



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ UÇLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE SALEN HETERONÜKLEER KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİ

Saliha KIYAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İKİ UÇLU SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE SALEN HETERONÜKLEER KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİ

Saliha KIYAK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

2013, 70 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada Schiff bazı ligandı ve bu ligandın Salen metal kompleksleri sentezlenerek yapıları incelendi. Sentez kısmının ilk basamağında, ligand asetonotrilli ortamda sentezlendi. Daha sonra N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)- etilendiamin' in (Salen) bileşikleri ve bu bileşiklerin Fe(III) ve Cr(III) köprü kompleksleri , [{FeSalen}$_2$O], [{CrSalen}$_2$O], metanollü ortamda literatüre uygun olarak sentezlendi. Son basamakta, sentezlenen ligand ile bu köprü kompleksleri sırasıyla reaksiyona tabi tutularak yeni kompleksler; [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)], [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) 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; ^{1}H-NMR Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, Elementel Analiz ile aydınlatıldı.

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

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF TWO-TIPPED SCHIFF BASES AND INVESTIGATION OF THEIR SALEN HETERONUCLEAR COMPLEXES

Saliha KIYAK

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, 70 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLER
Asst. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Schiff base ligands and their Salen metal complexes were synthesized in acetonitrile medium. The structure of synthesis ligands and complexes has been investigated. After syntheses of the five ligands completed, N,N'-bis(o-hydroxybenzylidene)-ethylenediamine (Salen) compounds and their Fe(III) and Cr(III) bridge complexes, [{FeSalen}$_2$O], [{CrSalen}$_2$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(Salen)(4-(2-hydroxbenzylideneamino)benzoicacid)], [Cr(Salen)(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 ^{1}H-NMR and FT-IR Spectroscopy, Elementel Analsis.

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 bilgileriyle ve tavsiyeleriyle daima beni yönlendiren, tecrübelerinden faydalandığım, değerli fikirleriyle bana yol gösteren ve yetiştiren saygı değer hocam Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı 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 Hafize KILIÇASLAN'a, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen annem Sevim KIYAK 'a yanımda olmasada manevi olarak yanımda olduğuna inandığım babam Mustafa KIYAK 'a hayatım boyunca benden manevi desteklerini eksik etmeyen kardeşlerim Kuddusi KIYAK ve Muhammed KIYAK 'a teşekkür ederim.

Tez çalışmama 11201101 proje numarasıyla maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve personeline teşekkür ederim.

Saliha KIYAK
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1.Schiff Bazları ve Genel Özellikleri 1
1.1.1. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması 2
1.1.2. Schiff Bazlarının Sentezleri 3
1.1.3. Schiff Bazları Ligandları ve Metal Kompleksleri 5
1.1.3.1. Salen Tipi Ligandlar 5
1.1.3.2. Salen Bileşiklerinin Kompleksleri 6
1.1.4. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri 8
1.1.5. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları 8
1.2. Dendrimerler 10
1.2.1. DendrimerlerinYapısı 11
1.2.2. Dendrimerleri Diğer Polimerlerden Ayıran Özellikler 12
1.2.3.Dendrimerlerin Sentezi 15
1.2.3.1. Diverjent Yaklaşım Metodu 15
1.2.3.2. Konverjent Metodu 15
1.2.3.3. Diverjent ve Konverjent Metodlarının Karşılaştırılması 15
1.2.3.4. İki Aşamalı Sentez Stratejisi 15
1.2.4. Dendritik Kopolimerler 19
1.2.5. Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi 23
1.2.6. Dendrimerlere pH'ın Etkisi 23
1.2.7. Dendrimerlere Çözücünün Etkisi 23
1.2.8. Dendrimerlere Tuzun Etkisi 23

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI **26**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **29**

3.1. Kullanılan Maddeler 29
3.2. Kullanılan Aletler 29
3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Kompleksler 30

4. DENEYSEL BÖLÜM.....31

4.1. 4-(2- hidroksibenzilidenamino) benzoik asit, L, Sentezi 31
4.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) Sentezi:.....31
4.3. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Salen) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması:.....32
4.4. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Salen) Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması:.....33
4.5. [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)], [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)] Sentezleri: 34
4.6. [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)]'in Ni(II) sentezi:.....35
4.7. [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)]'in Cu(II) sentezi: 35
4.8. [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)]'in Zn(II) sentezi: 35
4.9. [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilideamino) benzoikasit)]'in Cd(II) sentezi: 38

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 39

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 42

6.1. Sonuçlar.....42
6.2. Öneriler.....42

7. KAYNAKLAR.....43

EKLER 50

EK-1: ^{1}H-NMR Spektrumu.....50
EK-2: FT-IR Spektrumları 50
Çizelge 1: Asimetrik Schiff bazı ligandı (E)-4-2-(2-hidroksi benzilidenamino) benzoik asit L için ^{1}H-nmr spektrumundaki karakteristik kimyasal kayma değeri 58
Çizelge 2: Ligandın ve komplekslerin bazı karakteristik FT-IR verileri.....58
Çizelge 3: Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri 58

ÖZGEÇMİŞ.....59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)..... 1
Şekil 1. 2. Schiff bazları sınıflandırılması 3
Şekil 1. 3. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması 4
Şekil 1. 4. Salen ligandı 5
Şekil 1. 5. Salen ligandı metal kompleksinin genel gösterimi..... 6
Şekil 1. 6. a) Fenoksi ligandı ve b) Salen tipi ligandın metal kompleksleri..... 7
Şekil 1. 7. Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi..... 11
Şekil 1. 8. Dendrimer ve dendronların şematik gösterimi..... 12
Şekil 1. 9. Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi 12
Şekil 1. 10. Polimerik yapıların sınıfları..... 13
Şekil 1. 11. Dendrimerlerin (a) ve hiperdallı polimerlerin (b) yapısı 13
Şekil 1. 12. Diverjent metot 16
Şekil 1. 13. Konverjent metot 17
Şekil 1. 14. İki aşamalı sentez stratejisi 19
Şekil 1. 15. Dendritik kopolimerlerin çeşitleri (A) Tabaka (katman) blok dendrimer (B) Parça (segment) blok dendrimer, (C) Yüzey blok dendrimer..... 19
Şekil 1. 16. Sentezlenen ilk tabaka (katman) blok dendrimeri..... 20
Şekil 1. 17. Sentezlenen ilk parça (segment) blok dendrimeri 21
Şekil 1. 18. Bir yüzey blok dendrimer örneği 22
Şekil 1. 19. Farklı pH'larda G6-PAMAM dendrimerlerinin üç boyutlu yapısı..... 24
Şekil 1. 20. Farklı pH'larda biçimsel değişimin iki boyutlu gösterimi 24
Şekil 1. 21. Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç boyutlu biçimsel değişimi..... 25
Şekil 5. 1. Asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit, L..... 39
Şekil 5. 2. [Fe(Salen)L], [Cr(Salen)L] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi..... 40
Şekil 5. 3. $[M(Salen)L]_2M'$ hetereonükleer kompleks bileşiklerinin genel gösterimi..... 41

SPEKTRUMLAR LİSTESİ

Spektrum 1. 4-(2- hidroksibenzilidenamino) benzoikasit L ligandının ^{1}H-NMR spektrumu (D6-DMSO). 50
Spektrum 2. 4-(2- hidroksibenzilidenamino) benzoikasit L ligandının FT-IR spektrumu..... 50
Spektrum 3. [{Fe(Salen)}$_2$O] Kompleksinin FT-IR spektrumu..... 51
Spektrum 4. [{Cr(Salen)}$_2$O] Kompleksinin FT-IR spektrumu..... 51
Spektrum 5. [Fe (Salen) L] kompleksinin FT-IR spektrumu..... 52
Spektrum 6. [Cr (Salen) L] kompleksinin FT-IR spektrumu..... 52
Spektrum 7. [Fe(Salen)L]$_2$Ni kompleksinin FT-IR spektrumu..... 53
Spektrum 8. [Cr(Salen)L]$_2$Ni kompleksinin FT-IR spektrumu..... 53
Spektrum 9. [Fe(Salen)L]$_2$Cu kompleksinin FT-IR spektrumu 54
Spektrum 10. [Cr(Salen)L]$_2$Cu kompleksinin FT-IR spektrumu 54
Spektrum 11. [Fe(Salen)L]$_2$Zn kompleksinin FT-IR spektrumu..... 55
Spektrum 12. [Cr(Salen)L]2Zn kompleksinin FT-IR spektrumu..... 55
Spektrum 13. [Fe(Salen)L]$_2$Cd kompleksinin FT-IR spektrumu 56
Spektrum 14. [Cr(Salen)L]$_2$Cd kompleksinin FT-IR spektrumu 56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

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

Kısaltmalar

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

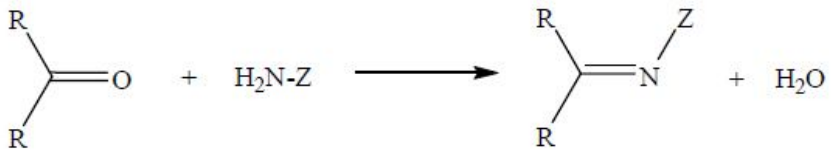
1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları ve Genel Özellikleri

Schiff bazlar, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerdir. Kondensasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çift bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Schiff 1869).

Schiff bazlar ilk defa 1860'da Alman kimyacısı Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer 1932).

Schiff bazı oluşum reaksiyonları Şekil 1.1' de görüldüğü gibi iki yönlü ve hızlı gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane ortaklaşmamış elektron çifti içeren amin bileşikleri ile (hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde susuz ortam tercih edilir. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan su ise azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır (Hasanoğlu 2009).



Şekil 1. 1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller).

Aldehitler primer aminlerle Schiff bazı reaksiyonunu kolay verirken, ketonlardan Schiff bazı elde etmek oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için uygun pH aralığı, katalizör seçimi, uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi ve reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi 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).

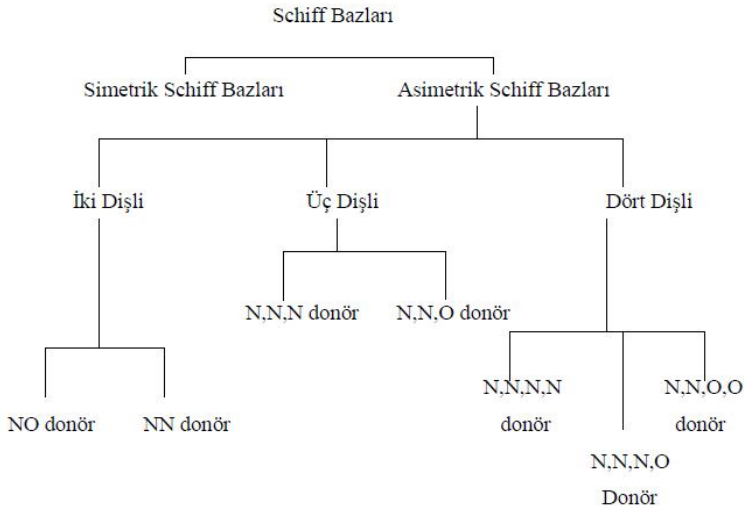
Aromatik aldehitler normal şartlarda ve düşük sıcaklıklarda uygun çözücü ile verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonlarında, elektron çeken bir grubun amin grubuna para-pozisyonda olması reaksiyonun hızını yavaşlatırken aldehit grubuna para- pozisyonda olması durumunda reaksiyonun hızını arttırır (Obalı 2010).

Schiff bazı reaksiyonları asit katalizlidir. Buna karşılık normal asidik şartlarda aldolize olmayan keton ve aldehitler, aminler ile kuvvetli asit katalizörlerin (konsantre protonik asit BF_3-$ZnCl_2$ veya $POCl_3$ gibi) varlığında kondenzasyon reaksiyonu verebilirler. Metil ketonlar için ise sadece zayıf asitler kullanılmalıdır. Buna karşılık aldol reaksiyonlarında asit katalizlerine daha az duyarlı olan metilen ketonları için kuvvetli asitler katalizör olarak kullanılabilirler (Koç 2006).

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 orta durumunda -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi gruplar ihtiva edenlerdir (Koç 2006).

1.1.1. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

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. Bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, N_2O_2, ONO, tipi ligand olarak (Şekil 1.2) tanımlanabilir (Şahin 2007).



Şekil 1. 2. Schiff bazları sınıflandırılması

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 yanısıra bazı hallerde kullanılan çözücüye bağlı olarak sodyum metoksit, sodyum etoksit gibi bazlar kullanılmaktadır (Şahin 2007).

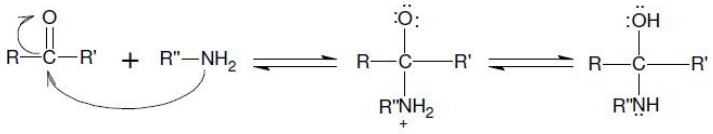
1.1.2. Schiff Bazlarının Sentezleri

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

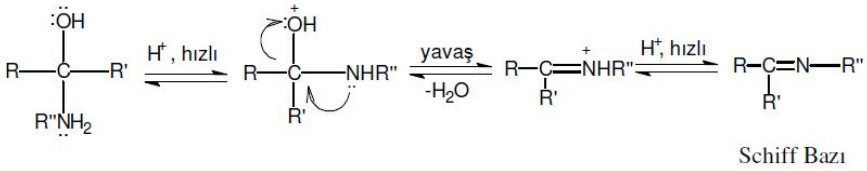
Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan olustuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonilamin ara bilesiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu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

Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşumu mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon basamağının hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır (Uçan 2002). Reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilmistir.

I. basamak (katılma)



II. basamak (ayrılma)



Şekil 1.3. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

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 kadar azalır. Böyle olduğunda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde 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 ayrılabilir bir grup iken OH_2^+ zayıf baz ve kolay ayrılabilir bir grup olup H_2O şeklinde ayrılabilir.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki yaklaşık 3-4' tür.

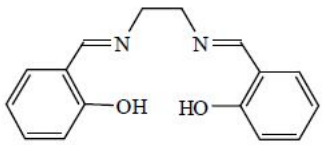
Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır; fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda protonlanmamış serbest amin de bulunmaktadır. Aynı zamanda bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asit vardır (Obalı 2010).

1.1.3. Schiff Bazları Ligandları ve Metal Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto- konumunda OH, NH_2 ve SH gibi fonksiyonel gruplara sahipse iyi bir ligand gibi davranırlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri bu güne kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve halen de sentezlenmektedir (Boğa 2006). En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin, diğer bir adıyla "Salen" dir.

1.1.3.1. Salen Tipi Ligandlar

Salen kelimesi N,N'-bis (salisilidin) etilendiamin bileşiğinden türemiş yapıları içeren bisimin bileşiklerinin genel ismidir (Baleizao 2006).



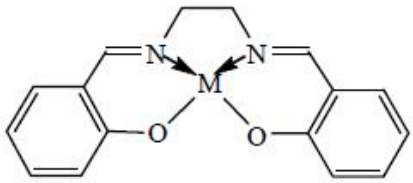
Şekil 1. 4. Salen ligandı.

Salen, metal koordinasyon kimyası alanında ligand olarak yaygın kullanılan bir moleküldür (Şekil 1.4). Salisilaldehit ve bir diamin bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Salen ligandı iki azot ve iki oksijenden oluşan dört dişli bir moleküldür. ONNO tipi bu ligandın birçok türevi literatürde bulunmaktadır. "Saloph" ligandı buna bir örnektir. Salisilaldehit ve o-fenilendiamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Saloph ligandının metal kompleksleri homojen katalizörden sensöre kadar bir çok yaygın kullanım alanına sahiptir (Sesler 2006).

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 farmasötik ve tarım endüstrisinde çok değer kazanmıştır (Maria 2004).

1.1.3.2. Salen Bileşiklerinin Kompleksleri

İlk Salen-metal kompleksinin Pfeiffer ve arkadaşları tarafından 1933'te sentezlendiği bilinmektedir. Salen tipi kompleksler 1933'den beri bilinmelerinin yanında günümüzde de ana grup metalleri ve geçiş metallerinin koordinasyon kimyasında kullanılan en önemli stereokimyasal modelleridir (Şekil 1.5).



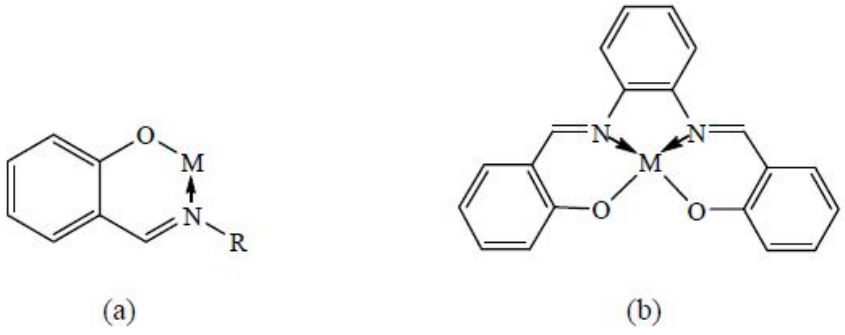
Şekil 1. 5. Salen ligandı metal kompleksinin genel gösterimi.

Salen türevlerinin metal kompleksleri, alken epoksidasyonunda, nükleik asit modifikasyonunda, elektrokimyasal indirgemede, hidroksillemede ve Diels-Alder dönüşümlerinde reaktif ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Son zamanlardaki uygulamaları, B12 vitaminindeki enzimatik reaksiyonlarda ara ürün olarak kullanılmaları ve antiviral ajan olarak metal içeren kristal polimerlerin sentezlerini oluşturur. Salen türevi bileşiklerin bazı kompleksleri moleküler oksijene tersinir bir şekilde bağlanabilme özelliğine sahiptir. Yapılarında bulunan taşıyıcılarıyla dioksijen sabitlenmesi çalışmasında basitleştirilmiş modeller olarak kullanılırlar çünkü biyolojik oksidasyonu gerçekleştirebilirler (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. Bozulmuş oktahedral ise koordinasyonlu Salen-metal kompleks katalizörlerini içeren birçok ara ürün için kabul edilmiş bir geometridir. 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 (Obalı 2010).

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).

Şekil 1.6' te görülen dört dişli Salen kompleksi (b), termodinamik olarak tek dişli fenoksi (a) ligandından daha kararlıdır. Fenoksi ligandının metal kompleksi M, N ve O gruplarını içeren altı üyeli bir halkalı şekli oluşturur.



(a) (b)

Şekil 1. 6. a) Fenoksi ligandı ve b) Salen tipi ligandın metal kompleksleri

1.1.4. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

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

Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yönelikti. Ancak Hammet, σ_p sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para substituentlerle bir ilişkisinin varlığını göstermiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2-bis(naphthylideneimino)ethane" isimli Schiff bazına ait ^{1}H-^{13}CNMR spektrumlarında azometin protonunu 9,16 ppm , karbonunu ise 177,6 ppm de tespit etmişlerdir (Aksu 2001) .

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik υ(C=N) ve υ (OH) frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan υ (OH) frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-kelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında bandı gözlenir ve 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki –N=C- grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir (Özdemir 2000, Lima ve ark.1999).

1.1.5. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Koordinasyon bilesikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının metal kompleksleri yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle de tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin 1980).

Schiff bazları ilaç, sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX)'in hazırlanmasında, lastigin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve ayrıca antioksidan olarak kullanılır. Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. (fenilin mavisi ve naftol mavisi gibi..) Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin sentetik oksijen tasıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Oluşan Schiff bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungisid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Duman 2007).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovil ve ark., 1982; West ve Pannell, 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh ve Rana, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır.

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000).

Bir çok 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), Pt komplekslerinin antitümör aktivite gösterdiği , Co komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman ve ark. 1991), yine Ru komplekslerinin, oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği (Hendawy ve ark. 1993), Al komplekslerinin, etilen (Cameron ve ark. 1999), metakrilat (Cameron ve ark. 2000), kaktid (Hormnırun ve ark. 2004) ve diğer heterosiklik monomerlerin polimerizasyonunda kullanıldığı (Munoz-Hernandez ve ark. 2002) bilinmektedir.

Fe komplekslerinin de 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).

Schiff bazlarının metal kompleksleri moleküler oksijen taşınmasında kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılır (Duman 2007).

Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan ve ark., 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bilesikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman ve ark., 1979; McLachlan ve ark., 1996).

Bazı Schiff bazı ligandların analitik örneklerde anyonların belirlenmesi için iyon seçici elektrotların sentezinde (Buhlman ve ark. 1998, Alizadeh ve ark. 1999; Bakker ve ark. 1997; Shamsipur ve ark. 2000) ve katı-faz ekstraksiyonunda kullanışlı maddeler olduğu tespit edilmiştir (Shamsipur ve ark. 2000).

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).

Dendrimerler, çekirdek, çekirdekten dışa doğru yayılan dallar ve molekülün çevresindeki fonksiyonel gruplar olmak üzere üç karakteristik yapısal özelliğe sahip, molekül ağırlıkları belirli kovalent bağlı makromoleküllerdir (Villalonga-Barber vd. 2008).

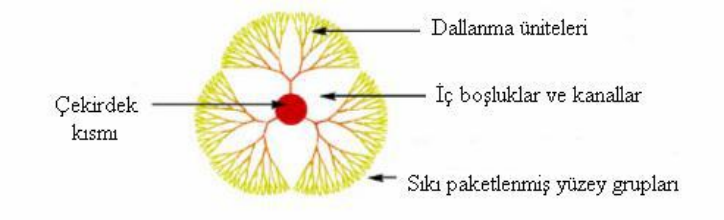
Dendrimer teriminin orjinali Yunanca ağaç anlamındaki dendron teriminden türemiştir (Klajnert vd. 2001). Fréchet (2001), dendrimerlerin düzenli bir şekilde dallanmalarından dolayı bunları üç boyutlu makromoleküller olarak tanımlamıştır.

Arborollar ve kademeli moleküller dendrimer teriminin eş anlamlı sözcükleri olmasına rağmen, "dendrimer" terimi şu anda uluslararası kabul edilmiştir (Usta 2011).

Dendrimerler, çok iyi belirlenmiş yapı ve şekillere sahip olacak şekilde kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Bir çekirdek yapı üzerine eklenen dallar ve bu dallara ilave edilen son gruplar aracılığıyla istenilen yapıya ve isleve sahip dendritik moleküllerin sentezi mümkündür (Kadayıfcı 2009).

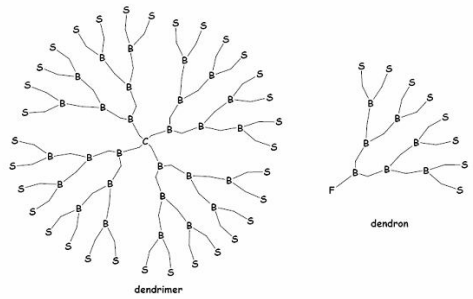
1.2.1. Dendrimerlerin Yapısı

Dendrimerler çekirdek, dallanma üniteleri (tekrarlama birimleri) ve dış yüzey grupları olmak üzere üç kısımdan meydana gelirler (Şekil 1.7). Dendrimerler üç boyutlu yapılarından dolayı biyolojik hücrelere benzemektedir (Dilek 2009).



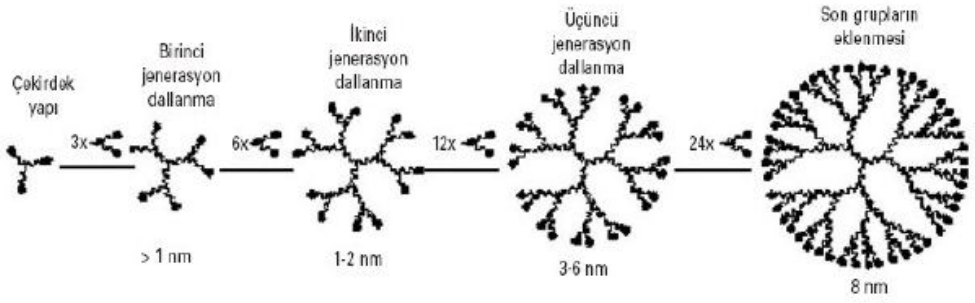
Şekil 1. 7. Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi

Dendronlar, üçgen şekilde büyüyen, çoğu kez bir çekirdekle dendrimer oluşturmak için kimyasal olarak aktif bir odak noktası içeren yapılardır. Dendrimer ve dendron yapılarının şematik olarak gösterilmesi Şekil 1. 8' de verilmiştir.



Şekil 1. 8. Dendrimer ve dendronların şematik gösterimi
(C: Çekirdek, **B:** Dallanma birimleri, **S:** Yüzey grupları, **F:** Odak noktası)

Dendrimerlerin büyüklüğü, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünün sayısını ifade eden jenerasyon sayısı (G) kavramıyla belirtilir. Jenerasyon sayısı çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile tespit edilir (Şekil 1. 9). Dallanma noktası dendrimer büyümesi ile orantısal bir artış göstermektedir. Örneğin bağlanma noktası olmayan bir dendrimer sıfırıncı jenerasyon (G-0) olarak adlandırılmaktadır.

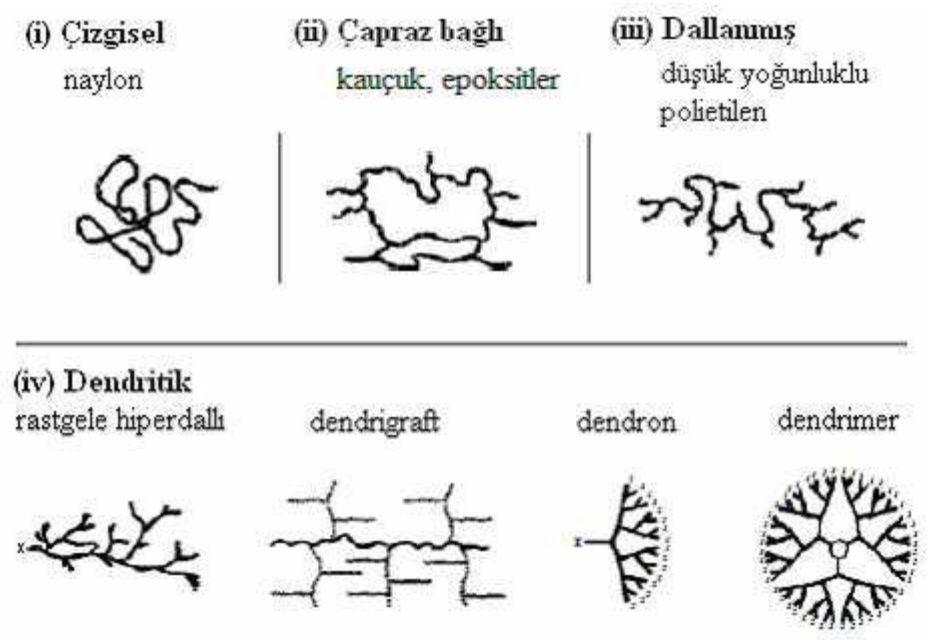


Şekil 1. 9. Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi

Düşük jenerasyon sayısında dendrimerler (0, 1 ve 2) daha yüksek jenerasyon sayısındaki dendrimerlerle karşılaştırıldığında oldukça asimetrik şekilde ve daha açık yapılara sahiptirler. Daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerlerde (4, 5 ve 6 vb) yapı daha dallı hale gelerek küresel bir şekil alır (Caminati ve ark. 1990).

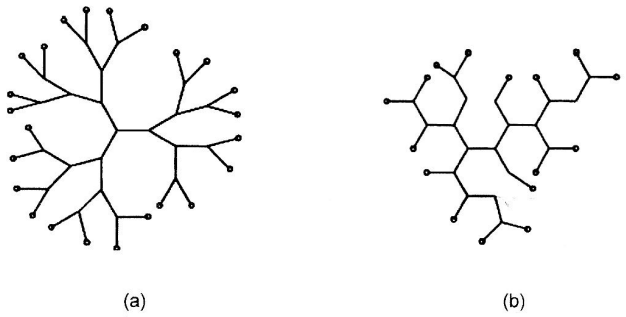
1.2.2. Dendrimerleri Diğer Polimerlerden Ayıran Özellikler

Polimerik yapılar, çizgisel, çapraz bağlı, dallanmış ve dendritik olmak üzere dört ana sınıfta incelenir. Dendritik polimerler de kendi içerisinde dört sınıfa ayrılır. Bunlar; rastgele hiperdallı, dendrigraft, dendron ve dendrimerlerdir (Tomalia 2003) (Sekil 1. 10).



Şekil 1. 10. Polimerik yapıların sınıfları

Hiperdallı polimerler 1990'lı yılların başında Kim ve Webster tarafından dendritik reçineden (resin) büyük miktarda üretime olanak sağlayan tek basamaklı bir sentez ile geliştirilmiştir. Kontrol edilemez büyüme reaksiyonları sonucunda dallı makromoleküller sentezlenmiştir. Bu tür polimerler polidispersite göstermeleri nedeniyle dendrimerlere benzemezler. Hiperdallı polimerler hem doğrusal hem de dendritik birimleri yapısında bulundururlar (Malmström ve Hult 1997, Hult ve ark. 1999, Seiler 2002, Gao ve Yan 2004). Bir başka değişle doğrusal polimerler ile dendrimerler arasında yer alırlar. Dendrimer ve hiperdallı polimerlerin şematik gösterimleri Şekil 1.11 'de verilmiştir (Karakaya 2005). Dendrigrafts polimerlerin polidispersitelerinin kontrolü, dendrimerler ve hiperdallı polimerler arasında yer alır.



Şekil 1. 11. Dendrimerlerin (a) ve hiperdallı polimerlerin (b) yapısı

Dendrimerler monodispers makromoleküller oldukları için lineer polimerlere benzemezler. Lineer polimerler, klasik polimerizasyon işlemi ile meydana geldiklerinden polimerizasyon sonunda farklı boyutlarda ve genellikle rastgele moleküller oluşur. Ancak dendrimerlerin boyutu ve molekül kütlesi, sentez boyunca spesifik olarak kontrol edilebilmektedir.

Dendrimerler lineer polimerleri oluşturan AB monomerleri yerine ABn monomerlerinden (n; genellikle 2 veya 3) oluşturulurlar. Bu nedenle hiperdallanmış yapılar içerirler. İkinci olarak da tekrarlamalı metot ile sentezlenirler. Bu iki özelliğin birleşimiyle de her bir tekrar eden basamakta monomer birimleri sayısının bir önceki basamağa göre kabaca iki AB^2 veya üç AB^3 kat arttığı lineer olmayan basamaklı sentetik büyümeye yol açar.

Dendrimerler, molekül olarak farklı yapılanmalarından dolayı, lineer polimerlere göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Çözeltide, polimerlerin lineer zincirleri esnek sarmallar olarak yer alırken dendrimerler, sıkıca paketlenmiş küresel şekilde bulunurlar (Klajnert ve Bryszewska 2001).

Dendrimer çözeltilerinin lineer polimerlere göre viskoziteleri çok daha düşüktür (Frechet 1994). Dendrimerlerin moleküler kütlesi arttıkça gerçek (intrinsic) viskoziteleri dördüncü jenerasyona kadar artar ve jenerasyon sayısının daha da artmasıyla sapmalar meydana gelir (Mourey ve ark. 1992). Klasik polimerlerde ise gerçek viskozite molekül ağırlığı arttıkça artar. Bu davranış itibarıyla da dendrimerler lineer polimerlere benzemezler. Çok sayıda zincir uçları yüksek çözünürlük, karışabilirlik ve yüksek reaktiviteden sorumlu gruplardır (Frechet 1994).

Dendrimerlerin çözünürlüğü yüzey gruplarının doğasından çok fazla etkilenmektedir. Polimerlerin yüzeyinde yer alacak fonksiyonel grupların yeri, sayısı ve cinsini kontrol etme yeteneği, bu yapıların özelliklerini değiştirme veya modifikasyonunda birçok değişikliğe izin verir (Hawker ve Frechet 1990a, b, Hawker ve ark. 1993). Diğer polimerlere göre dendritik yapıların birçok özelliğinin farklı olmasına sebep olur. Bu özellik aradaki farklılıkları açıkça sergilemektedir.

1.2.3.Dendrimerlerin Sentezi

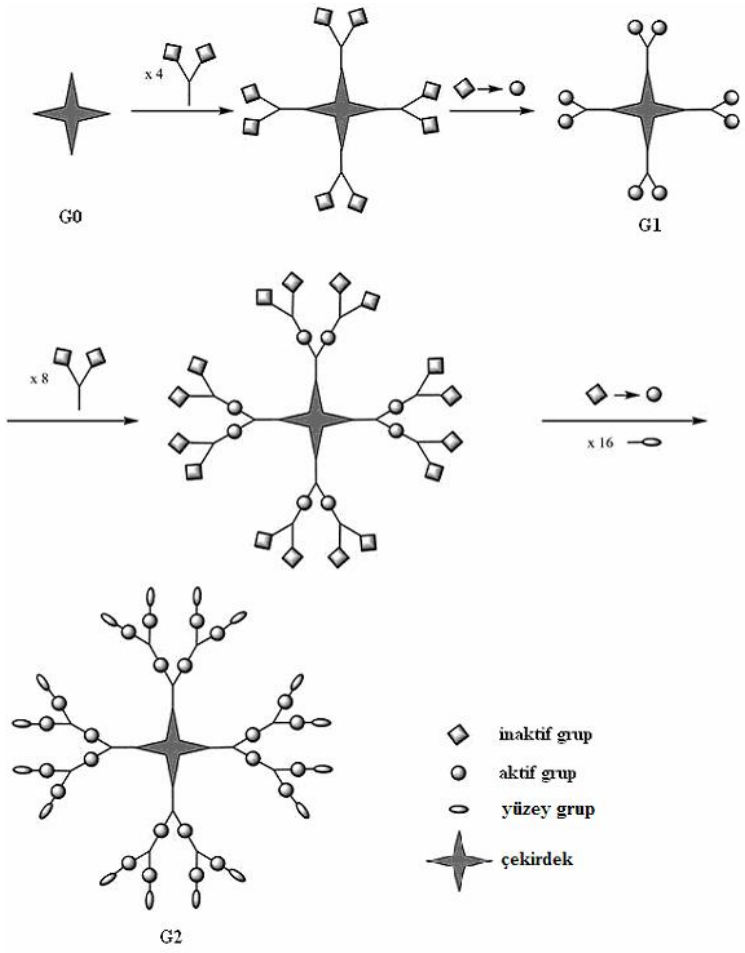
Dendrimer sentezleri, büyüme ve aktivasyon reaksiyonlarının karşılıklı olarak tekrarlanması ile gerçekleşmektedir. Genellikle bu reaksiyonlar aynı molekül içinde birçok uçta aynı zamanda gerçekleşir. Dendrimer sentezinde diverjent ve konverjent metot olmak üzere iki farklı sentez yöntemi kullanılmaktadır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

1.2.3.1. Diverjent Yaklaşım Metodu

Diverjent sentez stratejisi, ilk kez dendrimer kimyasının öncüleri Vögtle, Tomalia ve Newkome tarafından uygulanmıştır (Vögtle ve ark. 1978, Tomalia ve ark. 1985, 1986, Newkome ve ark. 1985).

Diverjent sentez stratejisi çekirdekten başlar. Burada 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 sentez yönteminde, reaktif çekirdekden başlayarak birinci jenerasyon ürününü (G-1) elde etmek için iki basamak gereklidir. Birinci basamakta, çekirdeğin fonksiyonlu grupları ve monomer birimleri arasındaki reaksiyonlar ile jenerasyon büyür ve yüzeyinde reaktif olmayan gruplar (korunmuş reaktif uç gruplar) içeren ürün elde edilir. Bu gruplar; dendrimer G-1' i vermek için ikinci basamakta aktive edilir. Bu iki basamağın tekrarlanması ile ikinci jenerasyon dendrimer (G-2) sentezlenir. Aktivasyon ve birleşme basamaklarının sırayla (alternating) kullanılmasıyla daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerler elde edilebilir (Şekil 1. 12). PAMAM ve PPI (polipropilenimin) dendrimerleri diverjent sentez kullanılarak sentezlenen dendrimerlerdir (Brabander-Van der Berg ve ark. 1993).

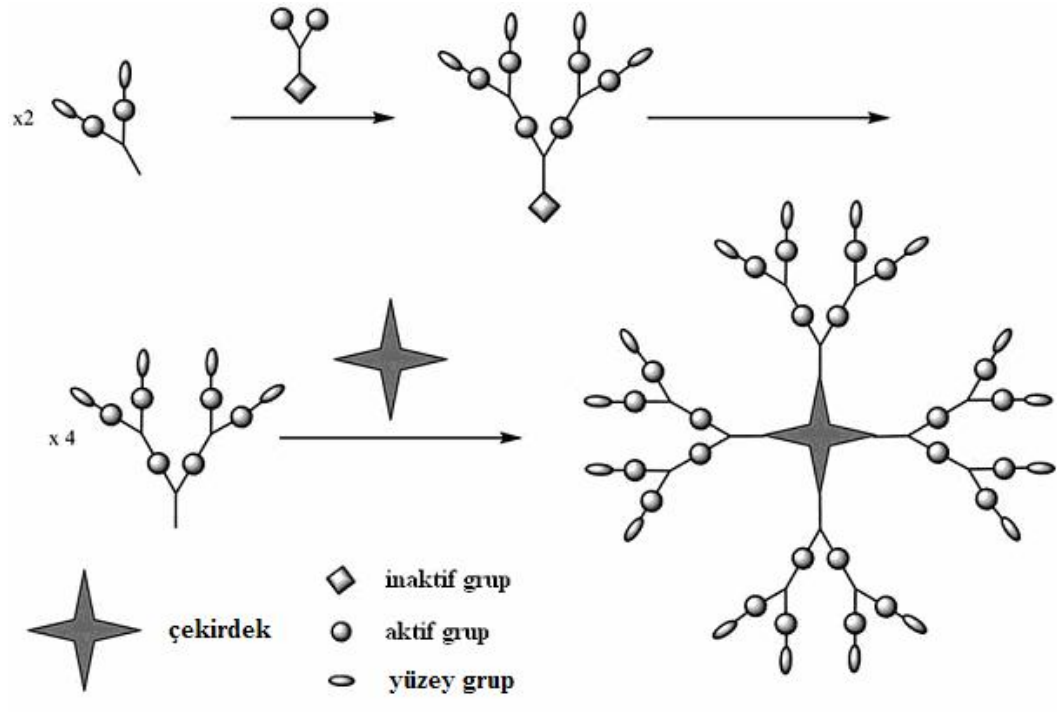


Şekil 1. 12. Diverjent metot

1.2.3.2. Konverjent Metot

Diverjent sentezin dezavantajları nedeniyle birkaç yıl sonra Hawker ve Fréchet (1990), konverjent sentez stratejisini geliştirdi. Konverjent metotda 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 artısıyla yeterince büyüyen dendronların birkaçı amaca bağlı olarak uygun bir çekirdeğe bağlanarak dendrimer sentezlenir (Sekil 1. 13). Bu metot, ilk olarak polibenzileter dendrimerlerin sentezinde uygulanmıştır (Villalonga-Barber ve ark. 2008).



Şekil 1. 13. Konverjent metot

1.2.3.3. Diverjent ve Konverjent Metotlarının Karşılaştırılması

Diverjent sentez stratejisi, özellikle simetrik yapıdaki dendrimerlerin sentezi için uygulanır. Konverjent sentez stratejisi ise, farklı aktif bölgeleri içeren asimetrik dendrimerlerin sentezi içinde uygulanmıştır (Villalonga-Barber ve ark. 2008).

Diverjent sentez stratejisinde, her bir jenerasyonun eklenme basamağında, dendrimerlerin molekül ağırlığı katlanarak arttığından dolayı, dendrimerlerin büyük miktarlarda üretimi için bu metot çok uygundur. Fakat yan reaksiyonlar ve tamamlanmamış reaksiyonlardan dolayı problemler meydana gelebilir. Bu durum yapısal kusurlara yol açar. Bu nedenle yan reaksiyonları önlemek ve zor olan reaksiyonları tamamlamak için aşırı miktarda monomer gereklidir. Konverjent sentez stratejisi ise büyük miktarlarda üretime izin vermez. Çünkü, dendron ve çekirdek molekülün reaksiyonlarında sterik engel bulunmaktadır (Klajnert ve ark. 2001).

Konverjent sentez stratejisinin bir diğer dezavantajı dendrimerin sadece final basamağıda sentezlenmesidir. Diverjent sentez stratejisinde ise böyle bir durum söz konusu değildir (Villalonga-Barber ve ark. 2008).

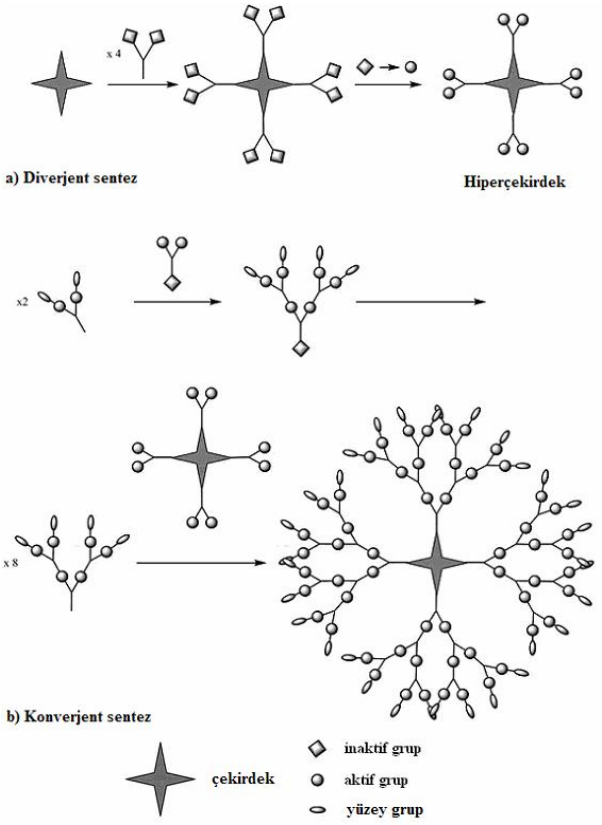
Diverjent sentez stratejisinde, dendrimerlere göre kullanılan monomerlerin molekül ağırlıklarının küçük olması damıtma ve çökeltme gibi basit metotlarla karışımdan ayrılmalarını sağlar. Fakat son ürünün saflaştırılmasında çok fazla monomer kullanılmasından dolayı bazı zorluklar yaşanabilir. Konverjent sentez stratejisinde ise arzu edilen ürünü saflaştırmak nispeten kolaydır. Çünkü son üründe kusurların meydana gelme ihtimali minimuma indirilmiştir (Klajnert ve ark. 2001).

Konverjent sentez stratejisinin bir diğer avantajı da, çekirdekle dendronun bağlanması için az sayıda reaktif bölgeleri gerektirmesidir. Bu nedenle konverjent metotda reaksiyon zamanı her zaman çok daha kısa olur (Villalonga-Barber ve ark. 2008).

1.2.3.4. İki Aşamalı Sentez Stratejisi

Konverjent ve diverjent sentez stratejilerinin birleştirilmesi, her bir yaklaşımın dezavantajlarını minimuma indirmek için uygulanmakta olup iki aşamalı sentez stratejisi olarak isimlendirilmektedir (Villalonga-Barber ve ark. 2008).

İki aşamalı sentez stratejisinde ilk olarak diverjent sentez ile multifonksiyonlu çekirdeğe monomerik birimler bağlanır ve "hiperçekirdek" yapı elde edilir (Sekil 1. 14 a). Daha sonra konverjent sentez ile sentezlenen dendronlar bir önceki basamakta diverjent sentez ile sentezlenen "hiperçekirdek" yapıya bağlanır (Sekil 1. 14 b). Sonuç olarak diverjent veya konverjent sentez stratejilerinden herhangi biri kullanıldığında harcanan süreden çok daha kısa bir sürede sonuca ulaşılmış olur (Wooley ve ark. 1991, Miller ve ark. 1992, Xu ve ark. 1994).

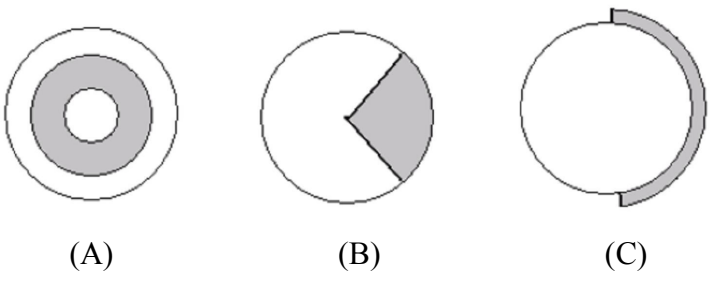


Şekil 1. 14. İki aşamalı sentez stratejisi

1.2.4. Dendritik Kopolimerler

Dendrimerler, mükemmel yapısı ve dış yüzeylerinde bir çok fonksiyonel gruba sahip olmalarından dolayı pek çok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Dendrimerler farklı yapı bloklarından sentezlenebilirler. Bu tip dendrimerlere dendritik kopolimerler denir.

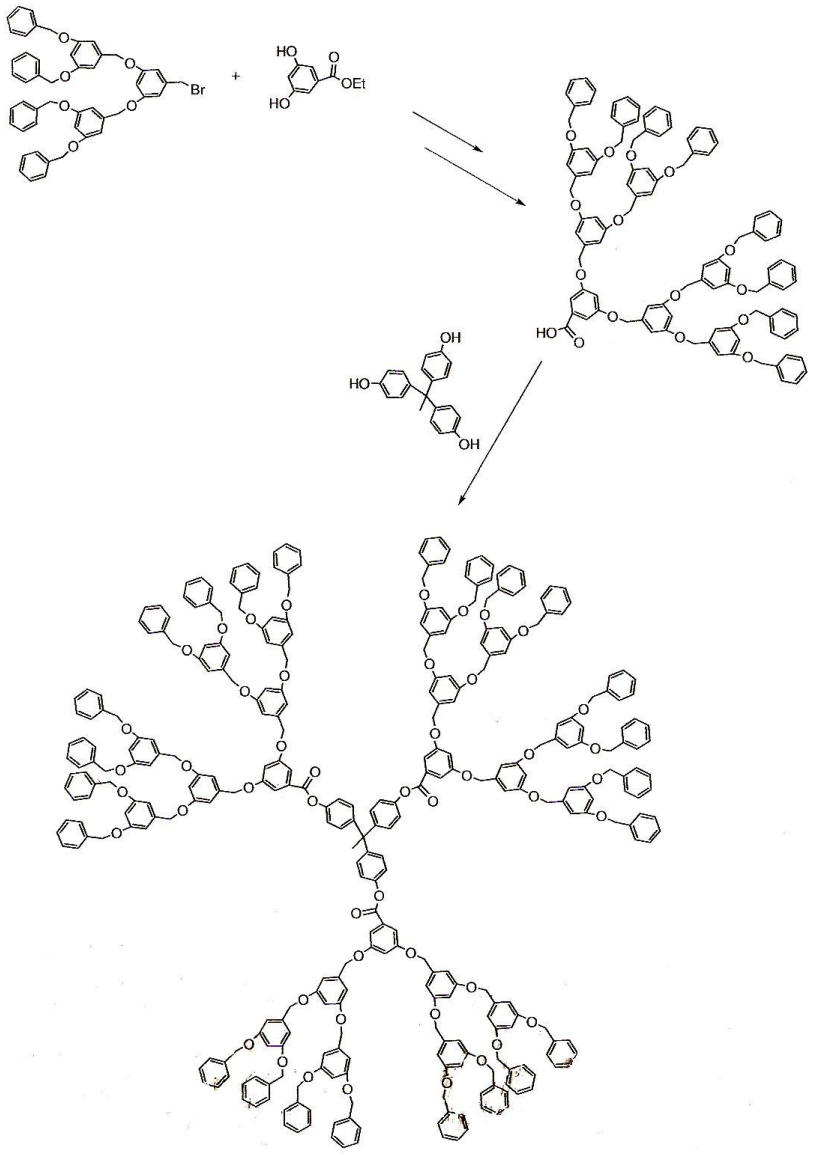
Dendritik kopolimerler, dendrimerlerin spesifik bir grubudur. Üç farklı tipte kopolimer vardır. Bunlar; parça (segment) blok dendrimer, tabaka (katman) blok dendrimer ve yüzey blok dendrimerlerdir (Şekil 1. 15) (Dilek 2009).



Şekil 1. 15. Dendritik kopolimerlerin çeşitleri (A) Tabaka (katman) blok dendrimer (B) Parça (segment) blok dendrimer, (C) Yüzey blok dendrimer

1.2.4.1. Tabaka (Katman) Blok Dendrimerler

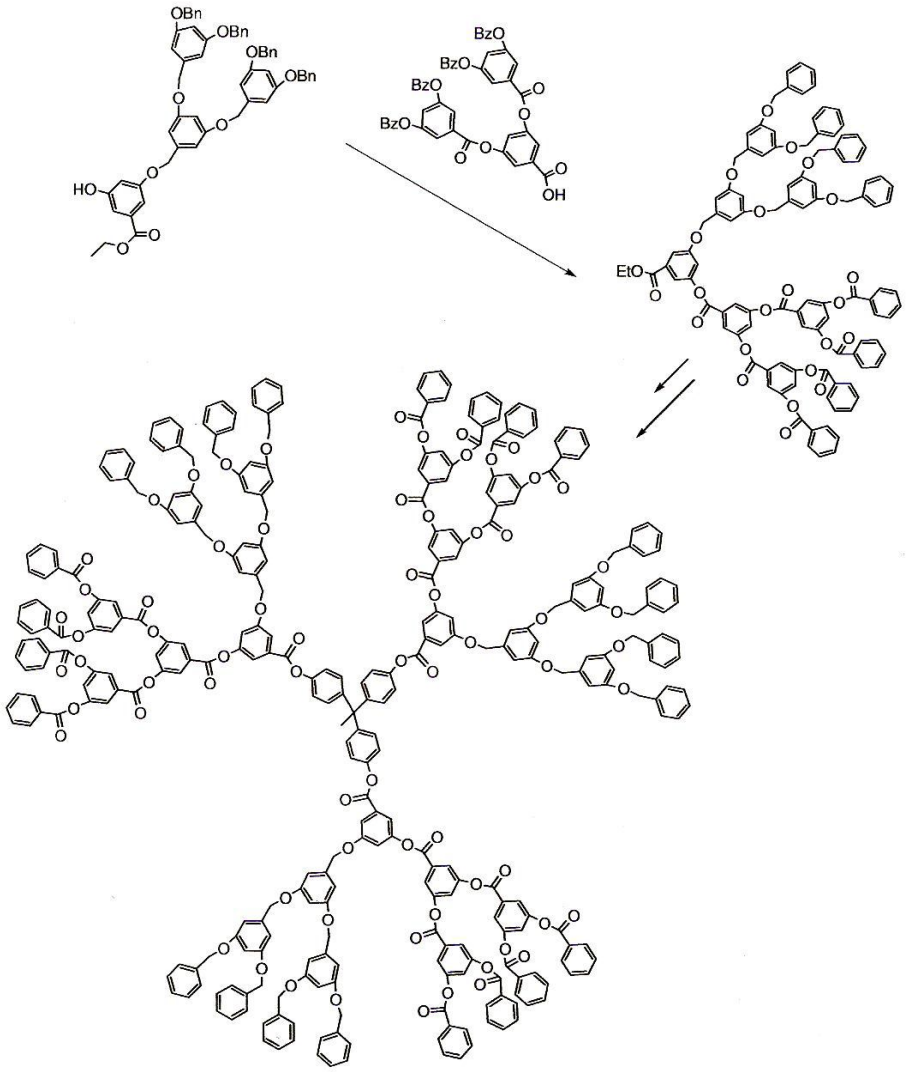
Tabaka blok dendrimerler, farklı kimyasal yapıya sahip eşmerkezli kürelerden oluşmuştur. Şekil 1.15 (A)'da görüldüğü gibi çekirdek etrafında katmanların yerleşimi ile elde edilirler. Diverjent ve konverjent metotla sentezlenen örnekleri mevcuttur. İlk tabaka blok dendrimerin sentezi 1992 yılında Hawker ve Frechet tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada önceden sentezlenen poli benzil eter dendronları konverjent metot ile ester türevi monomere bağlanmıştır. Sentezlenen dendronlar üç fenolik grup içeren çekirdeğe bağlayarak reaksiyon tamamlanmıştır (Şekil 1. 16) (Şeber 2004).



Şekil 1. 16. Sentezlenen ilk tabaka (katman) blok dendrimeri

1.2.4.2. Parça (Segment) Blok Dendrimerler

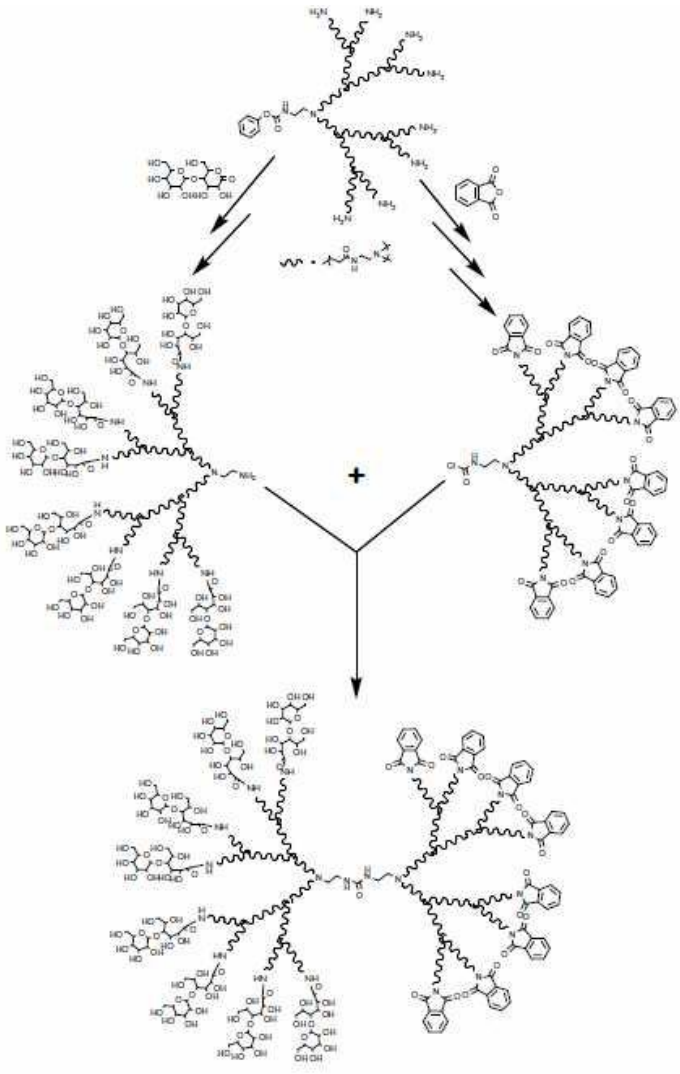
Parça (segment) blok dendrimerler, farklı yapıdaki dendritik parçaların aynı çekirdeğe bağlanması ile oluşmaktadır (Sekil 1. 17). Bu tür dendrimer yapıları simetrik değildir ve yüzeylerinde çok çeşitli fonksiyonel grup barındırırlar. Sentezlerinde konverjent sentez metodu kullanılır (Klajnert vd. 2001). Bu tür dendrimerler ilk olarak Hawker ve Fréchet (1992) tarafından sentezlenmiştir.



Şekil 1. 17. Sentezlenen ilk parça (segment) blok dendrimeri

1.2.4.3.Yüzey Blok Dendrimerler

Yüzey blok dendrimerlerde, dendrimerin yüzeyindeki sınırlı alanda iki veya daha fazla farklı türde uç grup yer alır. Bu tip dendrimerler parça blok dendrimerlere benzerler. Tek fark parça blok dendrimerlerde farklı dendronlar aynı çekirdeğe bağlanırken yüzey blok dendrimerlerde, aynı dendronun yüzeyi modifiye edilmiş versiyonları simetrik olmayan dendrimerleri vermek üzere çekirdeğe bağlanır. Şekil 1. 18 'de Wooley ve arkadaşlarının (1991) 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 şekil 1.18' de görüldüğü gibi kendi küresel şeklinden ve farklı son gruplarından dolayı güçlü bir dipol momente sahiptir (Şeber 2004).



Şekil 1. 18. Bir yüzey blok dendrimer örneği

1.2.5. Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi

Bir dendrimerin yüksek jenerasyonlara ulastıkça biçimsel davranısı, kısa monomerlerin küçük boşlukta hızlı çoğalmasına neden olur; dendronların esnekligi ve uç grupların birbiri ile etkileşime girme yetenegi (örneğin hidrojen bağları) yoğun dış kabuk oluşumunu sağlar. Büyüme ile dendrimerlerin dış yüzeyinin artarak kalabalıklaştığı buna nazaran 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.

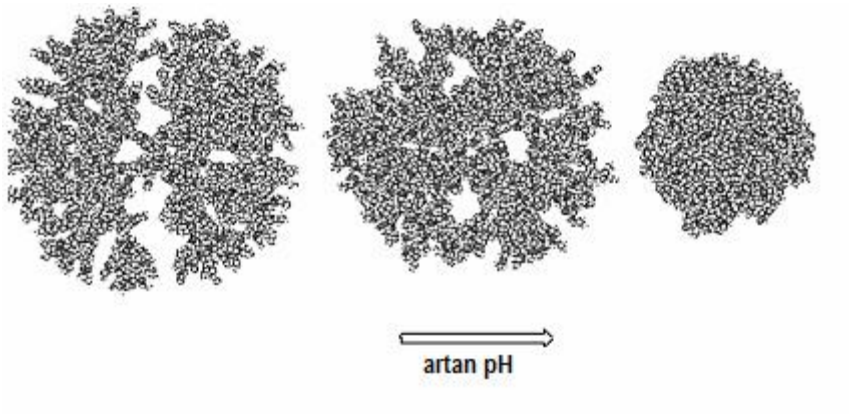
Hesaplamalar moleküler dinamiklere dayansa da tüm jenerasyonların esnek dendrimerleri, yoğun iç bölge ve molekülün yüzeyine yakın daha az yoğun bölge özelliği gösterir.

Düşük jenerasyon dendrimerler yüksek jenerasyonlulara kıyasla düşük seviyede geriye doğru katlanma özelligi gösterirler. Jenerasyon artısıyla geriye doğru katlanma artmasına rağmen moleküler yoğunluk dendrimerin bütünü boyunca neredeyse uniformdur (Sancaktaroğlu 2008).

1.2.6. Dendrimerlere pH 'ın Etkisi

Amino uç gruplu PPI [poli(propilen imin)] ve PAMAM [poli(amido amin)] temel yüzey grupları olduğu gibi basit bir iç yapıya da sahiptirler.Tersiyer amin içeren iç yapıya sahip bu tip dendrimerler için düşük pH bölgesi pozitif yüklü amonyum grupları arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak genişlemiş yerleşim düzenine yol açar.

Nötral pH'da iç kısımdaki yüklenmemiş tersiyer ve pozitif yüklenmiş yüzey amin grupları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanan geriye doğru katlanma meydana gelir. Daha yüksek pH ($pH \geq 10$) 'larda molekül değerliği nötral oldukça büzülür kompakt ağ sistemindeki kayba dayanan dendrimer kolları ve yüzey grupları arasındaki itme kuvvetlerinin minimuma ulaştığı daha küresel bir yapı halini alır. Bu pH'da yerleşim düzeni zayıf "dendronlar arası" itme kuvvetinin sonucu olarak daha yüksek derecede geriye doğru katlanmaya sahip olur. Sekil 1.19 'da artan pH ile dendrimer yapısal değişimi gösterilmiştir (Sancaktaroğlu 2008).



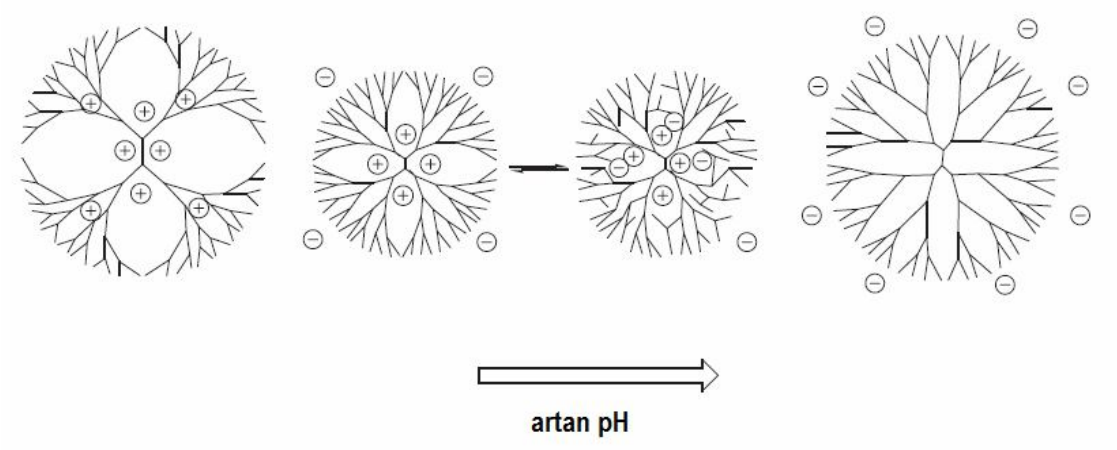
Şekil 1. 19. Farklı pH'larda G6-PAMAM dendrimerlerinin üç boyutlu yapısı

1.2.7. Dendrimerler ve Çözücünün Etkisi

Çözücünün dendrimer yapıyı çözme yeteneği dendrimer yerleşim düzenini incelemede çok önemli bir parametredir. Dendrimer jenerasyonunun farklı çözücülerde fonksiyonu olarak dendrimer biçimsel değişimi üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda moleküler dinamikler uygulanmıştır.

Tüm jenerasyonlarda dendrimerler çözücü kalitesi yani çözünme azaldıkça daha geniş çapta geriye doğru katlanma gösterirler. Buna rağmen daha esnek olarak düşük jenerasyonlu dendrimerler zayıf çözünme sonucu olarak geriye doğru katlanmaya, yüksek jenerasyon dendrimerlere nazaran daha çok eğilim gösterirler. Sekil 1. 20 'de artan pH' la biçimsel değişim gösterilmiştir.

Düşük jenerasyonların yüksek jenerasyonlara nazaran artmış çözünürlüğü, düşük jenerasyon dendrimerlerin çözücü moleküllere dendrimer içine işleme olanağı veren daha açık yapısından ileri gelebilir (Sancaktaroğlu 2008).

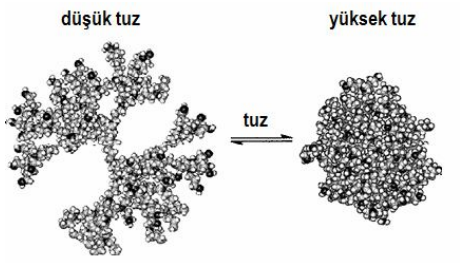


Şekil 1.20. Farklı pH'larda biçimsel değişimin iki boyutlu gösterimi

1.2.8. Dendrimerler ve Tuzun Etkisi

Moleküler simülasyonlar (benzetimler) genellikle yüksek iyonik dayanımının (yüksek tuz konsantrasyonu) yüklenmiş PPI dendrimerleri üzerinde güçlü etkisi olduğunu ve artan pH veya zayıf çözünürlük ile de benzeri gözlenen yüksek geriye doğru katlanma şeklinde büzülmüş bir yapıyı desteklediğini göstermiştir.

Düşük tuz koşullarında yüklü dendrimer segmentleri arasındaki itme kuvvetleri, yapıdaki yük itimini en aza indirmek için geniş yerleşim düzeniyle sonuçlanır. Sekil 1. 21 'de artan iyonik dayanım ile dendrimerlerin yerleşim düzenindeki değişim gösterilmiştir (Sancaktaroğlu 2008).



Şekil 1.21. Dendrimerlerin iyonik dayanım artısı ile üç boyutlu biçimsel değişimi

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

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.

Mark ve arkadaşlarının (2003) yaptıkları çalışmada, Cu(II) metal merkezine sahip üç jenerasyonlu piridin-2,6-dikarboksamid kilit dendrimerlerini sentezlemiş ve bu yapıların konformasyonlarını, elektrik transferlerini HPLC, Electrosprey Kütle Spektrometrisi gibi çeşitli spektoskopik yöntemlerle incelemişlerdir.

Chohan' ın (2001) yaptığı çalışmada, 2-Furankarboksialdehit, 2-tiyofenkarboksialdehit ile benzoilhidrazin, nikotinoilhidrazin ve salisioilhidrazin' den türetilen O-N-O ve S-N-O tipi Schiff bazlarının Co^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemiştir.Escherichhia coli, Staphylococcus ve Pseudomonas aeruginosa bakterilerine karşı biyolojik aktivite özelliklerini incelemiştir.

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.

Kopel ve arkadaşlarının (1998a) 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. Karboksilik asit köprülü Fe(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır. Dikarboksilik veya trikarboksilik asitler zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişiminde köprü olarak davranırlar.

Kopel ve arkadaşlarının (1998b) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) komplekslerinin 6-metil-2,4-piridindikarboksilik asit ($mdicarpyH_2$) veya 3,5-pirazoldikarboksilik asit ($pyrdicaH_2$) ile köprülü bileşikleri sentezlenmiştir. Yapılan analizlere göre bu komplekslerin dikarboksilik asit ile köprülenmiş yüksek spinli beş koordineli Fe(III) merkezlerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. S1 = S2 = 3/2 spin-değişim modeli deneysel sonuçlara birebir uymaktadır. Zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişimi bütün komplekslerde görülmüştür. İki çekirdekli kompleksler için değişim parametresi 1.84 - 5.54 cm^{-1} arasında değişmektedir.

Koç ve Uçan' ın (2007) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (DCPI-TRIPOD) veya 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (CPI-TRIPOD) ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Trikarboksilik asit köprülü Fe(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır.

Uysal ve Uçan' ın (2009) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-karboksibenzimino)-1,3,5-triazin ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır. Yapıları elementel analiz, 1H-nmr, FT-IR spektroskopisi, LC-MS, termal analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Uysal ve Koç'un (2010) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin (SalophH2) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-(4,6-bis(4-karboksifeniloksi)-1,3,5-triazin-2iloksi) benzimino)-1,3,5-triazin ve 2,4,6- tris(4-(4,6-bis(3,5-dikarboksifeniloksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi) benzimino)-1,3,5-triazin ile yeni çok çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır.

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.

Koçyiğit ve Güler' in (2009) yaptıkları çalışmada, ilk olarak 1,3,5-tris(bromometil)benzen ve 4-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen (TRIPOD) sentezlenmiştir. İkinci olarak, bu yapı p-aminobenzoik asit ile Schiff bazı türevine dönüştürülerek TCPIM-TRIPOD sentezlenmiştir. Daha sonra, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin TCPIM-TRIPOD ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler Alfa Aesar, Sigma Aldrich ve Merck' ten temin edilmiştir Bu maddeler; 4-Aminobenzoik asit, o-hidroksibenzaldehit, susuz $FeCl_3$, $CrCl_3.6H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CdCl_2.H_2O$, trietilamin, etanol, metanol, diklormetan, toluen, N,N'-dimetilformamit, asetonitril, dietileter, 1,4 dioksan, etilasetat, kloroform, asetonitril, THF, DMSO, n-hekzan, aseton' dur.

3.2. Kullanılan Aletler

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

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

-Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi- Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı-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

3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Kompleksler

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

2. [Fe(Salen)L]: [Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]

3. [Cr(Salen)L]: [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]

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

5. $[Fe(Salen)L]_2Cu$: Bis[Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Cu(II)

6. $[Fe(Salen)L]_2Zn$: Bis[Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Zn(II)

7. $[Fe(Salen)L]_2Cd$: Bis[Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Cd(II)

8. $[Cr(Salen)L]_2Ni$: Bis[Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Ni(II)

9. $[Cr(Salen)L]_2Cu$: Bis[Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Cu(II)

10. $[Cr(Salen)L]_2Zn$: Bis[Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Zn(II)

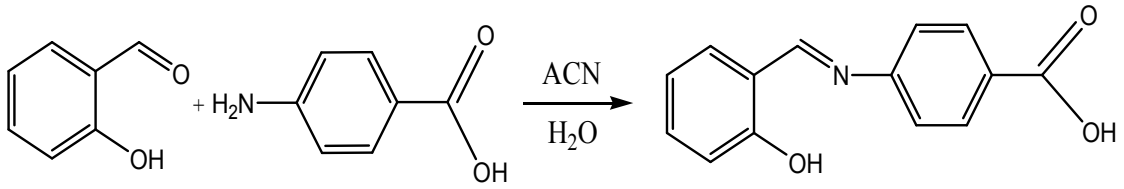
11. $[Cr(Salen)L]_2Cd$: Bis[Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit)]Cd(II)

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. 4-(2- hidroksibenzilidenamino) benzoik asit, (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.

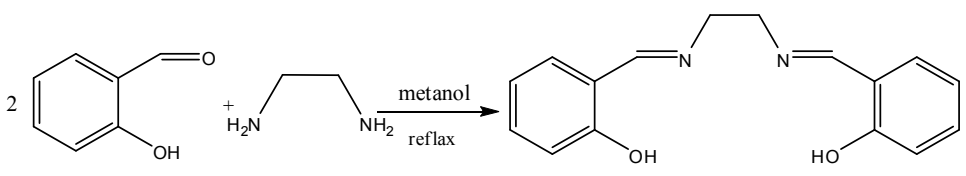
Verim: % 84 **E.N:** 280 ^{o}C. **Renk:** Parlak Sarı, **FT-IR (cm^{-1}):** 1679 (C=N), 1619 (C=O), 1283 (COO^-), 3067 (OH_{asit}), **^{1}H NMR (DMSO-D$_6$):** 6.546-7.672 (m, 8H, Ar-CH), 8.108 (s, 1H, -HC=N) , 8.961 (s, 1H, Ar-OH), 10.271 (s, 1H, COOH).



4.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) Sentezi:

2.44 g (20 mmol) o-hidroksibenzaldehit 20 mL metanol içerisinde çözüldü ve üzerine 0.66 mL (10 mmol) etilendiaminin 10 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak damlatılarak ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol ile yıkandı (2 x 10 mL) ve sıcak etanolde tekrar kristallendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Ligandlar literatüre göre sentezlendi (Koç 2007).

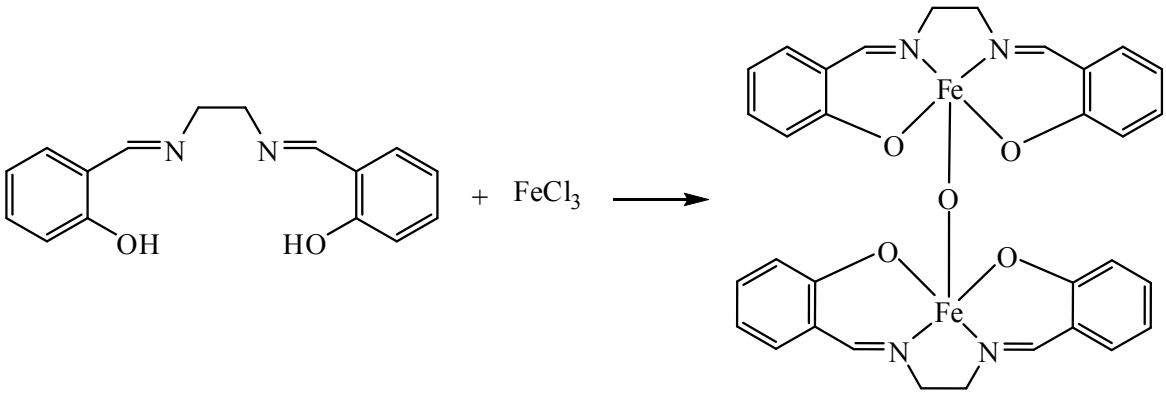
Salen; Verim: % 86, **E.N:** 128 °C, **Renk:** Sarı.



4.3. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)- etilendiaminin (Salen) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması:

1.34 g (5.0 mmol) Salen 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 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Kompleksler literatüre göre sentezlendi (Koç 2007).

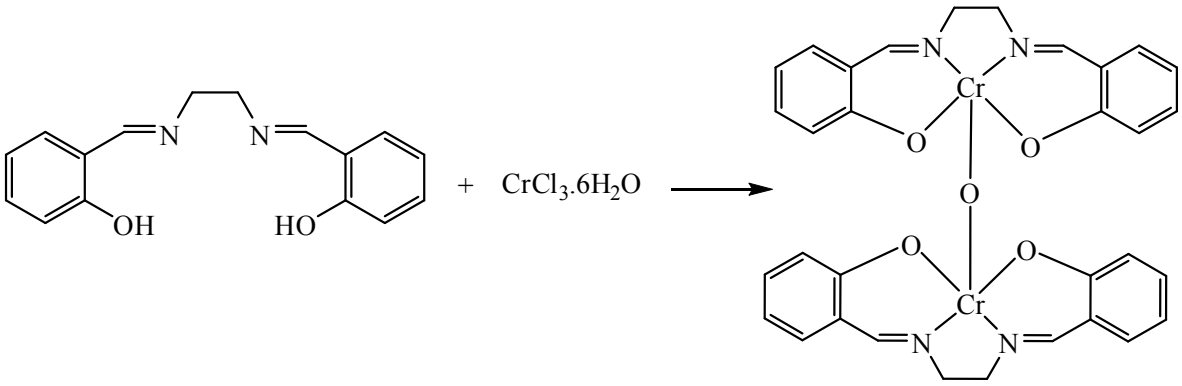
[{Fe(Salen)}$_2$O]; Verim: % 63**, E.N:** 352 °C, **Renk:** Açık Kırmızı.



4.4. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)- etilendiaminin (Salen) Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O] Kompleksinin Hazırlanması:

1.34 g (5.0 mmol) Salen 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 1 gece bekletilir daha sonra çözeltinin yarısı kadar saf su ilave edilerek su banyosunda ısıtılır. Karışım soğutulduktan sonra fazla NH_3 ilave edilir ve oluşan çökelti hemen vakum altında (1.0 bar) süzüldü, saf su ile yıkanarak 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu.Kompleksler literatüre göre sentezlendi (Koç 2007).

[{Cr(Salen)}$_2$O]; Verim: % 43, **E.N:** 399 °C, **Renk:** Yeşil.

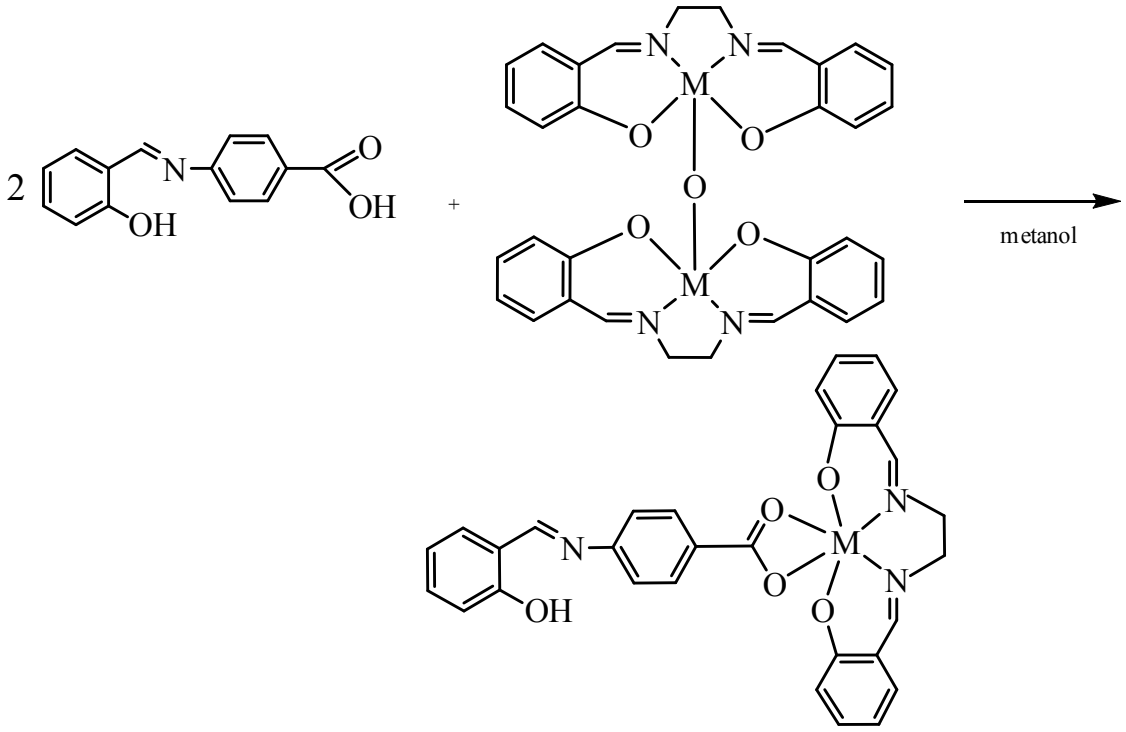


4.5. [Fe(Salen) (E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)], [Cr(Salen) (E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] Sentezleri:

0.48 g (2.0 mmol) (E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit (L^1)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.66 g (1.0 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O], 0.39 g (1.0 mmol) [{Cr(Salen)}$_2$O])' in 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 etüvde (0.4 bar) kurutuldu.

[Fe(Salen)L)]; Verim: %56, **E.N:** 201 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1623 (C=N), 1596 (C=O), 1293 (COO^-), 3047 (OH_{asit}), **Renk:** Kahverengi.

[Cr(Salen)L]; Verim: % 41, **B.N:** 288 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1613 (C=N), 1595 (C=O), 1399 (COO^-), 2924 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu yeşil.



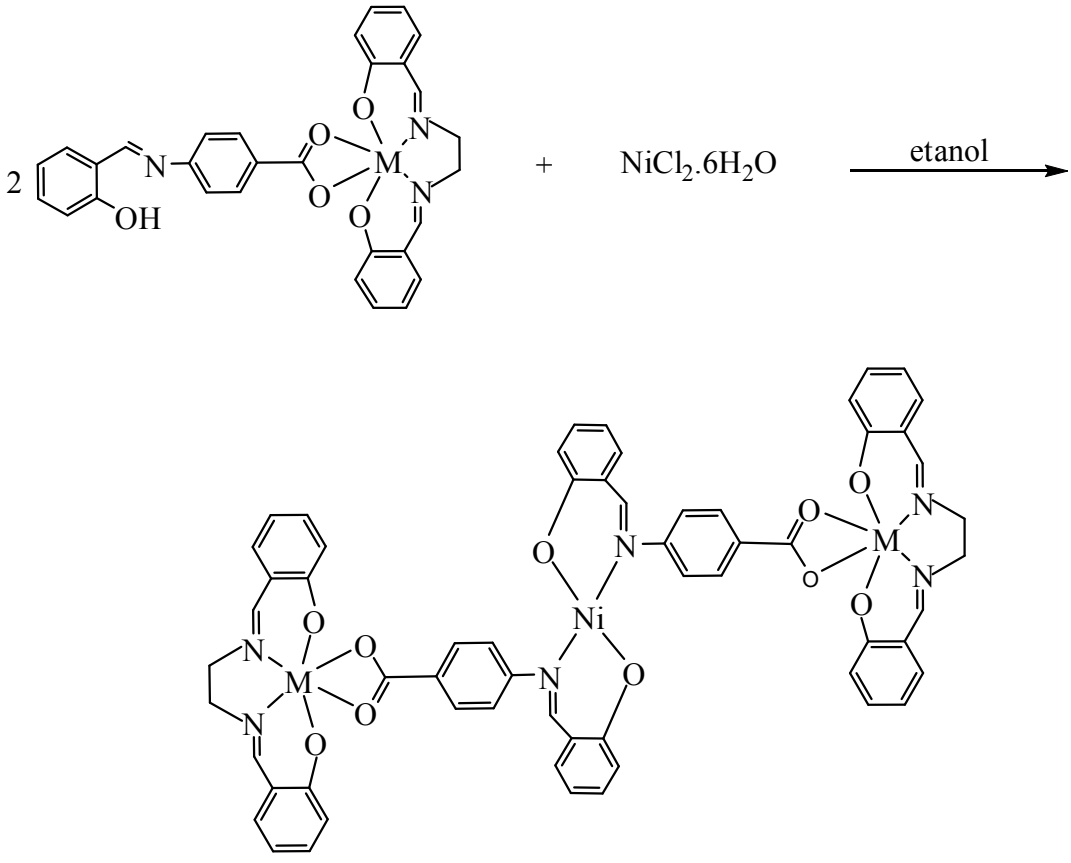
M: Fe(III), Cr(III)

4.6. [Fe(Salen) (E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen) (E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)]'in Ni(II) sentezi:

0.562 g (1 mmol) [Fe(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)] , (veya 0.554g (1mmol) [Cr(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)]) 'in 20 mL sıcak etanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.131g (0.50 mmol) $NiCl_2.6H_2O$'in 5 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 19 saat geri soğutucu altında 80 °C' de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, süzüntü etanol ile yıkandı ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu.

[Fe(Salen)L]$_2$Ni kompleksi; Verim: % 54, **B.N:** 242 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1623 (C=N), 1597 (C=O), 1385 (COO^-), 2932 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu kahverengi.

[Cr(Salen)L]$_2$Ni kompleksi; Verim: % 43, **B.N:** >400 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1597 (C=N), 1535 (C=O), 1400 (COO^-), 3208 (OH_{asit}), **Renk:** Açık yeşil.



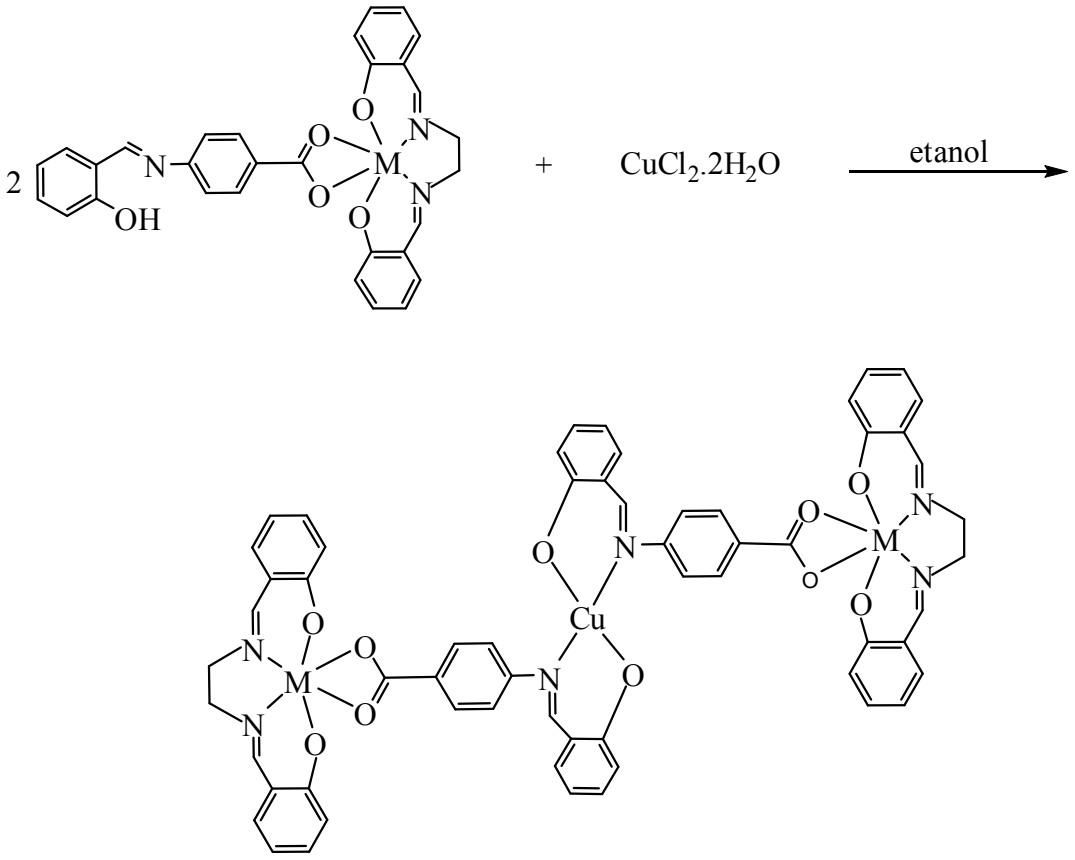
M: Fe(III), Cr(III)

4.7. [Fe(Salen)(E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)]'in Cu(II) sentezi:

0.562 g (1 mmol) [Fe(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)], (veya 0.554g (1mmol) [Cr(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)]'in 20 mL sıcak etanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.094g (0.50 mmol) $CuCl_2.2H_2O$'in 5 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak 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 etüvde (0.4 bar) kurutuldu.

[Fe(Salen)L]$_2$Cu kompleksi; Verim: % 58, **B.N:** 234 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1627 (C=N), 1598 (C=O), 1403 (COO^-), 3054 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu kahverengi.

[Cr(Salen)L]$_2$Cu kompleksi; Verim: % 46, **B.N:** >400 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1598 (C=N), 1537 (C=O), 1403 (COO^-), 3058 (OH_{asit}), **Renk:** Koyu Yeşil.



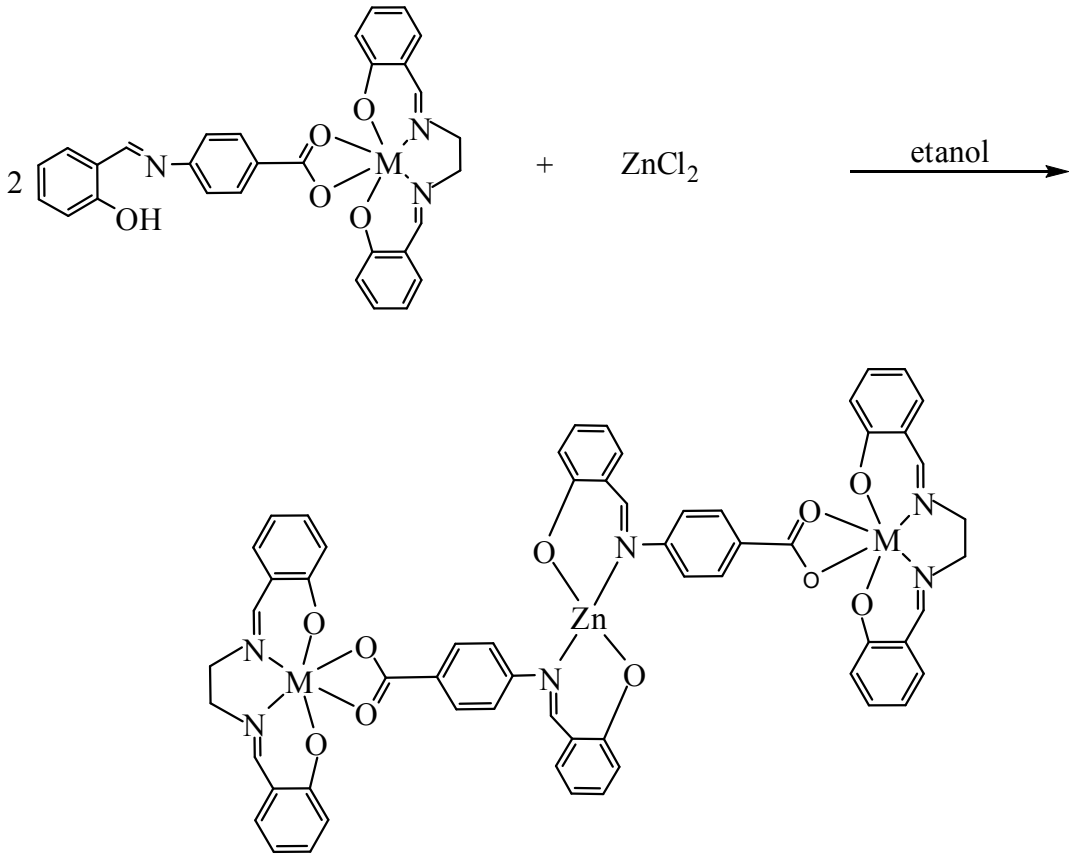
M: Fe(III), Cr(III)

4.8. [Fe(Salen)(E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)]'in Zn(II) sentezi:

0.562 g (1 mmol) [Fe(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)], (veya 0.554g (1mmol) [Cr(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)]'in 20 mL sıcak etanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.075g (0.50 mmol) $ZnCl_2$'in 5 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak 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 etüvde (0.4 bar) kurutuldu.

[Fe(Salen L]$_2$Zn kompleksi; Verim: % 61, **B.N:** 289 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1620 (C=N), 1597 (C=O), 1295 (COO^-), 3054 (OH_{asit}), **Renk:** Yeşil.

[Cr(Salen)L]$_2$Zn kompleksi; Verim: % 49, **B.N:** >400 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1596 (C=N), 1534 (C=O), 1399 (COO^-), 2928 (OH_{asit}), **Renk:** Yeşil.



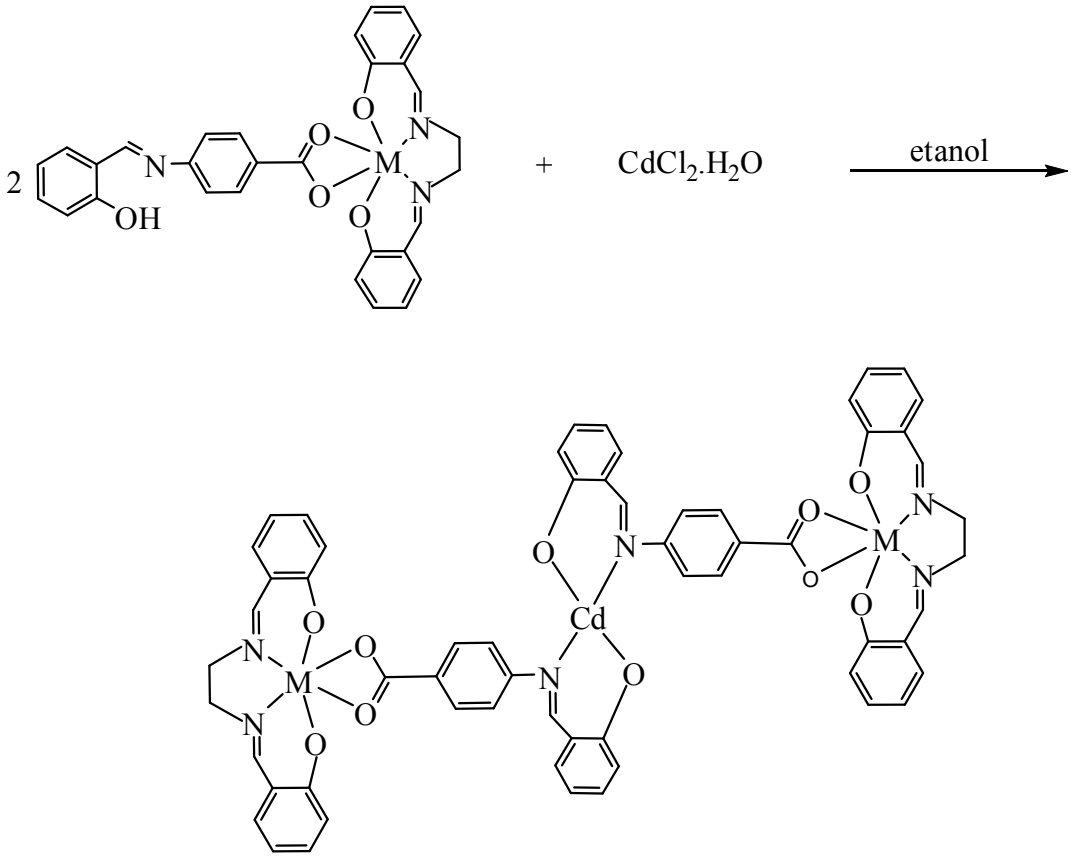
M: Fe(III), Cr(III)

4.9. [Fe(Salen)(E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)] ve [Cr(Salen)(E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)]'in Cd(II) sentezi:

0.562 g (1 mmol) [Fe(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)], (veya 0.554g (1mmol) [Cr(Salen)((E)-4-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit)]'in 20 mL sıcak etanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.111g (0.50 mmol) $CdCl_2.H_2O$'in 5 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak 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 etüvde (0.4 bar) kurutuldu.

[Fe(Salen)L]$_2$Cd kompleksi; Verim: % 62, **B.N:** 330 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1625 (C=N), 1596 (C=O), 1291 (COO^-), 3012 (OH_{asit}), **Renk:** Kahverengi.

[Cr(Salen)L]$_2$Cd kompleksi; Verim: % 45, **B.N:** >400 °C, **FT-IR (cm^{-1}):** 1597 (C=N), 1531 (C=O), 1399 (COO^-), 3342 (OH_{asit}), **Renk:** Yeşil.



M: Fe(III), Cr(III)

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın ilk aşamasında asimetrik bir Schiff bazı olan 4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit asetonitrilli ortamda sentezlendi (pH=5) (Şekil 5.1(1)). Kullanılan aldehit bileşiği o-hidroksibenzaldehit, kullanılan amin bileşiği ise 4-aminobenzoik asittir.

İkinci aşama olarak, N,N'-bis(o-hidroksibenziliden) etilendiamin (Salen) bileşiği (Şekil 5.1(2)) ve bu bileşiğin Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri ([{FeSalen}$_2$O], [{CrSalen}$_2$O]) literatüre uygun olarak sentezlendi (Şekil 5.1(3)) (Koç 2007).

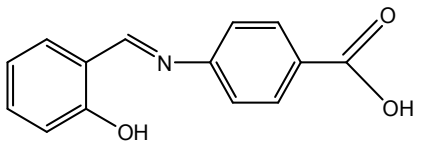
Deneysel bölümün üçüncü aşamasında sentezlenen asimetrik Schiff bazı 4-(2-hidroksi benzilidenamino) benzoik asit L_1 ile [{FeSalen}$_2$O] ve [{CrSalen}$_2$O] metal kompleksleri sırasıyla reaksiyona tabi tutularak yeni asimetrik Schiff bazı komplekslerinin ([Fe(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoikasit)], [Cr(Salen)(4-(2-hidroksibenzilidenamino) benzoik asit)]) sentezleri tamamlandı.

Son aşama olarak sentezlenen Schiff bazı kompleksleri etanollü ortamda $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CdCl_2.H_2O$ ile reaksiyona tabi tutularak heteronükleer schiff bazı kompleksleri elde edildi.

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

5.1. Spektroskopik Çalışmalar

Sentezlenen 4-(2-hidroksibenzilidenamino)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.

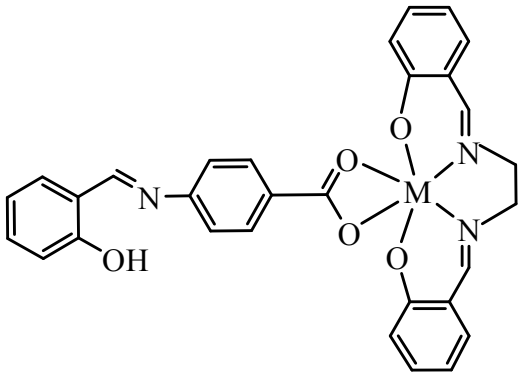


Şekil 5.1. Asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit, L.

FT-IR spektrumunda, 4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoikasit (L) ligandının çıkış maddelerinden asetaldehit' e ait 1703 cm^{-1}' deki C=O karbonil piki, Schiff baz ligandının (L) oluşumu sonucunda kaybolmuştur ve yeni oluşan C=N imin piki 1676 cm^{-1}' de görülmektedir. FT-IR spektrumunda L ligandının diğer çıkış maddesi olan 4-aminobenzoik asit' e ait olan 3460 ve 3359 cm^{-1}' deki keskin amin pikleri, L ligandının oluşumuyla kaybolmuştur. Bu da 4-aminobenzoik asit' in NH_2 grubundaki azotun C=N imin azotuna dönüştüğünü desteklemektedir. L ligandına ait FT-IR spektrumunda, 2537 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit OH' ına ait geniş pik de Schiff bazı ligandının oluştuğunu desteklemektedir (Spektrum 2).

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

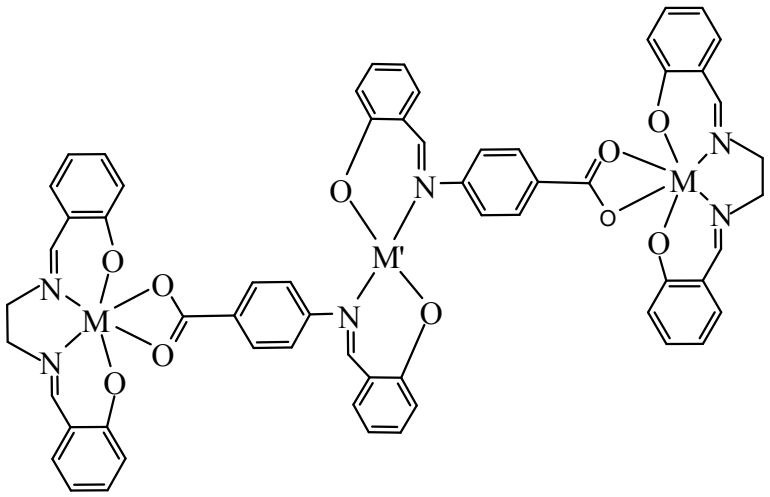
Şekil 5. 1 ' de görülen L ligandının Salen kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde [{FeSalen}$_2$O] ve [{CrSalen}$_2$O] kompleksleri için sırasıyla 1560 ve 1614 cm^{-1} de gözlenen C=N pikleri, Salen kapanma kompleksinin oluşumu sonucunda sırası ile 1596 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} ' de gözlenmiştir (Yılmaz Obalı 2010).



M: Fe(III), Cr(III)

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

L ligandında 1283 cm^{-1}' de gözlenen COO^- piki Salen kapanması sonucunda [Fe(Salen)L] ve [Cr(Salen)L] için sırasıyla 1293 ve 1399 cm^{-1}' e kayma göstermiştir. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyona katıldığına işarettir. (Spektrum 3 / 4).



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

Şekil 5.3. $[M(Salen)L]_2M'$ hetereonükleer kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Sentezlenen [Fe(Salen)L] ve [Cr(Salen)L] komplekslerinin Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) ile olan heteronükleer komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde [Fe(Salen)L] ve [Cr(Salen)L] bileşiklerinde gözlenen fenolik OH bağına ait olan sırasıyla 3047 ve 2924 cm^{-1} spektrumlarının heteronükleer bileşiklerinin oluşumu sonucunda kaybolduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin Elementel Analiz değerleri alındı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ligandın ve heteronükleer komplekslerin sentezlendiği desteklenmiştir (Çizelge 3).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada elektron verici özdeş gruplara sahip olan tek yönlü asimetrik Schiff bazı sentezlenerek yapısı aydınlatılmıştır. Daha sonra bu asimetrik Schiff bazının karboksilik asit uçlarından [{FeSalen}$_2$O] ve [{CrSalen}$_2$O] kompleksleri ile kapama yapılarak mono nükleer kompleksler sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Daha sonra bu kompleksin Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) gibi metallerle heteronükleer kompleksleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

6.2. Öneriler

Çalışmanın devamı olarak sentezlenen komplekslerin Manyetik Süseptibilitesi, UV, Florometri ve Dönüşümlü Voltametre ile elektrokimyasal çalışmaları ayrıca yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

Akdemir, B., Güneş, S. and Genç, A., 2009, Artificial neural network training models in prediction of concrete compressive strength using euclidean normalization method, 3rd Int. Conf. on Complex Systems and Applications-ICCSA 2009, *Le Havre-France,* 160-165.

Aksu M., 2001, Çinko(II)Kadmiyum(II) ve Hg(II) İyonları ile Schiff Bazları Arasında Mono-, Di- ve Tri nükleer Komplekslerin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Shargi, H. ve Shamsipur, M. Fresenius (1999), *J. Anal. Chem.,* 365, 511-515.

Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Shargi, H. ve Shamsipur, M. (1999), *Pol. J. Chem.,* 73, 915.

Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., Smith W.E., 1992. Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene. *Thermoch. Acta,* 208, 125-131.

Anderson, O.P., Cour, A. L., Fındeısen, M., Hennıg, L., Sımonsen, 0., Taylor, L. ve Toftlund, H. (1997), *J. Chem. Soc.,* Dalton Trans. III.

Bakker, E., Buhlman, P. ve Prestsch, E.. (1997), *Chem. Rev.,* 97, 3083.

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

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. Reddy, K.H., Reddy, P.S., 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. *Transition Met. Chem.,* 25(5), 505-510.

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.

Boğa, G. 2006, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Buhlman, P., Prestsch, E. ve Bakker, E. (1998), *Chem. Rev.,* 98, 1593.

Cameron, P.A, Gibson, V.C., Redshaw, C., Segal, J.A., Bruce, M.D., White, A.J.P. ve Williams, D.J. (1999), *Chem. Comm.,* 1883.

Cameron, P.A., Gibson, V.C., Irvine, D.J. (2000), *Angew. Chem. Int. Ed.* 39,2141.

Caminati, G., Turro, N.J., ve Tomalia, D.A., 1990, "Photophsysical investigation of starburst dendrimers and their interactions with anionic and cationic surfactants", *J. Am. Chem. Soc,* Vol.112, pp.8515-8522.

Chohan,Z.H., 2001, Synthesis, Characterization, and Biologial Properties of Bivalent Transition Metal Complexes of Co(II), Cu(II) , Ni(II) , and Zn(II) with Some Acylhydrazine Derived Furanyl and Thienyl ONO and SNO Donor Schiff Base Ligands,*Synth. React.Inorg. Met. Org. Chem.* ,31(1), 1-16.

Choi M, Aida T, Yamazaki T ve Yamazaki I., 2001. A Large Dendritic Multiporphyrin Array as a Mimic of The Bacterial Light-Harvesting Antenna Complex: Molecular Design of an Efficient Energy Funnel For Visible Photons. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40: 3194–3198.

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, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Yüksek Lisans Tezi, 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.

Fréchet, J.M.J., Tomalia D.A., 2001, Dendrimers and Other Dendritic Polymers, *John Wiley and Sons.,* 648 p.

Gao, C., Yan, D., 2004, "Hyperbranched polymers from synthesis to applications", *Prog. In polymer Science.,* Vol.29, pp.183-275.

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

Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1990a, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture a new convergent approach to dendritic macromolecules", *J. Am. Chem. Soc.,* Vol.112 (21), pp.7638-7647.

Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1990b, "Control of surface functionality in the synthesis of dendritic macromolecules using the convergent growth approach macromolecules", *American Chemical Society,* Vol.23, pp.4726-4729.

Hawker, C.J., Fréchet, J.M.J., 1992, "Unusual macromolecular architectures: The convergent growth approach to dendritic polyesters and novel block copolymers", *J. Am. Chem. Soc.,* Vol.114, pp.8405-8413.

Hawker, C.J., Wooley, K.L., and Frechet, J.M.J. 1993, "Unimolecular micelles and globular amphiphiles: Dendritic macromolecules as novel recyclable solubilization agents", *J. Chem. Soc. Perkin Trans.,* Vol.1, pp.1287-1297.

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

Hormnirun, P., E.L., Marshall, V.C., Gibson, A.J.P., White ve Williams, D.J. (2004), *J. Am. Chem. Soc.,* 126, 2688.

Hult, A., Malmström, E., Johansson M., 1999, "Hyperbranched polymers", *Advances in polymers science,* Vol.143, pp.1-34.

Kadayıfcı K., 2009, Konverjent Yaklasım Metodu Kullanılarak Florlu Uç Grup Taşıyan Poli(Aril Eter) Dendritik Kaliksarenlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Afyon.

Karabulut, F. 2007, MSc Thesis, *Ege University,* Graduate School of Natural and Applied Sciences.

Karakaya, C., 2005, "Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine formaldehyde resins", Yüksek Lisans tezi, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi,* 85 s., Ankara.

Kim, S. J., Shin, C. K., Kim, G.J. 2004, *Tetrahedron Lett.,* 45: 7429.

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

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.

Koçyiğit, Ö., 2009, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Koçyiğit, Ö., Güler, E. 2009, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*, DOI 10.1007/s10847-009-9664-0.

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

Kopel, P., Biler, M., Travnieek, Z., Nadvornik, M. 1998b, Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultas Rerum Naturalium, *Chemica* 37.

Lima, R.L., Teixeira, L.R.S., Carneiro,T.M.G.,Beraldo, H., 1999 "Nickel(II),Copper(I) and Copper(II) Complexes of Bidentate Heterocyclic Thiosemicarbazones", *J. Braz.Chem.Soc.,* 10(3): 184-188.

Malmström, E., Hult, A., 1997, "Hyperbranched polymers: A review journal of macromolecular science", *Rev. Macr. Chem. Phys.* Vol.37(3), pp.555-559.

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.

Mark R. Rauckhorst, Paul J. Wilson, Susan A. Hatcher, Christopher M. Hadad and Jon R. Parquette, 2003, Locking Dendrimer Conformation Through Metal Coordination: *Tetrahedron*, 59, 3917-3923.

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.

McLachlan, G.A., Muller, J.G., Rokita, S.E., Burrows, C., 1996. Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta,* 251(1-2), 193-199.

Miller, T.M., Neenan, T.X., Zayas, R., Bair, H.E., 1992, "Synthesis and characterization of a series of monodisperse, 1,3,5-phenylene-based hydrocarbon dendrimers including C276H186 and their fluorinated analogs", *J. Am. Chem. Soc.,* Vol.114, pp.1018-1025.

Mourey, T.H., Turner, S.R., Rubenstein, M., Frechet, J.M.J., Hawker, C.J. and Wooley, K.L., 1992, "Unique behaviour of dendritic macromolecules: Intrinsic viscosity of polyether dendrimers", *Macromolecules,* Vol.25, pp.2401-2406.

Munoz-Hernandez, M.A., Mckee, M.L., Keizer, T.S., Yearwood, B.C., Atwood, D.A. 2002, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 410.

Newkome, G.R., Yao, Z.Q., Baker, G.R., Gupta, V.K., 1985, "Micelles. Part 1. Cascade molecules: A new approach to micelles. A [27]-arborol", *J. Org. Chem*., Vol.50 (11), pp. 2003-2004.

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

Özdemir Ü., 2000, Çeşitli Mangan ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Yeşil Bitkilerin Fotosentezindeki Katalizör Rollerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Öztürk, N.S., 1998. Degisik Piridin Aldehitler ile Çesitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,* Doktora Tezi, 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.

Reddy, K.H., Reddy, P.S., 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. *Transition Met. Chem.,* 25(5), 505-510.

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

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

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

Sancaktaroğlu, E., 2008, Bitim İşlemlerinde Pamuk, Pamuk/Poliester Karışımlı Kumaşlarda Dendrimerlerin Renk Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Bursa.

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

Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *J. Med. Chem.,* 25(10), 1261-1264.

Seiler, M., 2002, "Dendritic polymers-interdisciplinary research and emerging applications from unique structural properties", *Chem. Eng. Tech.,* Vol.25, pp.237-253.

Serin, S., 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçis Metalleri ile Kompleks Formasyonları, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.

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

Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Shargi, H. ve Naeimi, H. (2000), *Anal. Chim. Acta.,* 408, 271.

Sigman, D.S., Graham, D.R., D'Aurura, V., Stern, A.M. 1979. Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of Escherichia coli DNA Polymerase I. *J. Biol. Chem.,* 254(24), 12269- 12272.

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.

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

Tomalia, D.A., Baker, H., Dewald, J.R., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., 1985, "A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules", *Polym. J.,* Vol.17, pp.117-132.

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

Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands. *Inorg. Chem.,* 25(13), 2265-2268.

Turan N., 2008, Tiyadiazol Türevi Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Spektroskopik Özelliklerinin Araştırılması Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Elazığ.

Tümer, M., Köksal, H., Sener, M. K., Serin, S. 1999, *Transition Metal Chem.,* 24, 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.

Usta S., 2011, Makro Moleküler Ligandlar ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı.

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.

Uysal, Ş., Uçan, H. I. 2009, *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem,* 65:403–409.

Uysal, Ş., Uçan, H. I. 2009, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65:299–304.

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.

Vögtle, F., Buhleier, E., Wehner, W., 1978, "Cascade-chain-like and nonskid-chain-like synthesis of molecular cavity topologies", *Synthesis,* pp.155-158.

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.

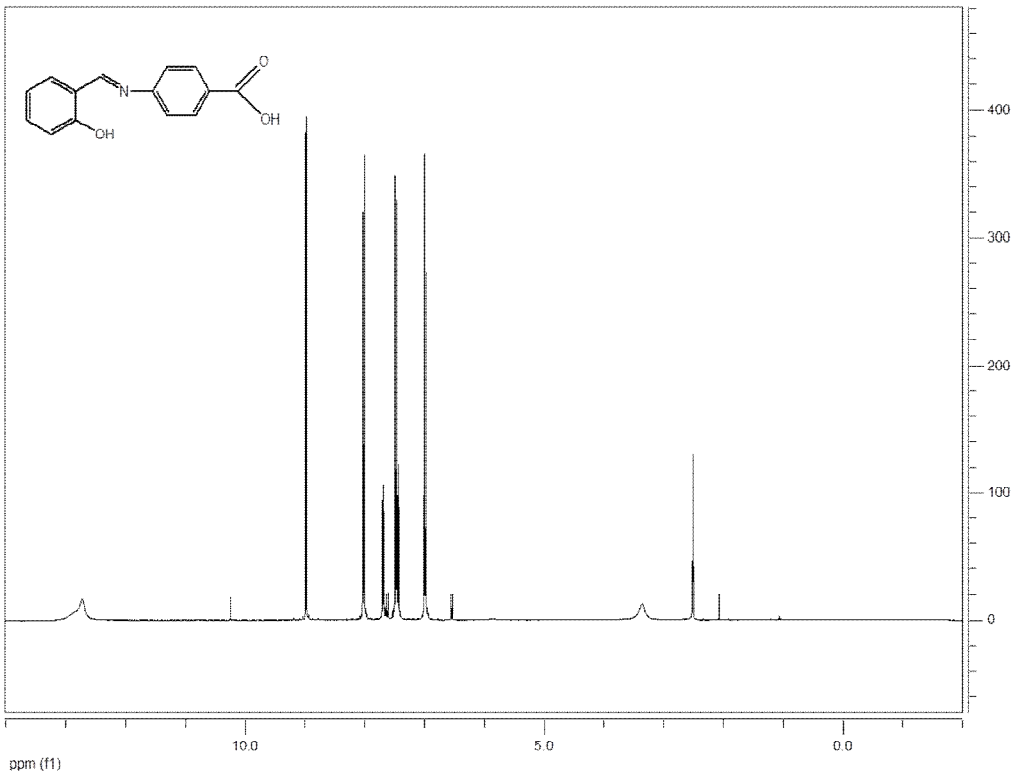
Wooley, K.L., Hawker, C.J., Fréchet, J.M.J., 1991, "Hyperbranched macromolecules via a novel double-stage convergent growth approach", *J. Am. Chem. Soc.,* Vol.113, pp.4252-4261.

Xu, Z.F., Kahr, M., Walker, K.L., Wilkins, C.L., Moore, J.S., 1994, "Phenylacetylene dendrimers by the divergent, convergent, and double-stage convergent methods", *J. Am. Chem. Soc.,* Vol.116, pp.4537-4550.

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

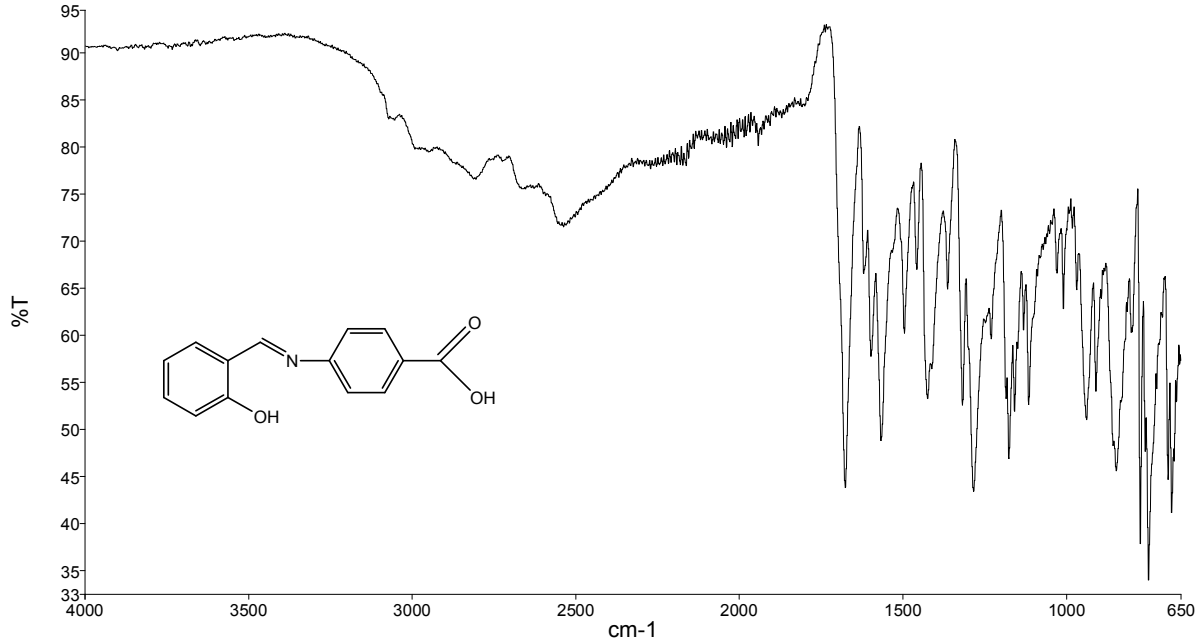
EKLER

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

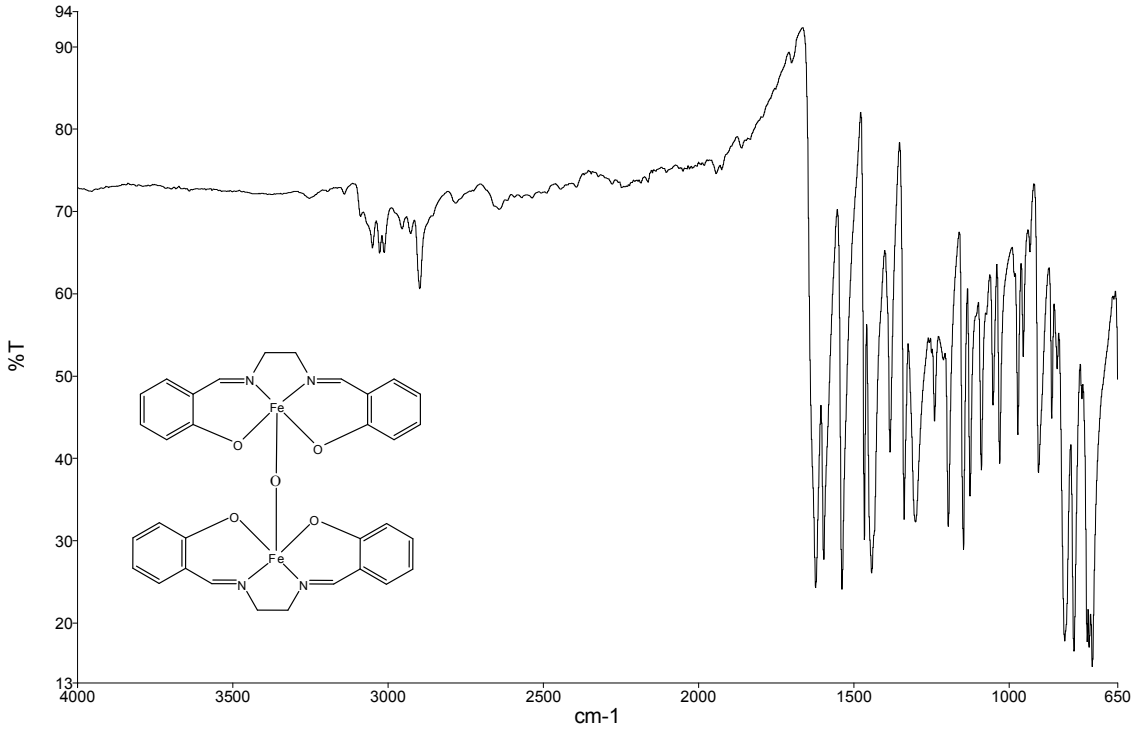


Spektrum 1. 4-(2- hidroksibenzilidenamino) benzoikasit, L, ligandının ^{1}H-NMR spektrumu (D_6-DMSO)

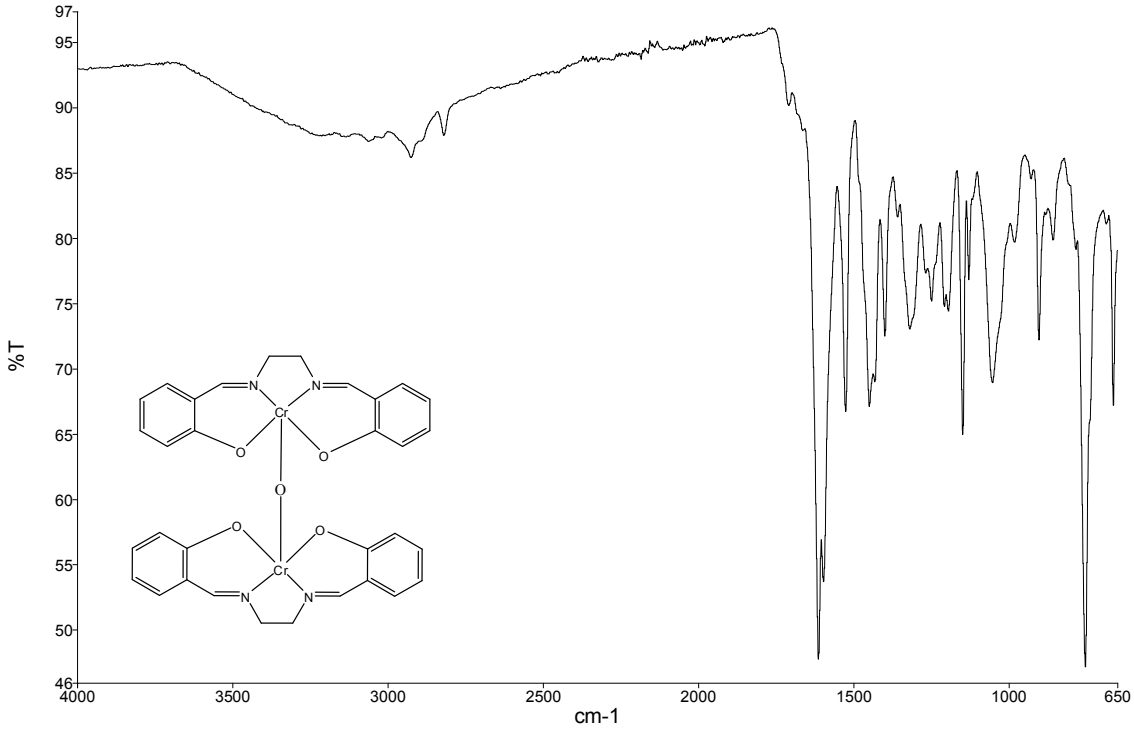
EK-2: FT-IR Spektrumları



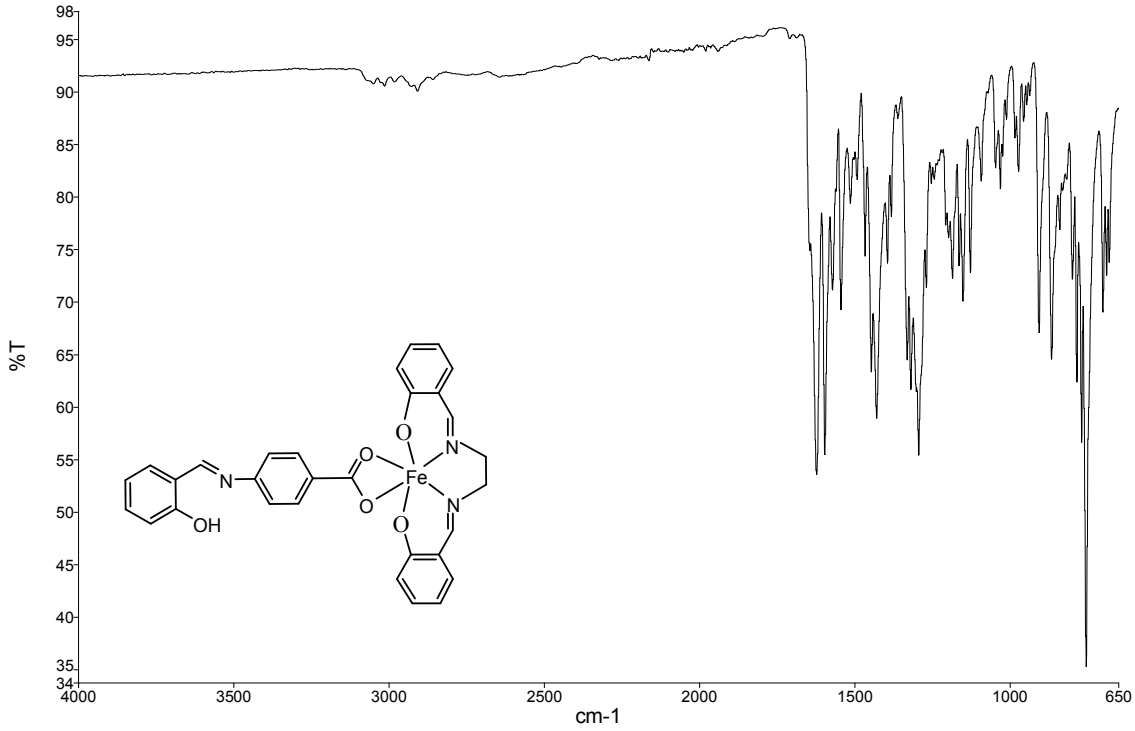
Spektrum 2. 4-(2- hidroksibenzilidenamino) benzoikasit, (L), ligandının FT-IR spektrumu



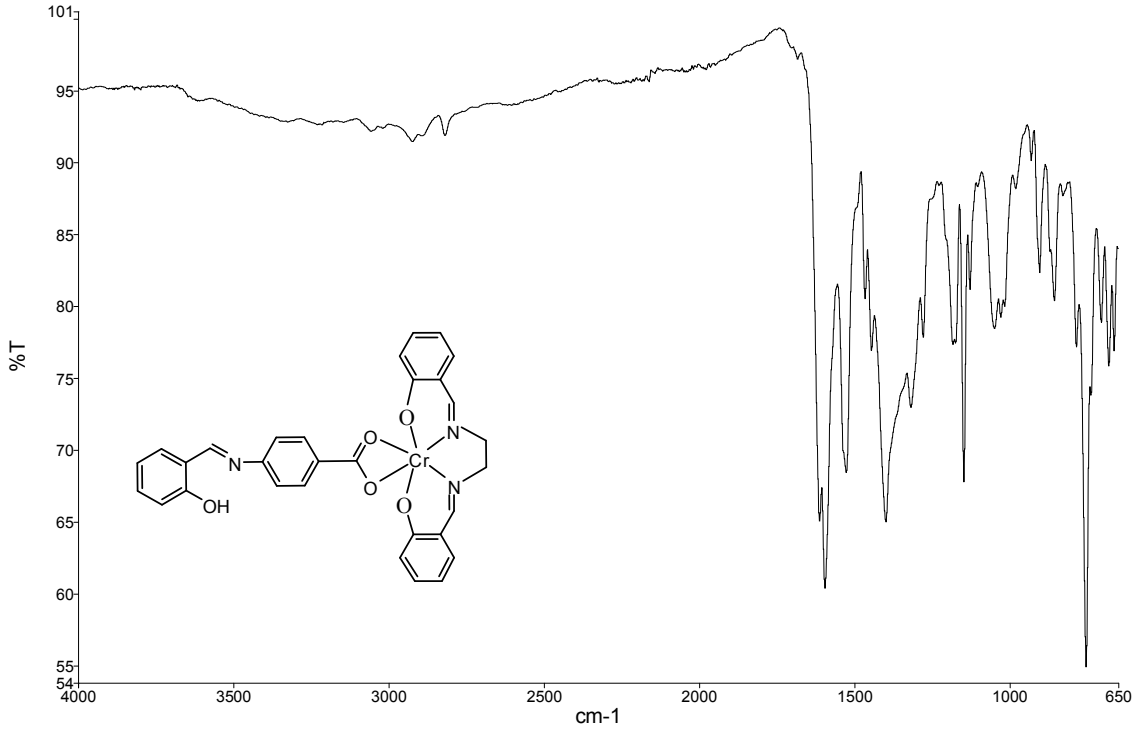
Spektrum 3. [{Fe(Salen)}$_2$O] FT-IR spektrumu



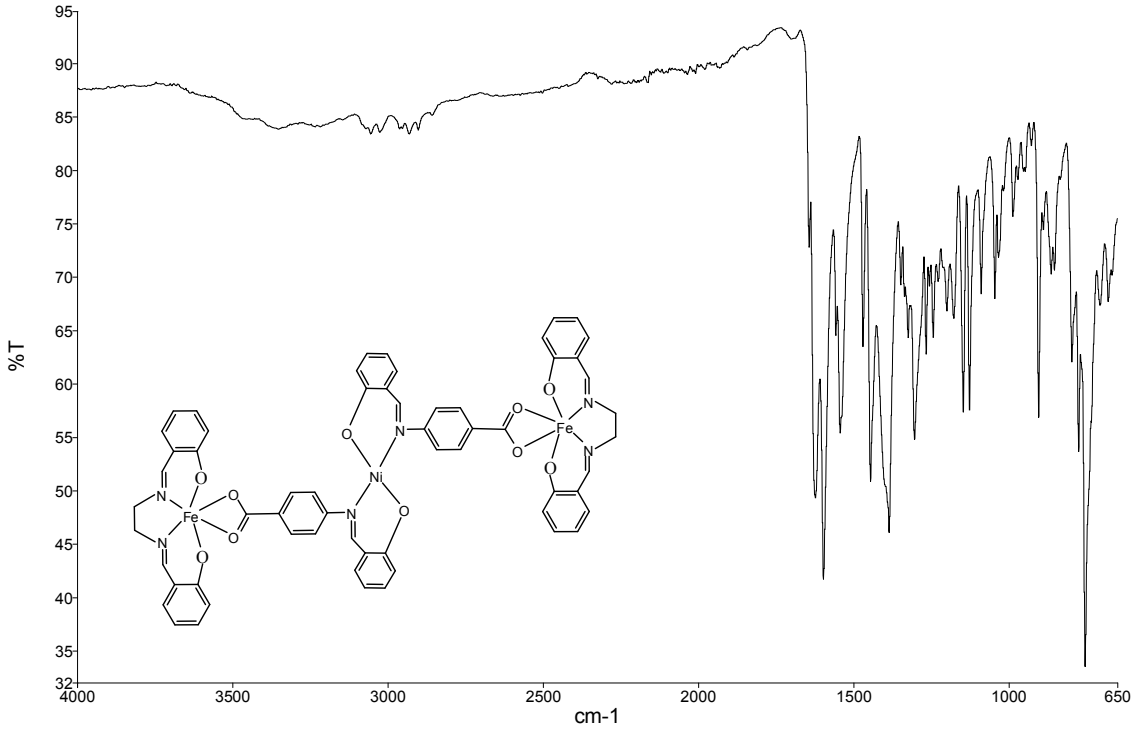
Spektrum 4. [{Cr(Salen)}$_2$O] FT-IR spektrumu



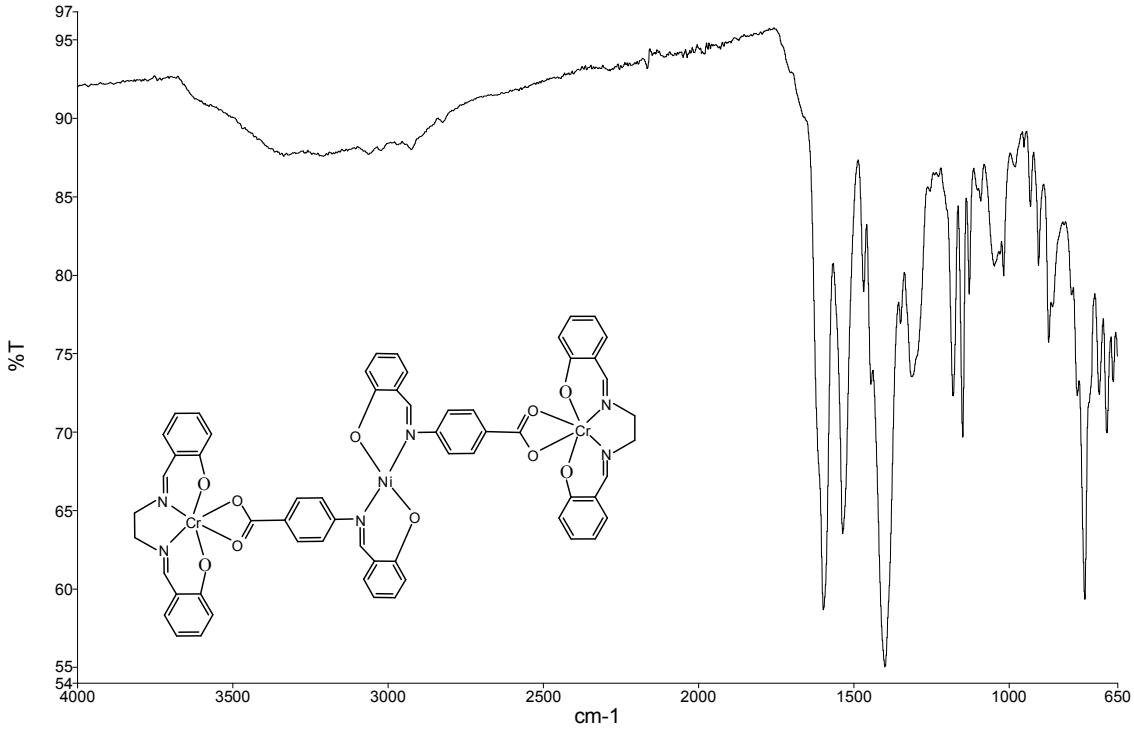
Spektrum 5. [Fe(Salen)L)] FT-IR spektrumu



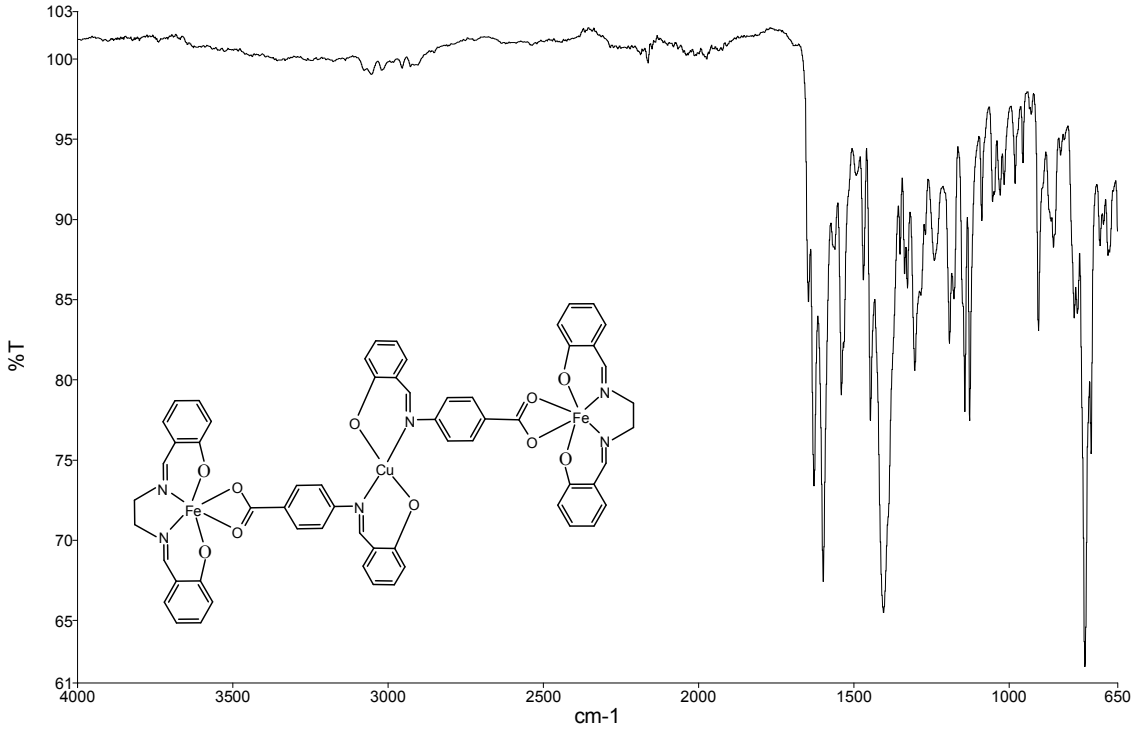
Spektrum 6. [Cr(Salen)L)] FT-IR spektrumu



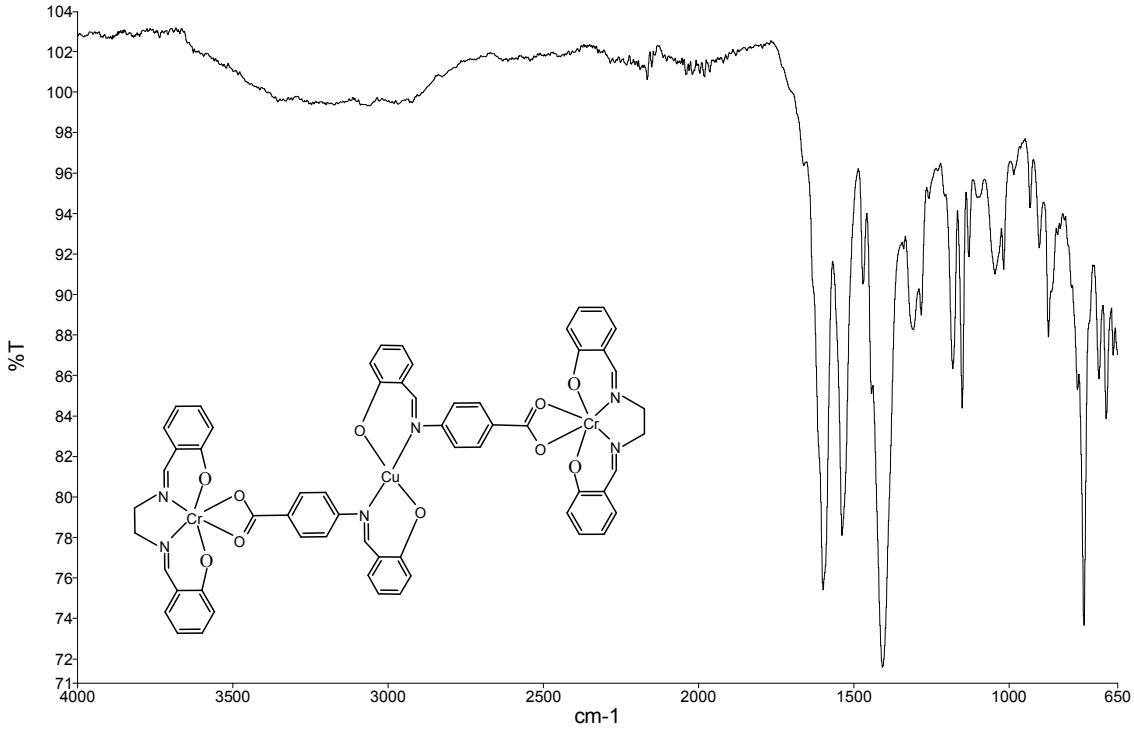
Spektrum 7. [Fe(Salen)L]$_2$Ni kompleksi FT-IR spektrumu



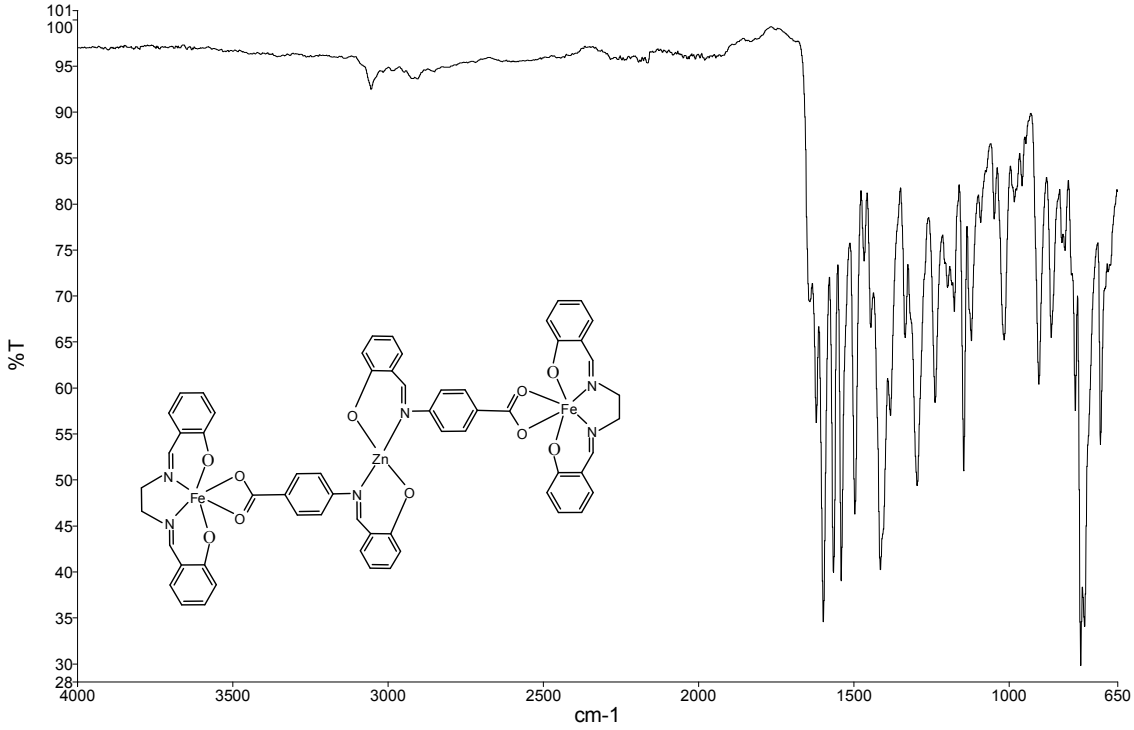
Spektrum 8. [Cr(Salen)L]$_2$Ni kompleksi FT-IR spektrumu



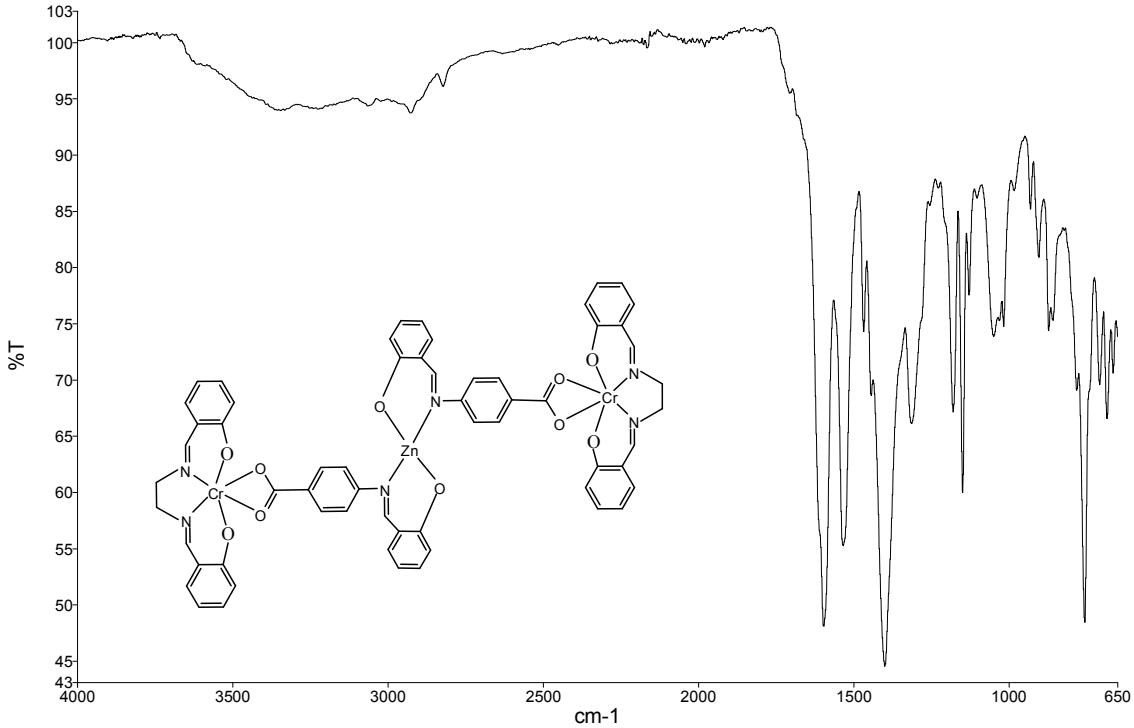
Spektrum 9. [Fe(Salen)L]$_2$Cu kompleksi FT-IR spektrumu



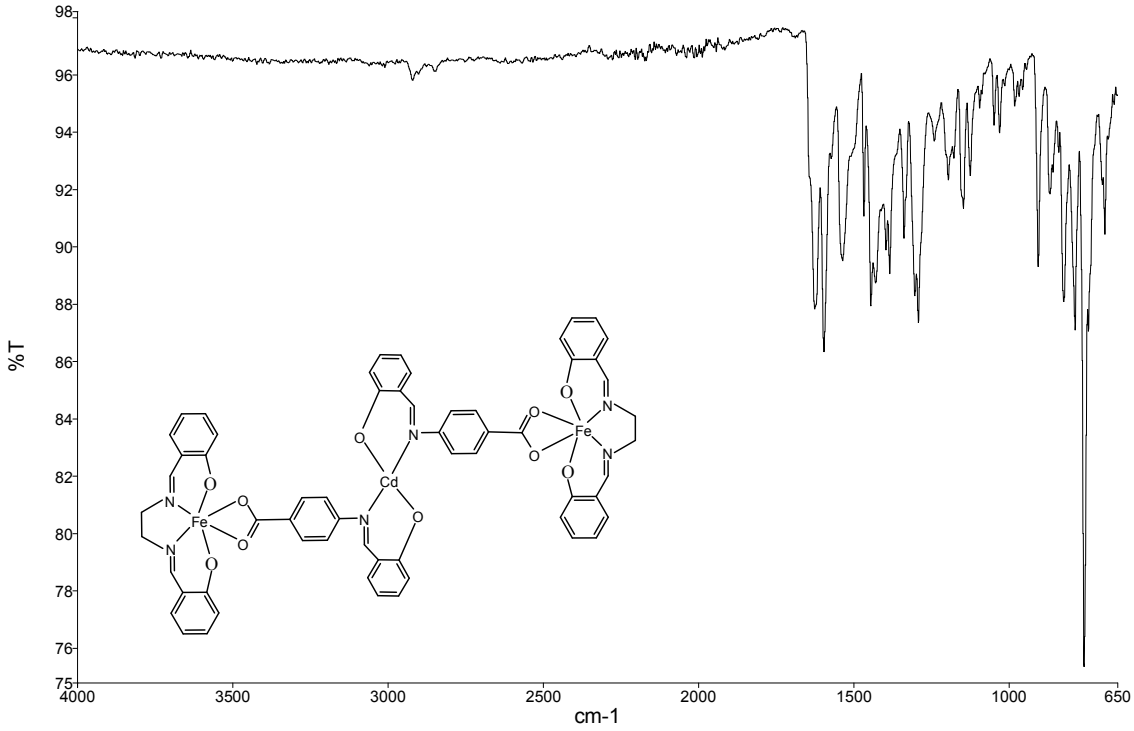
Spektrum 10. [Cr(Salen)L]$_2$Cu kompleksi FT-IR spektrumu



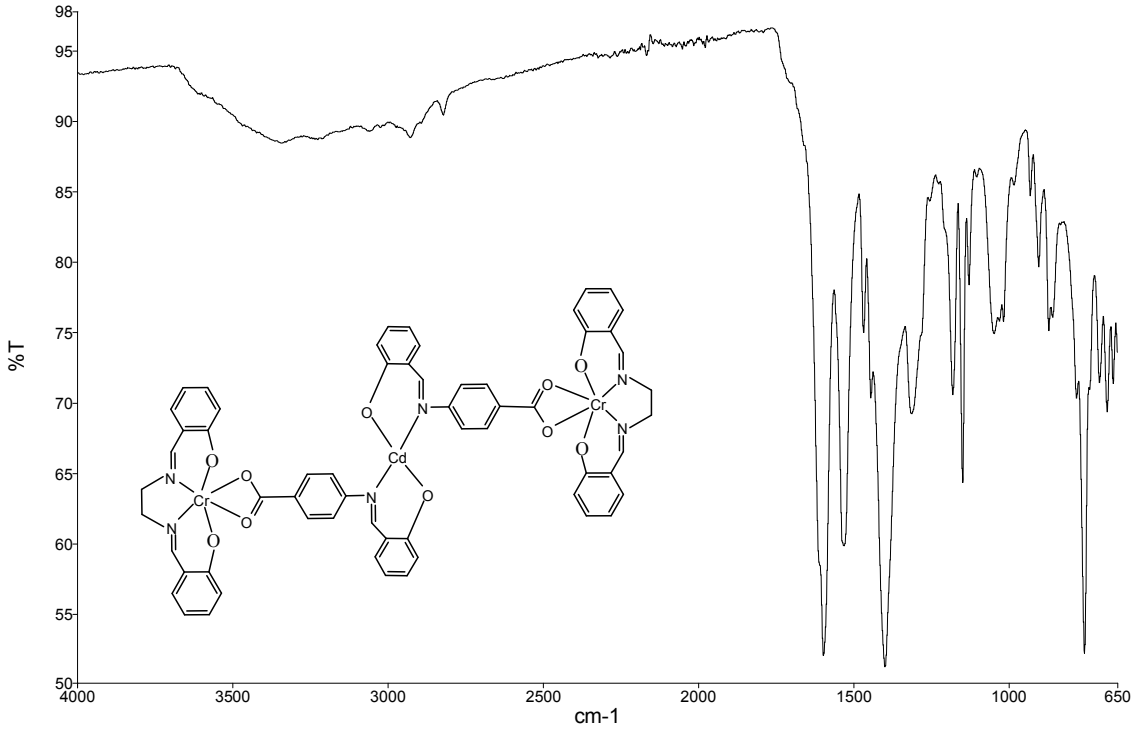
Spektrum 11. [Fe(Salen)L]$_2$Zn kompleksi FT-IR spektrumu



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



Spektrum 13. [Fe(Salen)L]$_2$Cd kompleksi FT-IR spektrumu



Spektrum 14. [Cr(Salen)L]$_2$Cd kompleksi FT-IR spektrumu

ÇİZELGELER

Çizelge 1. Asimetrik Schiff bazı ligandı (E)-4-2-(2-hidroksi benzilidenamino) benzoik asit L için ^{1}H-nmr spektrumundaki karakteristik kimyasal kayma değeri.

	HC=N- **(ppm)**	**Ar-CH** **(ppm)**
L_1	8.10(s)(H)	6.54-7.67(m)(H)

Çizelge 2. Ligandın ve komplekslerin bazı karakteristik FT-IR verileri.

No	**Bileşikler**	**C=N$_{imin}$**	**COOH**	**OH asit**
1	L	1676	1283	3067
2	[Fe(Salen)L]	1623	1293	3047
3	[Ni(Fe(Salen)L)$_2$]	1623	1385	2932
4	[Cu(Fe(Salen)L)$_2$]	1627	1403	3054
5	[Cd(Fe(Salen)L)$_2$]	1625	1291	3012
6	[Zn(Fe(Salen)L)$_2$]	1620	1295	3054
7	[Cr(Salen)L]	1613	1399	2924
8	[Ni(Cr(Salen)L)$_2$]	1597	1400	3208
9	[Cu(Cr(Salen)L)$_2$]	1598	1403	3058
10	[Cd(Cr(Salen)L)$_2$]	1597	1399	3342
11	[Zn(Cr(Salen)L)$_2$]	1596	1399	2928

Çizelge 3. 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(Salen)L]	$C_{30}H_{24}N_3O_5Fe$	Kahverengi	201	56	64,06 (64,00)	4,27 (4,21)	7,47 (7,43)
[Cr(Salen)L]	$C_{30}H_{24}N_3O_5Cr$	Koyu Yeşil	288	41	64,51 (64,45)	4,30 (4,25)	7,52 (7,45)
$[Fe(Salen)L]_2Ni$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Fe_2Ni$	Koyu Kahverengi	242	54	60,99 (60,91)	3,92 (3,91)	7,11 (7,04)
$[Cr(Salen)L]_2Ni$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Cr_2Ni$	Açık Yeşil	>400	43	61,40 (61,00)	3,95 (3,91)	7,16 (7,11)
$[Fe(Salen)L]_2Cu$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Fe_2Cu$	Koyu Kahverengi	234	58	60,75 (60,61)	3,91 (3,87)	7,08 (6,97)
$[Cr(Salen)L]_2Cu$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Cr_2Cu$	Koyu Yeşil	>400	46	61,15 (61,11)	3,94 (3,89)	7,13 (6,98)
$[Fe(Salen)L]_2Zn$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Fe_2Zn$	Yeşil	289	61	60,65 (60,59)	3,90 (3,67)	7,07 (7,00)
$[Cr(Salen)L]_2Zn$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Cr_2Zn$	Yeşil	>400	49	61,05 (61,01)	3,93 (3,67)	7,12 (7,08)
$[Fe(Salen)L]_2Cd$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Fe_2Cd$	Kahverengi	330	62	58,35 (58,24)	3,75 (3,69)	6,81 (6,74)
$[Cr(Salen)L]_2Cd$	$C_{60}H_{46}N_6O_{10}Cr_2Cd$	Yeşil	>400	45	58,71 (58,64)	3,78 (3,63)	6,85 (6,73)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Saliha KIYAK
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya / 1988
Telefon :
Faks :
e-mail :

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Muhittin Güzel Kılınç Lisesi, Meram, Konya**	**2005**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2010**

YABANCI DİLLER : İngilizce