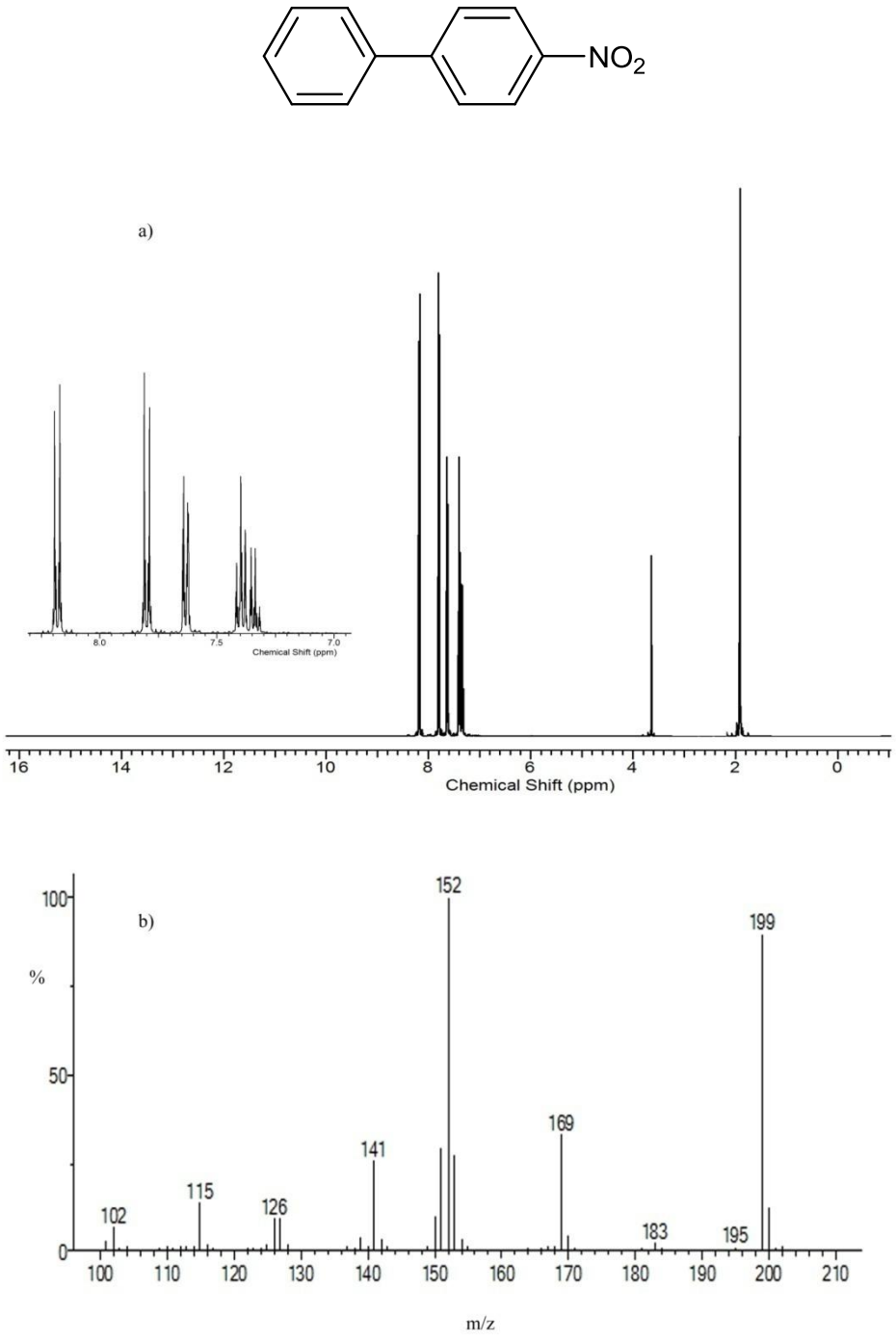
Ek Şekil I.4 3-Aminobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 5) 4-Aminobifenil bileşiği:



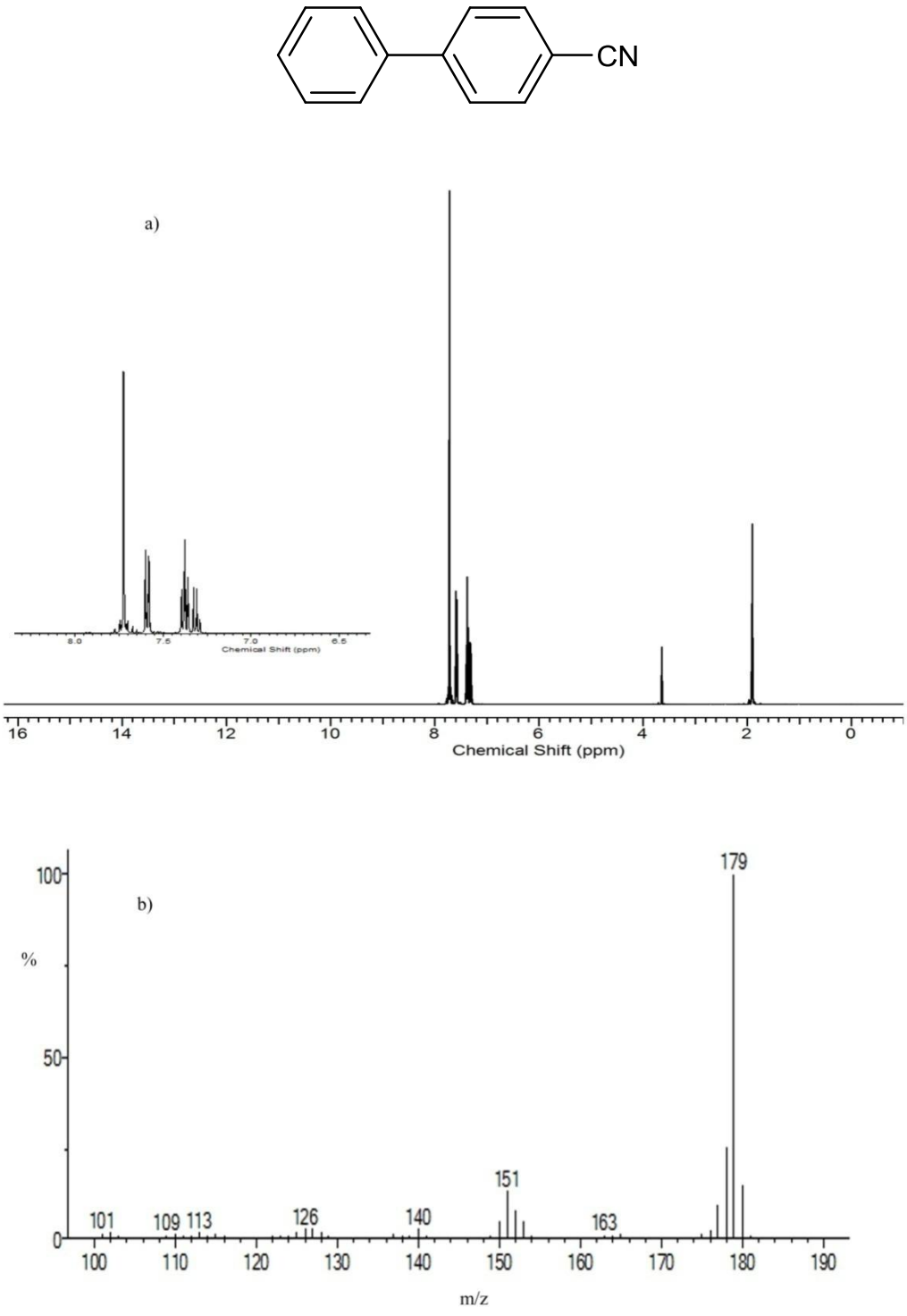
Ek Şekil I.5 4-Aminobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 6) 4-Nitrobifenil bileşiği:



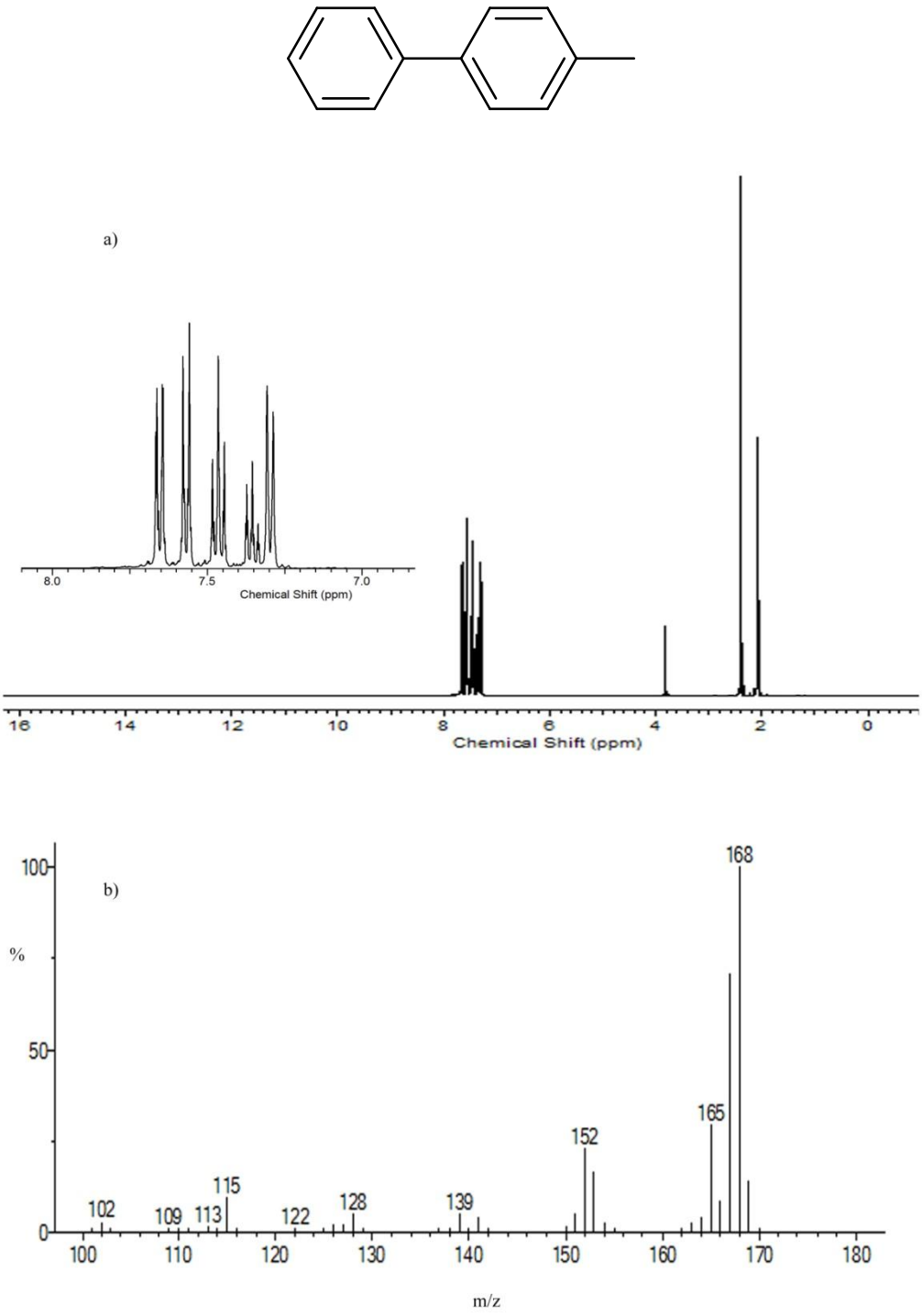
Ek Şekil I.6 4-Nitrobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 7) 4-Siyanobifenil bileşiği:



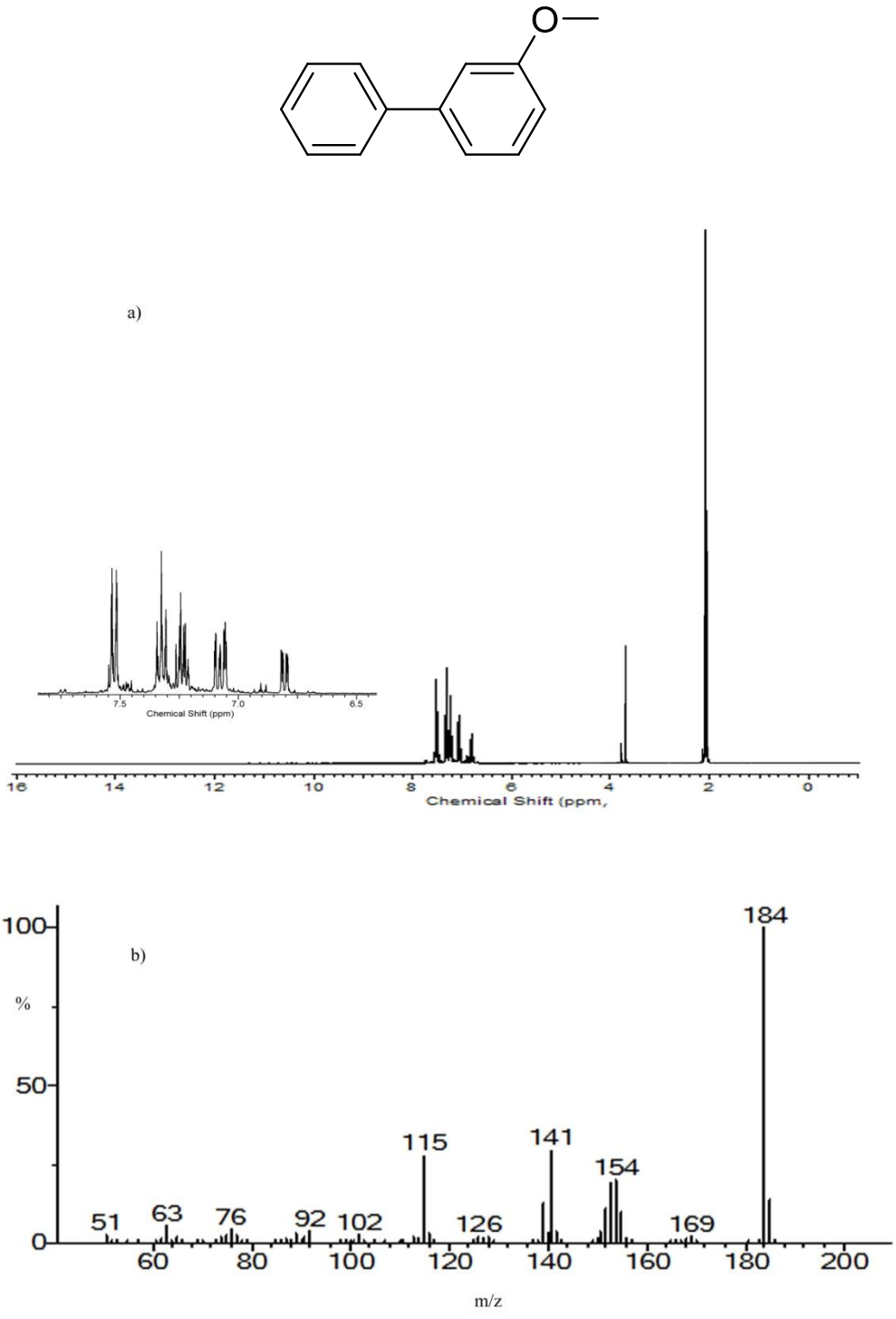
Ek Şekil I.7 4-Siyanobifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 8) 4-Metilbifenil bileşiği:



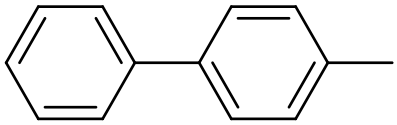
Ek Şekil I.8 4-Metilbifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

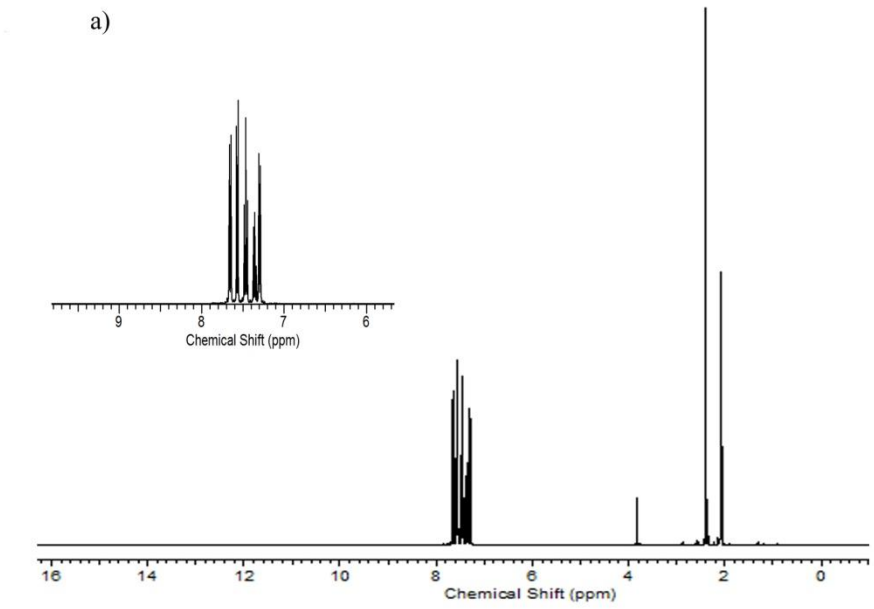
Sentezlenen (Deney No: 9) 3-Metoksibifenil bileşiği:

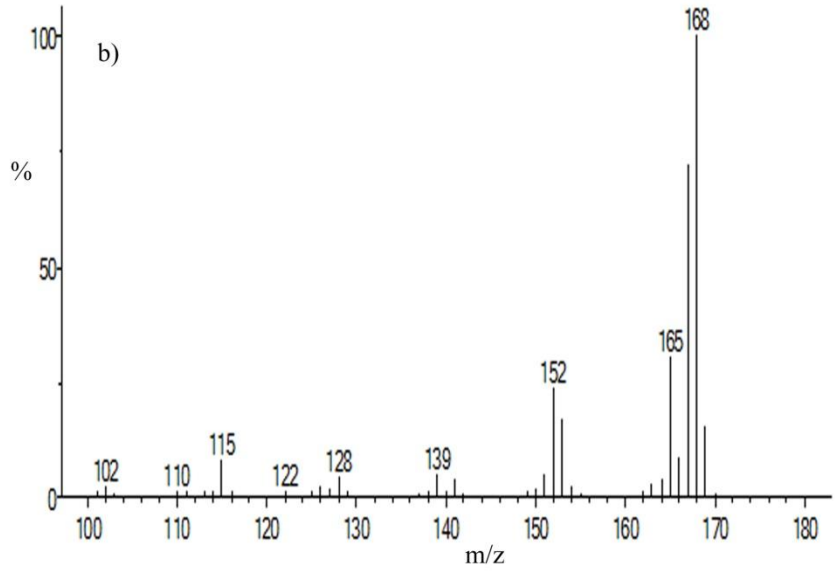


Ek Şekil I.9 3-Metoksibifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

Sentezlenen (Deney No: 10) 4-Metilbifenil bileşiği:







Ek Şekil I.10 4-Metilbifenil bileşiğinin a) ^{1}H NMR b) GC-MS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı **:** Talat BARAN

E-posta adresi **:** talatbaran_66@hotmail.com

Lisans **:** Karedeniz Teknik Üniversitesi (2006)

Yüksek Lisans **:** Rize Üniversitesi (2009)

Doktora **:** Aksaray Üniversitesi (2015)

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

YAYINLAR

1. **Baran, T.,** Mentes¸ A., ve Arslan, H., 2015. Synthesis and characterization of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and Cu(II) complexes, International Journal of Biological Macromolecules, 72, 94–103.

2. **Baran, T.,** ve Menteş., 2015. Cu(II) and Pd(II) complexes of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases: Synthesis, characterization, International Journal of Biological Macromolecules, 79, 542–554.

3. **Baran, T.,** Açıksöz, E., ve Mentes, A., 2015. O-Carboxymethyl chitosan Schiff base supported heterogeneous palladium (II) catalysts for Suzuki cross-coupling reaction, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 407, 47-52.

SUNUMLAR

1. **Baran, T.,** Menteş, A., Suda Çözünebilen O-Karboksimetil Kitosan-İmine Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Çanakkale, 6-8 Eylül 2012.

2. **Baran, T.,** Menteş, A., 2,4-Pentadion ile p-Amino Benzoik Asidin Tepkimesi: Keto-amin Tautomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, 1-6 Ekim 2012.

3. **Baran, T.,** Menteş, A., Synthesis and characterization of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff base and their molybdenum tetra carbonyl complexes, the European Polymer Congress, P2-20, EPF 2013, 16-21 Haziran 2013, Pisa (Italy).

4. **Baran, T.,** Menteş, A., Arslan H., Water Soluble O-Carboxymethyl Chitosan Schiff base and Cu(II) Complex, 3. International Symposium Contolled / Living Polymerization, Antalya, 1-4 Mayıs 2014.

5. **Baran, T.,** Menteş, A., Synthesis and Characterization of A New Water Soluble O-Carboxymethyl Chitosan Schiff base and Cu(II) Complex, International Conference on Materials Science, Applied Physics and Engineering, Los Angeles-ABD, 29-30 Eylül 2014.

6. Menteş, A., **Baran, T.,** Spectrochemical Characterizations of A New Water Soluble O-Carboxymethyl Chitosan Schiff base and its Pd(II) Complex, 2015 Pittsburg Conference & Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans-ABD,7-12 Mart 2015.

7. Menteş, A., **Baran, T.,** Açıksöz, E., Investigation of Catalytic Activities of O-Carboxymethyl-Chitosan-Schiff base-(3a)-Pd(II) Complexes, V. Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Mersin, 22-25 Nisan 2015.