



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK UÇLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Hafize KILIÇASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Kasım-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK UÇLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Hafize KILIÇASLAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

2013, 72 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Bu çalışmada Schiff bazı ligandları ve bu ligandların Saloph metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları incelendi. Sentez kısmının ilk basamağında, ligandlar metanollü ortamda sentezlendi. Daha sonra N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzen' in (Saloph) bileşikleri ve bu bileşiklerin Fe(III) ve Cr(III) köprü kompleksleri , [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O], metanollü ortamda literatüre uygun olarak sentezlendi. Son basamakta, sentezlenen ligandlar ve bu köprü kompleksleri sırasıyla reaksiyona tabi tutularak yeni kompleksler; [Fe(Saloph)(4-(2- hidroksibenzilideamino) benzoikasit)], [Cr(Saloph)(4-(2- hidroksibenzilideamino) benzoik asit)] sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) metalleri ile reaksiyonları sonucu heteronükleer metal kompleksleri elde edildi.

Elde edilen ligand ve metal komplekslerinin yapıları; Elementel Analiz, ^{1}H-NMR Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Dendrimer, Heteronükleer, Schiff baz, Salen, Saloph

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESİS OF SCHİFF BASES WİTH DİFFERENT TİPPED AND INVESTİGATİON OF THEİR METAL COMPLEXES

Hafize KILIÇASLAN

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

Advisor: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

2013, 72 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Schiff base ligands and their Saloph metal complexes were synthesized. The structure of synthesis ligands and complexes has been investigated. After syntheses of the five ligands completed, N,N'-bis(o-hydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene (Saloph) compounds and their Fe(III) and Cr(III) bridge complexes, [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O], were synthesized in accordance with the literature. At the last step, synthesized ligands and these bridge complexes were reacted in methanol medium under reflux and complexes; [Fe(Saloph)(4-(2-hydroxbenzylideneamino)benzoicacid)], [Cr(Saloph)(4-(2-hydroxbenzylideneamino)benzoicacid)] were synthesized. Heteronuclear metal complexes were optained with the reaction of synthesized complexes and Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) metals.

Compounds were characterized by Elementel Analsis ^{1}H-NMR and FT-IR Spectroscopy.

Keywords: Dendrimer, Heteronuclear Schiff base, Salen, Saloph

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, daima ilgi ve desteğini gördüğüm, değerli fikirleriyle bana yol gösteren ve yetiştiren saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ'a, çalışmalarım sırasındaki yardımı ve manevi desteğinden dolayı çalışma arkadaşım Saliha KIYAK'a, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni büyüten ve emek veren öğrenim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan, güven duyan ve sonsuz anlayış gösteren çok sevdiğim aileme teşekkür ederim. Ayrıca her zaman yanımda olan, iyi ve kötü günlerimi paylaştığım, yolumu aydınlatan çok değerli arkadaşım Ali KUŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmama 11201100 proje numarasıyla maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve personeline teşekkür ederim.

Hafize KILIÇASLAN
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri 1
1.1.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri 4
1.1.2. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi 5
1.1.3. Schiff Bazı Ligandları 5
1.1.4. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri 7
1.1.5. Schiff Bazlarının Sentezleri 10
1.1.6. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı 13
1.1.7. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi 15
1.1.8. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası 16
1.1.9. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları 18
1.2. Dendrimerler 19
1.2.1. Dendrimerlerin Yapısı 19
1.2.2. Sentez 20
1.2.3. Dendrimer Uygulamaları 24
1.2.4. Dendrimer Özellikleri 25
1.2.5. Dendritik Kopolimerler 28
1.2.6. Dendrimerlerin Kullanım Alanları 31

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **35**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **38**

3.1. Kullanılan Maddeler 38
3.2. Kullanılan Aletler 38
3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Kompleksler 38

4. DENEYSEL BÖLÜM **40**

4.1. 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit, L, Sentezi 40
4.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi: 40
4.3. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Saloph)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması: 41
4.4. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Cr(III) [{Cr(Saloph)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması: 42

4.5. [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)], [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)] Sentezleri: 42
4.6. [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)] ve [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)]'in Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) sentezleri: 43

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 45

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 48

6.1. Sonuçlar 48
6.2. Öneriler 48

7. KAYNAKLAR....49

EKLER 54

EK-1: Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri 54
EK-2: ^{1}H-NMR Spektrumu....55
EK-3: FT-IR Spektrumları....56

ÖZGEÇMİŞ....62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)
Şekil 1.1.2. Schiff bazları sınıflandırılması
Şekil 1.1.3. Schiff bazları NO, ONO, N_2O_2, ONS, NS tipi ligandlar
Şekil 1.1.4. Schiff bazlarının isimlendirilmesi
Şekil 1.1.5.a,b,c,d. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitleri.
Şekil 1.1.6. Dört dişli salen kompleksi
Şekil 1.1.7. Dört dişli salen katyonik kompleksi.
Şekil 1.1.8. Dört dişli salen köprülü kompleksi.
Şekil 1.1.9. $[Co(Salen)]_2$ dimerik metal kompleksi
Şekil 1.1.10. a,b,c Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri
Şekil 1.1.11. Schiff bazlarının genel oluşum meknizması
Şekil 1.1.12. Salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu
Şekil 1.1.13. Orto hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin↔keto-amin dengesi
Şekil 1.1.14. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları
Şekil 1.1.15. İki –OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo 6- üyeli halka oluşturan molekül içi H bağı
Şekil 1.2.1. Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi
Şekil 1.2.2. Çift Üstel Büyüme
Şekil 1.2.3. Diverjent metot
Şekil 1.2.4. Konverjent metot
Şekil 1.2.5. Dendrimerlerin ara yüzeylerde şekil değişimi
Şekil 1.2.6. Farklı pH'larda biçimsel degişimin iki boyutlu gösterimi
Şekil 1.2.7. Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç boyutlu biçimsel değişimi
Şekil 1.2.8. Dendritik kopolimerlerin çeşitleri (a) Tabaka (katman) blok dendrimer, (b) Parça (segment) blok dendrimer, (c) Yüzey blok dendrimer
Şekil 1.2.9. Sentezlenen ilk tabaka (katman) blok dendrimeri
Şekil 1.2.10. Sentezlenen ilk parça (segment) blok dendrimeri
Şekil 1.2.11. Bir yüzey blok dendrimer örnegi
Şekil 5.1. Asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoik asit, L
Şekil 5.2. [Fe(Saloph)L], [Cr(Saloph)L] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi
Şekil 5.3. $[M(Saloph)L]_2M'$ hetereonüklear kompleks bileşiklerinin genel gösterimi

SPEKTRUMLAR LİSTESİ

Spektrum 6.1. 4-(2- hidroksibenzilideamino) benzoikasit L ligandının ^{1}H-NMR spektrumu (D6-DMSO)
Spektrum 6.2. 4-(2- hidroksibenzilideamino) benzoikasit L ligandının FT-IR spektrumu
Spektrum 6.3. $[\{Fe(Saloph)\}_2O]$ Kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.4. $[\{Cr(Saloph)\}_2O]$ Kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.5. [Fe (Saloph) L] kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.6. [Cr (Saloph) L] kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.7. $[Fe(Saloph)L]_2Ni$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.8. $[Cr(Saloph)L]_2Ni$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.9. $[Fe(Saloph)L]_2Cu$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.10. $[Cr(Saloph)L]_2Cu$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.11. $[Fe(Saloph)L]_2Zn$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.12. $[Cr(Saloph)L]_2Zn$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.13. $[Fe(Saloph)L]_2Cd$ kompleksinin FT-IR spektrumu
Spektrum 6.14. $[Cr(Saloph)L]_2Cd$ kompleksinin FT-IR spektrumu

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:	Absorbans
°C	:	Derece Santigrad
G	:	Jenerasyon Sayısı
λ	:	Dalgaboyu
g	:	Gram

Kısaltmalar

ACN	:	Asetonitril
BM	:	Bohr Manyetosu
B.N	:	Bozunma Noktası
DMF	:	N,N-dimetilformamit
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
Eks	:	Eksitasyon (Uyarılma)
Ems	:	Emisyon
E.N	:	Erime Noktası
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
^{1}H-NMR	:	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
Nm	:	Nanometre
PAMAM	:	Poliamidoamin Dendrimeri
THF	:	Tetrahidrofuran.

1. GİRİŞ

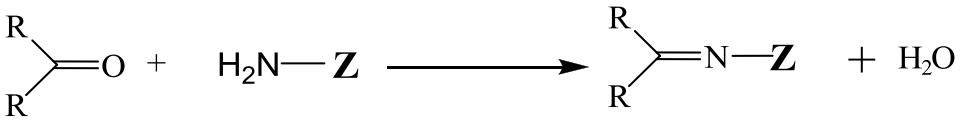
1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

Schiff bazları aldehit veya ketonların primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Kondenzasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çift bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Schiff 1869).

Alman kimyager Hugo Schiff ilk defa 1860 yılında Schiff bazlarını sentezlemiştir (Schiff 1869). Pfeiffer ise 1930'larda ligand olarak kullanmıştır (Pfeiffer 1932). Günümüzde ise kimyacılar Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri üzerine oldukça fazla çalışma yapmışlardır.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddeleri zenginleştirmede, boya endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayinde kullanımının artması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır.(Marck 1980)

Schiff bazı oluşum reaksiyonları Şekil 1.1.1' de gösterilmiştir. Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane ortaklanmamış elektron çifti içeren amin bileşikleri ile yapıldığı zaman gerçekleşir. Schiff bazları kolayca hidroliz olabildiklerinden, sentezleri sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır (Hasanoğlu 2009).



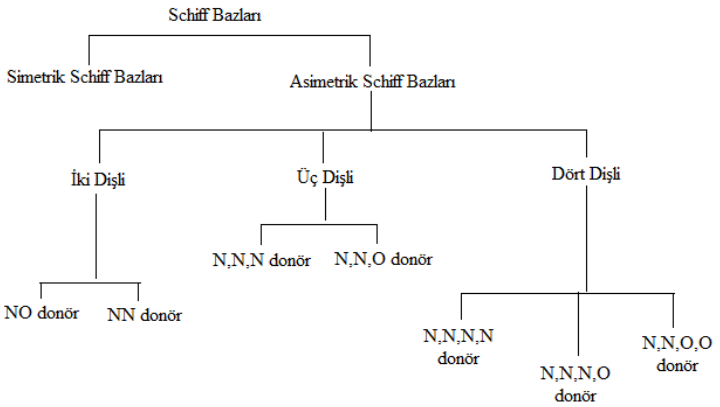
Şekil 1.1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Ketonlar Schiff bazı reaksiyonunu oldukça zor verirler. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, uygun pH aralığı, katalizör seçimi ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir (Uçan 2002). Özellikle aromatik

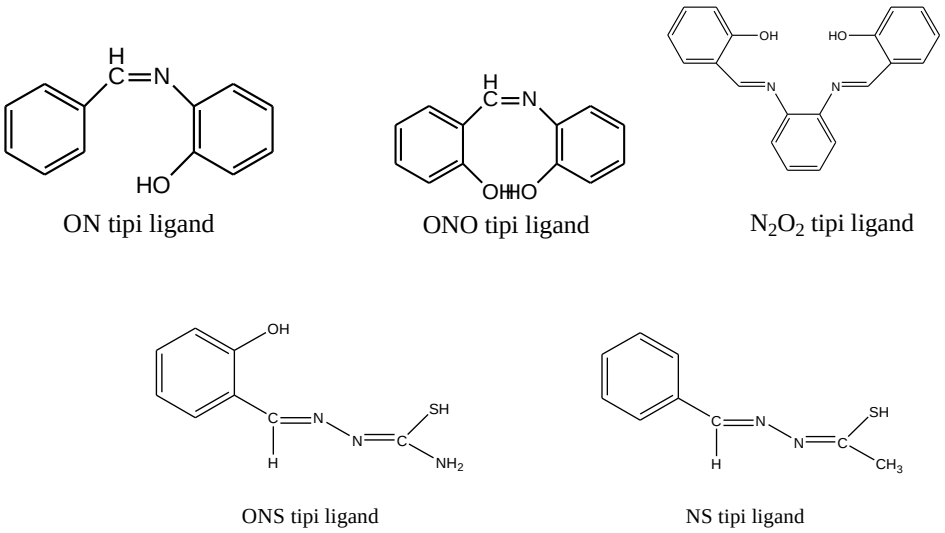
ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilmann 1958, Patai 1970). Aldehitler ise primer aminlerle Schiff bazı reaksiyonunu kolay verirler. Aromatik aldehitler normal şartlarda ve düşük sıcaklıklarda uygun çözücü ile verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonlarında, elektron çeken bir grubun amin grubuna para- pozisyonda olması reaksiyonun hızını yavaşlatırken aldehit grubuna para-pozisyonda olması durumunda reaksiyonun hızı artar (Obalı 2010).

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi gruplar ihtiva edenlerdir (Koç 2006).

Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S ve O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir (Şahin 2007). Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik ve simetrik olmayan (asimetrik) Schiff bazlarıdır. Bunlardan simetrik ve simetrik olmayan Schiff bazları da bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak NO, N_2O_2, ONO tipi ligand olarak tekrar bölümlere ayrılır (Şekil 1.1.2.) (Chattopadahyay ve ark. 2006).



Şekil 1.1.2. Schiff bazları sınıflandırılması

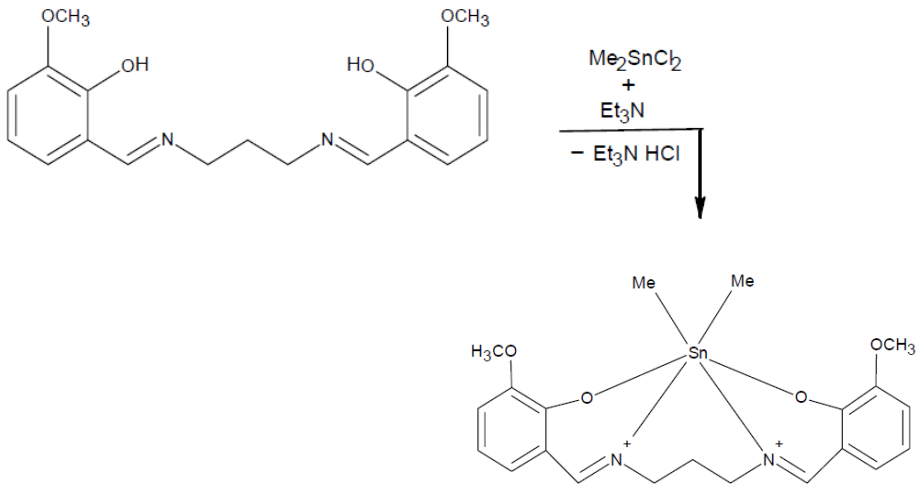


Şekil 1.1.3. Schiff bazları NO, ONO, N_2O_2, ONS, NS tipi ligandlar

Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak kompleks yapısı oluştururlar. Bazı durumlarda Schiff bazı üzerindeki oksijen veya kükürt donör atomu OH veya SH yapısında bulunabilir. Eğer kompleksleşme bu donör atomları üzerinden de olacaksa kompleksleşme sırasında sözü edilen donör atomlarına bağlı hidrojen atomları koparak ortamdan ayrılırlar. Çoğu durumda kopma işlemi Schiff bazının, metal atomuyla verdiği kompleks oluşum reaksiyonu sırasında kendiliğinden olmaktadır. Fakat kimi durumlarda hidrojen atomunun kopmasını ve kompleksleşmenin daha kolay olmasını sağlamak amacıyla bazik ortam oluşturulur. Bazik ortam oluşturulurken genellikle zayıf bir baz olan trietilamin kullanılır. Bunun yanı sıra bazı hallerde kullanılan çözücüye bağlı olarak sodyum metoksit, sodyum etoksit gibi bazlar kullanılmaktadır (Şahin 2007).

Ligandın türüne, donör atomlarının sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak çeşitli yapılarda çok farklı kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler mononükleer, dinükleer veya polinükleer olarak tanımlanır. Tek tür metal atomu üzerinden kompleskleşme gerçekleşmişse homonükleer kompleks, kompleksleşmenin birden fazla metal atomu üzerinden olduğu durumlarda eğer farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa heteronükleer kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır. Örneğin; N,N’-bis(3-metoksisalisiliden)propan-1,3-diamin

'nin trietilamin kullanılarak Me_2SnCl_2 ile reaksiyonu sonucu aşağıdaki şekilde gösterilen mononükleer yapıdaki kompleks elde edilmektedir (Şahin 2007).



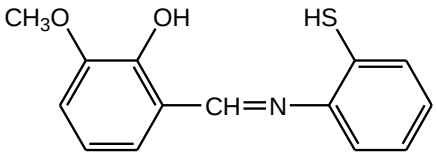
Fakat aynı ligandtan elde edilen nikel, çinko ve kobalt kompleksleri çözücü olarak asetonitrilin kullanıldığı ortamda $Me_2Sn(NO_3)_2$ ile reaksiyona sokulduğunda heteronükleer yapıda kompleksler elde edilmektedir (Şahin 2007).

1.1.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

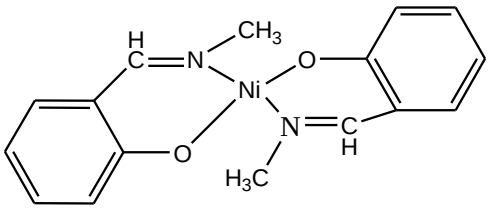
Sübstitüenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler azot atomunda kolaylıkla polimerleştiklerinden dolayı literatürlerde iminler ile ilgili çok fazla bilgiye rastlanmaz. Asetaldimin ($CH_3CH=NH$) sıvı olarak elde edilmiş olup yüksek sıcaklıklarda katı trimer'e dönüşür ve kaynama noktası ölçülemez. Benzaldimin ($PhCH=NH$) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ($PH_2C=NH$) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun sübstitüasyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda arttırır. Aminler iminler kadar bazik değildirler. Aromatik aldehit ve ketonların aminleri genellikle sarı renklidir. C=N sistemi ultraviole alanda absorbsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. C=N sisteminin IR gerilme bandları genellikle 1610–1635 cm^{-1} de görülmektedir (Duman 2007).

1.1.2. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

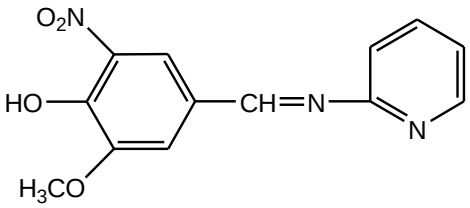
Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilialdiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir (Özbülbül 2006).



3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol



Bis(N-metilsalisilaldiimino)Ni(II)

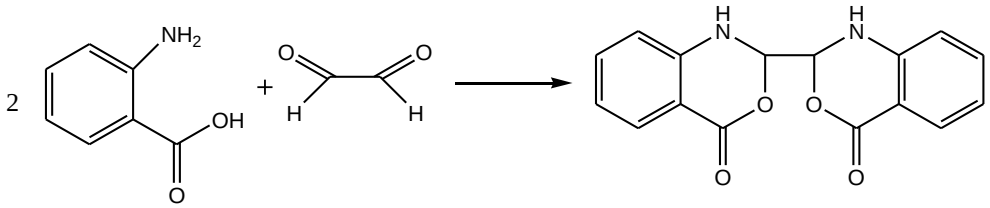


N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin

Şekil 1.1.4. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

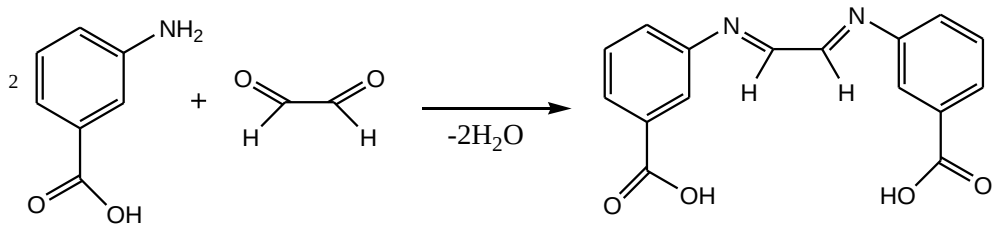
1.1.3. Schiff Bazı Ligandları

Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler. Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto- durumunda –OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3 gibi gruplar bulunduranlardır (Koç 2006). Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir.



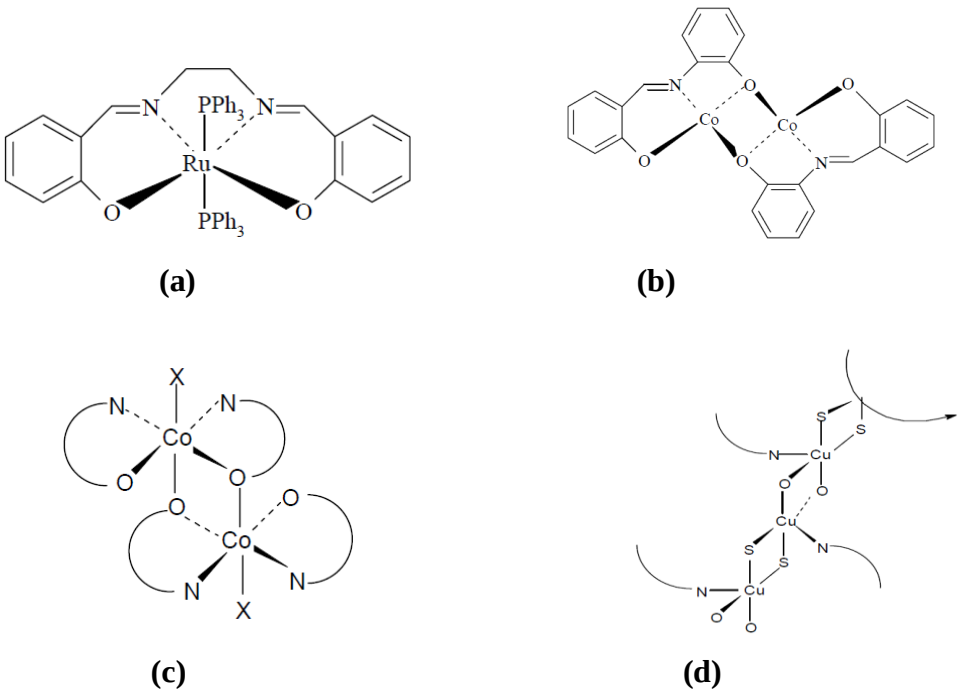
o-aminobenzoikasit diketon 2,2-bis(1,2-dihidro-4-okso-3,1 benzoksazin)

OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3 gibi gruplar meta- durumunda ise aşağıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir.



En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir ligandtır. Diğer Schiff bazları mono-, di-, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton 1988).

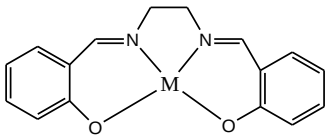
Hem mononükleer hem de dinükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek verebiliriz (Şekil 1.1.5.a,b,c,d).



Şekil 1.1.5.a,b,c,d. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitleri.

1.1.4. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının metal komplekslerine ilk örnek N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin (Salen) kompleksleri verilebilir. Salen, metal koordinasyon kimyası alanında ligand olarak yaygın kullanılan bir moleküldür. Salisilaldehit ve bir diamin bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Salen ligandı iki azot ve iki oksijenden oluşan dört dişli bir moleküldür.



Şekil 1.1.6. Dört dişli salen kompleksi.

Salen ve türevlerinin geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleks bileşikler homojen katalizör olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. ONNO tipi bu dört dişli ligandların geçiş metal komplekslerinin katalizleme özelliğine sahip olması nedeniyle bu kompleks bileşikler tarım endüstrisinde çok büyük öneme sahiptirler (Maria 2004).

Salen türevlerinin metal kompleksleri, alken epoksidasyonunda, elektrokimyasal indirgemede, hidroksillemede, nükleik asit modifikasyonunda ve Diels-Alder dönüşümlerinde reaktif ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Salen türevi bileşiklerin bazı kompleksleri moleküler oksijene tersinir bağlanabilir. Biyolojik oksidasyonu gerçekleştirebilme özelliğine sahiptirler çünkü yapılarında bulunan taşıyıcılarıyla dioksijen sabitlenmesi çalışmasında basitleştirilmiş modeller olarak kullanılabilirler (Pui 2006).

Birçok Salen ligandı metal kompleksi, metal merkez etrafındaki dört dişli ya da beş dişli koordinasyonuna bağlı olarak, bozulmuş kare düzlem ya da kare piramit geometrisine sahiptirler. Salen türevlerinin metal komplekslerinde koordinasyon merkezindeki ortam liganda değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla değiştirilebilir. Bu da yapı ve reaktivite için esas olan sterik ve elektronik özelliklere sahip olmayı sağlar.

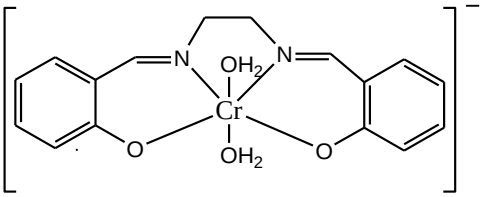
Schiff bazı bileşiklerinin azometin grubu asit katalizli hidrolize uğramaya eğilimlidir. Bu yapılar suyun varlığında başlangıç maddeleri olan salisilaldehit ve diamine dönüşür. Azometin grubunun kararlılığı bir metal iyonu ile Salen-metal kompleksinin oluşturulması sonucu artar. Bu sebeple Salen ligandının aksine, Salen-

metal kompleksi az miktarda su bulunduran çözücülerde veya sulu ortamda hidrolize uğramadan kullanılabilir (Baleizao 2006).

"Saloph" ligandıda ONNO tipi liganda bir örnektir. Salisilaldehit ve o-fenilendiamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Saloph ligandının metal komplekslerinin birçok kullanım alanı vardır. Homojen katalizör ve sensör olarak yaygın kullanım alanına sahiptir (Sessler 2006).

1.1.4.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

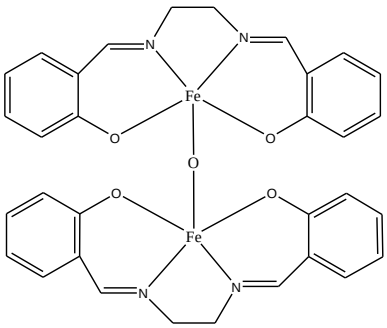
Katyonik komplekslere verilebilecek en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksidir. $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri oktahedral geometriyi bozmaktadır (Kopel 1998).



Şekil 1.1.7. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

1.1.4.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri

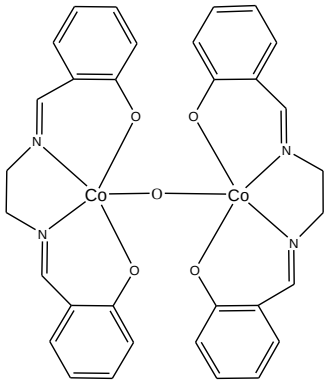
Şekil 1.1.8'de görüldüğü gibi $[\{Fe(Salen)\}_2O]$ kompleksi oksijen atomuyla köprü oluşturmuştur (Srinivasan 1986).



Şekil 1.1.8. Dört dişli salen köprülü kompleksi.

1.1.4.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

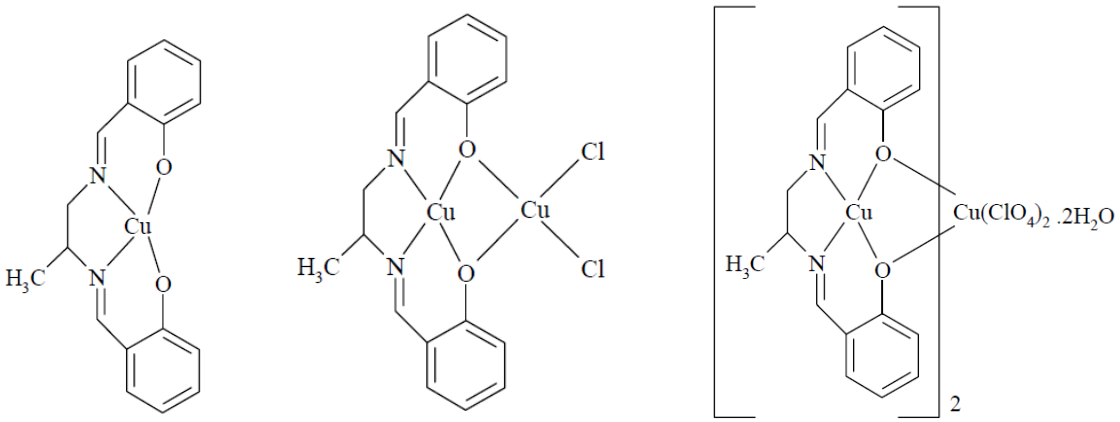
Şekil 1.1.9'deki $[Co(Salen)]_2$ kompleksi monomerik yapı yerine dimerik yapıyı tercih etmiştir (Tümer ve ark. 1999).



Şekil 1.1.9. $[Co(Salen)]_2$ dimerik metal kompleksi.

1.1.4.4. Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler.



Şekil 1.1.10. a,b,c Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.

Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla Salisildiaminin Cu(II) kompleksi, Kompleks (b) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi, Kompleks (c) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevidir (Şahin 2007).

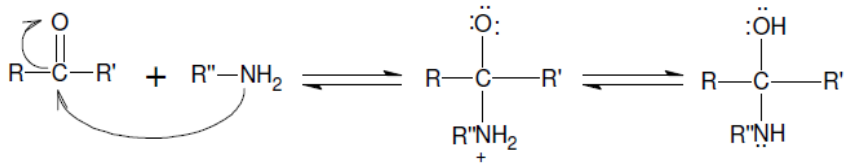
1.1.5. Schiff Bazlarının Sentezleri

1.1.5.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Reaksiyonları

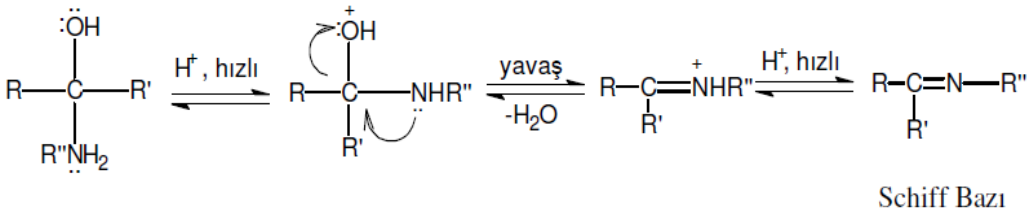
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı Schiff bazı elde edilebilir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazları iki ana basamaktan oluşur. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur.

I. basamak (katılma)



II. basamak (ayrılma)



Şekil 1.1.11. Schiff bazlarının genel oluşum meknizması

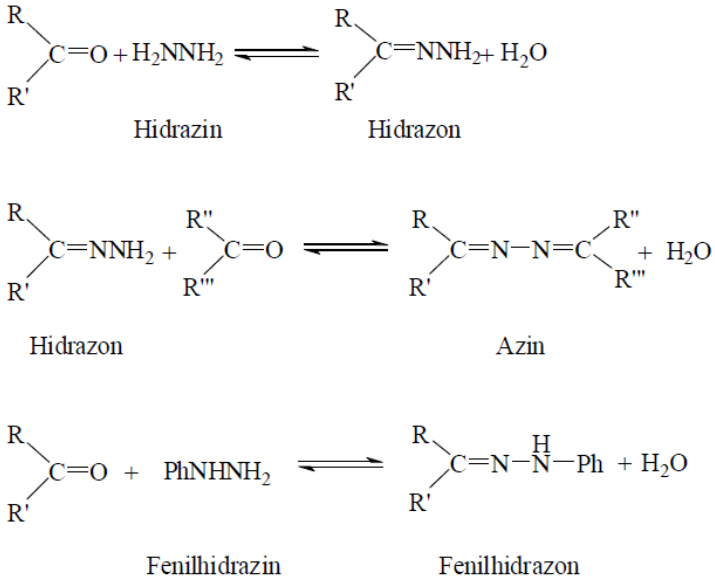
Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Farklı olarak ise Schiff bazları hidrolize daha yatkındırlar yani dehidrasyon basamağı hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkar (Uçan 2002).

Reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Mekanizmaya bakıldığında ilk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, aminin derişimi ihmal edilecek ölçüde düşer. Böyle olduğunda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkimede hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır. Çünkü OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılan bir grup iken $^{+}OH_2$ zayıf baz ve kolay ayrılabilir bir grup olup H_2O şeklinde ayrılabilir.

Asitliğin yüksek olması, birinci basamağın yavaş fakat ikinci basamağın ise daha hızlı yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH aralığı 3-4' tür. Bu pH nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir.

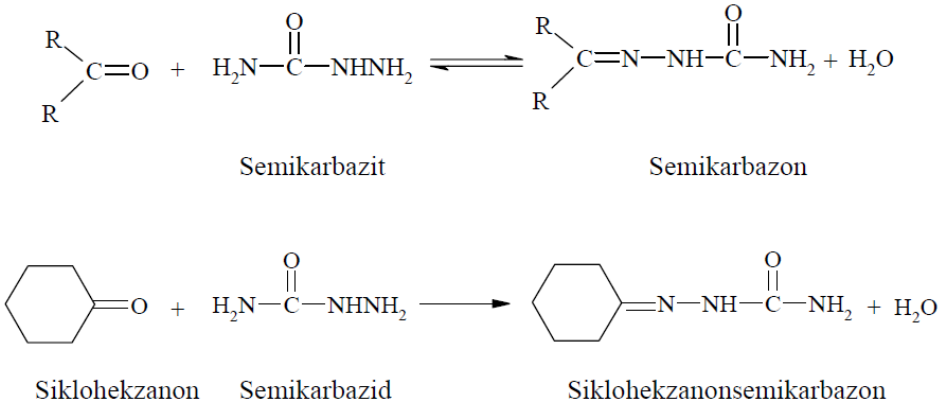
1.1.5.2. Aldehit ve Ketonların, Hidrazin ve Fenilhidrazinler ile Reaksiyonları

Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon (kondensasyon) reaksiyonlarına girerler (Obalı 2010). Genel reaksiyonlar;

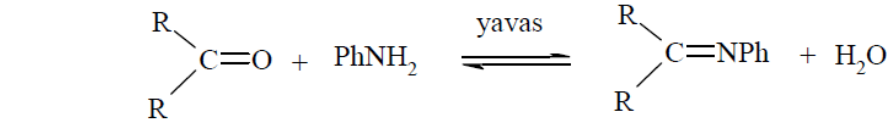


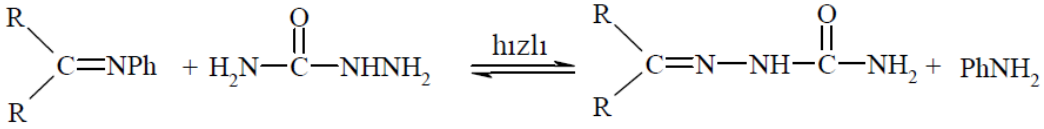
1.1.5.3. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonları

Semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ayrıca karbonil bileşikleri ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.



Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklıdır. Bir anilin semikarbazit ile karşılıklı değişiminden sonra oluşmuştur.

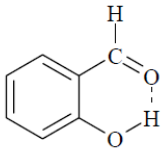




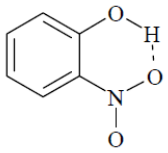
Schiff bazlar ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun sebebi azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır (Koç 2006).

1.1.6. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı

Hidrojen bağları moleküller arası olabildiği gibi molekül içide olabilir. Örneğin salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu gözlenir (Şekil 1.1.12).



Salisilaldehit

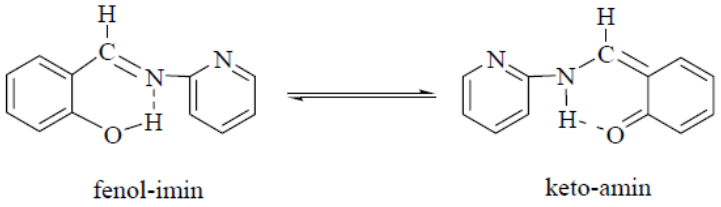


o-Nitrofenol

Şekil 1.1.12. Salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu

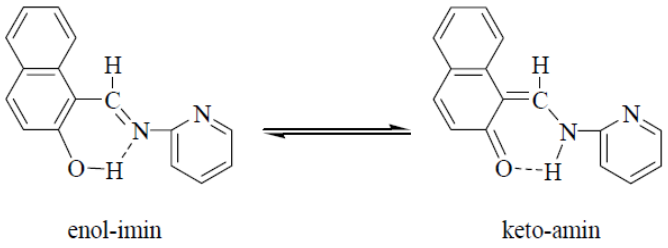
Orto hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (N-H···O veya N···H-O) iki tiptir. İmin grubuna göre orto pozisyonunda bulunan OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidrojen atomu OH grubuna

göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir ifadeyle, enol-imin ↔ keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Şekil 1.1.13.) (Ledbetter 1982).



Şekil 1.1.13. Orto hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin↔keto-amin dengesi

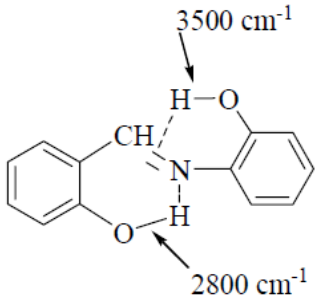
Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı durumda bulunan sübstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. X- ışınları kristallografisi yöntemi ile 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O···H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır (Şekil 1.1.14) (Ünver ve ark. 2005).



Şekil 1.1.14. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur (Gavranic ve ark. 1996). Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, ^{13}C-, ^{1}H-NMR spektroskopi yöntemleri ile bulunmuştur. IR spekturumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenmiştir (Freedman 1961).

Yapısında OH grubu bulanan Schiff bazlarında Şekil 1.1.15'de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı oluşması ile beşli ya da altılı yalancı (Pseudo) halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerle altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür (Garnovskii ve ark. 1993). Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubu 2800 cm^{-1}'de, proton alıcı OH ise 3500 cm^{-1}'de absorbsiyon yaptığı bildirilmiştir (Köseoğlu 1991).



Şekil 1.1.15. İki –OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo 6- üyeli halka oluşturan molekül içi H bağı

1.1.7. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi

Yapı reaktivite ilişkisi hususunda, imin bileşiğinin hidrolizi ve yapının denge eşitliğine değinilebilir. Fakat nükleofilin özelliği azdır. İlave edilen oran nükleofilin etkisinin temel özelliklerine oldukça bağlıdır. İlave edilen OH iyonunun oranı Schiff bazının hidrolizindeki su moleküllerinden daha büyük olduğu tahmin edilmektedir.

Her ne kadar protonlanmış adım içeren reaksiyonun $C=N^{+}$ yapısında bulunan grup daha elektrofilik olsa da, gerçekte Schiff bazının hidrolizinde, azot oksijenden daha az elektronegatif olduğundan dolayı, C=N grubunun reaksiyonları bunların Schiff bazının yapısı içindeki C=O grubundan, sübstitüentlerinin polar etkisine daha az duyarlıdır (Şahin 2007).

1.1.8. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordine Schiff bazı metal şelatları karedüzlem veya tetrahedral yapıya sahiptirler ve cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır (Garnovskii ve dig. 1992). Azota bağlı olan R grubu yapının hangi geometride olduğunu belirler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığını azaltır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni^{2+} ve Co^{2+} gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide düzlemsel $\longleftrightarrow$ tetrahedral dengesi mevcutken katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapı mevcuttur (Işıklan 1997).

1.1.8.1. Schiff Bazlarının Zn^{2+} Kompleksleri

Schiff bazlarının Zn^{2+} kompleksleri antibakteriyel özelliğe sahip olduklarından dolayı bu kompleksler hakkındaki araştırmalar artmaktadır. Zn^{2+} iyonu birçok biyolojik çalışmada çok önemli rol oynar. Zn^{2+} içeren yaklaşık yirmi enzimin büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde Zn^{2+} iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olurken koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır (Işıklan 1997). Zn^{2+} iyonları d^{10} sistemindedir ve sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıda kompleksler veya sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir (Zencir 2005).

1.1.8.2. Schiff Bazlarının Co^{2+} Kompleksleri

Pfieffer 1933'de hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co^{2+} komplekslerini açık havada beklettiğinde renginin kırmızıdan siyaha kaydığını açıkladı. Pfieffer ile arkadaşı Tsumaki yaptıkları araştırma sonucu bu bileşiklerin renk değiştirme nedeninin maddenin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin CO_2 buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaşabileceğini açıkladılar. Bu araştırmadan sonra Schiff bazlarının Co^{2+} kompleksleri potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olarak büyük ilgi

çekmeye başladı. Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, fiziksel durumlarına ve yapılarına bağlıdır. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları μ-peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu bir O_2 molekülü bağlayabilmektedir. Bağlanmadaki artışı basıncı arttırarak ve sıcaklığı düşürerek sağlamak mümkündür. Ayrıca moleküler oksijen bağlanması $CHCl_3$, toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır (Zencir 2005).

1.1.8.3. Schiff Bazlarının Cu^{2+} Kompleksleri

Cu^{2+}, kare düzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden anlaşılabilir. Ancak Cu^{2+} d^9 sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramagnetiktir. Bundan dolayı magnetik süssebtibilite ölçümleri ile geometri kesin olarak belirlenemez. Yapılan çalışmalarda Cu^{2+} komplekslerinin genelde kare düzlem yapıda olduğu ve çözeltide yalancı tetrahedral komplekslerinde olduğu ifade edilmiştir (Işıklan 1997). Ayrıca Cu^{2+} kompleksleri, elektrokimyasal yolla da sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemin avantajı ML_2 tipi komplekslerin hazırlanabilmesidir. Diğer yöntemlerde ML_2 tipinin yanında MLA (A=Çözücü) tipi kompleksler de oluşabilmektedir (Işıklan 1997).

1.1.8.4. Schiff Bazlarının Mn^{2+} Kompleksleri

Mn(II) kompleksleri yüksek spinli olup yüksek magnetik momente sahiptirler. Düşük spinli komplekslere ise çok az rastlanır. En çok bilinen kompleksleri ise dört ve altı koordinasyon sayılı komplekslerdir. Çok az da olsa beş koordinasyonlu ve üç dişli ligantlarla yaptığı düşük spinli kompleksler de literatürlerde yer almaktadır (Tezcan 1990).

1.1.9. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Schiff bazlarının yapılarındaki gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde ve özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin 1980).

Schiff bazları ilaç ve parfüm endüstrisinde, sentetik patlayıcıların hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve antioksidan olarak kullanılır. Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek analitik kimyada kullanım alanlarına da sahiptir. Oluşan Schiff bazları keskin erime noktalarına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de kullanılmaktadır (Duman 2007).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermeleri tıp dünyasındaki önemini giderek arttırmış ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması sağlamıştır (West ve Pannell 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında kullanılmaktadır (Singh ve Rana 1986).

Ayrıca birçok Schiff bazı komplekslerinin değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin, Cu^{+2} ve Gd^{-2} komplekslerinin pozitron–emisyon tomografisi ve görüntülemede kullanıldığı (Reichert ve ark. 1999, Blower 1998), Co komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Pt komplekslerinin antitümör aktivite gösterdiği, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman ve ark. 1991), yine Ru komplekslerinin, oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği (Hendawy ve ark. 1993), Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı, kanser önleyici radyofarmosötik etkisinin bulunduğu (Blower 1998) ve biyolojik makro moleküllerde model sistemler olarak kullanıldığı bilinmektedir (Anderson ve ark. 1997, Uhlenbrock ve ark. 1996).

Schiff bazı kompleksleri tarım alanında ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar

ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılmaktadır (Öztürk 1998).

1.2. Dendrimerler

Dendrimerler, polimer sınıfının bir çeşidi olup, 1-10 nm boyutunda, çevresinde birçok fonksiyonel grup taşıyan, oldukça dallanmış monodisperse makromoleküller olarak adlandırılır. Dendrimer adı ağaç benzeri anlamına gelen dendri- ön ekinden ve polimer kelimesinden gelmektedir (Dilek 2009). Dendrimer teriminin orjinali Yunanca ağaç anlamındaki dendron teriminden türemiştir (Klajnert vd. 2001).

Dendrimerler merkezdeki moleküle monomerlerin eklenmesiyle üç boyutlu olarak büyüyebilirler. Uç grupların değiştirilmesiyle özel dendrimer türleri geliştirilebilir. Böylelikle farklı uygulamalar için çeşitli fonksiyonlara sahip dendrimer türleri elde edilebilir. Tipik bir dendrimer 3 farklı bölümden oluşur bunlar çekirdek, dallanmalar ve periferdir.

Dendrimerler, çok iyi belirlenmiş yapı ve şekillere sahip olacak biçimde kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Bir çekirdek yapı üzerine eklenen dallar ve bu dallara ilave edilen son gruplar aracılığıyla istenilen yapıya ve işleve sahip dendritik moleküllerin sentezi mümkündür.

Fréchet (2002), dendrimerlerin düzenli bir şekilde dallanmalarından dolayı bunları üç boyutlu makromoleküller olarak tanımlamıştır.

1.2.1. Dendrimerlerin Yapısı

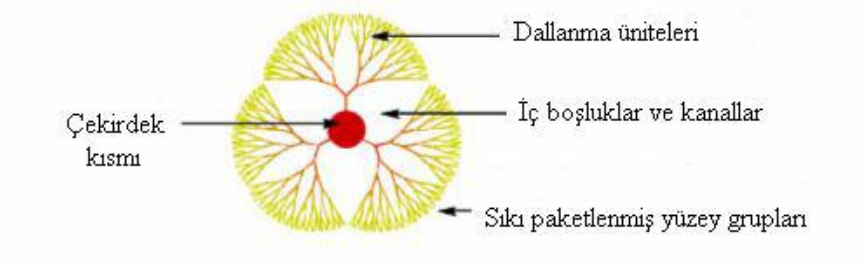
Dendrimerler üç ana gruptan oluşurlar bunlar;

a.) Çok fonksiyonlu bir çekidek

b.) Dallanma birimleri

c.) Periferal gruplar (dış yüzey gruplar)

Dallanma birimleri dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlar. Yüzey grupları kimyasal reaksiyonlardan sorumlu gruplardır. Dendrimerler üç boyutlu yapılarından dolayı biyolojik hücrelere benzemektedirler (Dilek 2009).



Şekil 1.2.1. Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi

Dendron dendrimerlerin üçgen şeklinde büyüyen parçalarına verilen addır. Dendronlar dendritik parça dilimi olarak da ifade edilmektedir. Dendronlar çekirdek yerine çoğu kez bir çekirdekle dendrimer oluşturmak için kimyasal olarak aktif bir odak noktası içeren yapılardır. Jenerasyon sayısı, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünün sayısını ifade eder buda dendrimerlerin büyüklüğünü belirtir. Çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile jenarasyon sayısı tespit edilebilir. Yüksek jenerasyon sayısına sahip dendrimerler daha dallı yapıya sahip olup küresel bir şekil alır.

1.2.2. Sentez

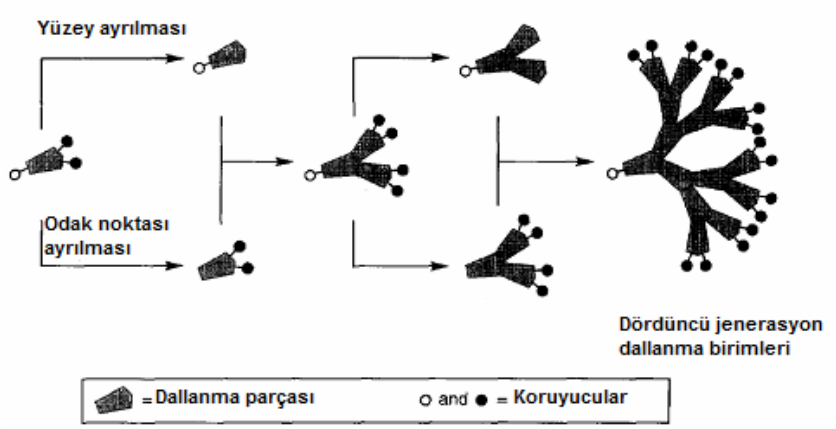
Dendrimer sentezleri, büyüme ve aktivasyon reaksiyonlarının karşılıklı olarak tekrarlanması ile gerçekleşmektedir. Genellikle bu reaksiyonlar aynı molekül içinde birçok uçta aynı zamanda gerçekleşir. Dendrimer sentezinde iki farklı sentez yöntemi mevcuttur (Dilek 2009).

1) Diverjent Metot
2) Konverjent Metot

Dendron/dendrimer sentezinde prosesler basit olarak sıralı derecelenmiş (jenerasyonlar) ve nicelenmiş polimerizasyon oluşumları olarak görülebilir. Reaktif monomerlerin, yan dalların veya atomik ya da moleküler çekirdeklerin dendrimerleri diverjent/konverjent dendritik dallanma prensiplerine göre oluşturmasında dendronların bileşimi tanımlıdır. Çekirdekler çevresindeki boşlukların yan dal hücreleri ile bu şekilde sistematik doldurulması jenerasyon büyüme adımlarının fonksiyonu olarak ayrık nicelenmiş kütle demetlerini vermede matematiksel olarak gösterilmiştir. Tahminsel

teorik moleküler ağırlıklar kütle spektroskopisi ve diğer analitik metotlarla onaylanmıştır. Tüm durumlarda büyüme ve genişlemeleri de matematiksel ifadelerle belirtilmiştir (Tomalia ve ark. 2000).

Dendrimer sentezinin pratikte yakın zamanlı en temel yeniligi "Çift Üstel" büyüme kavramı ve uygulamaları ile oluşmuştur. Çift üstel büyüme için her ikisi de korunan A ve B fonksiyonel gruplu AB_2 monomeri kullanılır. Bu bütünüyle korunmuş monomer, seçici olarak yüzeyde ve odak noktasında konverjent ve diverjent tipli monomerini vermek için birbirinden ayrı reaksiyonlarda serbest bırakılır. Bu iki ürün daha sonra ortogonal korumalı trimeri vermede birlikte reaksiyona girerler. Bu trimer büyüme prosesinin tekrarında kullanılabilir durumdadır. Şekil 1.2.2'de büyüme prosesi gösterilmektedir.



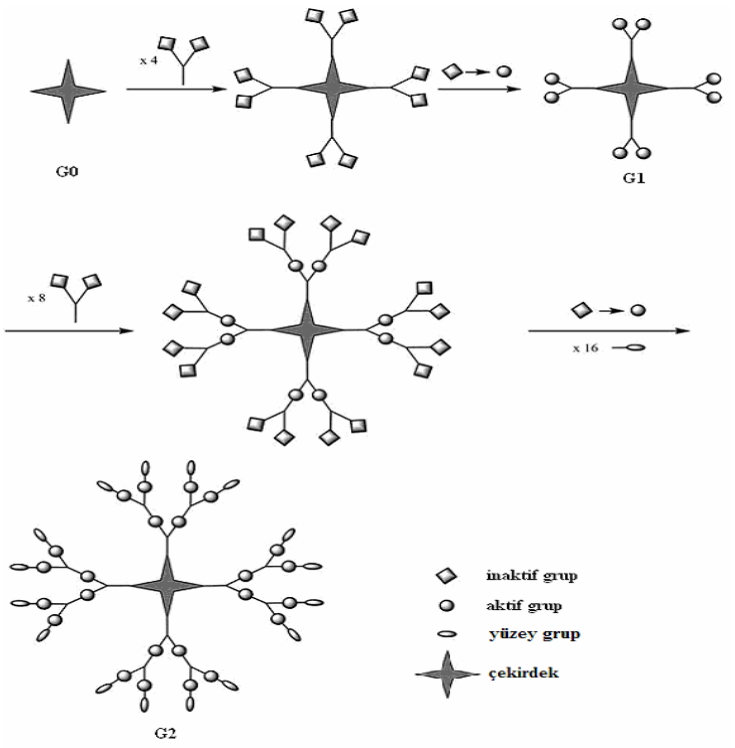
Şekil 1.2.2. Çift Üstel Büyüme

Çift üstel büyümenin nitelikleri birkaç adımda büyük boyutlu dendrimer üretme yeteneğinden daha zordur. Aslında çift üstel büyüme o kadar hızlıdır ki bir sonraki büyüme imkansız hale gelmeden sadece iki veya belki üç kere tekrarlanabilir. Daha önemlisi çift üstel yöntem bilimi dendritik parçaların istenildiğinde konverjent ya da diverjent yönde genişleyebildiğidir. Bu yolla her iki yaklaşımın olumlu yönlerine kusurlarını kabul etme geregi olmaksızın ulaşılabilir. Dikkatli tasarlanmış dendrimerleri oluşturma yeteneği daha detaylı yapıların yolunu açmaktadır.

1.2.2.1. Diverjent Yaklaşım Metodu

Diverjent sentez yöntemi, ilk kez dendrimer kimyasının öncüleri Vögtle, Tomalia ve Newkome tarafından uygulanmıştır. Diverjent sentez yöntemi çekirdekten başlayıp jenerasyon sıfır (G-0) olarak tanımlanır ve daha sonra dallanma birimleri bağlanarak büyüme ve aktivasyon reaksiyon basamaklarının tekrarlanması ile istenilen jenerasyon sayısı elde edilinceye kadar devam eder (Fischer ve Vögtle 1999).

Diverjent sentezde, birinci jenerasyon ürününü (G-1) elde etmek için reaktif çekirdekden başlanır ve iki basamak gereklidir. Birinci basamakta, çekirdeğin fonksiyonlu grupları ve monomer birimleri arasındaki reaksiyon ile jenerasyon büyür ve yüzeyinde reaktif olmayan gruplar (korunmuş reaktif uç gruplar) içeren ürün elde edilir. Bu gruplar; birinci jenerasyon ürününü vermek için ikinci basamakta aktive edilir. Bu iki basamağın tekrarlanması ile ikinci jenerasyon dendrimer (G-2) sentezlenir. Aktivasyon ve birleşme basamaklarının sırayla kullanılmasıyla daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerler elde edilebilir (Şekil 1.2.3). PAMAM dendrimeri diverjent sentez kullanılarak sentezlenen dendrimerdir (Brabander-van der Berg vd. 1993).

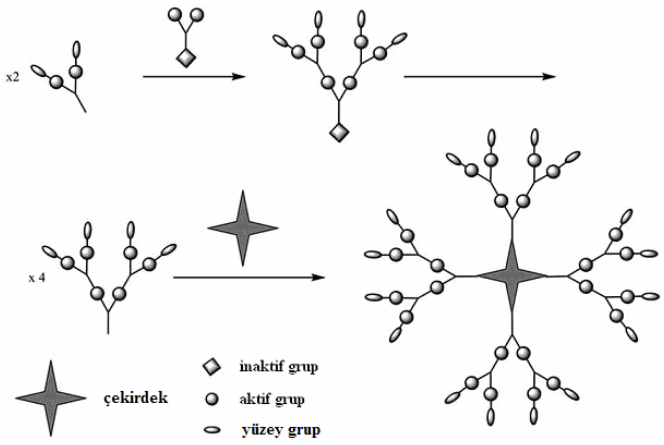


Şekil 1.2.3. Diverjent metot

1.2.2.2. Konverjent Metot

Diverjent sentezin dezavantajları olduğundan dolayı birkaç yıl sonra Hawker ve Fréchet (1994), konverjent sentez yöntemini geliştirdiler. Konverjent metotda ise sentez dendrimerin yüzeyinde başlar ve yüzey birimlerine monomer bağlanması ile kademeli olarak çekirdeğe doğru yürür.

Konverjent sentezde, her bir jenerasyon büyümesi için iki reaksiyon (aktivasyon ve büyüme) gereklidir. İlk basamakta, iki veya daha fazla yüzey birimi içeren dendron ile tek bir dendritik dallanma birimi olan monomerin reaksiyonu sonucu, reaktif olmayan (korunmuş) odak noktasına sahip ürün elde edilir. İkinci basamak ise odak noktasının aktivasyonunu oluşturmak için gereklidir. Jenerasyon sayısının artışıyla yeterince büyüyen dendronların birkaçı amaca bağlı olarak uygun bir çekirdeğe bağlanarak dendrimer sentezlenir (Şekil 1.2.4). Bu metoda polibenzileter dendrimerlerin sentezi örnek olarak verilmiştir (Villalonga-Barber vd. 2008).



Şekil 1.2.4 Konverjent metot

1.2.2.3. Diverjent ve Konverjent Metotlarının Karşılaştırılması

- ❖ Diverjent sentez yöntemi, simetrik yapıdaki dendrimerlerin sentezi için uygulanır. Konverjent sentez yöntemi ise, farklı aktif bölgeleri içeren asimetrik dendrimerlerin sentezi için uygulanır (Villalonga-Barber vd. 2008).

- ❖ Diverjent sentez yönteminde, her bir jenerasyonun eklenme basamağında, dendrimerlerin molekül ağırlığı katlanarak arttığından dolayı, dendrimerlerin büyük miktarlarda üretimi için uygun bir metoddur. Fakat yan reaksiyonlar ve tamamlanmamış reaksiyonlar verdiğinden dolayı problemler meydana gelebilir. Bu durum yapısal bozukluklara neden olabilir. Bu nedenle yan reaksiyonları önlemek için aşırı miktarda monomer gereklidir. Konverjent sentez yöntemi ise büyük miktarlarda üretim için uygun değildir. Çünkü, dendron ve çekirdek molekülün reaksiyonlarında sterik engel bulunmaktadır (Klajnert vd. 2001).
- ❖ Konverjent sentez yönteminin bir diğer dezavantajı dendrimerin sadece final basamağında sentezlenmesidir. Diverjent sentez yönteminde ise böyle bir durum söz konusu değildir (Villalonga-Barber vd. 2008).
- ❖ Diverjent sentez yönteminde, dendrimerlere göre kullanılan monomerlerin molekül ağırlıklarının küçük olması damıtma ve çökeltme gibi basit metotlarla karışımdan ayrılmalarını sağlar. Fakat son ürünün saflaştırılmasında çok fazla monomer kullanılmasından dolayı bazı zorluklar yaşanabilir. Konverjent sentez yönteminde ise arzu edilen ürünü saflaştırmak daha kolaydır. Çünkü son üründe bozuklukların meydana gelme ihtimali daha düşüktür (Klajnert vd. 2001).
- ❖ Konverjent sentez yönteminin bir diğer avantajı, çekirdekle dendronun bağlanması için az sayıda reaktif bölgeleri gerektirmesidir ve bu nedenle reaksiyon zamanı çok daha kısa olur (Villalonga-Barber vd. 2008).

1.2.3. Dendrimer Uygulamaları

Dendrimerler tekstil sektöründe en yaygın kullanım alanına sahiptir. Örneğin: Pamuk üzerinde reaktif boyarmaddelerin boyama davranışını değiştirmede, kaplama ve lamine kumaşlarda polimer membran olarak, triarilmetan boya atığını renksizleştirmede, plazma ile işlem görmüş tekstillerin modifikasyonunda, suya dayanıklı boya karışımları oluşturmada, ağartıcı etkili dendrimer ligandları ve metal kompleksleri içeren çamaşır deterjanları ve temizleyicileri içinde, dendrimer kopolimer kaplı nano partiküller olarak, mikrobiyozid nano partiküller üzerinde yüzey aktif madde olarak dendrimer kopolimerleri kullanılır.

Dendrimerler tekstildeki uygulamalarının yanında aşağıda belirtilen amaçlar için de kullanılabilirler.

Sağlık ve tıp alanında hücre transferi, yapay hücreler, teşhis ve analiz, hedeflenen sevkiyat (protein, nano partikül, radyonükleid, florosan işaretleyiciler v.b), organ, vasküler ve tümör görüntüleme maddeleri, geçiş reaktif maddeleri, DNA taşıyıcıları**,** protein/enzim taklitleri veya modelleri**,** yapay kemiklerin üretimi, biyomedikal kaplamalar, çok değerlikli dendrimerlere dayanan haplar, biyomoleküler bağlama maddeleri olarak kullanılabilirler.

Mühendislik alanında moleküler ağırlık ve boyut standartları, kimyasal/biyolojik sensör ve dedektörler, karbon lif kaplamaları ve ultra ince filmler, polimer ve plastik katkı maddeleri, köpüklerin oluşumu, Nano yapıda materyaller için yapı blokları olarak kullanılabilirler.

Tüketim malları olarak mürekkep/lazer baskı tonerleri, boyarmaddeler ve boyalar, endüstriyel yapıştırıcılar, Nano boyutta batarya ve yağlayıcıların üretimi olarak kullanılabilirler.

1.2.4. Dendrimer Özellikleri

Dendrimerler kimyacıların hayal gücüne yön veren bir dizi ilgi çekici yapısal özelliğe sahiptirler. Bunlar moleküllerin nanoskopik boyutlarını, küresel yüzeylerini ve geniş iç boşluklarını içerirler (Matthews ve ark. 1998).

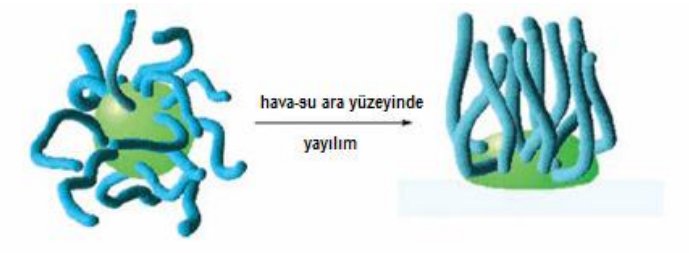
Dendrimerler lineer polimerlerin aksine monodispers makromoleküllerdir. Lineer polimerlerle sonuçlanan klasik polimerizasyon prosesine doğada nadir olarak rastlanır ve molekülleri farklı boyutlarda üretir. Oysa ki dendrimerlerin boyut ve moleküler kütlesi sentez boyunca spesifik olarak kontrol edilebilir (Klajnert ve Bryzewska 2001).

Yüzeylerine materyalleri taşımalarının yanısıra dendritik yapıların iç boşlukları metal, organik veya inorganik molekülleri kapsülleme ve absorbe etme yoluyla taşıma ya da depolamada kullanılabilir. Dendrimerler biyomalzeme ve özel materyaller için kullanılan katkı maddelerinde çekici potansiyel tasıyıcılar haline gelmesinde materyallerin taşınma olanağı etkili olmuştur.

Dendrimerlerin şekli ve iç yapısı jenerasyon sayısına bağlıdır. Aynı zamanda çözeltide dendrimerler arasında var olan etkileşimlere de bağlıdır. Basitleştirilmiş dendritik yapılara dayanan bu etkileşimler çözünebilir dendrimer merkezleri arasında ayarlanabilir ve yumuşak etkileşimlerin olduğunu gösterebilir. Böylece dendrimerlerin

polimerler ve sert küreler arasında köprü görevi gören çok yumuşak kolloid sistemler olduğu anlaşılır (Ballauf ve Nikos 2004).

Dendrimer çözeltilerinde düz zincirler esnek halka şeklinde kıvrılmış saçlar gibi görünür. Bunun tersi dendrimerler sıkı paketlenmiş küre görünümündedir. Bunun reolojik özellikleri üzerine büyük etkisi vardır. Dendrimer çözeltileri lineer polimerlere göre daha düşük viskoziteye sahiptirler. Dendrimerlerin moleküler kütlesi arttığı zaman gerçek vizkoziteleri dördüncü jenerasyondan sonra maksimuma ulaşmış olur ve daha sonra düşmeye başlar (Klajnert ve Bryzewska 2001). Şekil 1.2.5'de dendrimerlerin hava-su ara yüzeyindeki yerleşim davranışı gösterilmiştir (Frèchet 2002).



Şekil 1.2.5. Dendrimerlerin ara yüzeylerde şekil değişimi

Çekirdek kapsülleme ve farklı çözeltide vizkozite davranışı dendritik konumun özelliği olup sadece belirli bir boyut eşiğinde küresellik sağlandığı zaman erişilebilir. Genelde dendrimerler küresele yakın şekillerine çözeltide veya çok yüksek jenerasyonlarda ulaşırlar.

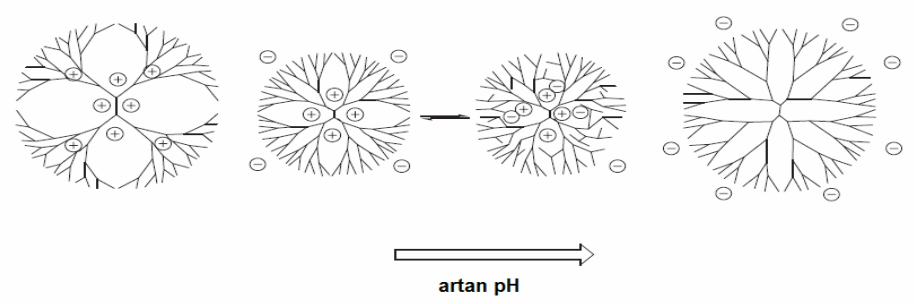
1.2.4.1. Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi

Yüksek jenerasyonlara ulaşan bir dendrimerin biçimsel davranışındaki değişme kısa monomerlerin küçük boşluklarda hızlı çoğalmasına neden olur, dendronların esnekliği ve uç grupların birbiri ile etkileşime girme yeteneği ise yoğun dış kabuk oluşumunu sağlar. Büyüme ile dendrimerlerin dış yüzeyinin artarak kalabalıklaştığı ve buna bağlı olarak çekirdek bölgesinin moleküler yoğunluğunun düşük kaldığı "Edward Tutarlı Bölge" teorisiyle tespit edilmiştir. Geriye doğru katlanma göz önünde

bulundurulmazsa dış kabuktaki artan moleküler yoğunluk jenerasyon sayısına bir kısıtlama getirir. Düşük jenerasyon dendrimerler yüksek jenerasyonlulara göre düşük seviyede geriye doğru katlanma özelliği gösterirler. Jenerasyon artışıyla geriye doğru katlanma artmasına rağmen moleküler yoğunluk dendrimerin bütünü boyunca neredeyse aynıdır.

1.2.4.2. Dendrimerler ve Çözücünün Etkisi

Tüm jenerasyonlarda dendrimerlerin çözücü kalitesi yani çözünme azaldıkça daha geniş çapta geriye doğru katlanma gösterirler. Buna rağmen düşük jenerasyonlu dendrimerler yüksek jenerasyonlu dendrimerlere göre zayıf çözünme sonucu geriye doğru katlanmaya daha çok eğilim gösterirler.



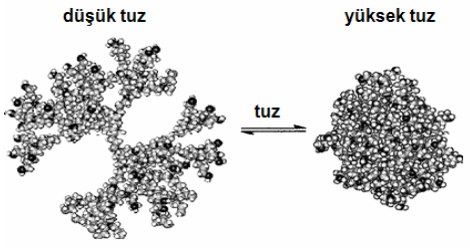
Şekil 1.2.6. Farklı pH'larda biçimsel degişimin iki boyutlu gösterimi

Düşük jenerasyonların yüksek jenerasyonlara göre çözünürlüğünün daha fazla olmasının sebebi, düşük jenerasyonlu dendrimerlerin çözücü molekülleri dendrimer içine işleme olanağı olan yapısının daha açık olmasından kaynaklanır.

1.2.4.3. Dendrimerler ve Tuzun Etkisi

Düşük tuz koşullarında yüklü dendrimer segmentleri arasındaki itme kuvvetleri, yapıdaki yük itimini en aza indirmek için geniş yerleşim düzenine sahip olurlar. Şekil

1.2.7'de artan iyonik dayanım ile dendrimerlerin yerleşim düzenindeki değişim gösterilmiştir.

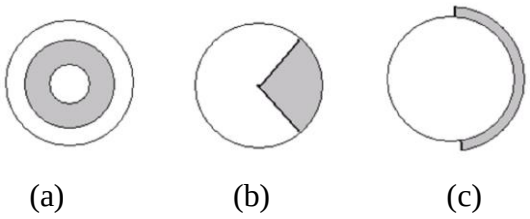


Şekil 1.2.7. Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç boyutlu biçimsel değişimi

1.2.5. Dendritik Kopolimerler

Dendrimerler, mükemmel yapısı ve dış yüzeylerinde birçok fonksiyonel gruba sahip olmalarından dolayı pek çok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Dendrimerler farklı yapı bloklarından sentezlenebilirler. Bu tip dendrimerlere dendritik kopolimerler denir. Dendritik kopolimerler, dendrimerlerin özel bir grubudur. Üç farklı tipte kopolimer vardır.

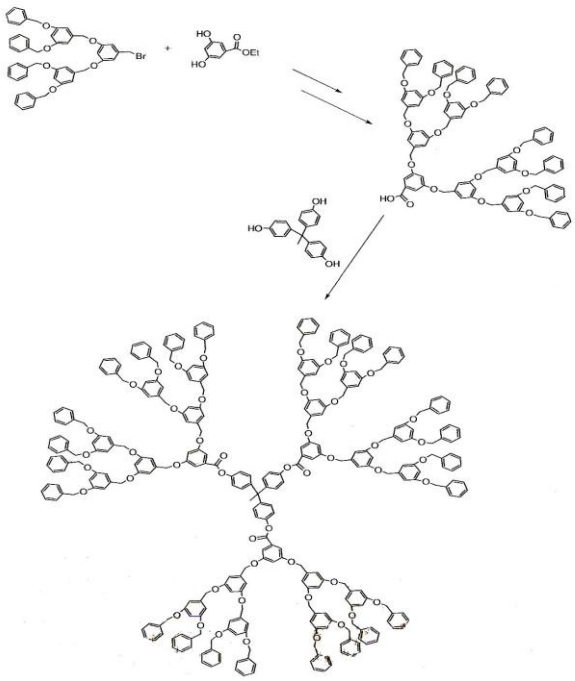
- ✓ Parça (segment) blok dendrimer,
- ✓ Tabaka (katman) blok dendrimer
- ✓ Yüzey blok dendrimer



Şekil 1.2.8. Dendritik kopolimerlerin çeşitleri (a) Tabaka (katman) blok dendrimer, (b) Parça (segment) blok dendrimer, (c) Yüzey blok dendrimer

1.2.5.1. Tabaka (Katman) Blok Dendrimerler

Tabaka blok dendrimerler, farklı kimyasal yapıya sahip olup eşmerkezli kürelerden oluşmuştur. Şekil 1.2.8 (a)'da görüldüğü gibi çekirdek etrafına katmanların yerleşmesi ile elde edilir. Diverjent ve konverjent metotla sentezlenebilir. Hawker ve Frechet 1992 yılında ilk tabaka blok dendrimerini sentezlemişlerdir. Sentezlenmiş olan poli benzil eter dendronları konverjent metot ile ester türevi monomere bağlanmıştır. Sentezlenen dendronlar üç fenolik grup içeren çekirdeğe bağlayarak reaksiyon tamamlanmıştır (Şeber 2004).

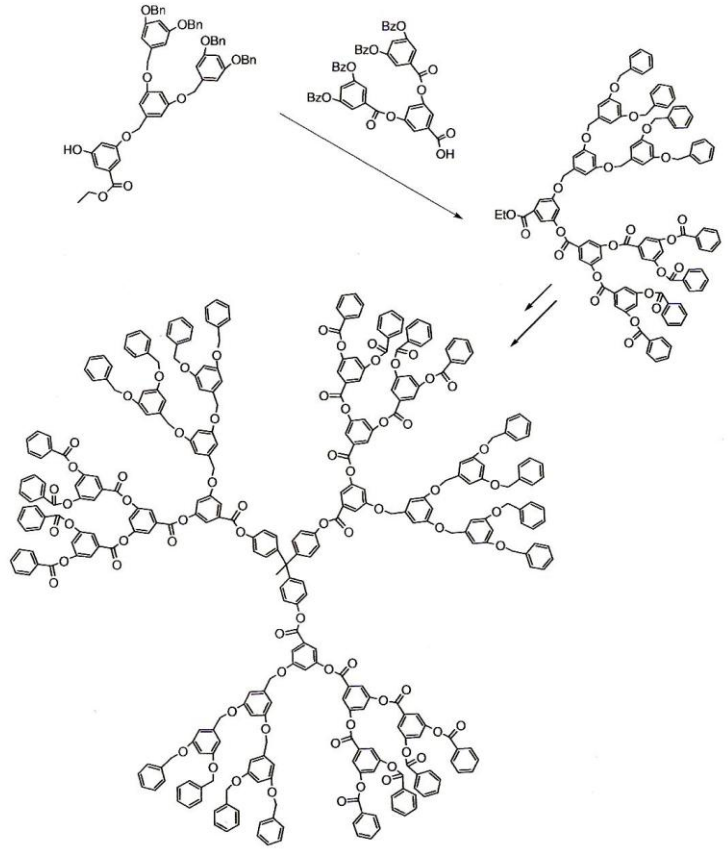


Şekil 1.2.9. Sentezlenen ilk tabaka (katman) blok dendrimeri

1.2.5.2. Parça (Segment) Blok Dendrimerler

Parça blok dendrimerler, farklı yapıdaki dendritik moleküllerin aynı çekirdeğe bağlanması ile oluşmaktadır (Şekil 1.2.10). Bu şekilde oluşan dendrimer yapıları simetrik değildir ve yüzeylerinde çok çeşitli fonksiyonel grup bulundururlar.

Sentezlerinde konverjent sentez metodu kullanılır (Klajnert vd. 2001). Hawker ve Fréchet 1992 yılında ilk parça blok dendrimerini sentezlemişlerdir.

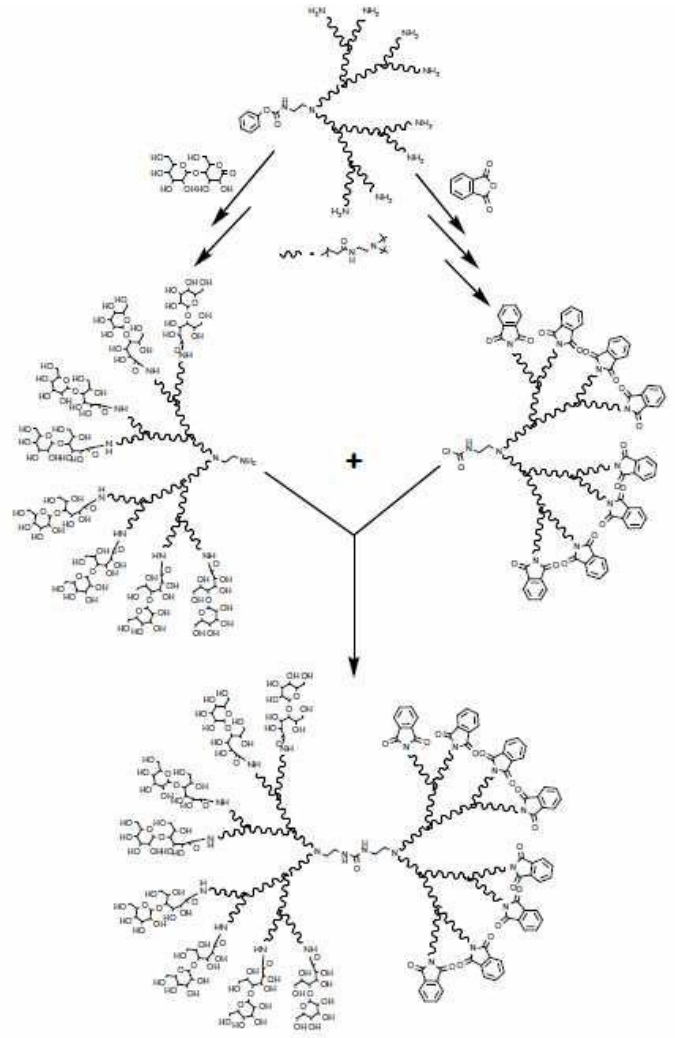


Şekil 1.2.10. Sentezlenen ilk parça (segment) blok dendrimeri

1.2.5.3. Yüzey Blok Dendrimerler

Yüzey blok dendrimerlerde, sınırlı alanı bulunan dendrimerin yüzeyinde iki veya daha fazla farklı türde uç grup yer alır. Bu tip dendrimerler parça blok dendrimerlere benzerler. Aralarındaki tek fark ise parça blok dendrimerlerde aynı çekirdeğe farklı dendronlar bağlanırken yüzey blok dendrimerlerde, simetrik olmayan dendrimerleri elde etmek için çekirdeğe aynı dendronun yüzeyi modifiye edilmiş çeşitleri bağlanır. Şekil 1.2.11'de 1993 yılında Wooley ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu bir yarım kürede p-siyano fenil elektron çekici grupları ve diğer yarım kürede 3,5-bis(benziloksi)fenil elektron verici grupları içeren yüzey blok dendrimeri görülmektedir. Bu dendrimer

şekilde de görüldüğü gibi kendi küresel şeklinden ve farklı son gruplarından dolayı güçlü bir dipol momente sahiptir (Şeber 2004).



Şekil 1.2.11. Bir yüzey blok dendrimer örneği

1.2.6. Dendrimerlerin Kullanım Alanları

Svenson ve Tomalia dendrimer kimyasının doğuşu ve son zamanlardaki tarihi gelişimi hakkında birçok çalışma yapmıştır. Yayınlarda, dendrimerlerin ilaç, gen ve aşı keşfinde kullanımları araştırılmakta ve aynı zamanda dendrimerlerin tedavi edici ajanlar gibi kullanımlarına ilişkin çalışmalar yer almaktadır.

Bazı dendrimerlerin ağızdan absorpsiyonu ve organlara dağılımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Dendrimerlerin yapısı ve boyutlarıyla ilgili olarak toksiteleri, biyolojik davranışları aktif olarak araştırılmıştır. Dendrimerler hidrofobik moleküllerin

çözünürlügünde, bazı ilaç ve boya maddeleri ile etkileşmede potansiyel uygulama imkanı sağladığı tespit edilmiştir.

Dendrimerler, biyosensör olarak kullanılmasının yanısıra, 2003 yılında geliştirilen PAMAM dendrimerleri, hidrofobik ve hidrofilik katmanlar halinde hazırlanarak katalitik özellikleri olan yapılar, ilaç salınım sistemleri, özgül hücre ve doku tanıma özelliklerine sahip nanomakineler olarak tasarlanmıştır (Tomalia ve ark. 2007).

1.2.6.1. Dendritik Katalizörler

Dendrimerlerin katalizör veya biyokatalitik sistemlere benzetilerek kullanılma düşüncesi uzun bir geçmişe dayanır. Katalizörün aktif ucunun bağlanma özelliklerinin bilinmesi etkili bir katalizör oluşturmak için gerekmektedir. Katalitik dendrimerlerin birçok örneğinde, hız ve seçiciliği artırmak için yardımcı olarak dendrimerler kullanılmıştır (Kezer 2008).

1.2.6.2. Dendrimerler ve İlaç Taşıyıcılar

Dendrimerlerin monodisperdisesi, suda çözünebilirliği, kapsülleme yeteneği ve çok sayıdaki fonksiyonel uç gruplarının varlığı gibi fiziksel karakterleri, bu makro molekülleri ilaç taşıma aracı olarak kullanılmasına katkı sağlamıştır.

Dendrimerlerin ilaç taşıyıcı olarak kullanılmasında üç metot vardır:

1) İlaç dendrimerin yüzeyine kovalent olarak bağlanarak inaktif duruma getirilir

2) İlaç dış gruplarla iyonik olarak etkileşerek koordine olur

3) Dendrimer ilaç molekülünü tamamen içine alacak şekilde kapsülleşme yapar ve tek molekülmüş gibi davranır.

İlaçları hidrofobik kapsülleşmeyle taşıyan dendrimerler yüksek aktiviteli biyolojik bileşiklerin taşınmasında potansiyel taşıyıcılardır. Fakat suda çözünebilirliklerinin az olmasından ve farmokinetik kararsızlıklardan dolayı klinik araştırmalarda çok fazla tercih edilmez.

Kapsülleşme dendrimerlerin nesil sayıları arttıkça artar ve bu metotla diğerlerine göre yüksek dozlu terapatik ilaç yakalanmasında faydalı olabilir. Dendritik polimer bazlı çalışmalar kanser veya hedef organ sistemleri için spesifik ilaç-dendrimer komplekslerinin daha da geliştirilmesine ilişkin çalışmalar artmaktadır. Bu cesaret verici sonuçlar temel olarak ilaç taşıma çalışmaları ve nihayet klinikler için dentritik polimerlerin daha hızlı tasarım, sentez ve değerlendirmelerinin yapılmasını sağlamaktadır.

Dendrimerlerin ilaçlarda kullanılmasının faydaları;

- Tedavi edici oranda ilaç düzeyinin sürekli korunması
- Salınım belirli hücre tipi ya da dokuya hedeflenebilmesi nedeniyle zararlı etkilerin azaltılması
- Gerek duyulan ilaç miktarının azaltılabilmesi
- Önerilen ilaç rejimine hastanın uyumunu geliştirecek şekilde dozaj miktarının azaltılabilmesi.

1.2.6.3. Biyoloji ve Tıp Açısından Dendrimerler

PAMAM dendrimerleri biyolojik olarak değerlendirildiğinde toksikliği oldukça düşükken büyük dendrimerlerin toksikliği ise oldukça fazladır. Dendrimerler teşhis amaçlı kontrast görüntü oluşturma, aşı ve ilaç nakil ajanları olarak kullanılmaktadır (Matthews vd 1998). Ayrıca gen terapisinde de kullanılmıştır. Dendrimerler, biyosensör olarak kullanıldığı gibi, PAMAM dendrimerleri, hidrofobik ve hidrofilik katmanlar halinde hazırlanan katalitik özellikleri olan yapılar, ilaç salınım sistemleri, özgül hücre ve doku tanıma özelliklerine sahip nanomakineler olarakta kullanılabilirler (Tomalia vd. 2007). Dendrimerler yapay enzimler olarak hazırlanabilir ve işlev de göstermeleri mümkündür.

1.2.6.4. Nanomateryal Olarak Dendrimerler

Nanomateryal bilimi nanoboyutta moleküler dizilim sağlayan sentez teknolojisini ve üretilen nanomateryallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmeyi amaçlar. Nanometeryal bilimi nanoboyutta katmanlar halinde sentezlenen

sentetik makromolekül olan dendrimerleri çok iyi tasarlanmış yapı ve şekillere sahip olacak şekilde kimyasal olarak sentezleyebilir.

Lego kimyası nanobilimin elinde bulunan yapı taşlarından düzenli sentetik polimerler geliştirilmesine denir (Kocaefe 2007). Lego kimyası olarak adlandırılan reaksiyonla bir dendrimer çekirdeğinin birbirini takip eden reaksiyonlarla dallanması ve gerekli fiziksel ve kimyasal yüzey özelliklerini sağlayan son grupların eklenmesi, birbirini takip eden çok basamaklı reaksiyonların sonucunda oluşur.

Nanomateryal biliminin yaşam bilimleriyle kesiştiği noktada "biyotaklit" kavramı ortaya çıkmaktadır. Canlı sistemlerde yer alan makromoleküller ve enzimatik işlevleri taklit edebilen, bir substrat veya kofaktöre benzeyerek ihtiyaç duyulduğunda devreye girebilen nanoyapıların sentezlenmesi mümkündür. Aynı şekilde dendrimerler yapay enzimler olarak hazırlanır ve işlev görmeleri de mümkündür (Kobayashi ve Brechbiel 2003).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Wheatley ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, bazı Schiff bazları sentezlenerek Cd(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşturulmuş. Komplekslerin yapıları ve biyolojik aktiviteleri incelenmiş. Kompleks kararlılıkları ise elektrokimyasal metodlarla tespit edilmiştir. Cd(II) içeren Schiff bazı kompleksleri kuvvetli baz varlığında dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisi ile yoğun bir kimyasal ışıldama reaksiyonu gösterdiği bulunmuştur.

Charles ve arkadaşlarının (1999) yaptıkları çalışmada, 2,5-dihidroksibenzaldehit ile 1,2-diaminoetan, trans-1,2-diaminosiklohekzan ve 1,2-diaminobenzenin reaksiyonu sonucu değişik Schiff bazlarını ve bunların Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını kütle spektroskopisi, ^{1}H-NMR, IR, elementel analiz ve elektrokimyasal ölçümlerle aydınlatmışlardır.

Kopel ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin (SalenH_2) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin (SalophH_2) içeren Fe(III) komplekslerinin, 2,5-piridindikarboksilik asit, asetilendikarboksilik asit veya 1,3,5-benzentrikarboksilik asit ile iki çekirdekli ve üç çekirdekli köprülü bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenmiş komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, termal analiz, iletkenlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Karboksilik asit köprülü Fe(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır. Dikarboksilik veya trikarboksilik asitler zayıf antiferromanyetik özelliğin moleküller arası değişimi için köprü olarak rol oynamaktadır.

Mapolie ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları çalışmada, tek fonksiyonlu ve dendrimerik pirol-imin ligandlarına bağlı Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri oluşturulmuş ve katalitik sıvı faz fenol hidroksilasyonu için uygulamalar incelenmiştir. Komplekslerin yapısı ve bileşimi analitik tekniklerin bir kombinasyonu ile doğrulanmış. Bakır sistemleri genellikle nikel sistemlerine kıyasla daha yüksek aktivite göstermiştir.

Uysal ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları çalışmada, dendrimerik melamin çekirdekli [salen/saloph Fe(III)] ve [salen/saloph Cr(III)] özlü kompleksleri oluşturmuş ve manyetik davranışlarını incelemiştir. Komplekslerin yapılarını aydınlatmada elementel analiz, ^{1}H-NMR, FT-IR Spektroskopisi, termal analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri kullanılmıştır. Aynı zamanda bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır.

Silva ve arkadaşlarının (2004) yaptıkları çalışmada, aktifleştirilmiş karbon ile desteklenmiş Mn(III)-Salen kompleklerinin stirenin epoksidasyonundaki katalizör etkisini incelemişlerdir. Elementel analiz, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile yapıları aydınlatılmıştır. Bu çalışmada oksidant olarak PhIO kullanılmıştır. Aktifleştirilmiş karbon ile heterojen duruma getirdikleri bu tip homojen katalizörlerin katalitik aktivitelerini kaybetmeden en az üç defa kullanılabilme özelliğine sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Obalı (2010) hazırlamış olduğu yüksek lisans tezinde floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandları ve bu ligandların FeSalen, FeSaloph, CrSalen ve CrSaloph kapanma komplekslerini oluşturmuştur. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerinin floresans özellikleri Lüminesans Spektrometresi'nde incelenmiş. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR, FT-IR Spektroskopisi, Manyetik Süsseptibilite, Elementel Analiz, UV-Vis ile aydınlatılmıştır.

Mirkhani ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, sülfitlerin oksidasyonunda Mn(III)-Saloph komplekslerinin katalizör etkinliği incelenmiştir. Bu çalışmada, Mn(III)-Saloph komplekslerinin katalitik etkisiyle sodyumperiyodat varlığında sülfitlerin sülfoksit ve sülfonlara kısa bir süre içerisinde dönüştüğü bulunmuştur.

Koç ve Uçan' ın (2008) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin (SalenH_2) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin (SalophH_2) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Nitro köprülü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır. Bu kompleks yapılarda zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişiminde nitro grubu köprü olarak rol oynamaktadır.

Khandar ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, [Co^{III}(salophen)(4-picoline)$_2$]ClO_4. CH_2Cl_2 kompleksinin sentezi oluşturulmuştur. Sentezlenen kompleksin tabakalı kristal yapıları incelenmiş ve aksiyal amin ligandı ile Cobalt(III) schiff baz kompleksinin karakteristik özellikleri, elektrokimyasal ve spektroskopik incelemesi yapılmıştır. Komplekslerin elektronik spekturumları ve elektrokimyasal özellikleri ise DMF çözeltisi ile araştırılmıştır. Bioinorganik kimya alanında metallo proteinler ve metallo enzimlerin benzer metal içerikli sistemlerinin araştırılması için hem schiff bazı kompleksleri önemli bir sentetik modellerdir.

Karataş (2007) hazırlamış olduğu yüksek lisans tezinde siyanür klorürü 4-aminobenzoik asit ile reaksiyona tabi tutarak tek yönlü bileşik sentezlemiştir. Sentezlenen tek yönlü bileşik [{Fe(salen)}$_2$O] ile kapatma reaksiyonu ile kompleks sentezlenmiş. Elde edilen kompleks çeşitli aminle ile reaksiyonundan polimerik schiff bazları sentezlemiştir. Elde edilen polimerik ligand ve metal komplekslerinin yapıları ise elementel analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan Etil alkol, metil alkol, asetonitril, salisilaldehit, trietilamin, etilendiamin, 4-aminobenzoikasit, 5-aminoftalikasit, o-fenilendiamin, aseton, dietileter, susuz $FeCl_3$, $CrCl_3.6H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CdCl_2.H_2O$, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca bazı reaktifler laboratuar şartlarında sentezlendi ve saflaştırılarak kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

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

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

-Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi- Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuarı MALATYA

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

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

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

3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Kompleksler

1. L: 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit

2. [Fe(Saloph)L]: [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]

3. [Cr(Saloph)L]: [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]

4. $[Fe(Saloph)L]_2Ni$: Bis[Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Ni(II)

5. [Cr(Saloph)L]$_2$Ni: Bis[Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Ni(II)

6. [Fe(Saloph)L]$_2$Cu: Bis[Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Cu(II)

7. [Cr(Saloph)L]$_2$Cu: Bis[Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Cu(II)

8. [Fe(Saloph)L]$_2$Zn: Bis[Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Zn(II)

9. [Cr(Saloph)L]$_2$Zn: Bis[Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Zn(II)

10. [Fe(Saloph)L]$_2$Cd: Bis[Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Cd(II)

11. [Cr(Saloph)L]$_2$Cd: Bis[Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)]Cd(II)

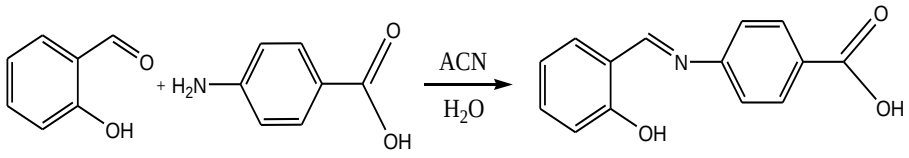
4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalısmada, sentezi yapılan ligand ve komplekslere ait ^{1}H-NMR, FT-IR spektrum değerleri, elementel analizler ve bazı fiziksel özelliklerin sonuçları deneyler kısmında verilmiştir.

4.1. 4-(2- hidroksibenzilideamino)benzoikasit, L, Sentezi

1,37 g 4-amino benzoikasit' in 25 ml asetonitrildeki çözeltisi üzerine 1,043 ml salisilaldehit' in 5 ml asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH = 5) ve manyetik karıştırıcı ile 100°C'de 12 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, saf su ile yıkandı ve etanolde tekrar kristallendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu. Bu ligand metanol, etanol, DMF, aseton, 1-4 dioksan, etilasetat, DMSO' da çözünmektedir.

Verim: % 84, **E.N:** 280^{o}C, **Renk:** Parlak Sarı, **FT-IR (cm^{-1}):** 1679 (C=N), 1619 (C=O), 1283 (COO^{-}), 3067 (OH_{asit}), **^{1}H-NMR (DMSO-D6):** 6.546-7.672 (m, 8H, Ar-CH), 8.108 (s, 1H, -HC=N), 8.961 (s, 1H, Ar-OH), 10.271 (s, 1H, COOH).

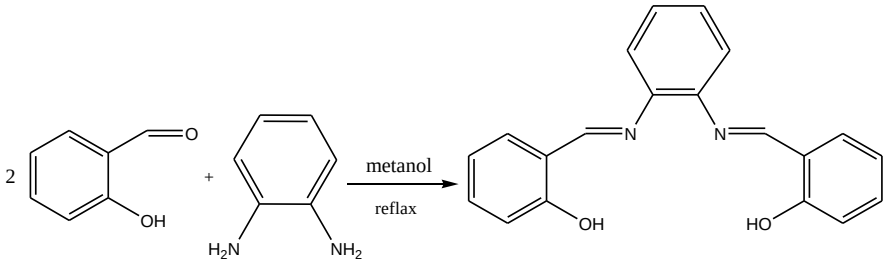


4.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi:

1.08 gr (10 mmol) o-phenylendiamin 20 mL metanol içerisinde çözüldü ve üzerine 2.1 mL (20 mmol) salisilaldehit' in 10 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti 100°C'de kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol ile yıkandı (2 x 10 mL). Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu. Bu ligand metanol, etanol, DMF, toluen, 1-4 dioksan, kloroform, asetonitril, aseton, diklormetan,

etilasetat, benzen THF, DMSO' da çözünmektedir. Ligandlar literatüre göre sentezlendi (Koç 2007).

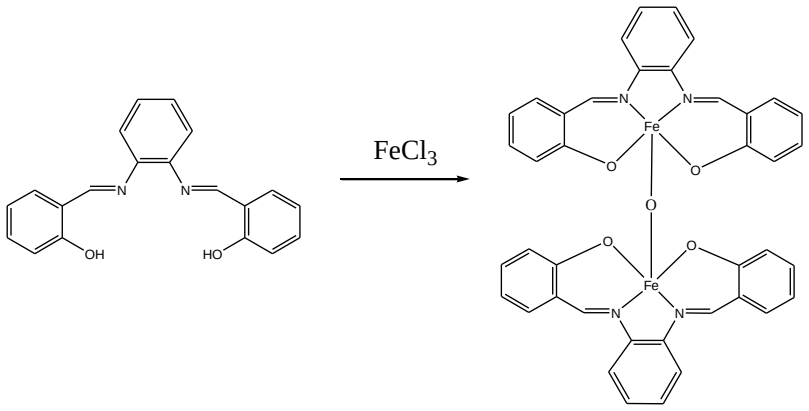
Saloph; Verim: % 69, **E.N:** 176°C, **Renk:** Turuncu.



4.3. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Saloph)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması:

1.58 g (5.0 mmol) Saloph üzerine 25 mL metanol ilave edildi. Hazırlanan bu süspansiyonun üzerine 0.95 g (5.0 mmol) susuz $FeCl_3$'ün 5 mL deki çözeltisi ilave edildi ve 80°C'de 10 dakika karıştırıldı. Üzerine 1.4 mL (10.0 mmol) trietilamin damlatılarak ilave edildi. Karışım 80°C'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol ve dietileter ile (2 x 10 mL) yıkanarak açık havada kurutuldu. Kurutulan madde sıcak etanolde çözüldü ve üzerine derişik amonyak çözeltisi çökelti oluşuncaya kadar damlatılarak ilave edildi. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü (1.0 bar). Metanol, etanol ve dietileterle yıkandı (4 x 10 mL) ve vakumlu desikatörde kurutuldu. Kompleksler literatüre göre sentezlendi (Koç 2007).

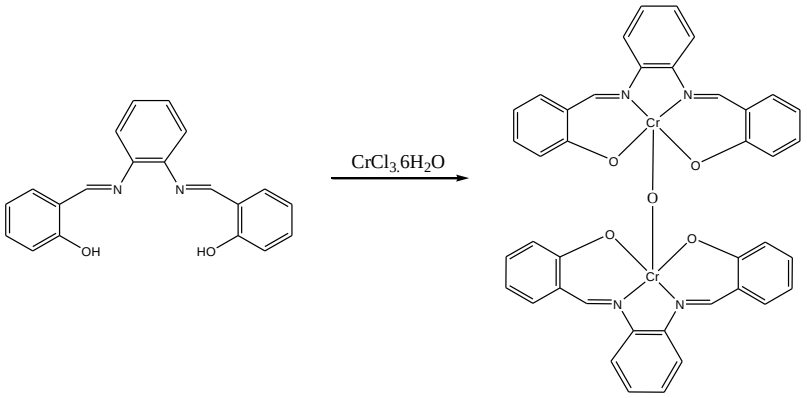
[{Fe(Saloph)}$_2$O]; Verim: % 70**, E.N:** 390°C, **Renk:** Koyu Kırmızı,



4.4. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Cr(III) [{Cr(Saloph)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması:

1.58 g (5.0 mmol) Saloph üzerine 25 mL metanol ilave edildi. Hazırlanan bu süspansiyonun üzerine 1.46 g (5.0 mmol) $CrCl_3.6H_2O$'ün 5 mL deki çözeltisi ilave edildi ve 80°C'de 10 dakika karıştırıldı. Üzerine 1.4 mL (10.0 mmol) trietilamin damlatılarak ilave edildi. Karışım 80°C'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Çözelti soğutulduktan sonra çözücüsü yarıya kadar evaporatörde uzaklaştırıldı ve bir gün bekletildi. Daha sonra çözeltinin yarısı kadar saf su ilave edildi ve su banyosunda ısıtıldı. Karışım soğuduktan sonra fazla NH_3 ilave edildi. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, saf su ile yıkanarak vakumlu desikatörde kurutuldu. Kompleksler literatüre göre sentezlendi (Koç 2007).

[{Cr(Saloph)}$_2$O]; Verim: % 61, **E.N:** >400°C, **Renk:** Açık Yeşil.

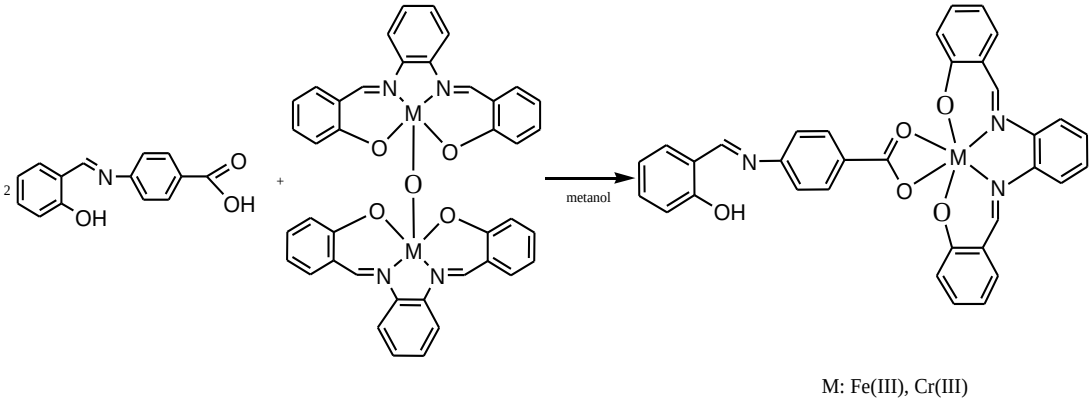


4.5. [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)], [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit)] Sentezleri:

0.48 g (2.0 mmol) 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit (L)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.76 g (1.0 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O] veya 0.39 g (1.0 mmol) [{Cr(Saloph)}$_2$O]' un 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında 50°C'de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum

altında (1.0 bar) süzüldü, sıcak metanol, dietileter ve aseton ile yıkandı (4 x 10 mL) ve 60°C'de vakumlu desikatörde kurutuldu.

[Fe(Saloph)L)]; Verim: % 63, **E.N:** 212°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1604 (C=N), 1579 (C=O), 1257 (COO^-), 3044 (OH_{asit}), **Renk:** Kırmızı. **[Cr(Saloph)L]; Verim:** % 41, **E.N:** >400°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1598 (C=N), 1538 (C=O), 1277 (COO^-), 3224 (OH_{asit}), **Renk:** Açık yeşil.



4.6. [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)] ve [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)]'in Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) sentezleri:

0.610g (1 mmol) [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoik asit)] veya 0.606g (1 mmol) [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoik asit)]'in 20 mL sıcak etanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.131g (0.50 mmol) $NiCl_2.6H_2O$, 0.094g (0.50 mmol) $CuCl_2.2H_2O$, 0.075g (0.50 mmol) $ZnCl_2$ ve 0.111g (0.50 mmol) $CdCl_2.H_2O$'ün 5 mL etanoldeki çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi. 19 saat geri soğutucu altında 80°C'de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, süzüntü ve etanol ile yıkandı ve 60°C'de vakumlu desikatörde kurutuldu.

$[Fe(Saloph)L]_2Ni$ kompleksi; Verim: % 76, **B.N:** 318°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1601 (C=N), 1577 (C=O), 1377 (COO^-), 3016 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu kahverengi.
$[Cr(Saloph)L]_2Ni$ kompleksi; Verim: % 47, **B.N:** >400°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1596 (C=N), 1529 (C=O), 1395 (COO^-), 3204 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu yeşil.

[Fe(Saloph)L]$_2$Cu kompleksi; Verim: % 56, **B.N:** 279°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1603 (C=N), 1578 (C=O), 1379 (COO^-), 3056 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu kahverengi.

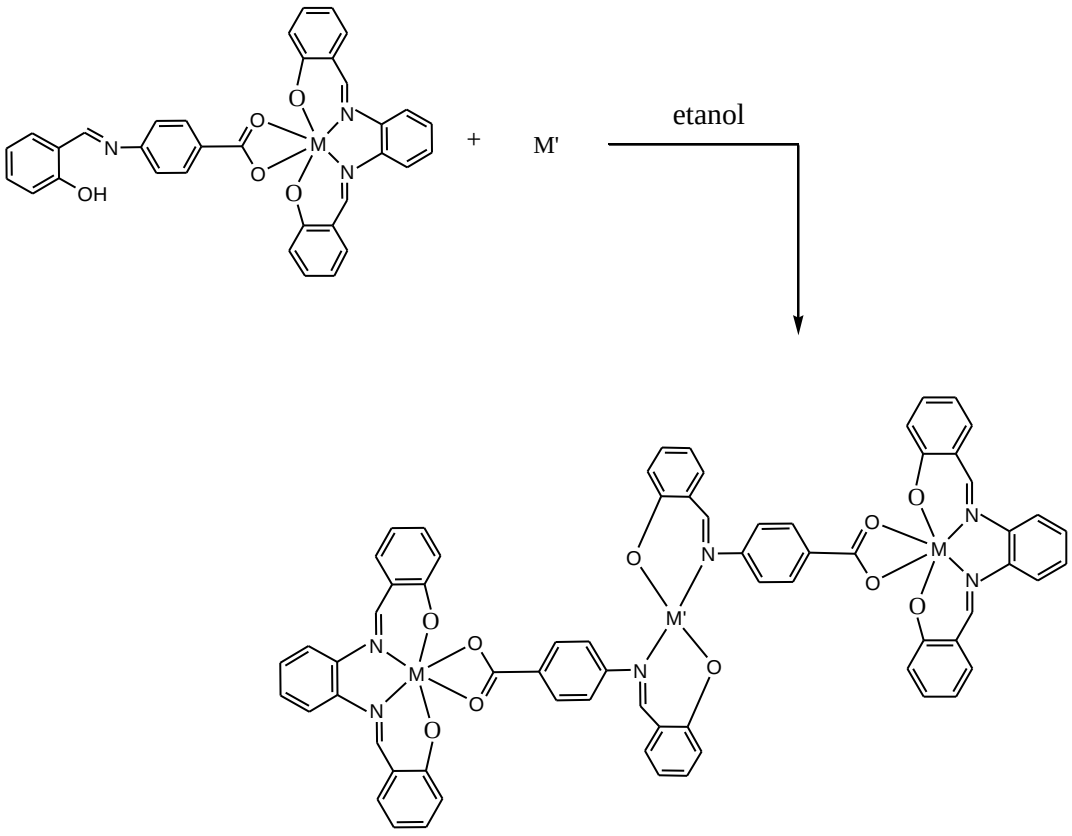
[Cr(Saloph)L]$_2$Cu kompleksi; Verim: % 41, **B.N:** >400°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1599 (C=N), 1534 (C=O), 1314 (COO^-), 3172 (OH_{asit}), **Renk:** Yeşil.

[Fe(Saloph)L]$_2$Zn kompleksi; Verim: % 63, **B.N:** 298°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1645 (C=N), 1601 (C=O), 1377 (COO^-), 3053 (OH_{asit}), **Renk:** Kahverengi.

[Cr(Saloph)L]$_2$Zn kompleksi; Verim: % 52, **B.N:** >400°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1598 (C=N), 1534 (C=O), 1275 (COO^-), 3226 (OH_{asit}), **Renk:** Yeşil.

[Fe(Saloph)L]$_2$Cd kompleksi; Verim: % 69, **B.N:** 356°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1603 (C=N), 1578 (C=O), 1377 (COO^-), 3044 (OH_{asit}), **Renk:** Kırmızı.

[Cr(Saloph)L]$_2$Cd kompleksi; Verim: % 42, **B.N:** >400°C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1599 (C=N), 1536 (C=O), 1276 (COO^-), 3208 (OH_{asit}), **Renk:** Yeşil.



M: Fe(III), Cr(III)
M': Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk aşama olarak, asimetrik Schiff bazları, asetonitrilli ortamda sentezlendi (pH=5). Kullanılan aldehit bileşiği salisilaldehit, amin bileşiği ise 4-aminobenzoik asittir.

İkinci aşama olarak, N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzen' in (Saloph) bileşiği ve bu bileşiğin Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri ([{FeSaloph}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O]) literatüre uygun olarak sentezlendi.

Üçüncü aşama olarak sentezlenen Schiff bazı 4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit, ile [{FeSaloph}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] metal kompleksleri reaksiyona tabi tutularak yeni asimetrik Schiff bazı kompleksleri olan [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)], [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoik asit)] sentezlendi.

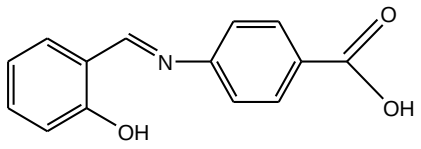
Son aşama olarak sentezlenen Schiff bazı komplekslerine [Fe(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)], [Cr(Saloph)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoik asit)], etanolde çözünmüş olan Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) klorür tuzları ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, ^{1}H-NMR Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi ve Elementel Analiz ile aydınlatıldı.

Sentezlenen 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit (L) ligandının ^{1}H-NMR Spektrumunda incelendiğinde (Spektrum-1) karboksilik asitteki OH protonu 12.80 ppm de 1 protona karşılık gelen singlet, bir kimyasal kayma değerinin meydana geldiği görülmüştür. Meydana gelen bu bandın diğer bandlara göre az da olsa geniş olmasının nedeni, molekül içi hidrojen bağı olma ihtimalini göstermektedir. Fenolik yapıdaki OH hidrojeninin 8.96 ppm de 1 Hidrojen karşılığı singlet, HC=N yapısındaki hidrojenin 8.10 ppm de 1 hidrojen karşılığı singlet ve 6.54-7.67 ppm lerde ise 8 Hidrojen karşılığı multiplet kimyasal kayma değerlerine sahip Ar-CH protonları görülmüştür.

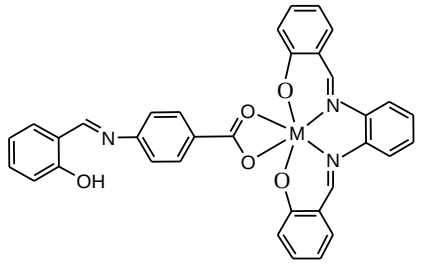
Sentezlenen Ligandın FT-IR (cm^{-1}) spektrumu alınmış, 3200 cm^{-1} de hidrojen bağlı fenolik OH bağı 2500 cm^{-1} de COOH asidinin OH bağı, ve 1619 cm^{-1} deki C=O bağı kaybolarak 1679 cm^{-1} de (C=N) bağı gözlenmiştir. Ayrıca 4-amino benzoikasit'e ait olan 3460-3359 cm^{-1} deki keskin amin pikleri ligandın oluşumuyla kaybolmuştur.

Ligandın elementel analiz sonucuna da bakıldığında 4-(2-hidroksi-benzilideamino)benzoikasit ligandının sentezlendiği anlaşılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoik asit, L.

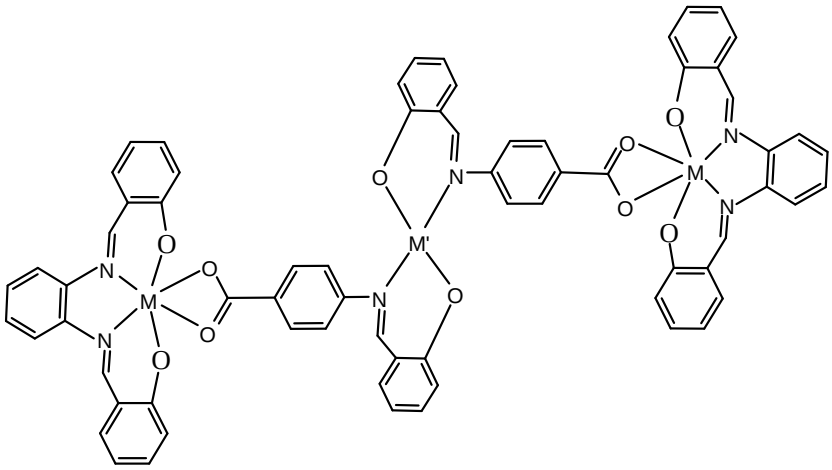
Yukarıda görülen L ligandının Saloph kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde [{FeSaloph}$_2$O] kompleksi için 1560 cm^{-1} de gözlenen [{CrSaloph}$_2$O] kompleksi için 1610 cm^{-1} de gözlenen C=N pikleri Saloph kapanma kompleklerinin oluşumu sonucunda sırası ile literatüre uygun olarak 1604 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Obalı 2010). Ligand-Metal-Saloph Kapanma komplekslerinin oluşumu sonucunda 3200 cm^{-1} de görülen karboksil O-H piklerinin Saloph kapanmasının karboksilik asitin oksijenlerinin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. L ligandında 1283 cm^{-1} de görülen COO$^-$ piki Saloph kapanması sonucunda 1315 cm^{-1} değerine kayma göstermiştir



M: Fe(III), Cr(III)

Şekil 5.2. [Fe(Saloph)L], [Cr(Saloph)L] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Sentezlenmiş olan [Fe(Saloph)L], [Cr(Saloph)L] kompleks bileşiklerinin heteronükleer geçiş metal komplekslerinin FT-IR analizlerine bakıldığında değişim olarak sadece 3200 cm^{-1} de hidrojen bağlı fenolik OH bağına ait pik kaybolmuştur. Bu da heteronükleer geçiş metal komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da bu oluşumu desteklemektedir.



M: Fe(III) ve Cr(III)

M': Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)

Şekil 5.3. [M(Saloph)L]$_2$M' hetereonükleer kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada elektron verici özdeş gruplara sahip tek yönlü asimetrik Schiff bazı sentezlenerek yapısı aydınlatılmıştır. Daha sonra bu asimetrik Schiff bazın karboksilik asit uçlarından [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O] kompleksleri ile kapama yapılarak mononükleer kompleksler sentezlenerek aydınlatılmıştır. Daha sonra bu kompleksle Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) gibi metallerle heteronükleer kompleksler elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

6.2. Öneriler

Çalışmanın devamı olarak yapılabilecek işlemler kısaca sentezlenen her iki tür komplekslerin UV ve Florometrik çalışmaları yapılabilir ayrıca dönüşümlü voltametre ile yükseltgenme-indirgenme işlemleri sonucu elektrokimyasal çalışmalar yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

Anderson, O.P., Cour, A. L., Fındeısen, M., Hennıg, L., Sımonsen, O., Taylor, L. and Toftlund, H., 1997, *J. Chem. Soc*., Dalton Trans. III.

Baleizao, C., Garcia, H. 2006, *Chem. Rev*., 106, 3987-4043.

Ballauf, M., Nıkos, C.N., 2004, Dendrimers in Solution: Insight from Theory and Simulation, *Chem. Int. Ed*., 43:2998-3020.

Bilman, J. H. and Tai, K. M., 1958, Reduction of Schiff bases, II. Benzhydrylamines and structurally related compounds, *J.Of Org. Chem*., 23, 5355-539.

Blower, P. J., 1998, *Transition Met. Chem*., 23, 109-116.

Brabander-van der Berg, E. M. M., Meijer, E. W., 1993, Poly (propylene imine) dendrimers: Large-scale synthesis by heterogeneously catalyzed hydrogenations, *Angew. Chem. Int. Ed*., Vol.32, pp.1308-1310.

Charles, H. E., Chia, L. M. L., Rothery, J., Watson, E. L., McInnes, E. J. L. and Farley, R. D., Bridgeman A. J., Mabbs, F. E., Rowlands, C. C. and Halcrow, M. A., 1999, Electronic Structure of Copper(II) Complexes of Tetradendate Hydroquinone-Containing Schiff Base, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2087-2095.

Chattopadhyay, S., Ray, M. S., Chaudhuri, S., Mukhopadhyay, G., Bocelli, G., Cantoni, A. and Ghosh, A., 2006, *Inorganic Chimica Acta*, 359; 1367-1375.

Cotton, F. A. and Wilkinson, G., 1988, Advanced Inorganic Chemistry, p. 725, John Wiley- Sons, New York, U.S.A.

Dilek, Ö., 2009, Cyclam Çekirdekli, Kromofor Uç Grup Taşıyan Poli(Aril Eter) Dendrimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Afyon.

Duman, H., 2007, 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Fischer, M., Vögtle, F., 1999, Dendrimers: From design to applications a progress report, *Angew. Chem. Int. Ed*., Vol.38, pp.884-905.

Frechet, J. M. J., 1994, Functional polymers and dendrimers: Reactivity, molecular architecture, and interfacial energy, *Science*, Vol.263, pp.1710-1715.

Frechet, J. M. J., 2002, Dendrimers and Supramolecular Chemistry. PNAS, 99(8):4782-4787.

Freedman, H. H., 1961, *J. Am. Chem. Soc*., 83, 2900-2905.

Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L. ve Minkin,V. I., 1993, *Coord. Chem. Rew.*, 126, 1-69.

Gavranic, M., Kaitner, B. ve Mestrovis, E., 1996, *J. Chem. Crystallogr.*, 26, 23.

Hasanoğlu, E. 2009, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı.

Hendawy, A. M. El., Alkubaisi, A. H., 1993, *Polyhedron*, 12, 2343.

Işıklan, M., 1997, 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale.

Karataş E., 2007, s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik ve Monomerik Schiff Bazlarının Sentezive Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Kezer, F., 2008, Konverjent Yaklaşım Metodu Kullanılarak Kromofor Uç Grup Taşıyan Poli(Aril Eter) Dendritik Kaliksarenlerin Sentezi, *Afyon Kocatepe Ünverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon.

Khandar, A. A., Shaabani, B., Belaj, F., Bakhtiari, A., 2007, Synthesis, Characterization, Electrochemical and Spectroscopic İnvestigation of Cobalt(III) Schiff Base Complexes with Axial Amine Ligands: The Layered Crystal Structure of $[Co^{III}(salophen)(4\text{-picoline})_2]ClO_4.CH_2Cl_2$, *Inorganica Chimica Acta* 360, 3255–3264.

Klajnert, B., Bryszewska, M., 2001, Dendrimers: Properties and applications, *Acta Biochimica Polonica,* Vol.48, pp.199-208.

Kobayashi, H., Brechbiel M. W., 2003, Dendrimer-based macromolecular MRI contrast agents: characteristics and application, *Mol Imaging,* Vol. 2, pp. 1-10.

Kocaefe, Ç., 2007, Nanotıp: Yaşam bilimlerinde nanoteknoloji uygulamaları, Derleme, *Haccettepe Tıp Dergisi*, Vol.38, pp.33-38.

Koç, Z. E., 2006, Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Koç, Z. E., Uçan, H. İ., 2007, *Transition Metal Chem.*, 32, 597–602.

Koç, Z. E., Uçan, H. İ., 2008, *J. Macromolecular Science, Part A*, 45, 12, 1074-1079.

Kopel, P., Sindelar, Z. and Klicka, R., 1998, Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids, *Transition Met. Chem.*, 23, 139-142.

Köseoğlu, F., Gündüz, T., Kılıç, E. ve Atakol, O., 1991, *Anal. Chim. Acta*, 249, 427-431.

Ledbetter, J. W., 1982, Resonance raman spectra of the tautomers of pyridoxal and salicylaldehyde Schiff bases, *J. Phys. Chem*. 86, 2449-2451.

Mapolie, S. F., Mugo, J. N., Wyk, J. L., 2010, Cu(II) and Ni(II) complexes based on monofunctional and dendrimeric pyrrole-imine ligands: Applications in catalytic liquid phase hydroxylation of phenol, *J.N. Mugo et al. / Inorganica Chimica Acta* 363, 2643–2651.

Marck, H. F., 1980, Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3, 468.

Maria, D. M. C., Silva, R., Gonçalves, J. M., Silva, A. L. R., Oliveira, P. C. F. C., Schröder, B., Silva, M. A. V. R., 2004, *J. Mol. Cat.* A, 224, 207-212.

Matthews, O.A., Shipway, A.N. and Stoddart, J.F., 1998, Dendrimers-braching out from curiosities into new technologies, *Prog. Poly. Sci.*, Vol. 23, pp. 1-56.

Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Moghadamb, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Kargar, H., 2005, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 242, 251–255.

Obalı, A., 2010, Değişik Uçlu Schıff Bazların Salen/Saloph Metal KomplekslerininSentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Özbülbül, A., 2006, Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schıff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Öztürk, N. S., 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Pataı, S., 1970, The Chemıstry of the Carbon-nitrogen Double Bond, London.

Pfeifer, 1932, Trcyclische orthokondesierte Nebenvalenzringe, *Ann. Chem.*, (492):81.

Pui, A., 2006, Synthesis and Reactivity in Inorganic, *Metal-Organic and Nano-Metal Chem.*, 36, 523–527.

Reichert,D. E., Lewis, J. S., Anderson, C. J., 1999, Metal complexes as diagnostic tool, *Chem. Rev.*, 184, 3-66.

Salman, S. R., Forront, R. D. and Lindon, J. C., 1991, *Spektrosc. Lett.*, 24(9), 1071-1078.

Schiff, H., 1869, Untersuchungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150-197.

Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

Sessler, J. L., Melfi, P. J., Pantos, G. D., 2006, *Coordination Chem. Rev.*, 250, 816-843.

Silva, A. R., Figueiredo, J. L., Freire, C., Castro, B., 2004, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68, 83–89.

Singh, D. P., Rana, V. B., 1986, Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines, *Transition Met. Chem.*, 11(1), 23-26.

Srinivasan, K., Michaud, P., Kochi, J. K. 1986, *J. Am. Chem. Soc*., 9, 108.

Şahin, M., 2007, Kitosanın Schıff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Şeber, G., 2004, Efficient synthesis of block-segmented dendrimers, Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi*, 156 s., İstanbul.

Tezcan, İ., 1990, N-Aril o,o'-Dihidroksi Aldiminlerin Mangan (II) Komplekslerinin İncelenmesi, 7, 197-212.

Tomalia, D. A., 2003, Supramoleculer Chemistry Fluorine makes a difference, *Nature materials*, Vol.2, pp.711-712.

Tomalia, D. A., Reyna L. A., Svenson S., 2007, Dendrimers as multipurpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging, *Biochem. Soc. Trans.*, Vol. 35, pp. 61-67.

Tümer, M., Köksal, H., Sener, M. K., Serin, S., 1999, Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands, *Transition Met. Chem*., 414-420.

Uçan, Y. S., 2002, İminoksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.

Uhlenbrock, S., Wegner, R., ve Krebs, B., 1996, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 3731.

Uysal, Ş., Koç, Z. E., 2010, Synthesis and Characterization of Dendrimeric Melamine Cored [Salen/Saloph Fe(III)] and [Salen/Saloph Cr(III)] Capped Complexes and Their Magnetic Behaviors, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 532–539.

Ünver, H., Yıldız, M., Dülger, B., Özgen, Ö., Kendi, E.ve Durlu, T.N., 2005, *J. Mol. Struct*., 737, 159-164.

Villalonga-Barber, C., Van Ravenstein, L., Ming, W., van de Grampel, R. D., van der Linde,R., de With, G., Micha-Screttas, M., Steele, B. R., Georgopoulos, A., Demetzos, C., 2008, Dendrimers as biopharmaceuticals: Synthesis and properties, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, Vol.8, pp.1294-1309.

Zencir, S., 2005, Diazolu ve Schiff Bazlı Kaliks[4]Aren Bileşikleri ve Metal Kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.

West, D. X., Pannell, L. K., 1989, Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative, *Transition Met. Chem.*, 14(6), 457-462.

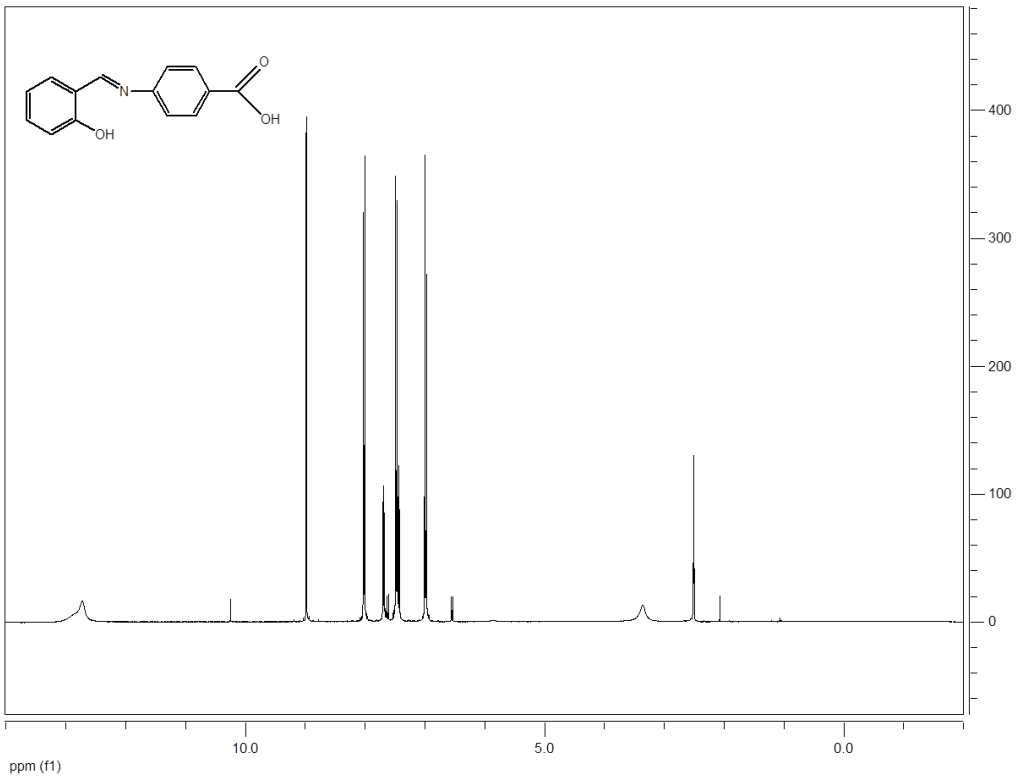
Wheatley, R. A., Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., 2005, Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 1785–1797.

EKLER

EK-1: Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri

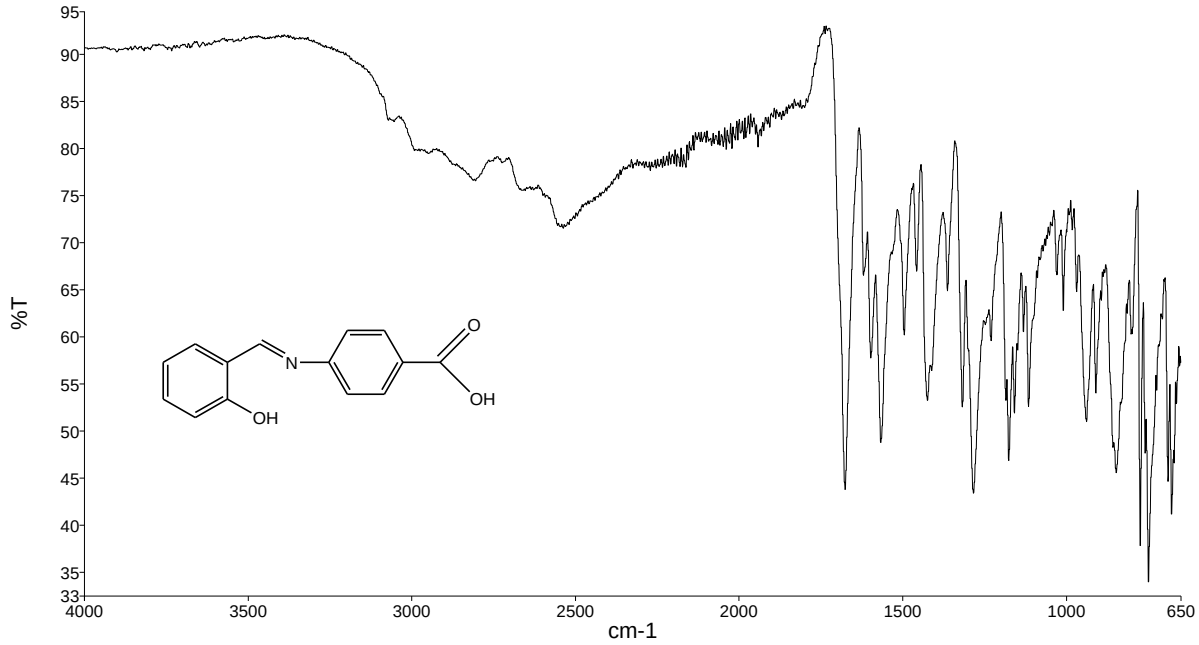
Bileşikler	Molekül Formülü	Renk	E.N.(B.N.) (°C)	Verim %	C Hesaplanan (Bulunan)	H Hesaplanan (Bulunan)	N Hesaplanan (Bulunan)
L	$C_{14}H_{11}NO_3$	Parlak Sarı	280	84	69.70 (69.65)	4.60 (4.43)	5.81 (5.76)
[Fe(Saloph)L]	$C_{34}H_{24}FeN_3O_5$	Kırmızı	212	63	66.90 (66.76)	3.96 (3.87)	6.88 (6.81)
[Cr(Saloph)L]	$C_{34}H_{24}CrN_3O_5$	Açık Yeşil	>400	41	67.32 (67.19)	3.99 (3.89)	6.93 (6.88)
$[Fe(Saloph)L]_2Ni$	$C_{68}H_{46}Fe_2N_6O_{10}Ni$	Kahverengi	318	76	63.93 (63.65)	3.63 (3.58)	6.58 (6.38)
$[Cr(Saloph)L]_2Ni$	$C_{68}H_{46}Cr_2N_6O_{10}Ni$	Koyu Yeşil	>400	47	64.34 (64.09)	3.65 (3.42)	6.62 (6.43)
$[Fe(Saloph)L]_2Cu$	$C_{68}H_{46}Fe_2N_6O_{10}Cu$	Kahverengi	279	56	63.69 (63.78)	3.62 (3.52)	6.56 (6.25)
$[Cr(Saloph)L]_2Cu$	$C_{68}H_{46}Cr_2N_6O_{10}Cu$	Yeşil	>400	41	64.07 (63.98)	3.64 (3.40)	6.59 (6.46)
$[Fe(Saloph)L]_2Zn$	$C_{68}H_{46}Fe_2N_6O_{10}Zn$	Kahverengi	298	63	63.60 (63.45)	3.61 (3.44)	6.54 (6.33)
$[Cr(Saloph)L]_2Zn$	$C_{68}H_{46}Cr_2N_6O_{10}Zn$	Yeşil	>400	52	63.98 (63.70)	3.63 (3.47)	6.58 (6.39)
$[Fe(Saloph)L]_2Cd$	$C_{68}H_{46}Fe_2N_6O_{10}Cd$	Kırmızı	356	69	61,35 (61.22)	3,48 (3.12)	6,31 (6.10)
$[Cr(Saloph)L]_2Cd$	$C_{68}H_{46}Cr_2N_6O_{10}Cd$	Yeşil	>400	42	61.71 (61.51)	3.50 (3.37)	6.35 (6.02)

EK-2: ^{1}H-NMR Spektrumu

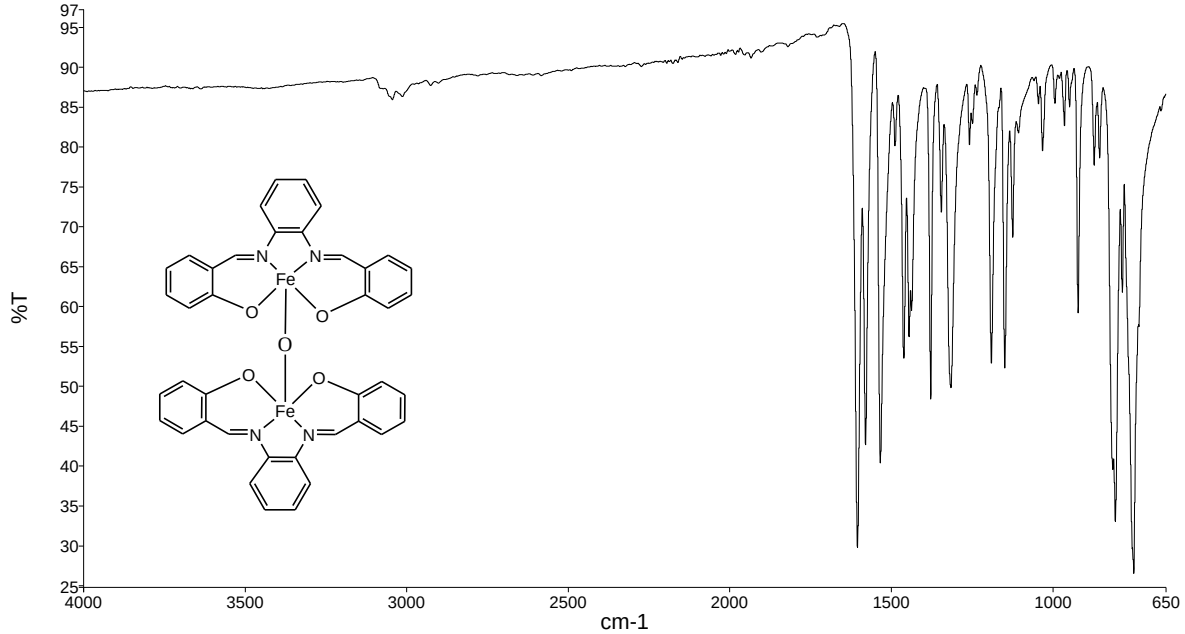


Spektrum 1. 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit, L, ligandının ^{1}H-NMR spektrumu (D_6-DMSO)

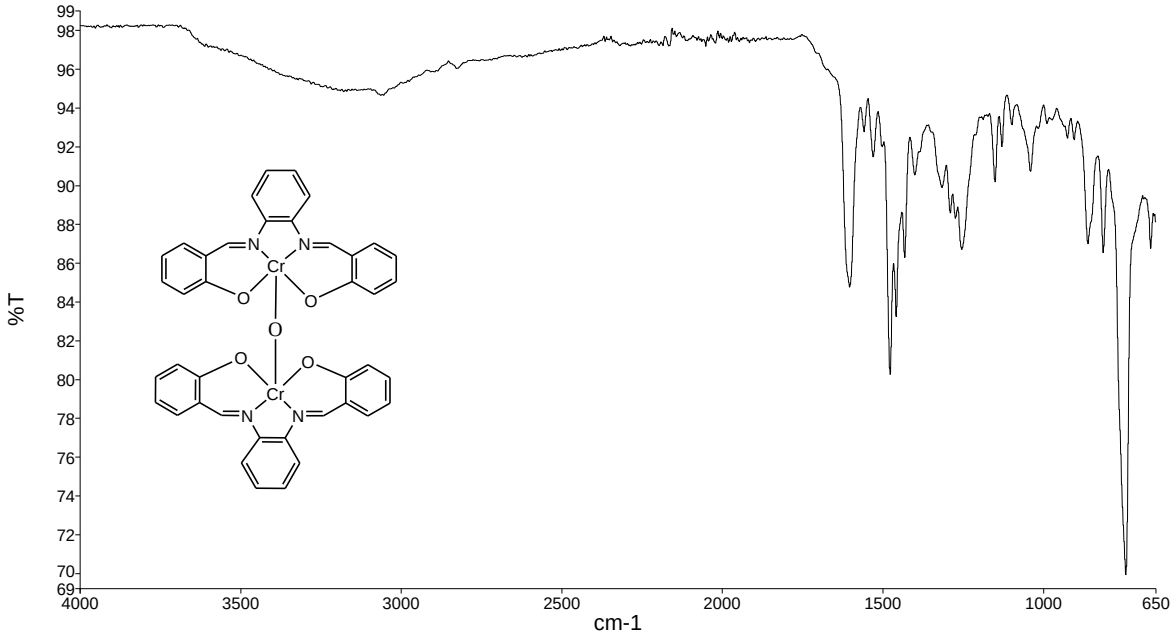
EK-3: FT-IR Spektrumları



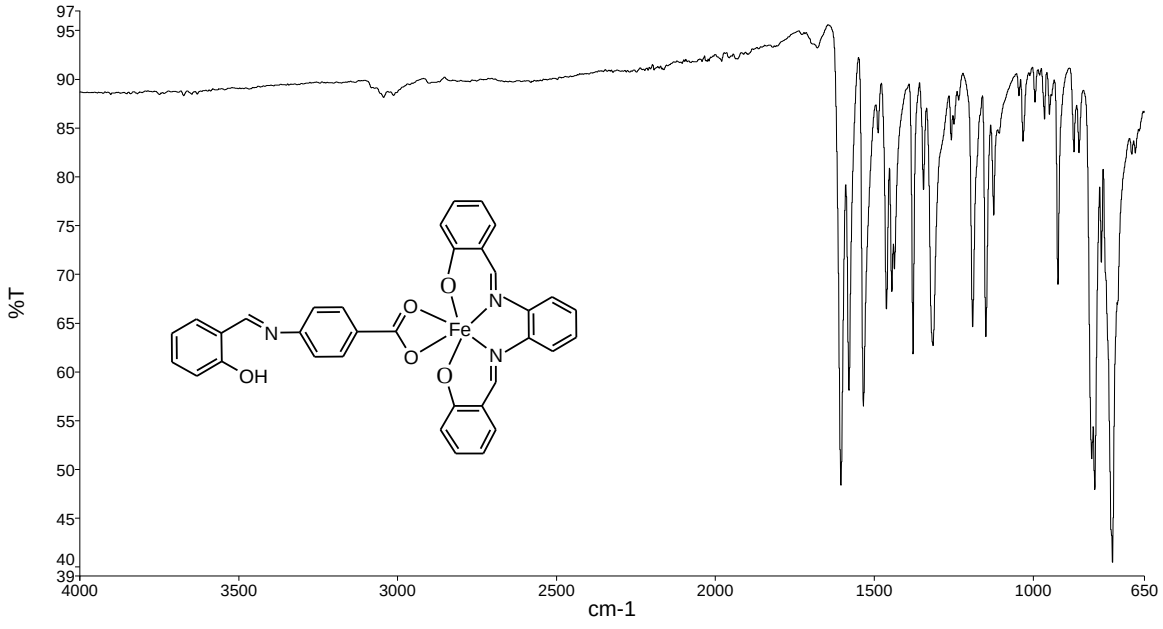
Spektrum 2. 4-(2-hidroksibenzilideamino)benzoikasit, L, ligandının FT-IR spektrumu



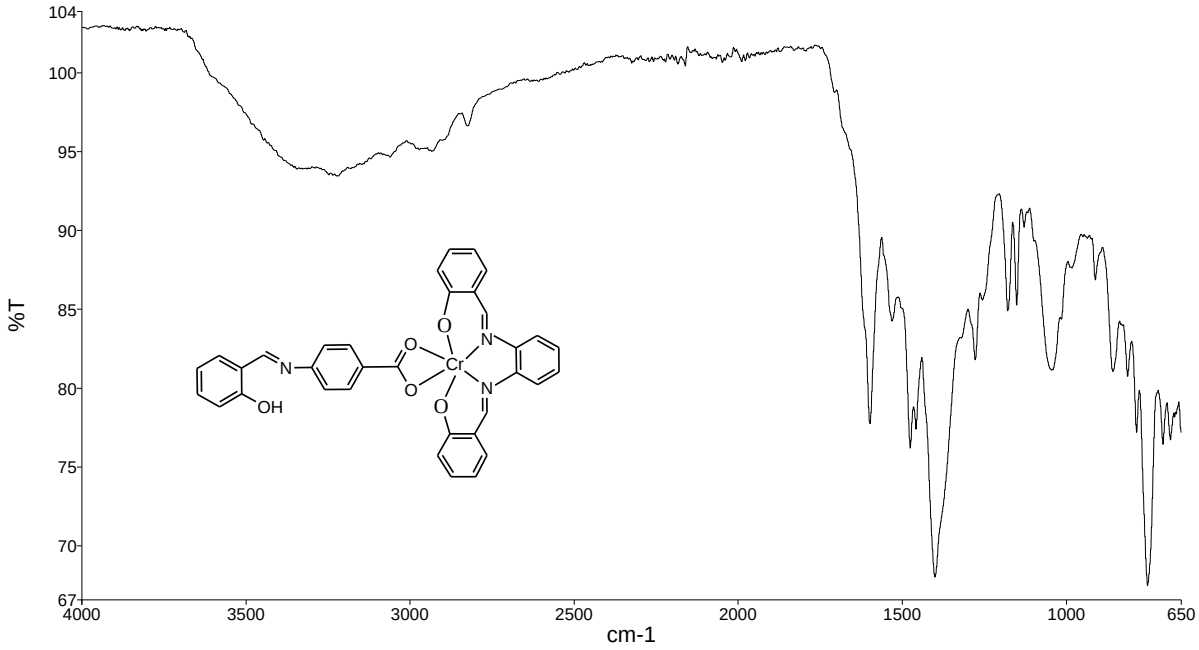
Spektrum 3. [{Fe(Saloph)}$_2$O] FT-IR spektrumu



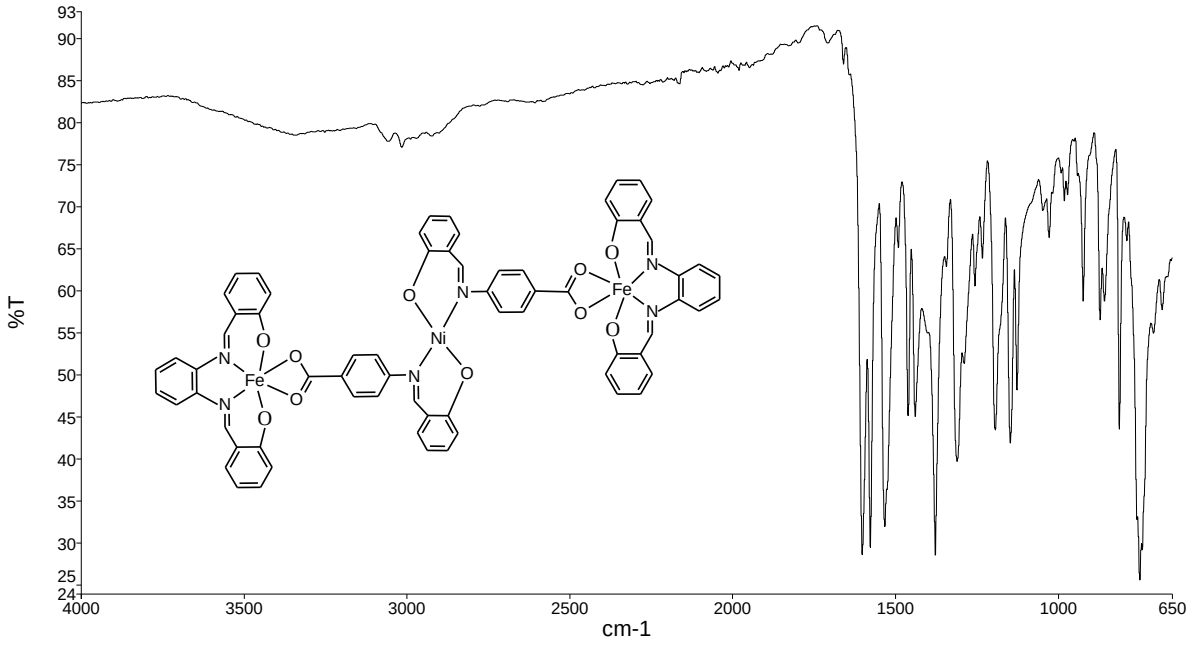
Spektrum 4. [{Cr(Saloph)}$_2$O] FT-IR spektrumu



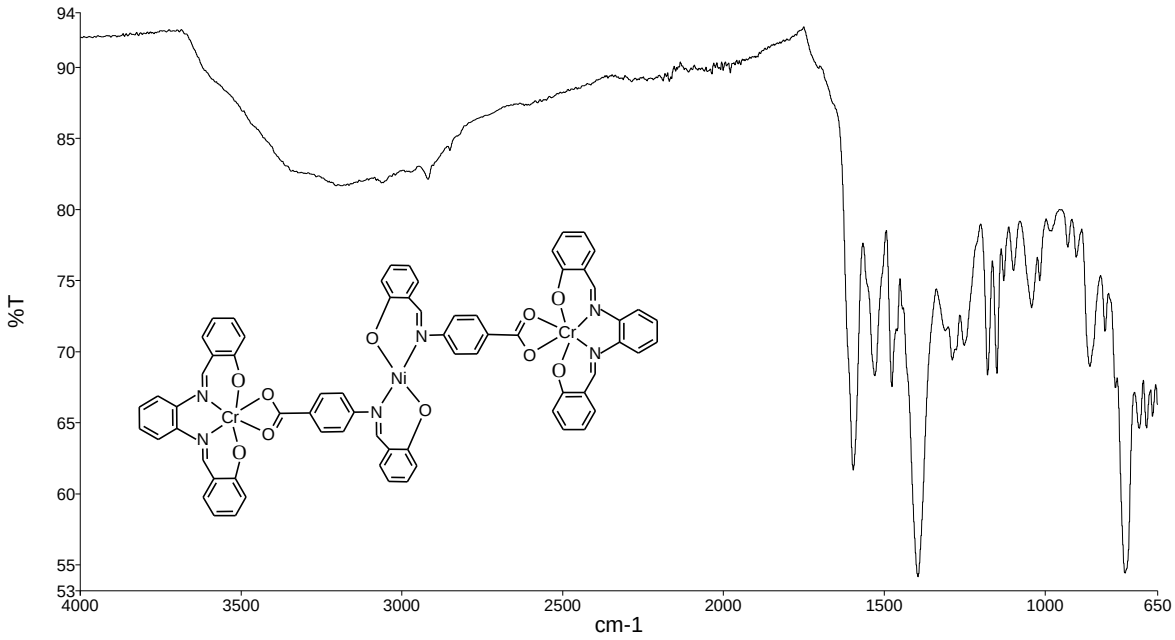
Spektrum 5. [Fe(Saloph)L)] FT-IR spektrumu



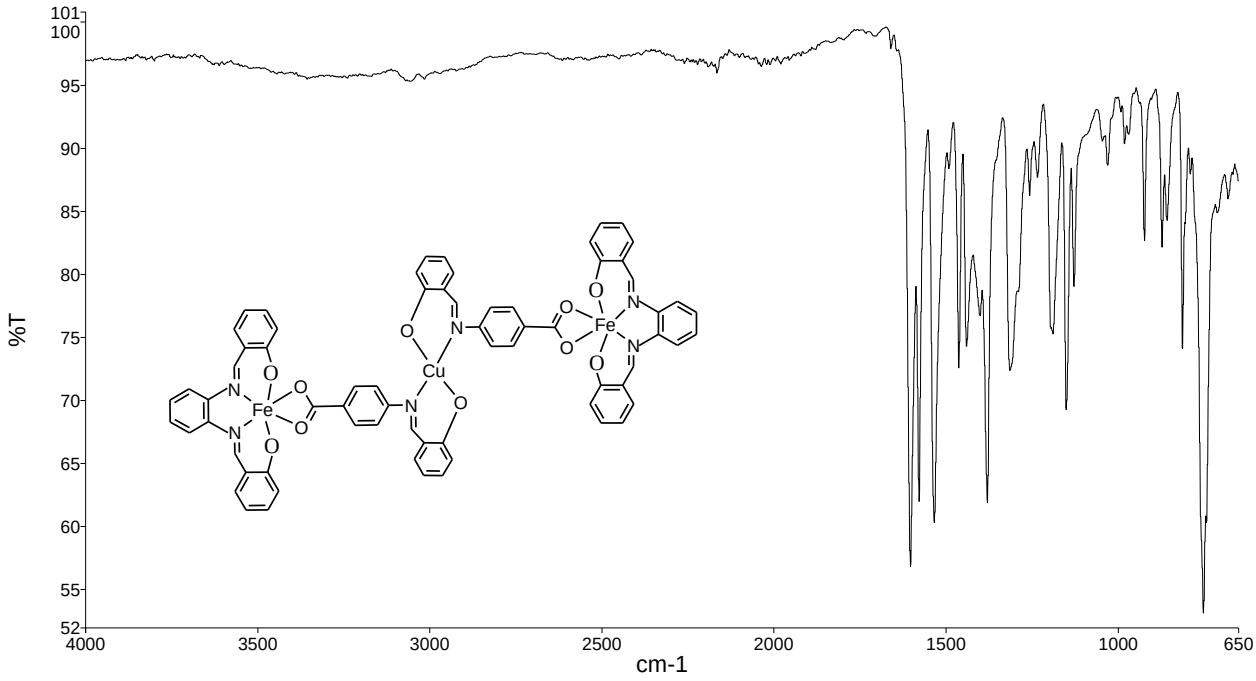
Spektrum 6. [Cr(Saloph)L)] FT-IR spektrumu



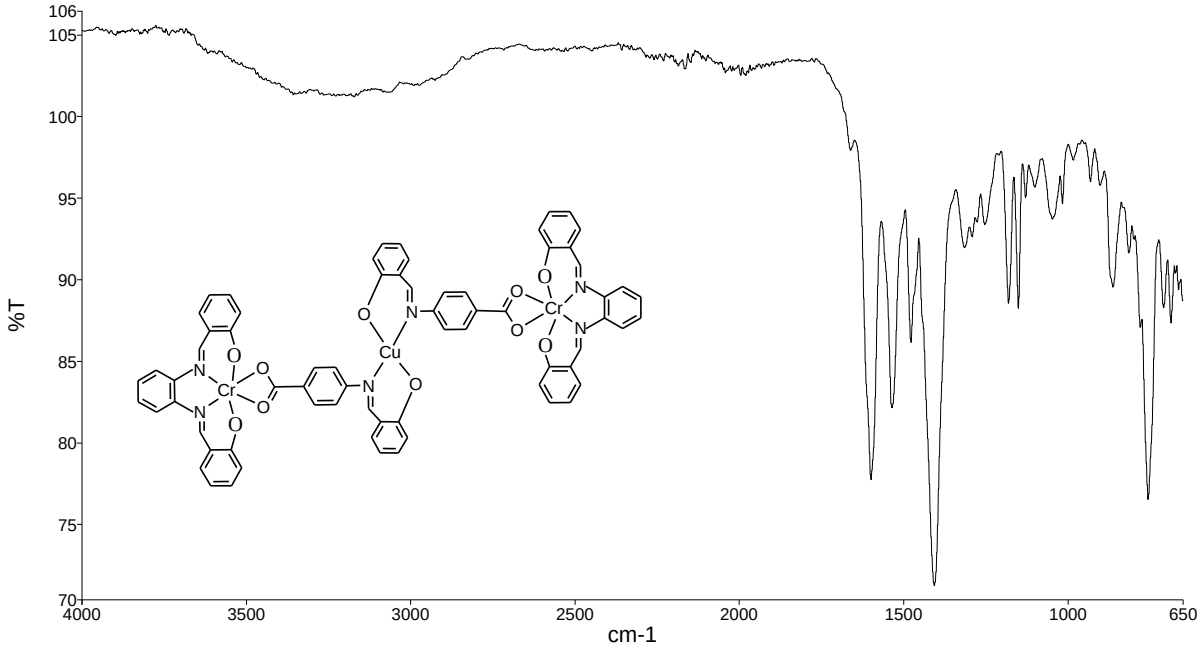
Spektrum 7. [Fe(Saloph)L]$_2$Ni kompleksi FT-IR spektrumu



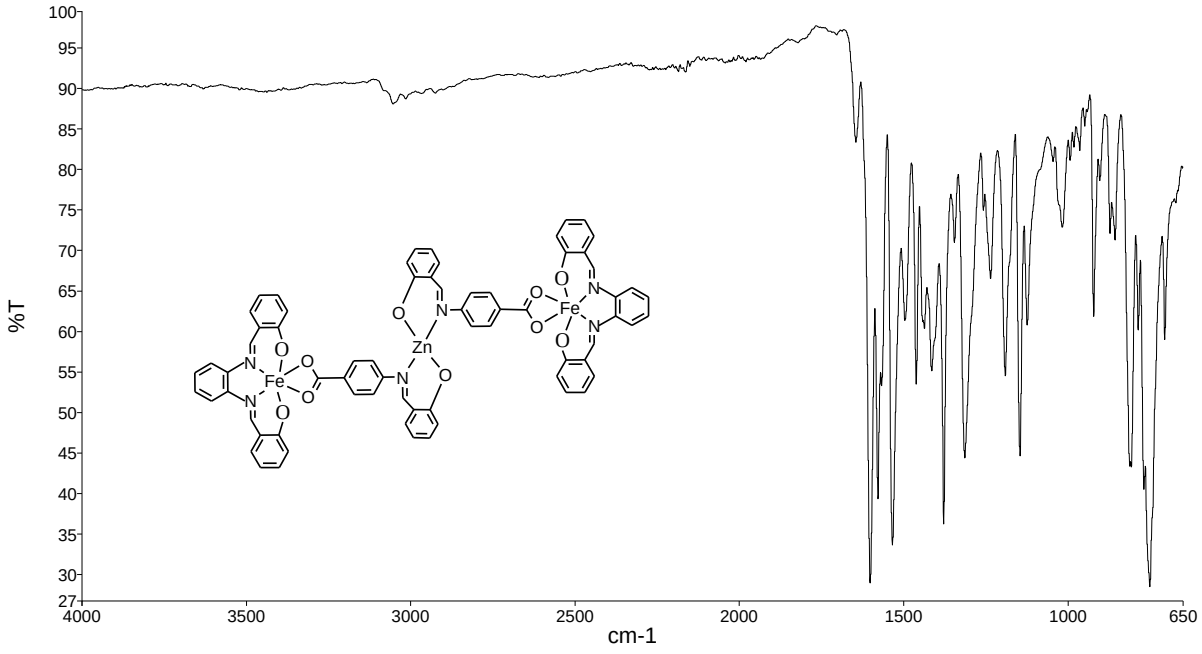
Spektrum 8. $[Cr(Saloph)L]_2Ni$ kompleksi FT-IR spektrumu



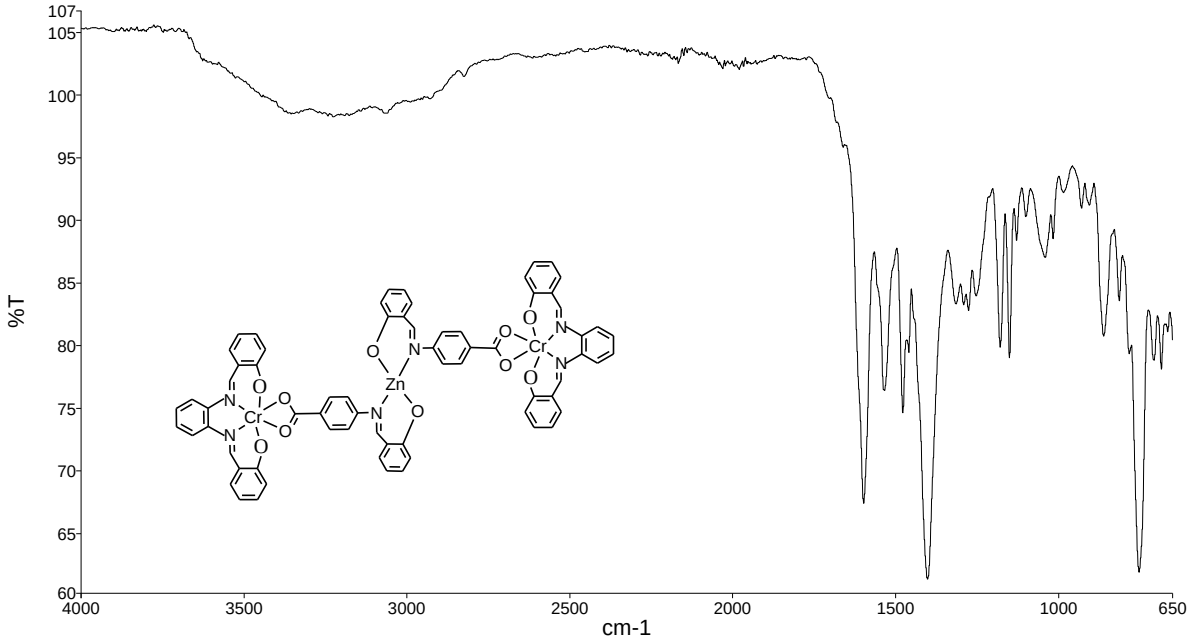
Spektrum 9. $[Fe(Saloph)L]_2Cu$ kompleksi FT-IR spektrumu



Spektrum 10. [Cr(Saloph)L]$_2$Cu kompleksi FT-IR spektrumu



Spektrum 11. [Fe(Saloph)L]$_2$Zn kompleksi FT-IR spektrumu



Spektrum 12. [Cr(Saloph)L]$_2$Zn kompleksi FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hafize KILIÇASLAN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın / 1987
Telefon :
Faks :
e-mail :

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Cumhuriyet Lisesi, Merkez, Aydın**	**2004**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2010**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2013**

YABANCI DİLLER: İngilizce