

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SCHIFF BAZ Mn(III), Co(III) KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE OKSİDATİF KATALİZÖR
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail MOR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA

Ağustos 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SCHIFF BAZ Mn(III), Co(III) KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE OKSİDATİF KATALİZÖR
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail MOR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez .. / .. /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....

Jüri Başkanı

.....

Üye

.....

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

İsmail MOR

14.08.2015

TEŞEKKÜR

Çalıőmamın hazırlanması sırasında, bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ ve Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya en içten teőekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında biran olsun desteğini eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca, aynı çalışma ortamını paylaőtığımız tüm arkadaşlarıma őükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER	4
2.1. Schiff Bazlarının Keşfi	4
2.2. Schiff Bazı ve Özellikleri	4
2.2.1. Fiziksel özellikleri	5
2.2.2. Kimyasal özellikleri	5
2.2.2.1. Schiff bazlarına sulu ortam etkisi	6
2.2.2.2. Schiff bazlarına pH etkisi	6
2.2.2.3. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi	7
2.2.2.4. Hidrojen bağı	7
2.3. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi	8
2.4. Schiff Bazları Elde Yöntemleri	8
2.4.1. Katılma ve ayrılma basamakları	8
2.4.2. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden	9
2.4.3. Metal amitlerin reaksiyonundan	10
2.4.4. Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonundan	10

2.4.5. Aminlerin yükseltgenmesinden	11
2.4.6. Fenollerin, fenoleterlerin nitrillerle olan reaksiyonundan	11
2.4.7. Organometalik bileşiklerle C=N bağlı bileşiklerin reaksiyonundan	11
2.4.8. Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonundan	12
2.4.9. Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan	13
2.5. Schiff Bazlarının Kimyasal Reaksiyonları	13
2.5.1. Hidroliz reaksiyonları	13
2.5.2. Tuz oluşum reaksiyonları	14
2.5.3. Aminlerin katılma reaksiyonu	14
2.5.4. Aktif hidrojen bileşiklerinin katılma reaksiyonları	14
2.5.5. HCN katılma reaksiyonu	15
2.5.6. Alkol ile reaksiyonları	15
2.5.7. Alkilizasyon ve açilizasyon reaksiyonları	15
2.5.8. Halojen katılma reaksiyonları	16
2.5.9. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonları	16
2.5.10. Schiff bazlarının yükseltgenme reaksiyonları	16
2.5.11. Schiff bazlarının polimerleşme reaksiyonları	17
2.5.12. Zn ve haloesterlerle olan reaksiyonları	18
2.5.13. Kenetlenme reaksiyonları	18
2.5.14. Kompleksleşme reaksiyonları	18
2.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	19
2.7. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Kullanım Alanları	21
2.8. Schiff Bazlarında Geometrik İzomeri	22
2.9. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri	25
2.10. Katalizörler	26
2.10.1. Homojen katalizörler	27
2.10.2. Heterojen katalizörler	27
2.10.3. Bio katalizörler	29
2.10.4. Metal komplekslerinin katalitik aktivite gösterdiği reaksiyonlar	29

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM	30
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	30
3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler	30
3.1.2. Kullanılan cihazlar	30
3.2. Ligand Ve Yeni Maddelerin Sentezi	31
3.2.1. N- hidroksiftalimid sentezi	31
3.2.2. 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan sentezi	31
3.2.3. 1,2-Bisaminoksietan sentezi	32
3.2.4. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandının sentezi	33
3.2.5. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandının Mn(III) kompleksinin sentezi	34
3.2.6. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandının Co(III) kompleksinin sentezi	34

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	36
4.1. N-Hidroksiftalimid	36
4.2. 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan	37
4.3. 1,2-Bisaminoksietan	38
4.4. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı	40
4.5. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı Mn(III) Kompleksi	42
4.6. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı Co (III) Kompleksi	44
4.7. Katalitik Çalışmalar	46
4.7.1. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Mn(III) kompleksi katalitik çalışmaları	46
4.7.2. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Co (III) kompleksi katalitik çalışmaları	50

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CDCl ₃	: Dötörökloroform
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etanol
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
M	: Molarite
mL	: Mililitre
MnCl ₂	: Mangan Klorür
MS	: Kütle Spektroskopisi
R	: Alkil
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Morötesi (Ultraviolet) - Görünür (Visible)
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı	4
Şekil 2.2. Bir Schiff bazı –benzalmetilamin- oluşumu	4
Şekil 2.3. Tautomerik yapıya bir örnek	6
Şekil 2.4. Schiff bazlarında molekül içinde oluşan hidrojen bağları	7
Şekil 2.5. N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin	8
Şekil 2.6. Schiff bazı oluşum (aminin karbonil grubuna katılma) basamağı	8
Şekil 2.7. Schiff bazı oluşum (dehidratasyon) basamağı	9
Şekil 2.8. Aromatik nitril bileşiğinin indirgenmesi ve imin oluşum reaksiyonu	9
Şekil 2.9. İmin oluşum reaksiyonu	10
Şekil 2.10. Alifatik keton oksiminin indirgenmesi ve ketimin oluşumu	10
Şekil 2.11. Aromatik ketonlardan imin eldesi	10
Şekil 2.12. Aldehit veya ketonlardan amonyak yardımı ile imin oluşumu	11
Şekil 2.13. Aminlerin yükseltgenmesi ile imin eldesi	11
Şekil 2.14. Fenollerin nitrillerle olan reaksiyonundan imin eldesi	11
Şekil 2.15. Organometalik bileşiklerle C=N bağlı bileşiklerin reaksiyonundan imin eldesi	12
Şekil 2.16. N-kloriminlerden grignard reaktifi ile imin eldesi	12
Şekil 2.17. Aromatik aldehitlerin oksimlerinden imin eldesi	12
Şekil 2.18. Nitrillerle grignard reaktiflerinin reaksiyonundan imin eldesi	13
Şekil 2.19. Schiff bazlarının hidrolizi	13
Şekil 2.20. Schiff bazından tuz oluşumu	14
Şekil 2.21. Schiff bazları ile primer aminlerin reaksiyonu	14
Şekil 2.22. Schiff bazlarına aktif hidrojen taşıyan bileşiklerin katılması	15
Şekil 2.23. Schiff bazlarına HCN katılması	15
Şekil 2.24. Alkol ile reaksiyonu	15
Şekil 2.25. Schiff bazları ile alkilizasyon reaktiflerinin reaksiyonu	16

Şekil 2.26. Schiff bazına halojen katılması	16
Şekil 2.27. Schiff bazının indirgenmesi	16
Şekil 2.28. Benzaldiminin yükseltgenme reaksiyonu	17
Şekil 2.29. Ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu	17
Şekil 2.30. Schiff bazlarının polimerleşmesi	17
Şekil 2.31. İminlerin haloesterlerle olan reaksiyonu	18
Şekil 2.32. Schiff bazının kenetlenme reaksiyonu	18
Şekil 2.33. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandından Mn(III) kompleksinin eldesi	19
Şekil 2.34. Salisilaldoksimin Ni (II) kompleksi	20
Şekil 2.35. Mono ve dinükleer Schiff bazları	21
Şekil 2.36. Salisilaldiminin syn izomeri	23
Şekil 2.37. Schiff bazlarının tautomerik yapısı (fenolimin, bipolar iyon, ketoamin yapısı)	23
Şekil 2.38. Ortohidroksi süstitüentli aldehyitlerden elde edilen Schiff bazlarında tautomerizm	24
Şekil 2.39. Salisilaldehitden türeyen Schiff bazlarının kristal formları (enol form, keto form, transketoform)	25
Şekil 2.40. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi grafiği	26
Şekil 3.1. N-hidroksiftalimid sentezi	31
Şekil 3.2. 1,2-bisftaliimidoksietan sentezi	31
Şekil 3.3. 1,2-bisaminoksietan sentezi	32
Şekil 3.4. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandının sentezi	33
Şekil 3.5. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandının Mn(III) kompleksi sentezi	34
Şekil 3.6. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandının Co(III) kompleksinin sentezi	34
Şekil 4.1. N-hidroksiftalimid FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.2. 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan FT-IR spektrumu	37
Şekil 4.3. 1,2-Bisaminoksietan FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.4. 1,2-Bisaminooksietan ¹ H- NMR spektrumu	39
Şekil 4.5. 1,2-Bisaminoksietan ¹³ C-NMR spektrumu	39
Şekil 4.6. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.7. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı ¹ H- NMR spektrumu	41
Şekil 4.8. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı ¹³ C-NMR spektrumu	42

Şekil 4.9. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı Mn(III) Kompleksi FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.10. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Ligandı Mn(III) Kompleksi MS spektrumu.....	43
Şekil 4.11. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Co (III) kompleksi FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.12. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Co (III) kompleksi Ms spektrumu	45
Şekil 4.13. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Co (III) kompleksi TG/ DTA sonucu	45
Şekil 4.14. Hidrojen peroksit ile kurkuminin ağartma özelliği	47
Şekil 4.15. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Mn(III) kompleksi ve kurkuminin hidrojen peroksitsiz ağartma özelliği	47
Şekil 4.16. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Mn(III) kompleksi ve kurkuminin hidrojen peroksit ile ağartma özelliği	48
Şekil 4.17. Hidrojen peroksitsiz, hidrojen peroksitli, kurkumin ve hidrojen peroksitli ağartma etkisi	48
Şekil 4.18. Hidrojen peroksit ile morin ağartma etkisi	49
Şekil 4.19. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Mn(III) kompleksi ve morinin, hidrojen peroksit ile ağartma etkisi	49
Şekil 4.20. C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ ligandı Mn(III) kompleksi ve morinin, hidrojen peroksitsiz ağartma etkisi	50
Şekil 4.21. Hidrojen peroksitsiz, hidrojen peroksitli, morin ve hidrojen peroksitli ağartma etkisi	50
Şekil 4.22. Morin ağartma etkisi	51
Şekil 4.23. Morin+hidrojen peroksit ağartma etkisi	51
Şekil 4.24. Co kompleksi +morin + hidrojen peroksit kataliz çalışması	52
Şekil 4.25. % Ağartma değerleri (35 dk süresince)	52
Şekil 4.26. % Ağartma değerleri (80 dk süresince)	52

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Homojen ve heterojen kataliz arasındaki farklar	28
--	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: Sentez, Katalitik Aktivite, Schiff Baz, Kompleks

Bu çalışmada asetilaseton ve O-(2-aminooksietil) hidroksilamin kullanılarak yeni Schiff baz Mn(III) ve Co(III) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu için; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, TGA, DTA, erime noktası tayini gibi yöntemler kullanıldı.

Sentezlenen kompleks katalizörlerin, morin ve kurkumin boyar maddelerine karşı ağartma aktiviteleri test edildi. Bu testler sonucunda her iki kompleksin, oksidatif ağartıcı katalizör özellik gösterdiği görüldü, bu amaçla farklı boyar maddelerin ağartılması için homojen katalizör olarak kullanılabilirleri sonucuna varılmıştır.

PREPARATION OF NEW SCHIFF BASE Mn(III), Co(III) COMPLEXES AND INVESTIGATION OF OXIDATIVE CATALYST PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Synthesis, Catalytic Activity, Schiff Base, Complex

In this study we synthesized novel Schiff base Mn(III) and Co(III) complexes via acetyl acetone and O-(2-aminoxyethyl)hydroxylamine. For characterization of these compounds synthesized; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, TGA, DTA, determination of melt point as methods were used.

The catalyst complex of synthesized, bleaching activities were tested against morin and curcumin dye. As a result of these tests, both complexes have observed that the oxidative bleaching feature, for this purpose the bleaching of different dyes can be used as homogeneous catalyst is concluded.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kimyanın temel alt dallarından biri olan anorganik kimya, periyodik tabloda bulunan 112 elementin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, birbirleri ile olan etkileşimlerini inceleyen bir bilim dalıdır [1].

Kimyada sadece valens teorisinin geçerli olduğu dönemlerde bazı maddeler kimyacılar için çok karışık geldiğinden bu maddelere “kompleks bileşikler” demişlerdir. Bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” adını vermişlerdir [2]. Zaman içinde kompleks bileşiklerle ilgili ifadeler değişikliğe uğramış ve bir merkez atomu veya iyonunun ligand denilen nötr molekül veya anyonlarla vermiş olduğu katılma ürünlerine “koordinasyon bileşiği” denir denilmiştir.

Gelişen kimya ile orantılı olacak şekilde, kimya endüstrisinde hızla ilerlemeye başlamış, bu ilerleyişini çeşitli maddeler ve kimyasal reaksiyonlardan istifade ederek sürdürmüştür.

Bu maddelerden biriside Schiff bazları olarak bilinen yapısında C=N bulunduran yapılardır ve pekçok kullanım alanına sahiptir. Schiff bazları bileşik oluşumunun basitliğinden dolayı ligandlar olarak büyük dikkat çekmektedir[3]. Bu zengin koordinasyon değişikliği basit bir şekilde olabilmektedir ve diğer fonksiyonel grupların katılımı ile sağlanmaktadır. Schiff baz ligandlarının önemi artmaktadır. Bu ligandların pekçok ilginç biyolojik (antibakteriyel, antitümör, insülin benzeri ve antifungal) [4-7] ve katalitik [8-11] özellikleri vardır. Onlar ayrıca ışık ve pH duyarlı sensörlerin [12], metallerin floresan almaçları [13], doğrusal olmayan malzemeler [14], nano partiküller [15], hibrit organik ve inorganik materyaller [16-17], uranyum kompleksleri [18] ve iyonik sıvıların hazırlanmasında

kullanılır [19]. Bununla birlikte oksidatif ağartma reaksiyonlarında da Schiff bazı ligand kompleksleri kullanılabilir. [20].

Kimya sanayiinde oksidatif reaksiyonlar büyük bir öneme sahiptir. Hidrojen peroksit, moleküler oksijen, ozon, organik peroksitler, ... v.b. kimyasal maddeler oksidant olarak kullanılabilen yapılardan birkaçıdır [20]. Sayılan oksidasyon maddeleri içinde en bol ve ucuz olarak bulunanı moleküler oksijendir [21].

Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde, ağartma işlemlerinde, ağartma etken maddeleri olarak oksidantlar önemli rol oynarlar. Bununla birlikte endüstriyel ve evsel kirli suların arıtılması ve ağartılmasında da büyük rolleri vardır [22].

Ağartma işlemleri yükseltgenme veya indirgenme mekanizmaları üzerinden yürümektedir. Kromoforun bozunması ile ya suda çözünür bir ürün veya absorpsiyonun dalga boyu görünür bölge dışına kaydırılır. π - konjüge sistemlerin varlığından kaynaklanan leke renkleri, fabrikalarda ki ana ağartma işlemlerinde bu lekelerin yok edilmesine dayanır. Oksidatif ağartma iki kat temizleyici etki sağlar. Bunlardan ilki, π sistemlerinin oksidasyonu boyunca leke renklerinin ortadan kaybolması, ikinci olarak da suda çözünerek yüzeyden uzaklaştırılmasıdır [23].

Klor temelli ağartma prosesleri düşük sıcaklık, çevresel ve renksel etki olarak avantajlı olmasına rağmen, hidrojen peroksit oksijen temelli ağartmada pek çok yıldır daha fazla kullanılmaktadır. Aslında bu proses bu oksidantların kinetiği süresince yüksek enerjiye ihtiyaç duyar ve önemli lif hasarlarına neden olur. Fabrikalarda polyester ve diğer sentetik liflerin kullanımları daha düşük yıkama sıcaklıklarına sahip olmaları, fabrikaların deformasyonunu önlemek için önerilmiştir [24]. Bu problemlerin çözümü adına ağartma maddesi etkinleştirici sistemler örneğin N,N,N',N'- tetraasetilendiamin (TAED) ve nonanoloksibenzen sülfonat geliştirildi ve pekçok çamaşır deterjanına uygulandı [25]. Alkali ağartma işlemi süresince hidrojen peroksitin varlığında perhidroksil anyonları ile peroksi asitler reaksiyona girerek ağartma etken maddelerini serbest bırakır ve

daha düşük sıcaklıklarda (~ 40°C) hidrojen peroksitten daha fazla oksidasyon gücüne sahip bir etki sağlar [26].

Bu alanla ilgili yapılan pekçok çalışmada, çamaşır ağartma işleminin, aktivasyon enerjisinin azaltılması yolu ile daha düşük sıcaklıklarda yapılması denenmiştir. Katalizörler daha kısa yıkama döngüleri ve enerji tasarrufu sağlamak için son yıllarda denenmektedir. Ayrıca katalizörler ağartma aktivatörlerinden çok daha fazla avantaja sahiptir. Yeniden kullanılabilirlik ve çevresel kirliliği azaltıcı etkisi bu avantajlardan birkaçıdır [23].

Şimdiye kadar salen, saltren ve terpridin türü ligandların ve triazol türevlerinin geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve test edilmiş, hidrojen peroksitin aktivasyonunda önemli etkisi olduğu görülmüştür [27-30]. Özellikle Mn ve Fe kompleksleri, çevresel uyumluluk ve toksikolojik açıdan tercih edilen ağartma katalizörleridir [31-33].

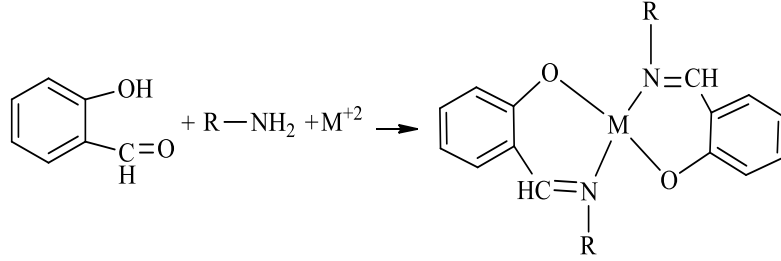
Bu çalışmada asetilaseton ve O-(2-aminooksietil) hidroksilamin kullanılarak yeni Schiff baz Mn(III) ve Co(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu için; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, TGA, DTA, erime noktası tayini yöntemleri kullanılmıştır.

Morin ve kurkumin, oksidatif katalizör etkisi incelenecek maddelerin, ağartma etkilerinin kolay görülebildiği iki boyar maddedir. Sentezlenen kompleks katalizörlerin, morin ve kurkumin boyar maddelerine karşı ağartma aktiviteleri UV-Vis spektroskopisi yardımı ile test edildi. Bu testler sonucunda, her iki kompleksinde oksidatif ağartıcı katalizör özellik gösterdiği görülmüş, bu amaçla farklı boyar maddelerin ağartılması için homojen katalizör olarak kullanılacakları değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazlarının Keşfi

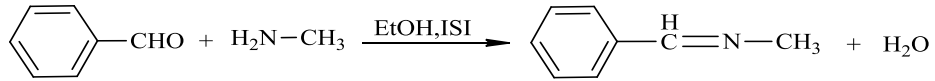
İlk olarak Alman kimyager H.Schiff tarafından 1869 yılında elde edilen Schiff bazları, ligand olarak ise 1930 lu yıllarda Pfeiffer tarafından kullanılmaya başlanmıştır [34] (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı

2.2. Schiff Bazı ve Özellikleri

Primer aminlerle aldehit veya ketonların alkol gibi, uygun bir çözücü ortamındaki reaksiyonu sonucu meydana gelen bileşiklerdir [35].



Şekil 2.2. Bir Schiff bazı –benzalmetilamin- oluşumu

Metallerle kolaylıkla reaksiyon yapabilmeleri, yapılarında bulunan azometin grubuna bağlı bulunan azot atomundaki serbest elektron çiftleri ile ilgilidir. Ağır metallerle ve geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler, ilaç sanayinde, temizlik ürünlerinde, boya sanayinde, vb. pek çok alanda kullanılabilir [36].

2.2.1. Fiziksel özellikleri

Schiff bazları çoğunlukla ligand olarak koordinasyon kimyasında kullanılır. Yapılarında bulunan, elektron verici atomlar olarak bilinen donör atom sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranış sergiler [37].

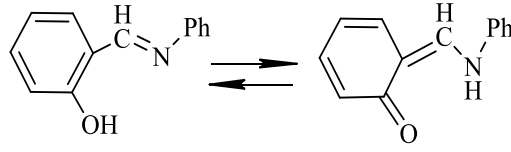
Alifatik iminlerden sübstitüenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı olanları, kolaylıkla polimerleşirler. Azot atomunun sübstitüsüyonu iminlerin kararlılığını arttırır ve iminler, benzer yapıda olan aminlerden daha az baziktirler [36].

2.2.2. Kimyasal özellikleri

Schiff bazlarında, azot atomuna elektron salıcı bir grup bağlandığında imin bileşiğinin kararlılığı artar. Azot atomunda –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar ile –OH grubu taşıyan oksimler, azot atomunda alkil grubu gibi sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidroliz reaksiyonlarına karşı daha dayanıklıdırlar [37].

İmin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biride indüktif etkidir. Orta ve para sübstitüe diarilketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Ketoamin durumundaki o- ve p- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızınının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi çok zordur ya da mümkün olmamaktadır. Hidrolize karşı dayanıklı olmaları rezonans yapabilmelerinden de kaynaklanır [34].

Alifatik β -diketonların monoazometin türevleri, ketoamin ve enolimin olmak üzere iki tautomer yapısına sahiptir. İmin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü büyüktür. Orto pozisyonunda ki bir grup m- ve p- pozisyonlarında buldukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı duruma getirmektedir. İmin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu sebebi ile Schiff bazlarında sabit bir tautomerizm meydana gelir. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır [34]. Aşağıdaki bileşik tautomerik yapıya örnek olarak verilebilecek bir bileşiktir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Tautomerik yapıya bir örnek

2.2.2.1. Schiff bazlarına sulu ortam etkisi

N-alkil ve aril sübtitüe azometin yapısında ki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya eğilimlidir. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop oluşumu ile destilasyon yolu ile ortamdandan uzaklaştırıldığı çözeltilerde yapılabilir [36].

İmin vermek konusunda aldehitler ketonlardan daha fazla reaktiflerdir. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla iyi bir verimle Schiff bazları elde edilir. Ketonlarda ki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça az reaktif kılar [36].

2.2.2.2. Schiff bazlarına pH etkisi

pH'a bağlı olarak yürüyen tepkimelerden birisi de azometin oluşum reaksiyonlarıdır. Birinci basamakta protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna bağlanması gerçekleşir. Ortamın çok asidik olması durumunda amin derişimi ihmal edilebilecek ölçüde azalır. Bu durumda normal şartlarda hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve reaksiyonun hızını belirleyen basamak durumuna gelir. İkinci basamakta ise protonlanmış -OH grubunun su olarak ayrılması söz konusudur. Asit derişiminin artması bu basamağın hızını arttırır. Asitliğin azalması ile tam tersi durum geçerli olmaktadır. Kullanılan maddelere bağlı olarak değışebileceğı göz önüne alınarak, en uygun pH aralığı 3-4 seviyesindedir [38].

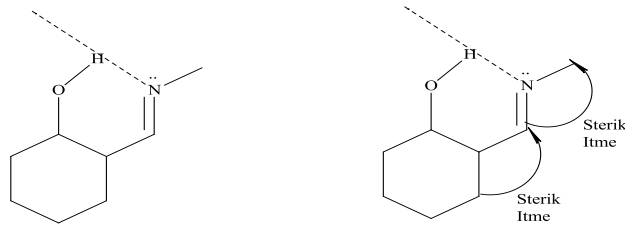
2.2.2.3. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

Para pozisyonunda elektron çekici gruplar taşıması, aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle olan reaksiyon hızını düşürür. Sebebi azot üzerindeki ortaklanmamış elektronun halkaya dağılmasıdır. Benzer durum aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı artar. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı imin bağı oluşturmaları mümkündür [36].

2.2.2.4. Hidrojen bağı

Schiff bazları yapısında azometin grubu içeren yapılardır ve çoğunlukla primer aminlerin aktivitesi yüksek bir C=O grubu ile kondenzasyonu sonucu oluşurlar. Koordinasyon kimyasında çoğu kez ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının N ve O atomları arasındaki molekül içi hidrojen bağlarının metal komplekslerinin oluşumunda rolü büyüktür [38].

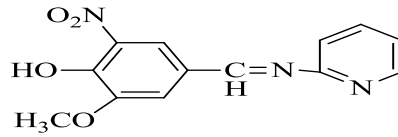
Orto konumunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden oluşturulan Schiff bazlarında iki çeşit molekül içi hidrojen bağı [O...H-N (keto form) veya O-H...N(enol form)] oluşmaktadır. İmin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının güçlenmesine sebep olmaktadır (Şekil 2.4). Bu olay, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan sağlamasının bir sonucu olarak izah edilebilir [36].



Şekil 2.4. Schiff bazlarında molekül içinde oluşan hidrojen bağları

2.3. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Aromatik yapıdaki Schiff bazlarının pekçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlenmektedir. Bundan dolayı bu tür bileşikler salisilaldimin, benzaldimin, imino veya salisiliden anilin şeklinde isimlendirilmektedir (Şekil 2.5) [34].



Şekil 2.5. N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin

Türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek yada –aldimin ve –ketimin son ekleri getirilerek adlandırılır [39].

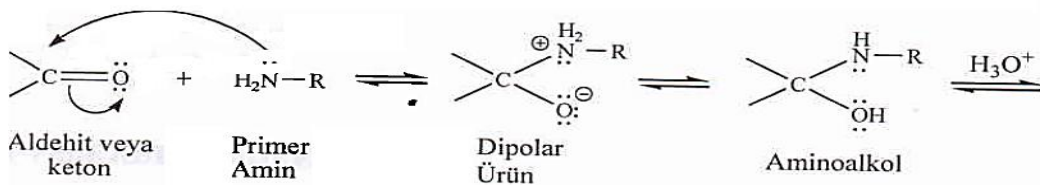
2.4. Schiff Bazları Elde Yöntemleri

Primer amin grubu içeren bileşiklerle aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin reaksiyonu ile Schiff bazlarının oluşumu esnasında su açığa çıkar. Bu reaksiyonlar 2 basamakta meydana gelir.

2.4.1. Aldehit veya ketonlardan eldesi, sentez mekanizması

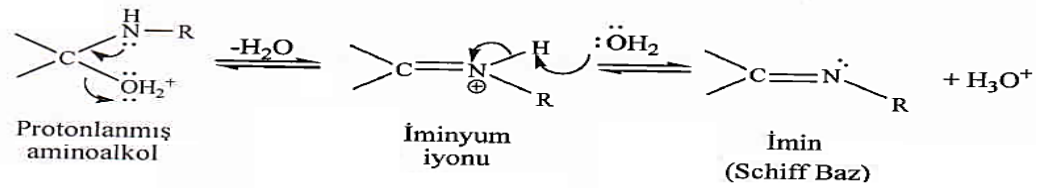
İlk basamakta karbonil grubu ile primer aminin katılımından karbonilamin ara bileşiği meydana gelir (Şekil 2.6). İkinci basamakta ise oluşan ara ürünün dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur (Şekil 2.7) [34].

1. Basamak: Katılma



Şekil 2.6. Schiff bazı oluşum (aminin karbonil grubuna katılma) basamağı

2.Basamak: Ayrılma

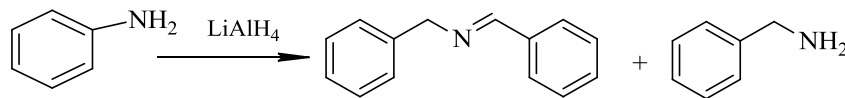


Şekil 2.7. Schiff bazı oluşum (dehidratasyon) basamağı

PH 4 ve pH 5 arasında en hızlı gerçekleşen imin oluşum reaksiyonları, çok düşük ve çok yüksek pH larda yavaştır. PH ın önemli olduğu aşama protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamaktır. OH ın (ayrılma eğilimi zayıf olan grubun), H₂O ya (ayrılma eğilimi yüksek olan bir gruba) çevirir. Asit derişimi çok yüksekse, aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli olan nükleofil derişiminin azalmasına sebep olur. Asit (hidronyum iyonu) derişimi çok az ise tepkime yine yavaşlar, sebebi ise protonlanmış aminoalkol derişiminin azalmasıdır [34].

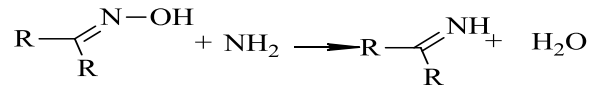
Ketonlardan Schiff bazı oluşumu, aldehitler kadar kolay değildir. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, reaksiyon esnasında açığa çıkan su ile azeotropik karışım oluşturabilen bir çözücü seçilmelidir. Bununla birlikte uygun pH aralığı, katalizör seçimi ve sıcaklık gibi diğer faktörlerden de uygun olan değerler ve maddeler uygulanmalıdır [34].

2.4.2. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden



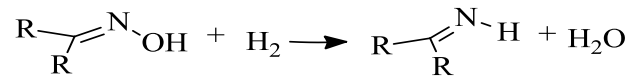
Şekil 2.8. Aromatik nitril bileşiğinin indirgenmesi ve imin oluşum reaksiyonu

Aromatik nitril bileşiklerini, THF içinde LiAlH₄ çözeltisinin amin ve imin oluşturmak üzere indirgediği tespit edilmiştir (Şekil 2.8). Bir imin oluşum reaksiyonu ise aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.9) [36].



Şekil 2.9. İmin oluşum reaksiyonu

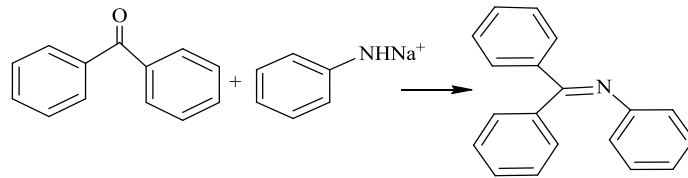
Aromatik ve alifatik ketonların oksimleri, nikel katalizörü yardımı ile basınç altında hidrojen aracılığıyla ketiminleri elde etmek üzere indirgenirler (Şekil2.10) [36].



Şekil 2.10. Alifatik keton oksiminin indirgenmesi ve ketimin oluşumu

2.4.3. Metal amitlerin reaksiyonundan

Primer aminlerin alkali metal veya kalsiyum tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu sonucunda iminler elde edilir [36] (Şekil 2.11).

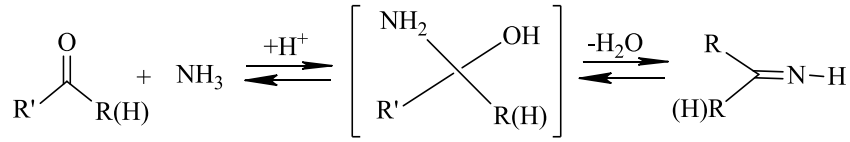


Şekil 2.11. Aromatik ketonlardan imin eldesi

Dinitriller ile eter ortamında sekonder aminlerin alkali, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amitlerinin reaksiyonundan halkalı yapıdaki α -siyanoiminler elde edilebilir [36].

2.4.4. Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonundan

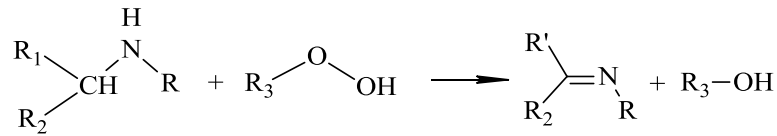
Aldehit ve ketonlar amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vererek iminleri oluştururlar (Şekil 2.12). Bu reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşir [36].



Şekil 2.12. Aldehit veya ketonlardan amonyak yardımı ile imin oluşumu

2.4.5. Aminlerin yükseltgenmesinden

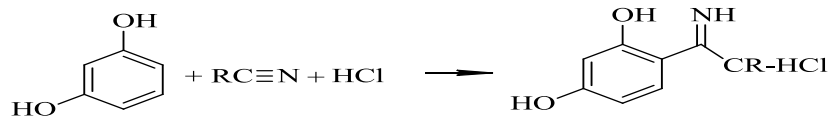
Primer ve sekonder alifatik aminler, peroksitler ve (veya) hidroperoksitler ile iminlere yükseltgeyebilirler (Şekil 2.13) [36].



Şekil 2.13. Aminlerin yükseltgenmesi ile imin eldesi

2.4.6. Fenollerin, fenoleterlerin nitrillerle olan reaksiyonundan

Fenol veya fenol eterlerle, alkil veya arilsiyanürlerin, eter ortamında, hidrojen klorür ya da çinko klorür katalizörlüğünde, reaksiyonu sonucu iyi bir verimle ketiminler elde edilmektedir [36].

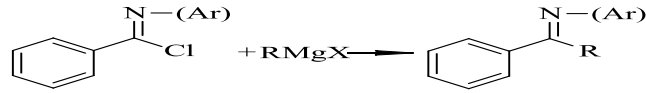


Şekil 2.14. Fenollerin nitrillerle olan reaksiyonundan imin eldesi

Schiff bazı; fenol ve nitril bileşikleri eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurularak elde edilebilir [36] (Şekil 2.14).

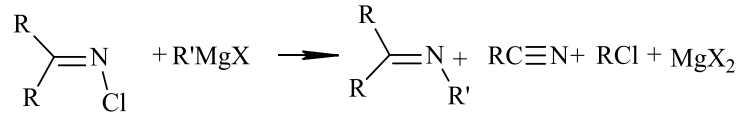
2.4.7. Organometalik bileşikler ile C=N bağlı bileşiklerin reaksiyonundan

Grignard reaktiflerinin aril veya alkil grubuyla, C-Cl-N-benzilideanilinler deki klor atomunun, yer değiştirmesi sonucu verimli bir şekilde iminler elde edilebilir (Şekil 2.15) [36].



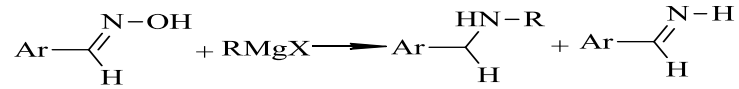
Şekil 2.15. Organometalik bileşiklerle C=N bağlı bileşiklerin reaksiyonundan imin eldesi

Eter ortamında, grignard reaktiflerinin N-kloriminlere yavaşça eklenmesi ile imin eldesi mümkündür (Şekil 2.16) [36].



Şekil 2.16. N-kloriminlerden grignard reaktifi ile imin eldesi

Grignard reaktiflerinin aromatik aldehytlerin oksimleri ile reaksiyonu sonucu benzilamin elde edilirken, yan ürün olarak ketiminler elde edilir (Şekil 2.17) [36].



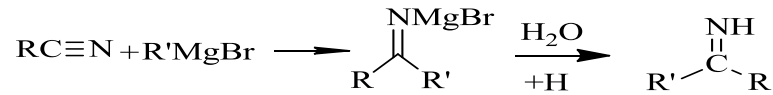
Şekil 2.17. Aromatik aldehytlerin oksimlerinden imin eldesi

2.4.8. Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonundan

Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Aminlerin aldehitlerle herhangi bir solvent ve katalizör olmadan doğrudan reaksiyonundan, su fazındaki aminlerin ketonlarla doğrudan reaksiyonundan, gaz halindeki primer amini katı haldeki keton bileşiği üzerinden geçirerek, bazı aldimin bileşiklerinin hazırlanışında düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdan uzaklaştırılması ile, potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirerek, yüksek basınç ve sıcaklıkta ortama baz ilave ederek,...v.b. gibi reaksiyon şartlarında Schiff bazları elde edilebilir [36].

2.4.9. Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan

Nitrillerle, grignard reaktifleri ketimlerini oluşturmak için reaksiyon verebilirler (Şekil 2.18). Oluşan ara ürünün ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılarak ara katılma ürününün izolasyonu sağlanabilir [36].

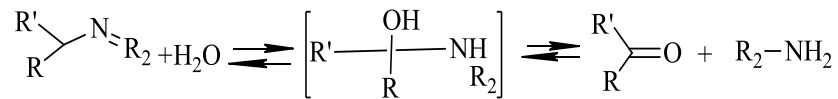


Şekil 2.18. Nitrillerle grignard reaktiflerinin reaksiyonundan imin eldesi

2.5. Schiff Bazlarının Kimyasal Reaksiyonları

2.5.1. Hidroliz reaksiyonları

Schiff bazlarının hidrolizi ile başlangıç maddeleri olan karbonil bileşiklerini ve aminleri elde etmek mümkündür (Şekil 2.19). Hidroliz reaksiyonu gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana gelir. Hidroliz reaksiyonunun hızı $[\text{H}^+]$ ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştiği söylenebilir [36].



Şekil 2.19. Schiff bazlarının hidrolizi

Azometin oluşumu tersinir reaksiyonlardır. İmin oluşumu ve imin hidrolizi biyokimyasal süreçlerle olan ilgilerinden dolayı üzerinde çokça çalışılan konulardandır [40].

2.5.2. Tuz oluşum reaksiyonları

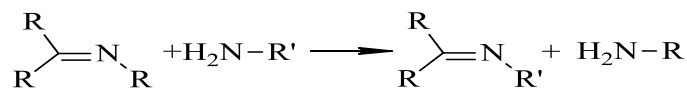
Bazı Schiff bazları; birtakım mineral asitlerle tuz oluşturabilir. Fakat bu tuzların hazırlanması ve çözelti içinde tutulması oldukça zordur. Azometinlerden; azot atomunda sübtitüenti bulunmayanları, bazlarla da tuz oluşturabilir. Azometinlerin lityum ve magnezyum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle olan reaksiyonları sonucunda elde edilirler. Aşağıda bir Schiff bazından tuz oluşum reaksiyonu verilmiştir [36] (şekil 2.20).



şekil 2.20. Schiff bazından tuz oluşumu

2.5.3. Aminlerin katılma reaksiyonu

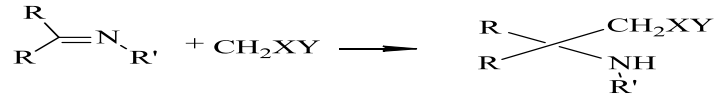
Primer aminlerle Schiff bazlarının reaksiyonu genellikle sübtitüsyon, trans alkilidenasyon ile netice verir ve ortamdan bir amin destilasyon yardımı ile uzaklaştırılana kadar denge reaksiyonu halinde ilerler (şekil 2.21). Sekonder aminler ise Schiff bazları ile reaksiyon vermez. Primer aminin bazikliği arttıkça yer değiştirme reaksiyonunun hızı doğrusal bir biçimde artar [36].



şekil 2.21. Schiff bazları ile primer aminlerin reaksiyonu

2.5.4. Aktif hidrojen bileşiklerinin katılma reaksiyonları

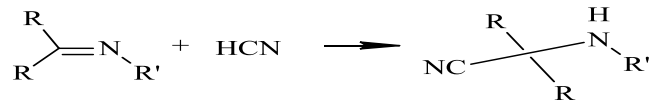
Schiff bazlarına (azot atomu sübtitüe olan Schiff bazlarına) aktif hidrojen bileşiklerinin katılması işlemi, karbonil bileşiklerine aktif hidrojen bileşiklerinin katılmasına benzer şekilde ilerler. Reaksiyon sonucu ürün olarak amin elde edilir (şekil 2.22) [36].



Şekil 2.22. Schiff bazlarına aktif hidrojen taşıyan bileşiklerin katılması

2.5.5. HCN katılma reaksiyonu

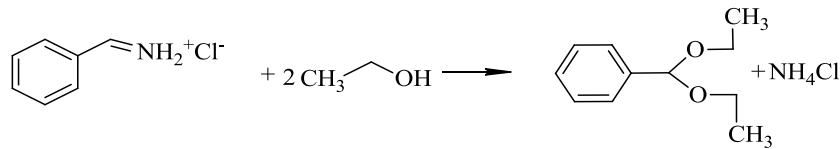
Hidrojen siyanürün, Schiff bazlarına katılması reaksiyonu hızlı gerçekleşen bir reaksiyondur ve α -aminonitrillerin oluşmasını sağlar (Şekil 2.23) [36].



Şekil 2.23. Schiff bazlarına HCN katılması

2.5.6. Alkol ile reaksiyonları

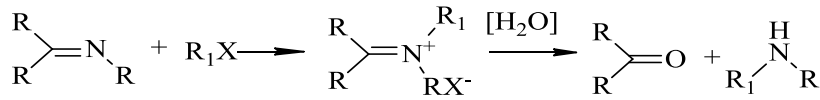
Alkol ile olan reaksiyonlar iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak sonucunda ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizörlüğünde reaksiyon devam ettirilirse geri dönüşümlü olmayan ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilir. Aşağıda alkol ile olan reaksiyona örnek verilmiştir [36]. (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. Alkol ile reaksiyonu

2.5.7. Alkilizasyon ve açilizasyon reaksiyonları

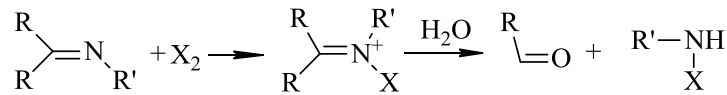
Genel alkilizasyon reaktifleri ile Schiff bazları imin tuzları oluşturmak üzere reaksiyon verebilirler (Şekil 2.25). Ancak bu reaksiyonların hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olmasından dolayı yavaştır. Basit açilizasyon reaksiyonlarının ise, azot atomunun süstitüe olmayan Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinmektedir [36].



Şekil 2.25. Schiff bazları ile alkilizasyon reaktiflerinin reaksiyonu

2.5.8. Halojen katılma reaksiyonları

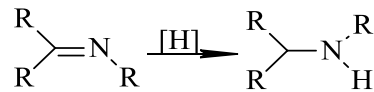
Bu reaksiyonlar serbest halojenler, hipoklorit asit veya alkilhipokloritler ile gerçekleştirilebilir ancak oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaksiyona giren diğer bileşiklerin yapısına da bağlıdır. Serbest halojenler ile N-sübstitüe aldiminler katılma ürünleri oluşturabilirler. Oluşan ürünler su ile haloamin ve aldehite kolaylıkla hidroliz olabilir (Şekil2.26) [36].



Şekil 2.26. Schiff bazına halojen katılması

2.5.9. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonları

Schiff bazlarının indirgenmesi sonucu çoğunlukla sekonder aminler oluşur. Bu reaksiyon, sodyum ve alkol, elektroliz, katalitik hidrojenasyon, alüminyum amalgam, merkaptanlar, magnezyum ve magnezyum iyodür, sodyum borohidrid (NaBH_4), lityum alüminyum hidrid, formik asit gibi maddeler ve yöntemler yardımı ile gerçekleştirilebilir. Şekil 2.27 de bir Schiff bazının indirgenmesi reaksiyonu gösterilmiştir [36].

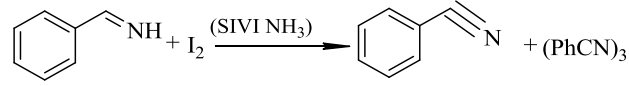


Şekil 2.27. Schiff bazının indirgenmesi

2.5.10. Schiff bazlarının yükseltgenme reaksiyonları

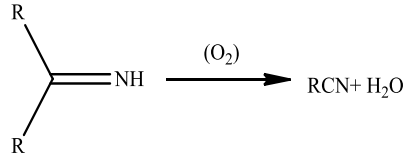
Aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonları kolaylıkla gerçekleşir. Ancak aldiminler hidrolize eğilimli bileşikler olduklarından yükseltgenme

reaksiyonlarını kuru ortamda gerçekleştirmek gerekmektedir. Şekil 2.28 de benzaldiminin yükseltgenme reaksiyonu gösterilmiştir [36].



Şekil 2.28. Benzaldiminin yükseltgenme reaksiyonu

Sıvı NH_3 ortamında benzaldimin, iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak trimerik benzonitril ve benzamidin oluşur. Aldiminler genel olarak serbest zincirleme radikal reaksiyonu ve oksijenle nitrillere yükseltgenebilirler [36].

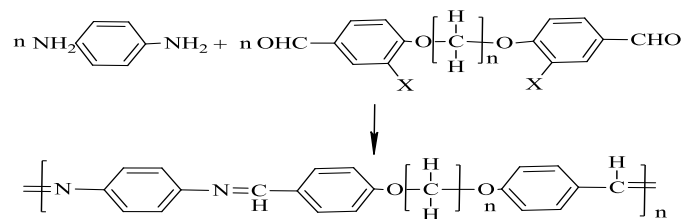


Şekil 2.29. Ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu

Ketiminlerin yükseltgenmesi peroksitler ile gerçekleşir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında keton ve nitroza dimer oluşur. KMnO_4 varlığında, azot atomu süstitüe olmamış ketiminler azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşür. Şekil 2.29 ketiminlere ait olan bir yükseltgenme reaksiyonudur [36].

2.5.11. Schiff bazlarının polimerleşme reaksiyonları

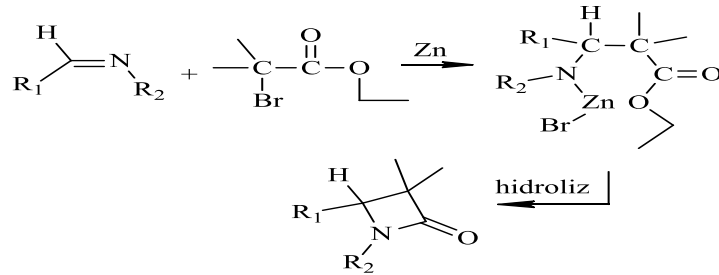
Diaminlerle dialdehitlerin reaksiyonu sonucunda polischiff bazları elde edilmektedir [34] (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Schiff bazlarının polimerleşmesi

2.5.12. Zn ve haloesterlerle olan reaksiyonları

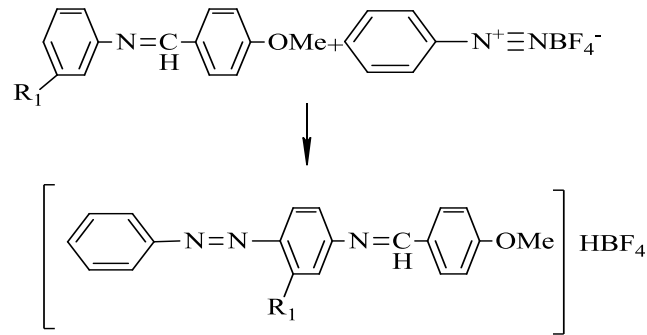
Oda sıcaklığında, schiff bazlarının Zn ve haloesterler ile reaksiyonu sonucunda β -laktamlar elde edilir [34] (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. İminlerin haloesterlerle olan reaksiyonu

2.5.13. Kenetlenme reaksiyonları

Diazonyum tetrafloroborat tuzları ile Schiff bazları reaksiyona girerek azo-azometin bileşiklerini oluştururlar [34] (Şekil 2.32).

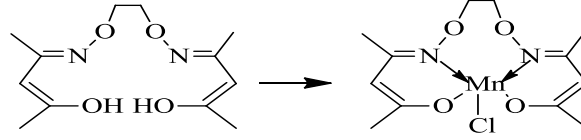


Şekil 2.32. Schiff bazının kenetlenme reaksiyonu

2.5.14. Kompleksleşme reaksiyonları

Schiff bazlarında bulunan azot atomlarının sahip olduğu, ortaklanmamış elektron çiftleri yardımı ile hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleks yapabilirler. Yapılarındaki elektron sağlayıcı atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. İmin bağına komşu orto konumunda SH, OH gibi gruplara sahip Schiff bazı ligandları metalle birlikte altılı halka

oluşturduklarından dolayı dayanıklı kompleksler meydana getirebilirler [34]. Bir Schiff bazı ligandından kompleks eldesi şekil 2.33 de gösterilmiştir.



Şekil 2.33. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandından Mn(III) kompleksinin eldesi

2.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazı metal komplekslerinin eldesi için her geçen gün yeni yöntemler önerilmektedir. Ancak en çok kullanılan üç yöntem;

- Metil tuzu ile schiff bazının doğrudan etkileşmesi,
- Amin, aldehit ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu,
- Aldehit komplekslerinin aminlerle kondenzasyonu, şeklinde sıralanabilir.

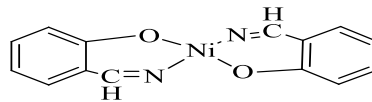
Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun metal kaynağı bileşikler metal asetatlardır. Metal nitrür ve klorürlerinin kullanımında ise, metal kaynağı önce NaOH veya KOH ile etkileştirilir ve reaksiyon ancak bundan sonra mümkün olur. Kullanılan yöntemlerden en iyi ve etkili olanı önce ligandı sentezlemek ve sonrada izole etmektir.

Ligandı deprotonlandırmak için hidroksit veya asetat tuzları kullanılır. Farklı bir seçenek olarak trietilamin de baz olarak kullanılabilir veya metanol yada etanol ortamında daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için metalik sodyum ya da potasyum kullanılabilir [34].

Lewis bazı olarak adlandırılan ligandların, imin bağındaki azot atomu eşleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. İmin azotu olarak da bilinen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli bağlanma

yeridir. İmin atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu imin sistemi de π orbitalleri aracılığıyla geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem s donör hemde π donör akseptör işlevi gösterebilmektedir. Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının nedenlerinden biride bu durumdur. İmin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesindeki ikinci sebep, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği imin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [34].

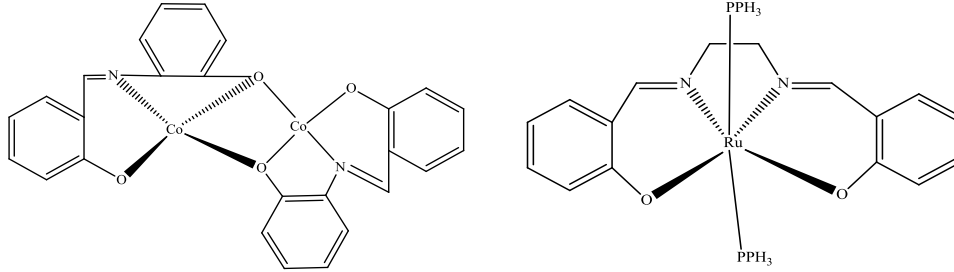
Eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için imin grubunun bazik olması önemlidir, fakat yeterli değildir. İmin grubunun ligand olarak kararlı kompleks yapılar oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolaylıkla uzaklaştırılabildiği azometin bağına uzak olmayan bir (fenolik OH grubu gibi) fonksiyonel grup bulunmalıdır. Bu şekilde beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunların en iyi örneklerinden biri salisilaldoksim kompleksleridir Bu komplekslerin sudaki çözünürlükleri çok azdır [34] (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Salisilaldoksimin Ni (II) kompleksi

Bu yapıdaki bileşiklerin +2 değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları tetrahedral veya karedüzlemdir. Bu metal iyonunun davranışı ile birlikte aynı zamanda azot atomunda ki süstitüentlerin karakterine de bağlıdır. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metot magnetik süsseptibilitesinin ölçümüdür. Ni (II), Pd (II) ve Pt (II) iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler. Bu iyonların dörütlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse böylece karedüzlem yapıda ve diamanyetik olduğu, iyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral yapıda

ve paramanyetik bir kompleks olduğu anlaşılacaktır [34]. Şekil 2.35 de mono ve dinükleer Schiff bazı örnekleri bulunmaktadır.



Şekil 2.35. Mono ve dinükleer Schiff bazları

2.7. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Kullanım Alanları

İlk olarak Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Kimyanın pek çok alanında kullanılmaktadır.

Küresel enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır ve karbon temelli fosil yakıtların yanması ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Böylelikle pekçok araştırmacı, ekonomik ve yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte sürdürülebilir enerji dönüşüm teknolojilerine, son yıllarda odaklanmışlardır. Enerji dönüşümünün muhtemel yollarından biride mekanik bileşen hareketi veya tehlikeli çalışma sıvıları olmadan ısı ve elektrik arasında dönüşümü sağlayan TE (termoelektrik) malzemelerdir [1-3]. Buna benzer şekilde polischiif bazları ve türevlerinden elde edilen TE malzemelerin elektrik ve ısı iletkenliği gibi birtakım özelliklerinden de istifade etmek mümkündür [41].

Çoğunlukla renksiz katılar olmalarına karşın renkli olanları da vardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılırlar. Naftol mavisi ve fenilen mavisi örnek olarak verilebilir. Bununla birlikte parfüm ve ilaç endüstrisinde, temizlik kimyasalları üretiminde de çokça kullanılmaktadır. Schiff bazları bileşiklerinin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özellikleri vardır. Bununla birlikte analitik kimyada, bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon verdiklerinden ötürü

spektrofotometrik reaktif olarak da kullanılırlar. Salisilaldimin gibi bazı Schiff bazlarının güçlü antioksidan özelliği göstermesinin yanı sıra yağların kokuşmasını da önlediği düşünülmektedir [34].

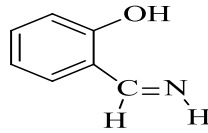
Son yıllarda yapılan çalışmalarda birtakım bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu, özel koşullarda Mn ve Ru şelatlarının suyun fotolizini katalizlediği, katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde, Fe (II) iyonunun schiff bazı şelatlarının kullanılabileceği tespit edilmiştir [34].

Bazı Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiği bulunduktan sonra tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Özellikle aromatik aminlerden elde edilen Schiff bazı kompleksleri kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı madde olarak kullanılmaktadır [34]. Ayrıca bu kompleksler tarım alanında kullanımının yanısıra, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak da kullanılırlar [34]. Bazı metal komplekslerinde ortaya çıkan sıvı kristal özelliğinden istifade ederek uçak yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde kullanılabilirler [34].

Schiff baz komplekslerinin bir çoğu asimetrik epoksidasyon içeren, sülfidlerin oksidasyonunda Lewis asidi destekli organik dönüşümlerde, çeşitli tip polimerizasyonlarda ve ağartma katalizi gibi bir çok önemli uygulamalarda kullanılmaktadır [42]. Özellikle, Mn ve Fe kompleksleri çevresel uyumluluk ve toksikolojik açıdan gelecek vaat eden bir ağartıcı katalizörü olarak tercih edilmiştir [43].

2.8. Schiff Bazlarında Geometrik İzomeri

Cis izomeri aldiminlerde, C=N çift bağı çevresinde ki hidrojen ve azota bağlı sübstitüentin çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır [34] (Şekil 2.36).

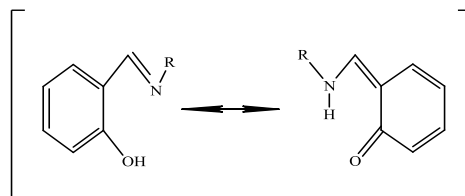


Şekil 2.36. Salisilaldiminin izomeri

C=N bağının C=C bağına göre, etrafındaki dönmenin daha kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini kolaylaştırır. Bunun nedeni ise karbona göre daha fazla elektronegatif olan azot atomunun, imin bağındaki elektron yoğunluğunun dağılımında kutuplanmaya neden olmasıdır. Eğer imin grubundaki N atomunda elektron verici bir grup var ise, (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grup N atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesini sağlayıp polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Yani N atomunda elektron salıcı bir grubun bulunması halinde imin bağı (C=N) etrafında ki dönme zorlaşır [34].

İmin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeni ile Schiff bazlarında oldukça stabil bir tautomerizm vardır. Bu tautomerleşme esnasında -OH grubundaki proton diğer azota aktarılır [34].

Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, oluşan Schiff bazlarının ketoamin ve enolimin formlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, çözücü polarizasyonuna bağlı olarak ketoamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin değiştiği ve polar enoliminin tautomerisinin düşük polariteli çözücülerde daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir. Su ve DMF gibi daha yüksek polariteye sahip çözücülerde ise ketoamin türleri ağırlıklı olarak bulunur. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler temel alınarak yapılmaktadır Şekil 2.37 de Schiff bazlarının tautomerik yapısı (fenolimin, bipolar iyon, ketoamin) verilmiştir [34].

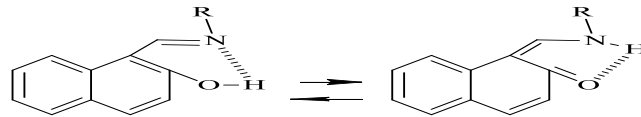


Şekil 2.37. Schiff bazlarının tautomerik yapısı

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme 1961 yılında ilk defa 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi. Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (R=amonyak, metilamin ve fenilamin) aminlerden elde edilen schiff bazları ile yapılan araştırmalarda, oluşan tautomerleşmenin ağırlıklı formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ^1H NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak tespit edildi.

Çözücüleri polar olan reaksiyonlar sonucunda keto formunun ağırlıklı olduğu, bir polar çözücü içinde alınan UV spektrumunda 400 nm den büyük dalga boyuna sahip yeni bir absorpsiyon bandının görülmesi ile anlaşılmıştır. 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Sikloheksanda alınan UV spektrumunda ise 430-480 nm arasında ki absorpsiyon bandının ortadan kalktığı ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu tespit edilmiştir [34].

Fenol-imin ve keton-amin olmak üzere iki tür tautomeri, ortohidroksi grup içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında bulunmaktadır (Şekil 2.38) [34].

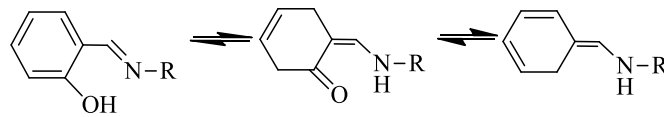


Şekil 2.38. Ortohidroksi sübstüentli aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında tautomerizm

Etanol içinde keto-amin tautomer baskınlığı, DMSO, CHCl_3 ve C_6H_6 çözücülerine oranla daha fazladır. Bunun sebebi etanolün diğer çözücülere göre daha fazla hidrojen bağı yapabilme kabiliyeti ile açıklanabilir. Ayrıca çözücü polaritesinin azalmasıyla da keto-amin oranı azalmaktadır $\text{EtOH} > \text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6$ [34].

2.9. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Schiff baz bileşiklerinde, aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun bulunması hem termokromik (ısı ile renk değiştirme) hemde fotokromik (ışıma ile renk değiştirme) etkilerin sebebi olarak kabul edilebilir. O-hidroksi Schiff bazlarının büyük bir kısmı ışık ve ısı etkisi ile proton transferi meydana getirirler. Bu proton transferi onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Proton transferi Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek sebebi değildir. Kristal ve moleküler yapının şeklinin bu özelliklere etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek biçimde istiflenmişlerdir. Termokromik yapılar cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik yapılar trans-keto formla oluşmaktadır. Cis-trans dönüşümleri termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün olmazken fotokromik olan yapılarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3.5 Å olması gerekmektedir. Moleküler dönme bu özelliği taşıyan yapılarda sağlanır. Değerin 3.5 Å dan düşük olması; moleküler dönme engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine engel olmaktadır [36]. şekil 2.39 da salisilaldehitden türeyen Schiff bazlarının kristal formları verilmiştir.



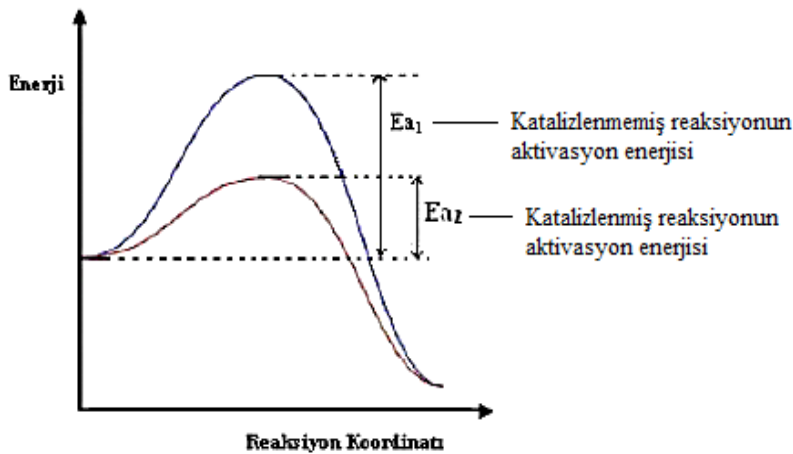
şekil 2.39. Salisilaldehitden türeyen Schiff bazlarının kristal formları (enol form, keto form, transketoform)

Yukarıdaki yapılarda enol form düşük sıcaklıklarda kararlı, keto form yüksek sıcaklıklarda kararlı, trans keto form düzlemsel olmayan yapı yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapıdır [36].

2.10. Katalizörler

Katalizör terim olarak ilk defa 1835 de İsveçli kimyacı Jöns Jarkob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Bu bilim insanına göre katalizör, reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir eder ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardımcı olur. Son yıllarda ise katalizörler ve katalitik reaksiyonlar dikkat çekici birer konu haline gelmiştir. Temizlik kimyasalları üretiminde, organik reaksiyonlarda, tekstil sanayiinde,...vb. pek çok alanda kullanılmak üzere katalizör türleri sentezlenmektedir [45].

Katalizör türlerinden biri olan homojen katalizörler maliyetlerinin yüksekliği, geri dönüştürülebilir olmaması,... v.b bazı nedenlerden endüstriyel kullanımı pek uygun değildir. Kimya endüstrisinde, takip eden reaksiyonu etkileyen ve son ürünü bozan metal kalıntılarının izlerini silmek gerekir. Bu nedenle geri dönüştürülebilir heterojen katalizör sistemleri ile ilgili araştırmalar artmaktadır. Heterojen katalizörlerden katı destekli olanları, kolay ayrılabilme özelliği ile organik reaksiyonlarda saflaştırma işlemlerinde kolaylık sağlar [45]. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş hallerine ait potansiyel enerji değişim grafiği Şekil 2.40'da verilmiştir.



Şekil 2.40. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi grafiği

Pozitif katalizör, reaksiyon hızını arttıran katalizörlere denirken, reaksiyon hızını azaltan katalizörlere ise “negatif katalizör veya inhibitör” denir. Katalizörler genel olarak reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Ancak reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağlı konsantrasyonlarını değiştirmezler [45].

Gaz, sıvı veya katı halde olabilen katalizörler temelde 3 sınıfta incelenir. Endüstrideki kullanımına göre üçe ayrılırlar [45]. Bunlar;

- a. Homojen Katalizörler: Asit baz katalizörleri, geçiş metal bileşikleri, ...v.b yapılar.
- b. Heterojen Katalizörler: Yığın katalizörleri, destekli katalizörler,... v.b yapılar.
- c. Biyokatalizörler: Enzimler, ... v.b yapılar.

2.10.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, reaksiyona giren maddelerle birlikte reaksiyon süresince çözünebilen katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede reaktifler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözümlenir. Homojen kataliz reaksiyonlarında reaksiyona giren maddeler ve katalizör aynı fazda bulunur [45]. Homojen katalizleme, uygun reaksiyon ortamlarında gerçekteşmesi ve yüksek bir seçiciliğe sahip olması gibi avantajlarının yanında, pahalı olan bu katalizörlerin geri kazanım zorluğuda vardır. Aynı zamanda termal olarak da hassas maddelerdir. Çoğunlukla 150 °C nin üzerinde bozunurlar [45].

2.10.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizleme, katalizörün geri kazanımında ki kolaylıktan, v.b avantajlarından dolayı, endüstride kimyasal maddelerin sentezlenmesinde kullanılan ve çokça tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz işleminde reaktant madde(ler) veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır [45].

Heterojen katalizlemede katalizör, reaksiyona giren maddelerden farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda basitçe ayrılabilir. Fakat reaksiyon şartlarındaki yüksek sıcaklık ve basınç gibi zor koşullar ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır. Heterojen katalizörlerin pekçoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin pekçoğunun “d orbitalleri” kısmen boş olduğundan dolayı tepkimeye giren maddeleri çok kolay adsorblayabilmektedir. En çok kullanılan metaloksit katalizörleri; Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , ... v.b bileşikler iken, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklindeki bileşiklerdir [45].

Heterojen katalizörlerin bütüncül moleküler yapıları nedeni ile, aktif bölgelerinin tanımlanması zordur ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi kolay değildir. Heterojen kataliz temel olarak; reaksiyona giren maddelerin adsorblanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede (esas katalizör görevi yapan bölge) tepkime ve adsorblanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden ayrılması basamaklarından oluşmaktadır [45].

Tablo 2.1 çeşitli özelliklerin, homojen ve heterojen katalizdeki değişimini göstermektedir.

Tablo 2.1. Homojen ve heterojen kataliz arasındaki farklar

ÖZELLİK	HOMOJEN KATALİZ	HETEROJEN KATALİZ
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon Koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün Ömrü	Değişken, kolayca bozulabilir	Uzun
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Katalizörün Geri Kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan Atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü Sınırlaması	Yok	Var

2.10.3. Bio katalizörler

Enzimler olarak bilinen doğal biokatalizörler hakkında pekçok araştırma yapılmaktadır.

2.10.4. Metal komplekslerinin katalitik aktivite gösterdiği reaksiyonlar

Metal komplekslerin katalitik aktiviteleri, aşağıda isimleri verilen çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilir [45].

- Polimerizasyon reaksiyonları
- Halka açıcı polimerizasyon reaksiyonları
- Oksidasyon reaksiyonları
- Epoksidasyon reaksiyonları
- Epoksitlerin halka açılma reaksiyonları
- Ketonların indirgenmesi reaksiyonları
- Allilik alkilizasyon reaksiyonları
- Asetofenonların hidrosilasyonu reaksiyonları
- Hidrojen peroksitlerin dekompozisyonu reaksiyonları
- Michael katılma reaksiyonları
- Katılma ve bozunma reaksiyonları
- Karbonilizasyon reaksiyonları
- Heck reaksiyonları
- Alaninin benzilizasyon reaksiyonu
- Hidrokarbonların deamidasyon ve azinidasyon reaksiyonları
- Siklopropanasyon reaksiyonları
- Diels-Alders reaksiyonları
- Meso bileşiklerinin desimetrisasyonu reaksiyonları
- Aldolkondenzasyon reaksiyonları

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler Ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Kimyasal deneyler esnasında; ftalik anhidrit, hidroksilamin hidroklorür, sodyum karbonat, etanol, hidroklorik asit, DMF (dimetilformamid), etilenbromür, TEA (trietylamin), argon gazı, hidrazin hidrat, DCM (diklormetan), magnezyum sülfat, asetilaseton, toluen, dietileter, THF, mangan (II) klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, kobalt (II) klorür, lityum klorür, silikajel, morin, hidrojenperoksit, kurkumin, aseton kimyasal malzemeleri kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi: Perkin-Elmer Spektrum-Two

Kütle spektroskopisi: Ab Sciex 4000 Qtrap Lc/Ms

¹H -NMR ve ¹³C NMR: Varian Mercury Plus 300 Mhz

Floresans ve fosforesans : Hitachi F-2710 Fl 4j1 Spektrometresi

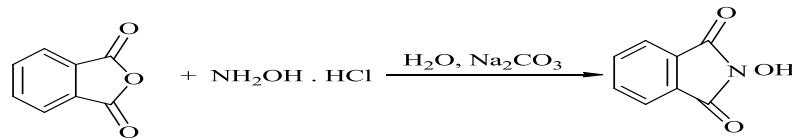
Uv-vis spektrofotometresi: Shimadzu UV-2401

DTA-TG analiz cihazı: Seiko II Exstar 6000

Manyetik karıştırıcı: Heidolph MR Hei-Standard

3.2. Ligand ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. N- hidroksiftalimid sentezi

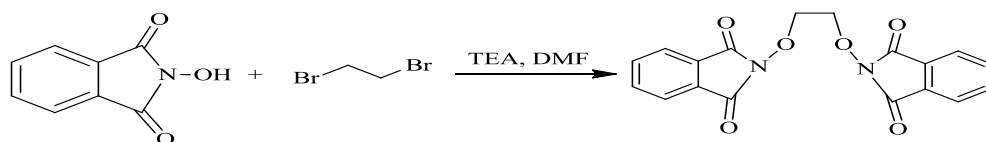


Şekil 3.1. N-hidroksiftalimid sentezi

N-hidroksiftalimidin sentezi literatürden istifade edilerek gerçekleştirilmiştir [46]. 48.88 g (0.33 mol) Ftalik anhidrit ve 25.02 g (0.36 mol) hidroksilamin hidroklorürün, 112.5 mL saf su ile süspansiyonu hazırlandı. Hazırlanan rekasyon karışımının üzerine 22.26 g (0.21 mol) sodyum karbonat eklenerek manyetik karıştırıcı yardımı ile 16-17 saat boyunca 100°C sıcaklıkta reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı oluştuğu gözlemlendi ve oluşan katı Goch kroze yardımı ile süzüldü. Elde edilen ham ürün sıcak etanol içinde çözüldü, süzüldü ve oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen iğne şeklindeki N-hidroksiftalimid kristalleri Goch krozede süzülerek vakum destikatöründe kurutuldu. Ürün beyaz-sarı renkli kristaldir ve elde edilen miktar 41.98 g olup, verim % 78 ve erime noktası 232 °C ‘ dir.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹); 3129 ν (Ar.C-H), 2931 ν (C-H), 1713 ν (C=O), 1605 ν (Ar.C-C), 1344 ν (C-N), 1285 ν (N-O).

3.2.2. 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan sentezi



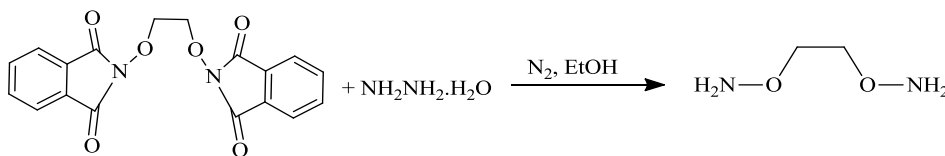
Şekil 3.2. 1,2-Bisftaliimidoksietan sentezi

1,2-Bis(ftaliimidoksi)etanın sentezi literatürden yararlanarak yapıldı [47-48]. 40.75 g, (0.25 mol) N-hidroksiftalimidin 300 mL DMF içindeki süspansiyonu hazırlanır ve karışımın üzerine 11.03 ml (0.128 mol) 1,2-dibromoetan ve 107.40

mL(0.77 mol) TEA ilave edildi. TEA ilavesi ile birlikte reaksiyon karışımının koyu kahve rengine döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 25°C de 19 saat karıştırıldı. Elde edilen ham ürün Goch kroze ile süzüldü ve süzme işleminin sonunda kalan katı madde buzlu suya döküldü ve buz parçaları tamamen eriyene kadar karıştırıldı. Elde edilen katı-sıvı süspansiyonu süzme işlemine tabi tutuldu ve elde edilen katı ürün vakum destikatöründe kurutuldu. Ürün beyaz renkli toz katı halindedir ve elde edilen miktar 44.01 g, verim %50 ve erime noktası 252 °C' dir.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹); 1720 ν (C=O), 1608-1581 ν (Ar.C-C), 1466 ν (Ar. C-H), 1429 ν (N-O), 1376 r(Alif. C-H), 1360 r(Alif. C-C), 1286 ν (C-N), 1252 ν (C-N).

3.2.3. 1,2-Bisaminoksietan sentezi



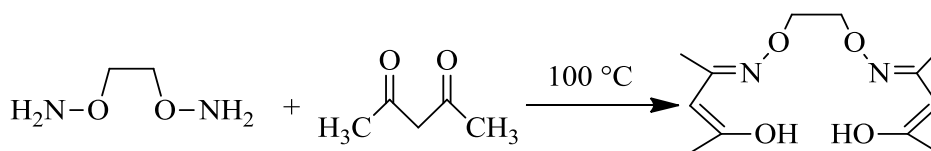
Şekil 3.3. 1,2-Bisaminoksietan sentezi

1,2-Bisaminoksietanın sentezinde literatürden faydalanıldı (48). 21.85 g(0.062 mol) 1,2-bisftaliimidoksietanın 130 mL etanoldeki çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözeltiliye N₂ atmosferinde, oda sıcaklığında 7.45 mL (0.19 mol) hidrazin hidrat 10 dakika aralıklarla 2 şer ml ilave edilir ve reaksiyon karışımı 2 saat süreyle karıştırılır. Reaksiyonun kontrolü TLC (13/1: DCM/DMF) yapıldı ve reaksiyon tamamlandığı anlaşıldığında reaksiyon sonunda oluşan beyaz katı madde etanolla yıkandı. İstenilen ürün 1,2-bisaminoksietan etanol çözeltisi halinde reaksiyon karışımından ayrıldı ve rotary evaporatör yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Evaporasyon sonucu kalan kalıntıya DCM konularak 24 saat buzdolabında bekletildi. Çözelti Goch kroze yardımı ile süzülerek, katı halde olan ftalihidrazidden ayrılan 1,2-bisaminoksietan MgSO₄ ile kurutuldu. MgSO₄ süzülerek ayrıldıktan sonra DCM ı uzaklaştırmak için tekrar evapore işlemi uygulandı. Elde edilen ham ürünün ileri saflaştırılması için elde edilen katıya

130 °C de vakum altında mikro destilasyon işlemi uygulandı. İleri saflaştırma sonunda elde edilen ürün şeffaf renkli viskoz sıvıdır ve elde edilen miktar 3.20 g ve verim %56 dır.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm^{-1}); 3308 $\nu(\text{N-H})$, 2915 $\nu(\text{C-H})$, 1589 $\nu(\text{N-H})$, 1463 $\nu(\text{C-C})$, 1357 $\nu(\text{N-O})$, 1317 $\nu(\text{C-O})$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): δ , ppm 5.6 (2H, N-H), 3.8 (2H, C-H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): δ , ppm 77.8, 77.4.

3.2.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ ligandının sentezi

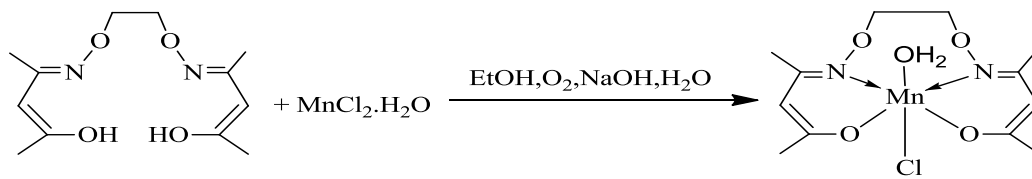


Şekil 3.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ Ligandının sentezi

3.20 g (0.032 mol) asetil aseton, 16 ml toluene-dietileter(12/4 mL) karışımında çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 1.48 g (0.016 mol) 1,2-bisaminoksietan'nın 13 mL THF çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı $100\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat boyunca ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda reaksiyon karışımı MgSO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Evaporasyon işlemi sonrasında elde edilen ürün sarı renkli viskoz sıvıdır ve elde edilen miktar 6.5 g olup verim %73 dür.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm^{-1}); 3089 $\nu(\text{O-H})$, 3062 $\nu(\text{O-H})$, 2918 $\nu(\text{C-H})$, 1722 $\nu(\text{O-H})$, 1627 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1609 $\nu(\text{C-C})$, 1497 $\nu(-\text{C-C})$, 1465 $\nu(\text{C-H})$, 1429 $\nu(\text{C-H})$, 1357 $\nu(\text{N-O})$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): δ , ppm 5.48 (2H, $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 4.22 (4H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$), 2.38 (6H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.04 (6H, $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): δ , ppm 129.27, 128.46, 125.53, 77.7, 77.2, 76.8.

3.2.5. C₁₂H₂₀N₂O₄ ligandının Mn(III) kompleksinin sentezi

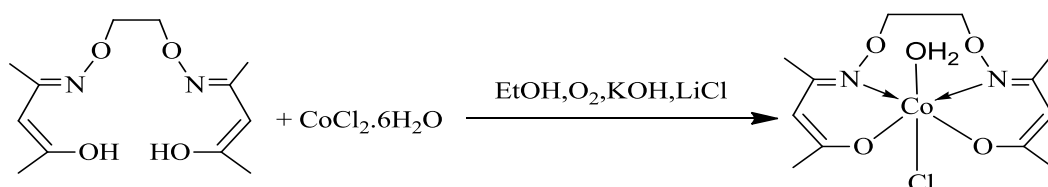


Şekil 3.5. C₁₂H₂₀N₂O₄ Ligandının Mn(III) kompleksi sentezi

0.256 g (1 mmol) ligand 20 mL mutlak etanolde çözüldü ve çözeltinin üzerine 0,15g (1 mmol) MnCl₂.H₂O'ün 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10-15 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışıma 0.08 g (0.002 mol) NaOH in az miktarda sudaki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat boyunca 80°C de reflux edildi. Daha sonra bubble yöntemi ile reaksiyon karışımından O₂ gazı geçirilerek karışım 3 saat daha reflux edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen katı haldeki ham ürün sıcak etanol ile yıkandı ve vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen ürün açık kahverengi katıdır ve miktarı 0.22 g dır, verim ise %64 dür. Molekül formülü, C₁₂H₂₀ClMnN₂O₅ ; molekül kütlesi (hesaplanan): 362.04, bulunan: [M⁺+H₂O+1], 381.3. Erime noktasının 300°C nin üzerinde olduğu tespit edildi.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹); 2940 ν (C-H), 1573 ν (C=N), 1407 ν (C=C).

3.2.6. C₁₂H₂₀N₂O₄ ligandının Co(III) kompleksinin sentezi



Şekil 3.6. C₁₂H₂₀N₂O₄ Ligandının Co(III) kompleksinin sentezi

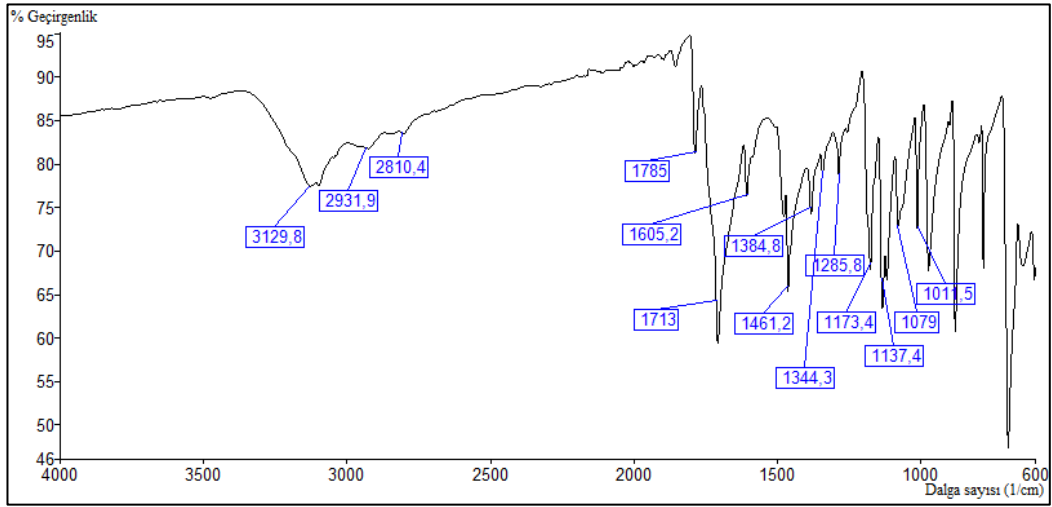
0.5 g (0.00195 mol) ligand 40 mL mutlak etanolde çözüldü ve üzerine 0.17 g (0.0039 mol) KOH in 10 ml mutlak etanol ile hazırlanmış çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışıma önce 0.534 g (0.00195 mol) CoCl₂.6H₂O 10 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ve sonra

0.08 g(0.00195 mol) LiCl ilave edildi. Reaksiyon karışımı 40 saat 100 °C de refluks edildi. Reaksiyon karışımından ısıtılırken her üç saatte bir 30 dakika boyunca bubble yöntemi ile O₂ gazı geçirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen katı haldeki ham ürün sıcak etanol ile yıkandı ve vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen ürün yeşil-kahverengi katıdır ve miktarı 0.35 g olup, verim %52 dir. Molekül formülü, C₁₂H₂₀ClCoN₂O₅ ; molekül kütlesi (hesaplanan): 366.68, bulunan: [M⁺+1], 365.54. Erime noktasının 300 °C nin üzerinde olduğu tespit edildi.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹); 3550 ν (O-H), 3375 ν (H₂O, O-H), 1507 ν (C=N), 1429 ν (C=C), 1357 ν (N-O), 1051 ν (C-O).

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. N-Hidroksiftalimid



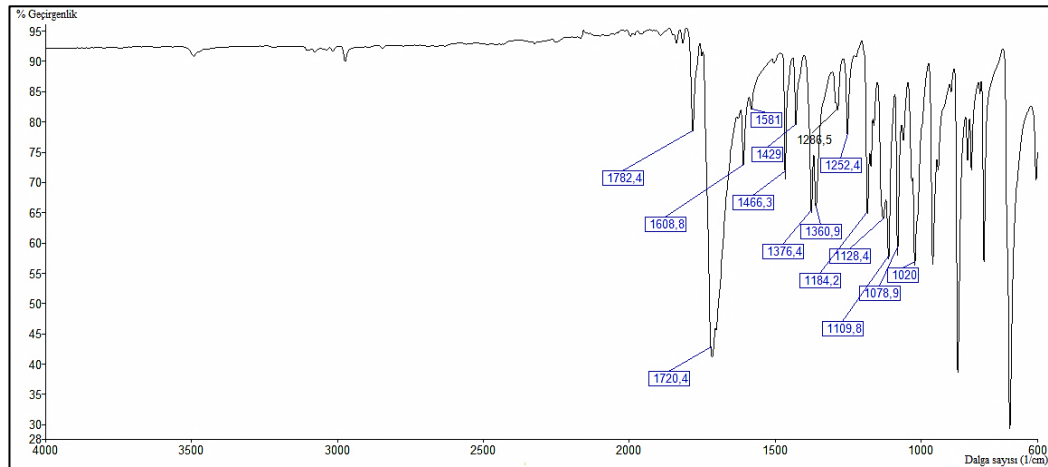
Şekil 4.1. N-hidroksiftalimid FT-IR spektrumu

Sentezlenen N-hidroksiftalimid bileşiğinin karakterizasyonu, FT-IR spektrometresi ve erime noktası tespiti ile yapılmıştır.

N-hidroksiftalimidin FT-IR spektrum analizi karbonil, fenil ve hidroksil gruplarının incelenmesi üzerine temellendirilebilir [49]. İncelenecek olan N-hidroksiftalimid, benzen halkası ile imid grubunun birleşmesi sonucu oluşan bir yapıdır. Yapıya göre hidrojen bağlarının 2 türlü olduğu düşünülmektedir. Benzen halkasına komşu imid çevrimindeki oksijen ile benzen halkasındaki hidrojenler arasında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağının olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda moleküller arası van der Waals etkileşiminin olduğu da söylenebilir.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm^{-1}); düzlemdeki C-H deformasyon bantları 1012 cm^{-1} , benzendeki deformasyon bantları 1079 cm^{-1} , benzende ki deformasyon bantları 1133 cm^{-1} , C-H sallantı bantları 1173 cm^{-1} , N-O gerilim bantları 1285 cm^{-1} , C-N gerilim bantları 1344 cm^{-1} , imid çevrimindeki gerilimler 1384 cm^{-1} , benzen halkasındaki gerilim bantları 1461 cm^{-1} , benzen halkasındaki C-C gerilim bantları 1605 cm^{-1} , C=O bandı 1713 cm^{-1} , imiddeki gerilim bandı 1785 cm^{-1} , C-H gerilim bandı 2931 cm^{-1} , aromatik yapıdaki C-H gerilimleri 3129 cm^{-1} olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Erime noktası $232 \text{ }^\circ\text{C}$ dir. Bununla birlikte elde edilen bu verilerin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [44].

4.2. 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan



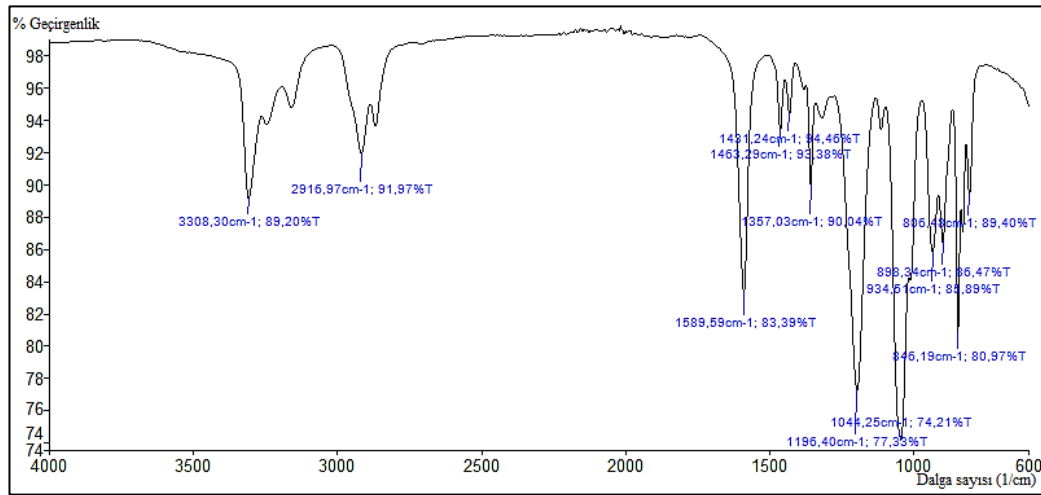
Şekil 4.2. 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan FT-IR spektrumu

Sentezlenen 1,2-Bis(ftaliimidoksi)etan bileşiğinin karakterizasyonu, FT-IR spektrometresi ve erime noktası tespiti ile yapılmıştır.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm^{-1}); düzlemdeki C-H deformasyon bantları 1020 cm^{-1} , benzendeki deformasyon bantları 1078 cm^{-1} , benzendeki deformasyon bantları 1128 cm^{-1} , C-H sallantı bantları 1184 cm^{-1} , C-N gerilim bantları 1252 cm^{-1} , C-N gerilim bantları 1286 cm^{-1} , alkan yapısındaki sallanma bantları 1360 cm^{-1} , alkan yapısındaki C-H sallanma bantları 1376 cm^{-1} , N-O bantları 1429 cm^{-1} , benzen halkasındaki gerilim bantları 1466 cm^{-1} , benzendeki

C-C gerilim bantları 1581 cm^{-1} , benzen halkasındaki C-C gerilim bantları 1608 cm^{-1} , C=O bandı 1720 cm^{-1} , imiddeki gerilim bandı 1782 cm^{-1} de olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). Erime noktasının 252°C olduğu ölçülmüştür. Elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [47].

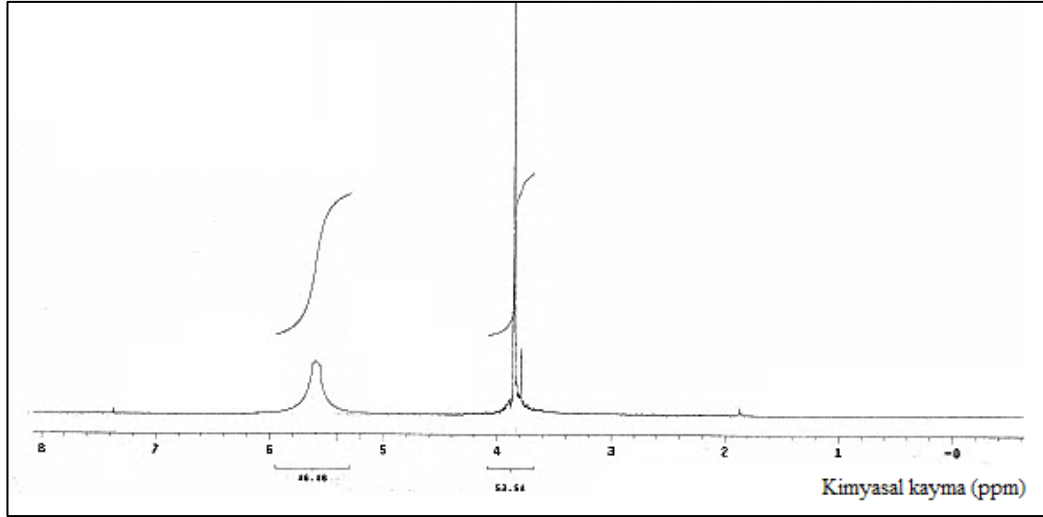
4.3. 1,2-Bisaminoksietan



Şekil 4.3. 1,2-Bisaminoksietan FT-IR spektrumu

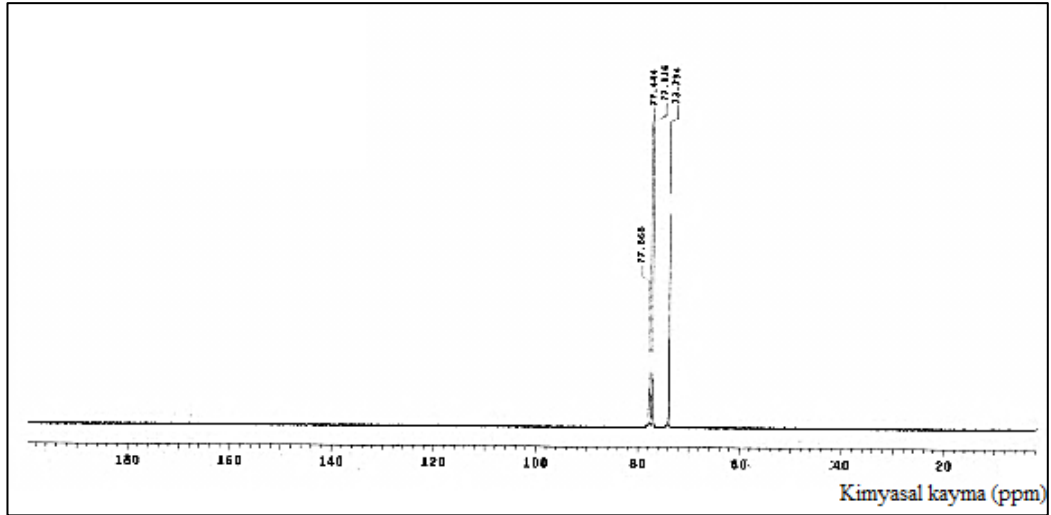
Sentezlenen 1,2-Bisaminoksietan bileşiğinin karakterizasyonu, FT-IR, NMR (^1H , ^{13}C) spektrometrelerinden yararlanarak yapılmıştır.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max} (cm^{-1}); C-O gerilim bantları 1317 cm^{-1} , N-O simetrik gerilim bantları 1357 cm^{-1} , alkan C-C bantları 1463 cm^{-1} , N-H bandı 1589 cm^{-1} , C-H gerilim bantları 2915 cm^{-1} , N-H gerilim bantları 3308 cm^{-1} de olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).



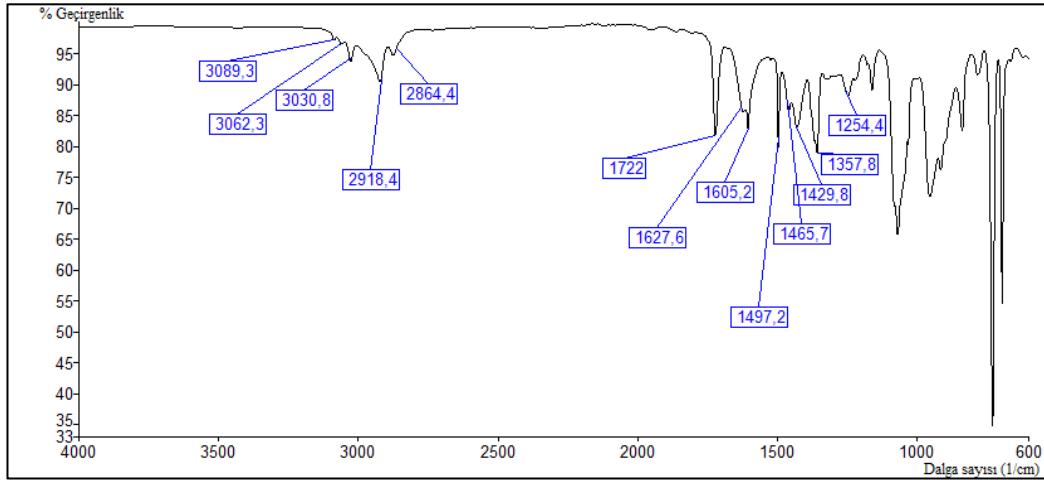
Şekil 4.4. 1,2-Bisaminoksietan ^1H - NMR spektrumu

1,2-bisaminoksietanın ^1H -NMR analizlerinde sırası ile beklenen 5,6 ppm de 4 H değerinde amin protonları ve 3,8 ppm de 4 H değerinde alifatik CH_2 protonları gözlemlenirken, molekülün ^{13}C - NMR analizinde 77 ppm de bir adet pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5). Elde edilen sonuçların, literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiş [48] ve hedeflenen diamin bileşiğinin oluştuğu kanaatini meydana getirmiştir.



Şekil 4.5. 1,2-Bisaminoksietan ^{13}C -NMR spektrumu

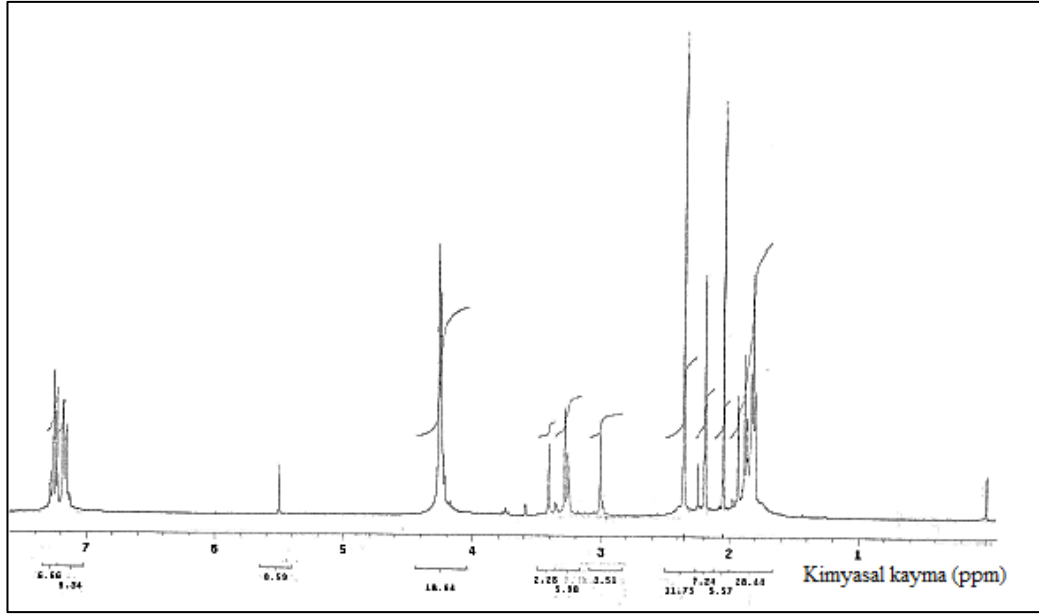
4.4. C₁₂H₂₀N₂O₄ Ligandı



Şekil 4.6. C₁₂H₂₀N₂O₄ ligandı FT-IR spektrumu

Sentezlenen C₁₂H₂₀N₂O₄ bileşiğinin karakterizasyonu, FT-IR, NMR (¹H, ¹³C) spektrometrik yöntemlerinden yararlanılarak yapılmıştır.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹); Moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklı O-H bantları 3089 cm⁻¹, molekül içi hidrojen bantlarından kaynaklı O-H bantları 3062 cm⁻¹, alkan yapısındaki C-H 2918 cm⁻¹, hidrojen bağı kaynaklı O-H 1722 cm⁻¹, C-N titreşim bantı 1627 cm⁻¹, C-C titreşim bantı 1609 cm⁻¹, -C-C titreşim bantı 1497 cm⁻¹, C-H bantı 1465 cm⁻¹, alkan C-H bantı 1429 cm⁻¹, N-O dönme bantı 1357 cm⁻¹ de gözlenmiştir (Şekil 4.6).

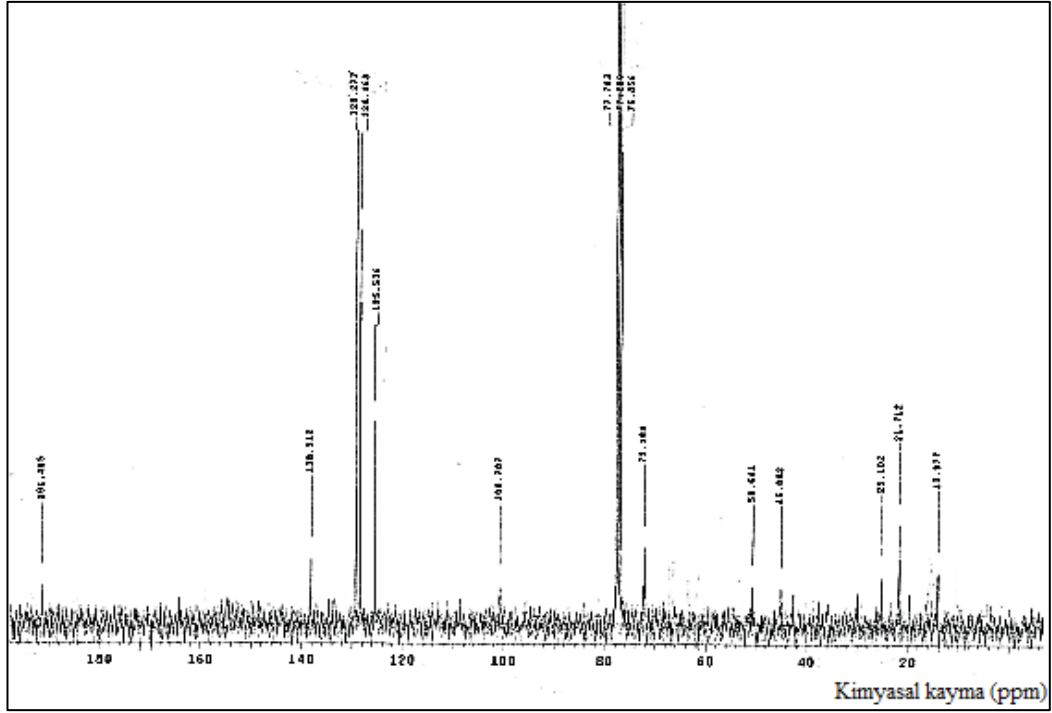


Şekil 4.7. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı 1H - NMR spektrumu

Sentez reaksiyonları sırasında yüksek miktarda toluen kullanıldığından, 7 ppm üstündeki pikler toluenden gelen, 3ppm in üzeri, ~ 2.2 ppm ve ~1.8 ppm pikler asetil aseton ve toluenden gelen kirlilik pikleri olduğu düşünülmüştür.

Ayrıca yapıda bulunan $=C-OH$ dan gelen hidrojenlerden kaynaklanan pikler ~16 ppm üzerinde bulunduğundan spektrumda görünmemektedir.

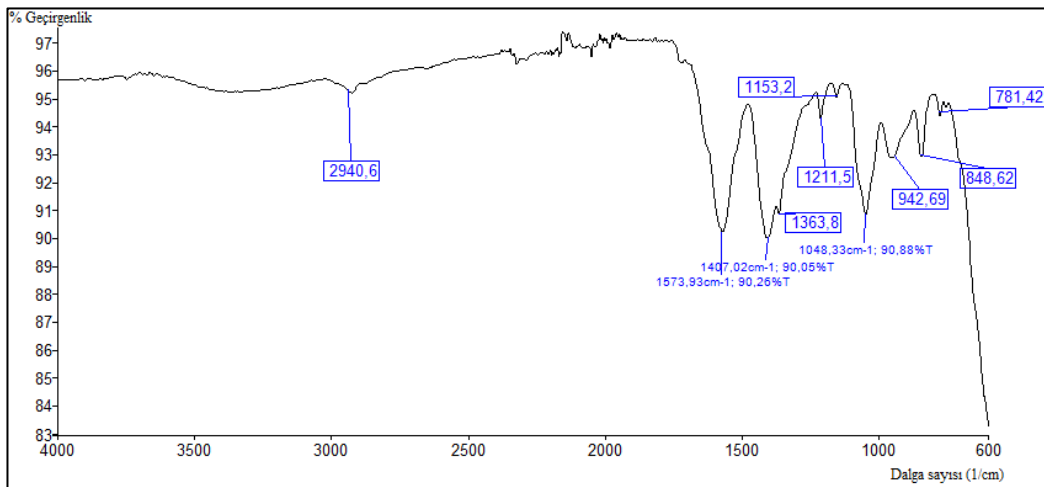
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si): 2.04 ppm deki pik $C=C-CH_3$ de bulunan, metil hidrojenlerinden gelen piklerdir. 2.38 ppm de bulunan en şiddetli pik $N=C-CH_3$ yapısında bulunan metil grubundan kaynaklı piklerdir. 4.22 ppm de bulunan pik $O-CH_2-CH_2-O$ yapısında bulunan hidrojenlerden gelen piklerdir. 5.48 ppm de bulunan pik $C=CH-C$ yapısında bulunan hidrojenlerden kaynaklı piklerdir (Şekil 4.7).



Şekil 4.8. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si): 77 ppm de bulunan pikler O-CH₂-CH₂-O yapısında bulunan karbonlardan kaynaklı piklerdir. 128 ppm ve 129 ppm de bulunan pikler N=C yapısında bulunan karbondan kaynaklı piklerdir. 125 ppm de bulunan pik C=CH-C yapısında bulunan CH dan kaynaklı C pikleridir (Şekil 4.8).

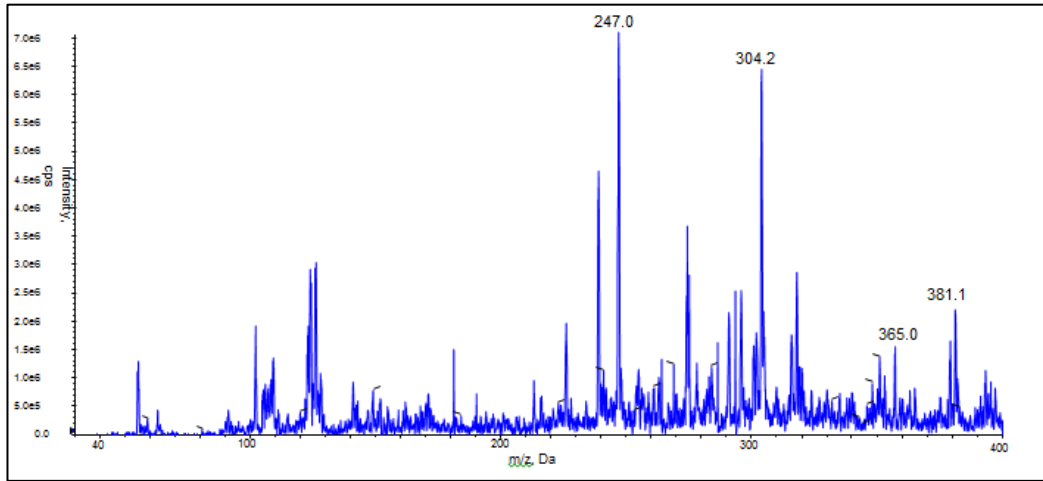
4.5. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ Ligandı Mn(III) Kompleksi



Şekil 4.9. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi FT-IR spektrumu

Sentezlenen $C_{12}H_{22}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi karakterizasyonu, FT-IR, MS spektrometrelerinden yararlanarak yapılmıştır.

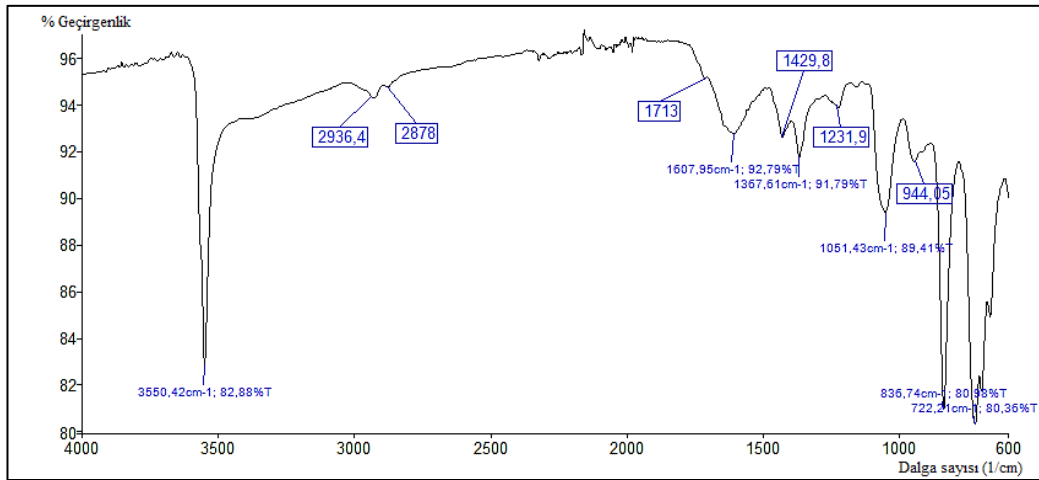
Mangan kompleksinde FTIR spktrumu incelendiğinde; koordine olan sudan kaynaklanan OH bantı $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ de, C-H titreşimine ait band 2940 cm^{-1} de, C=N titreşim bandı 1573 cm^{-1} de ve C=C titreşim bandı 1407 cm^{-1} görülmüş olup gözlenen pikler beklenen pikler ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır(Şekil 4.9). Molekülün erime noktasının beklendiği gibi 300°C nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi MS-spektrumu

Sentezlenen Mn(III) kompleksinin MS-analizi sonucu elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde spektrumda 365.0 m/z oranında gözlenen pik FT-IR spektrumunda gözlenen H_2O pikleri ile uyumlu olarak molekül ile koordine olmuş H_2O varlığını desteklemiş ve söz konusu pikin $[M^+-1]$ moleküler formülüne ait olduğu kanaatini desteklemiştir (Şekil 4.10). Ayrıca 381.1 m/z oranında gözlenen pikin molekül ile hidrate olmuş sudan kaynaklandığı $[M^++H_2O+1]$ molekülüne ait pik olduğu düşünülmüştür. Kompleksin MS spektrumu incelendiğinde 304.2 m/z oranında görülen pikin $C_{10}H_{16}ClMnN_2O_3^{2-}$ fragmentinden kaynaklandığı düşünülmüş olup söz konusu frangment piki metal atomuna bağlanmış su molekülünü gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır. 247.0 m/z oranında görülen ve en şiddetli pik olarak gözlenen pikin $C_{10}H_{14}MnN_2O_3^{2-}$ fragmentine ait olduğu düşünülmüştür.

4.6. C₁₂H₂₀N₂O₄ Ligandı Co (III) Kompleksi

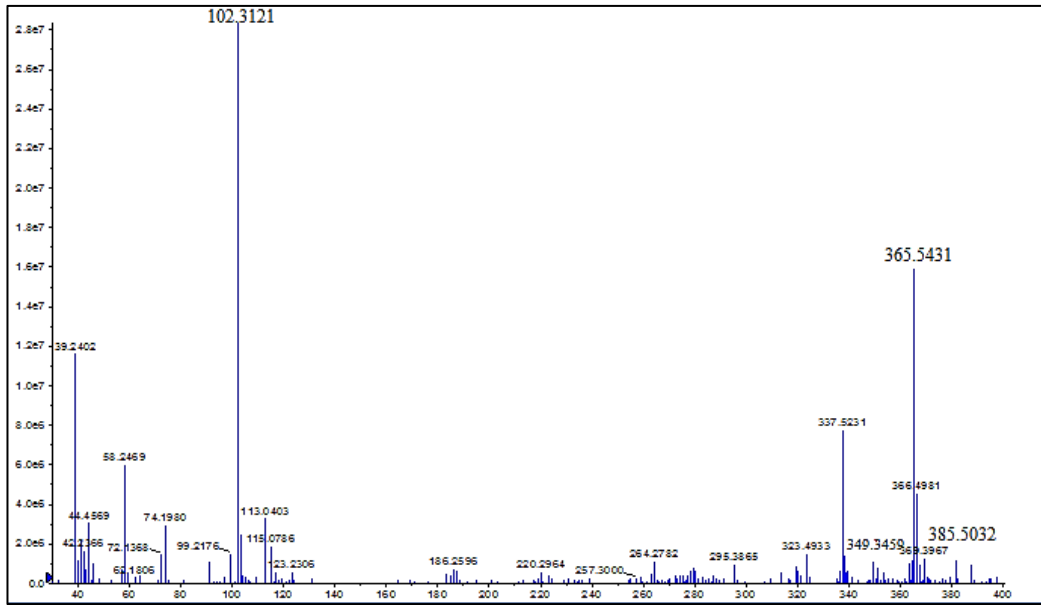


Şekil 4.11. C₁₂H₂₀N₂O₄ ligandı Co (III) kompleksi FT-IR spektrumu

Sentezlenen C₁₂H₂₂N₂O₄ ligandı Co(III) kompleksi karakterizasyonu, FT-IR, MS, TG/DTA spektrometrelerinden yararlanarak yapılmıştır.

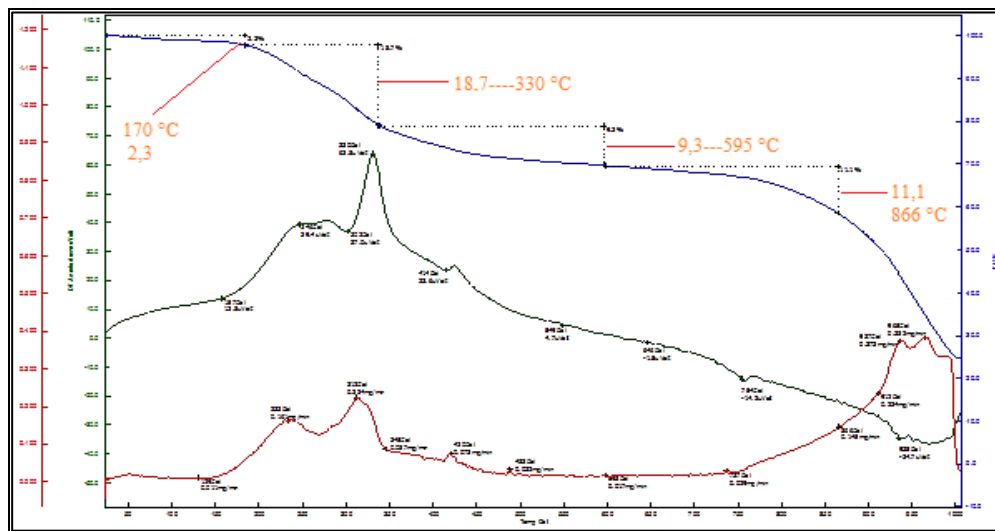
Kobalt kompleksinin FTIR spektrumu incelendiğinde; koordine olan sudan kaynaklanan OH bandının 3550 cm⁻¹ de, kristalize haldeki sudan kaynaklanan OH bandının 3375 cm⁻¹ de, C=N gerilim bandının 1507 cm⁻¹ de, C=C gerilim bandının 1429 cm⁻¹de, N-O gerilimine ait bandın 1357 cm⁻¹ de ve C-O gerilimine ait bandın ise 1051 cm⁻¹ de gözlenmiştir(Şekil 4.11).

Kompleksin Ab SCIEX 4000 QTRAP LC/MS cihazından elde edilen kütle spektrumu aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.12. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Co (III) kompleksi MS spektrumu

Co (III) kompleksinin MS-analizi sonucu elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde spektrumda 365.54 m/z oranında gözlenen pik FT-IR spektrumunda gözlenen H_2O pikleri ile uyumlu olarak molekül ile koordine olmuş H_2O varlığını desteklemiş ve söz konusu pikin $[M^++1]$ moleküler formülüne ait olduğu kanaatini desteklemiştir. Ayrıca 385 m/z oranında gözlenen pikin $[M^++H_2O+1]$ pikine ait olduğu düşünülmüştür. (Şekil 4.12).



Şekil 4.13. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Co (III) kompleksi TG/ DTA/DTG sonucu

Co (III) kompleksinin termal bozunma analizinden elde edilen TG grafiğinde dört aşamalı bir termal bozunma gözlenmiştir. 170 °C de sonuçlanan birinci bozunma adımında %43 lük bir kütle kaybının gözlenmesi molekül içindeki koordine suyun ayrılması olarak yorumlanmıştır. Diğer bozunma aşamalarında sırası ile %18,7, %9.3 ve %11.1 lik kütle kayıpları meydana gelmiştir. Co(III) kompleksinin termal bozunması 1000 °C nin üzerinde sonuçlanmış ve yaklaşık %25 lik bir termal kalıntı meydana gelmiştir (Şekil 4.13).

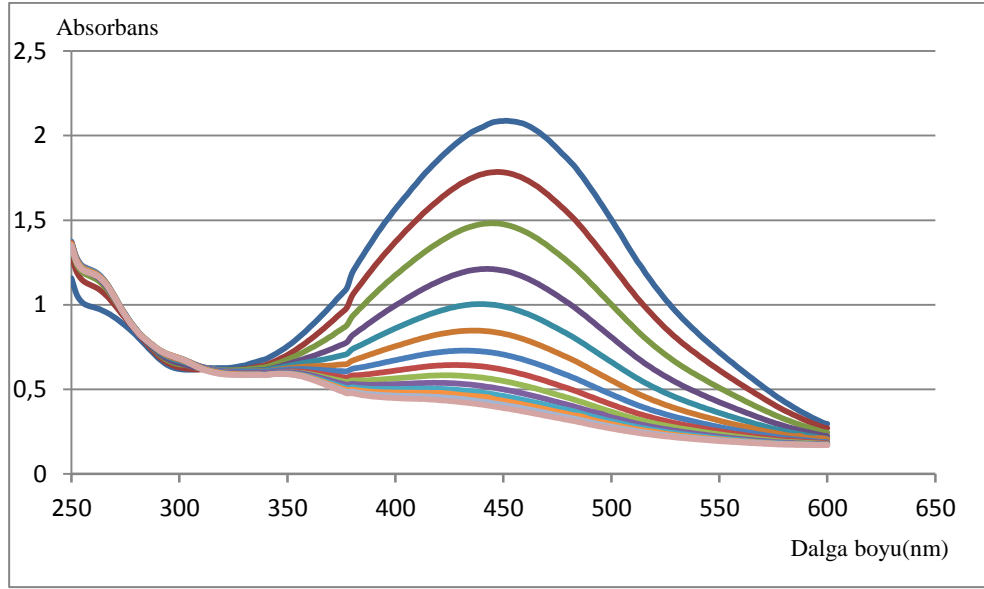
4.7. Katalitik Çalışmalar

4.7.1. C₁₂H₂₀N₂O₄ ligandı Mn(III) kompleksi katalitik çalışmaları

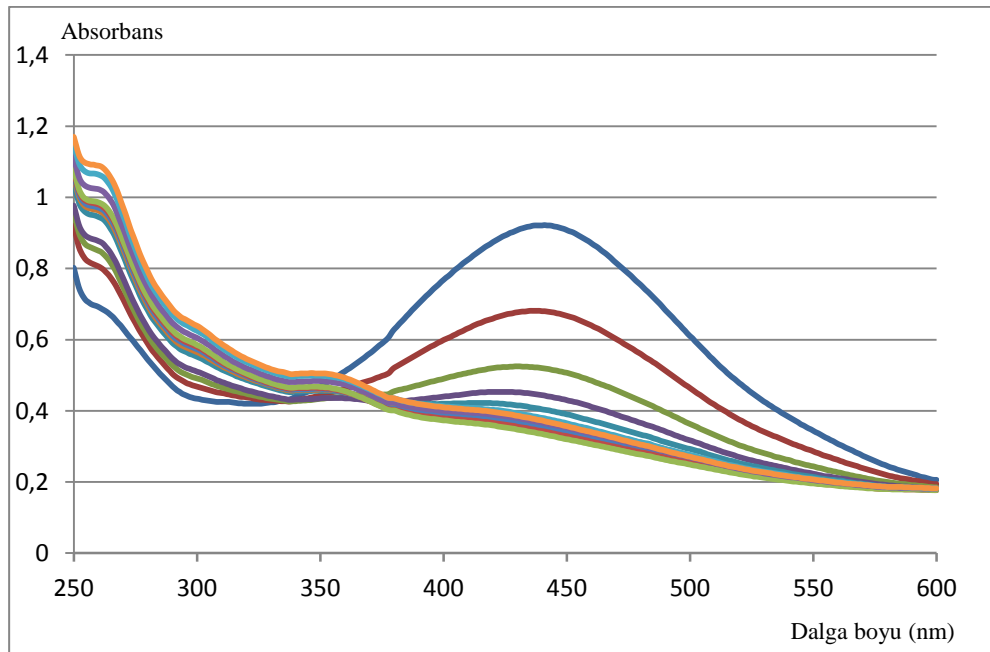
Sentezlenen Mn(III) kompleksinin morin ve kurkumine karşı oksidatif katalizör olarak etkinliği incelenmiştir. Mn(III) kompleksinin kurkuminin oksidatif bozunması hem H₂O₂ varlığında hemde H₂O₂ yokluğundaki bozunma hızları kurkuminin H₂O₂ ile bozunma hızına karşı incelenmiştir. Kurkumine karşı Mn (III) kompleksinin gerek H₂O₂ li gerekse H₂O₂ olmadığı ortamda benzer bozunma hızı göstermiştir ve 60 dk da % 98 oranında bozunma gözlenmiştir.

Ancak zamana karşı % ağartma grafiği incelendiğinde gerek H₂O₂ li, gerekse H₂O₂ siz bozunma hızının Mn (III) kompleksi olmayan uygulamaya göre 60 dk dan önce çok daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Yapılan Uv-vis analizlerinde elde edilen spektrumlar incelendiğinde her üç spektrumda da birer düğüm noktası gözlenmiş ve bu durum düzenli bir bozunma olarak yorumlanmıştır.

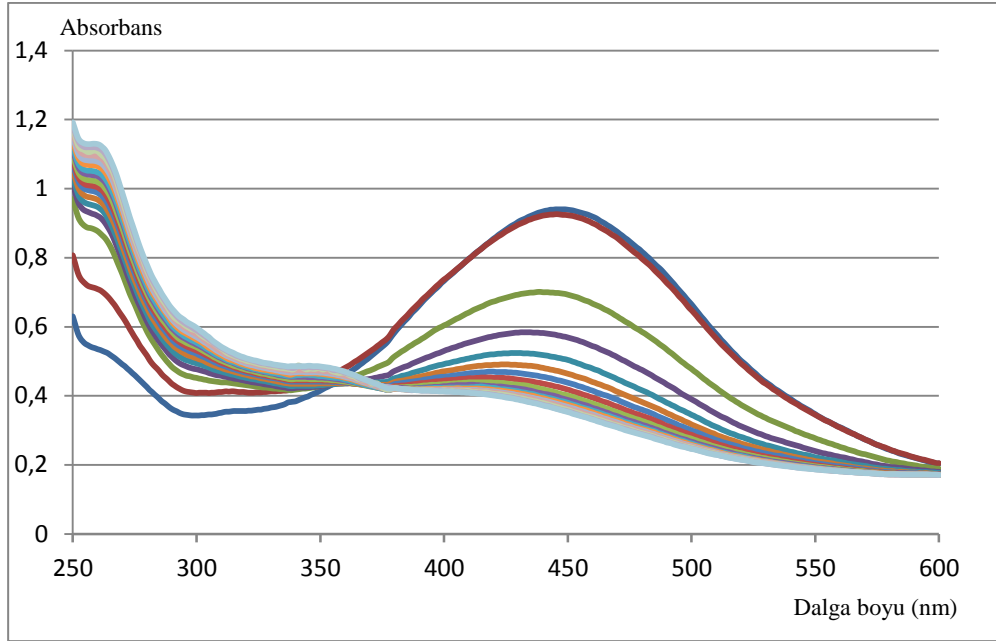
Yapılan kataliz çalışması sonucu elde edilen Uv-vis spektrumları ve % ağartma değerleri aşağıda bulunmaktadır (Şekil 4.14 - Şekil 4.21).



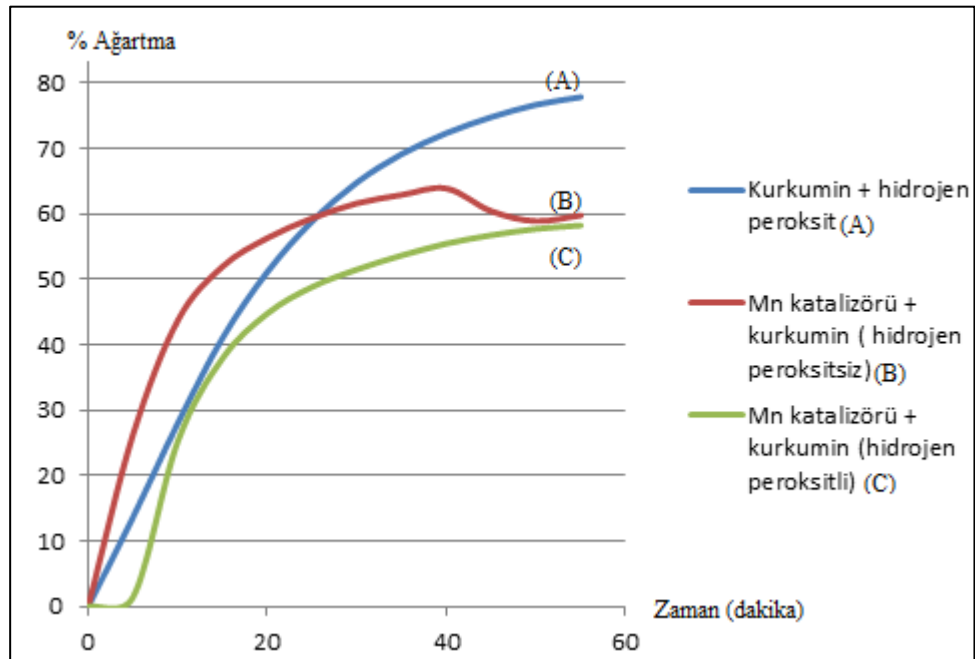
Şekil 4.14. Hidrojen peroksit ile kurkuminin ağartma özelliği



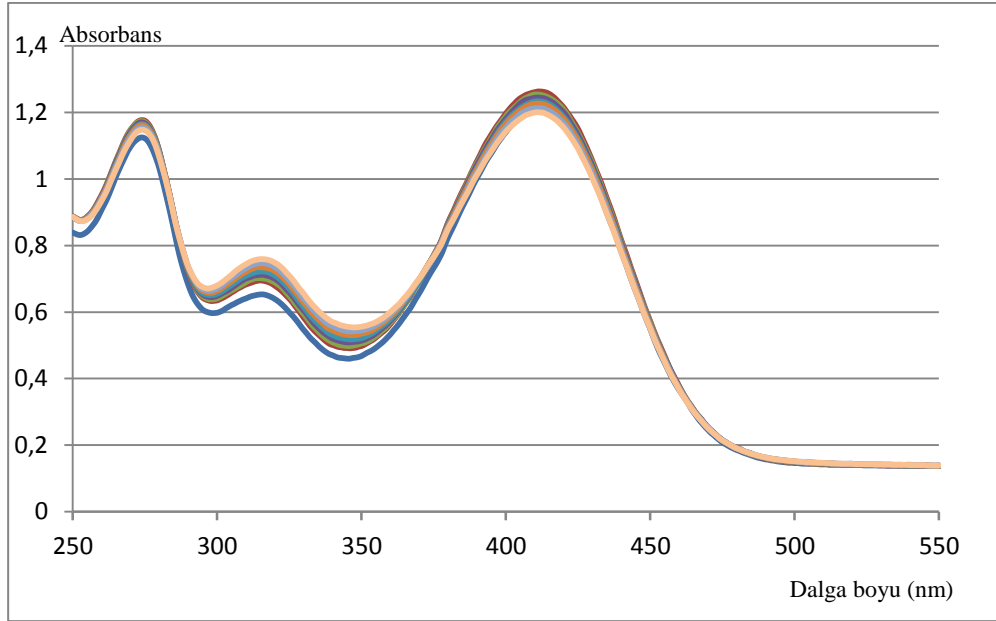
Şekil 4.15. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi ve kurkuminin hidrojen peroksitsiz ağartma özelliği



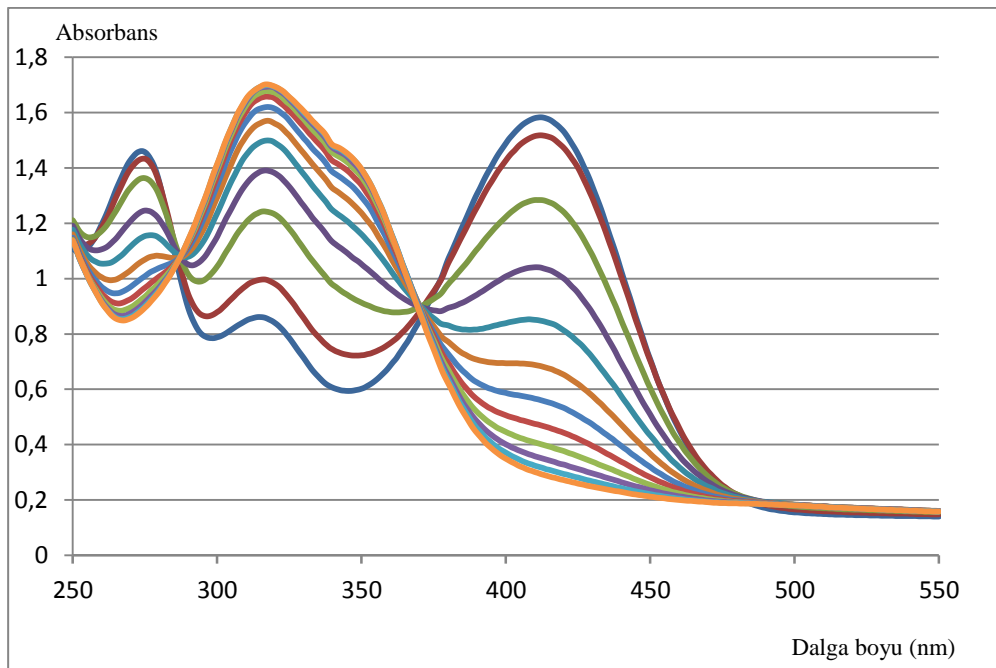
Şekil 4.16. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi ve kurkuminin hidrojen peroksit ile ağartma özelliği



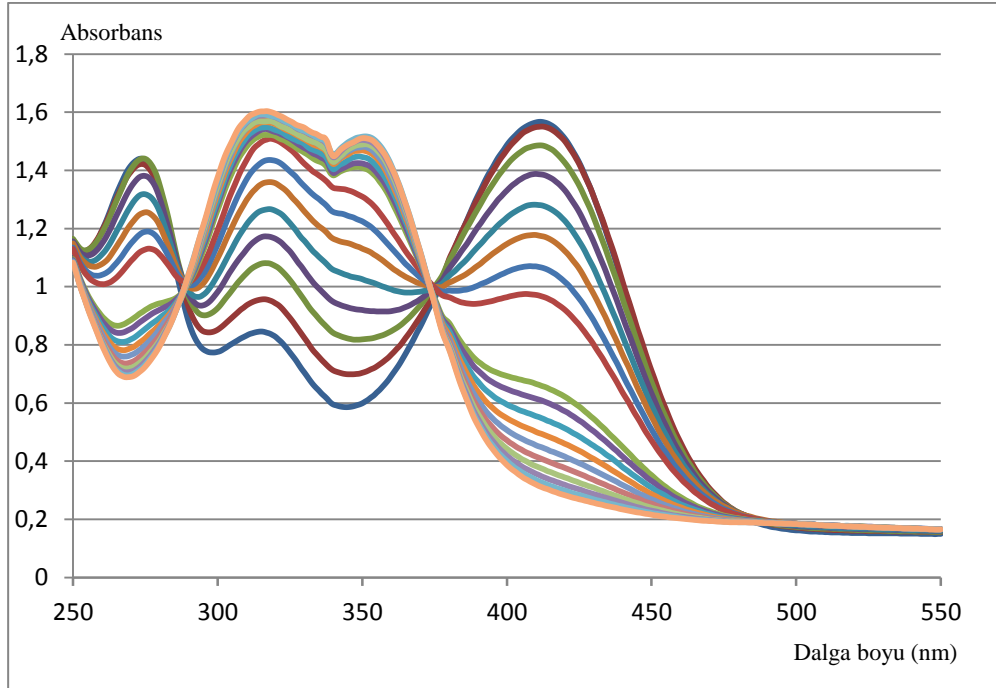
Şekil 4.17. Hidrojen peroksitsiz, hidrojen peroksitli, kurkumin ve hidrojen peroksitli ağartma etkisi



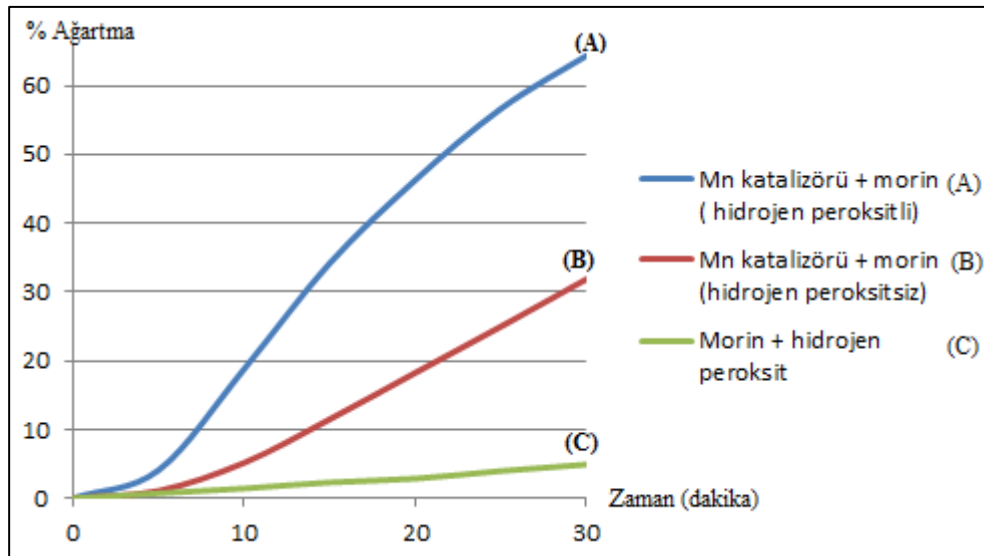
Şekil 4.18. Hidrojen peroksit ile morin ağartma etkisi



Şekil 4.19. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi ve morinin, hidrojen peroksit ile ağartma etkisi



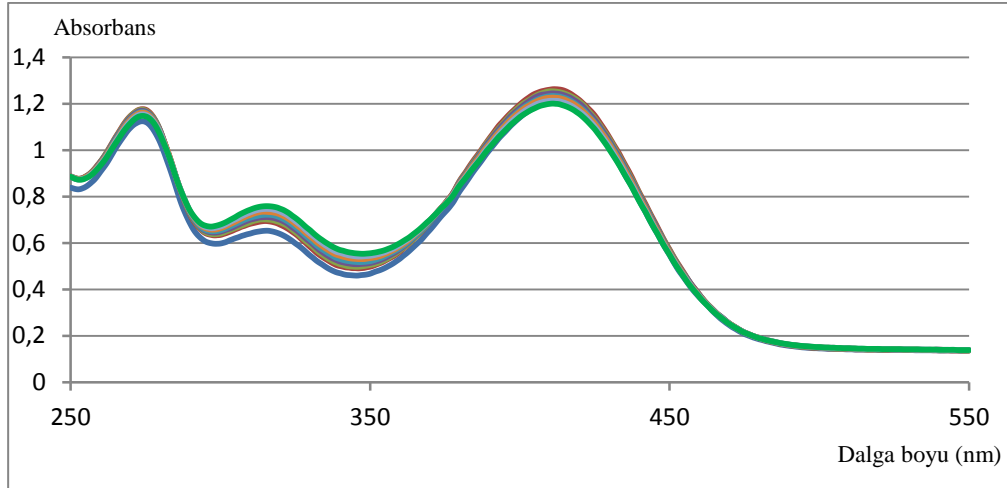
Şekil 4.20. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Mn(III) kompleksi ve morinin, hidrojen peroksitsiz ağartma etkisi



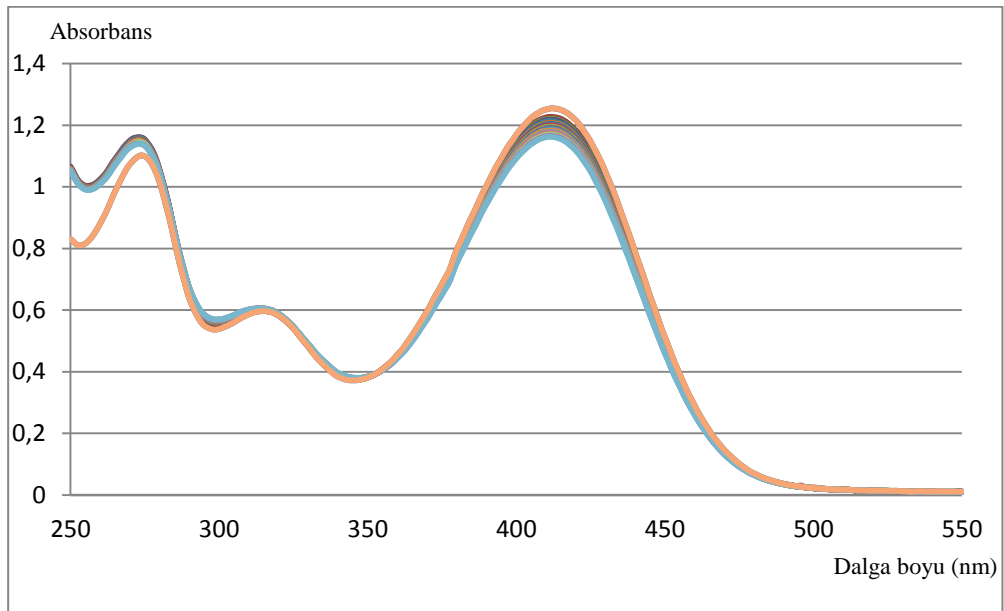
Şekil 4.21. Hidrojen peroksitsiz, hidrojen peroksitli, morin ve hidrojen peroksitli ağartma etkisi

4.7.2. $C_{12}H_{20}N_2O_4$ ligandı Co(III) kompleksi katalitik çalışmaları

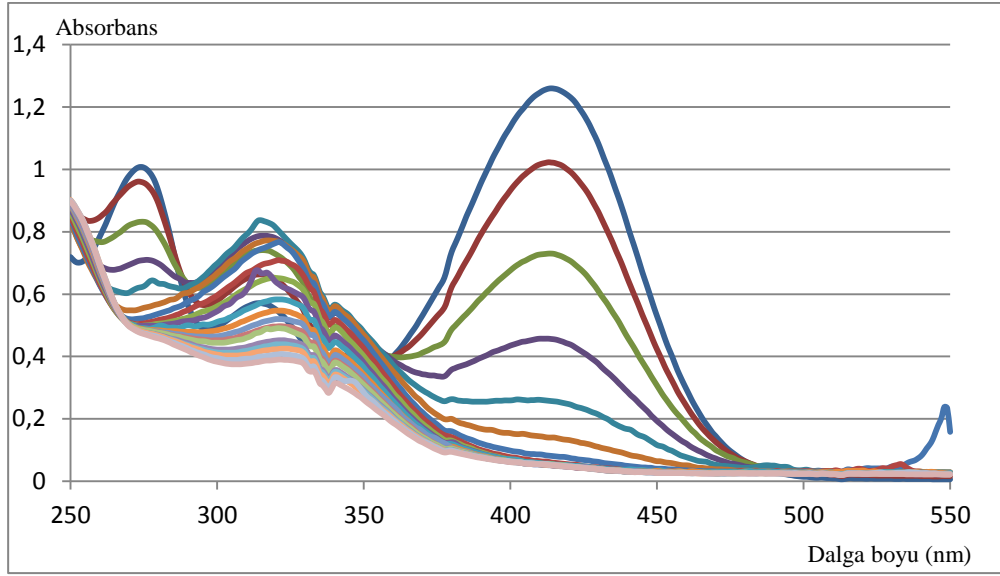
Sentezlenen Co(III) kompleksinin morine karşı oksidatif katalizör etkinliği incelenmiştir (Şekil 4.22- Şekil 4.24).



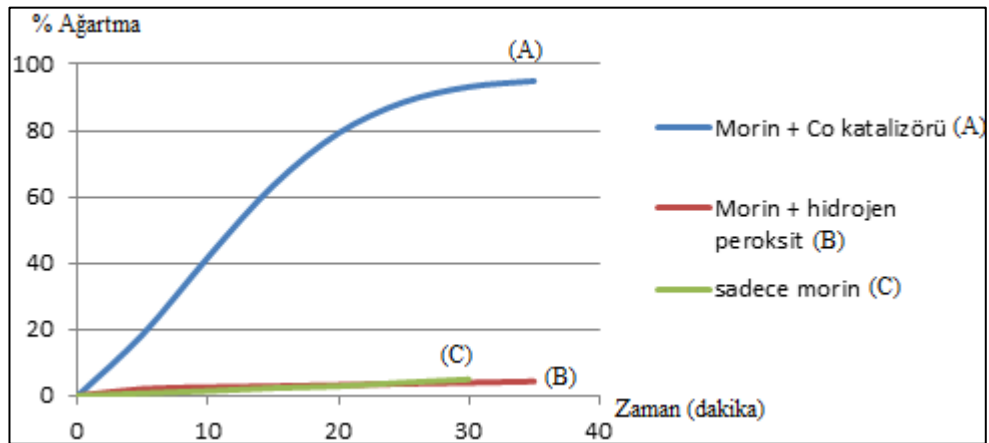
Şekil 4.22. Morin ağartma etkisi



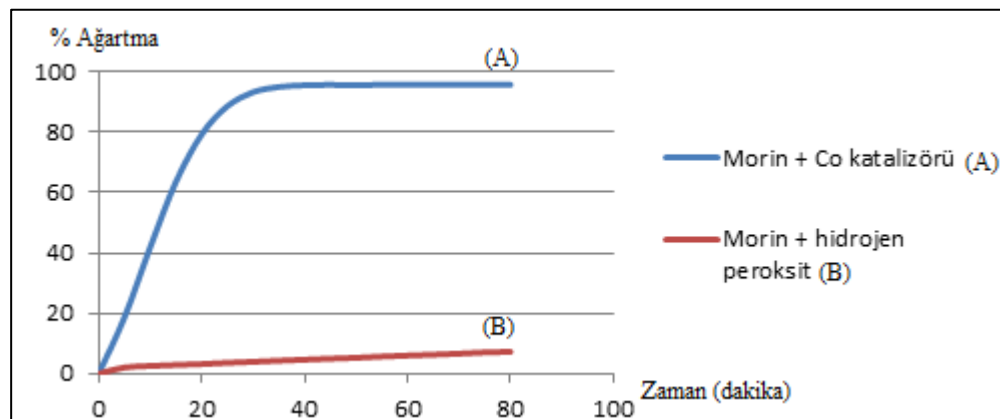
Şekil 4.23. Morin + hidrojenperoksit ağartma etkisi



Şekil 4.24. Co kompleksi + morin + hidrojen peroksit kataliz çalışması



Şekil 4.25. % Ağartma değerleri (35 dk süresince)



Şekil 4.26. % Ağartma değerleri(80 dk süresince)

Yapılan UV-Vis analizlerinden elde edilen spektrumlar ve % ağartma grafikleri (Şekil 4.25, Şekil 4.26) incelendiğinde hidrojen peroksit olmayan morinli uygulamada Co kompleksinin daha iyi katalizör özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı yeni tip Schiff bazı ligandı sentezi ve bu ligandın oksidatif katalitik özellikler gösterebilecek Mn(III), Co(III) komplekslerinin sentezlenmesidir. Sentezlenen bileşikler ile hedeflenen bu amaca ulaşılmıştır. Bu hedef doğrultusunda sentez planına uygun olarak Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. Elde edilen asetil aseton türevi Schiff bazı ligandının karakterizasyonu için FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır.

Reaksiyon planının son aşamasında elde edilen Schiff bazı ligandı ve Mn(II), Co(II) tuzları kullanılarak ilgili ligandın kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksler oksidatif yükseltgenme ile +3 değerliğe yükseltgenmiş ve LiCl kullanılarak Mn(III) ve Co(III) komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonunda FT-IR ve MS spektroskopik yöntemlerinin yanı sıra TGA termal analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Karakterizasyon sonucu elde edilen veriler beklentileri karşılamış olup reaksiyon planına uygun olarak hedeflenen moleküller elde edilmiştir.

Elde edilen Schiff bazı komplekslerinin H₂O₂ li ortamda morinin ve kurkuminin oksidatif ağartmasında ki katalitik etkisi araştırılmıştır. Yapılan katalitik aktivite ölçümleri sonucunda Co(III) ve Mn(III) komplekslerinin oksidatif ağartması incelenmiştir. Sentezlenen Mn(III) kompleksinin hem kurkuminin hemde morinin oksidatif bozunmasında katalitik etki gösterdiği görülmüştür. Mn(III) kompleksinin kurkuminin bozunmasında H₂O₂ 'siz ortamda, morinin bozunmasında ise H₂O₂ li ortamda daha etkin bir katalitik özellik gösterdiği görülmüştür. Co(III) kompleksinin ise H₂O₂ varlığında ve H₂O₂ siz ortamda

sadece morinin oksidatif ağartmasındaki katalitik etkisi incelenmiştir. Morinin bozunmasında H₂O₂ siz ortamda daha iyi katalitik etki gösterdiği görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen yeni tip Schiff bazı komplekslerinin özellikle oksidatif homojen katalizör olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Elde edilen yeni tip Schiff bazı ligandı ile farklı geçiş metalleri kullanılarak yeni Schiff bazı kompleksleri sentezlenebilir. Sentezlenecek olan bu yeni komplekslerin farklı boyar maddelerin oksidatif ağartmasında homojen katalizör kullanımının araştırılması için bu çalışmanın bir temel teşkil edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Özkar, S., Tunalı N. K., Anorganik Kimya, 6.baskı, ANKARA, s iii, 2007.
- [2] Gündüz, T., Koordinasyon kimyası kitabı, Gazi kitabevi, s iii, 2005.
- [3] Jurowska, A., Szklarzewicz, J., Kurpiewska, K., Tomecka, M., Polyhedron 75, 127–134, 2014.
- [4] Patil, S.A., Unki, S.N., Badami, P.S., Med. Chem. Res. 21, 4017, 2012.
- [5] Ko, B.T., Chang, C.C., Lai, S.L., Lai, F.J., Lin, C.C., Polyhedron 45-49, 2012.
- [6] Rasool, R., Hasnain, S., Nishat, N., Des. Monomers Polym. 17, 217, 2014.
- [7] Thompson, K.H., Orvig, C., Coord. Chem. Rev. 1033, 219, 2001.
- [8] Romanowski, G., Kira, J., Wera, M., J. Mol. Catal. A: Chemical 381, 148, 2014.
- [9] Grivani, G., Bruno, G., Rudbari, H.A., Khalaji, A.D., Pourteimouri, P., Inorg. Chem. Commun. 18, 15, 2012.
- [10] Da Silva, J.A.L., Da Silva, J.J.R.F., Pombeiro, A.J.L., Coord. Chem. Rev. 255, 2232, 2011.
- [11] Sutradhar, M., Kirillova, M.V., Fatima, M., Da Silva, M.G., Liuc, C.M., Pombeiro, A.J.L., Dalton Trans. 42, 16578, 2013.
- [12] Li, X., Shao, T., Shi, Q., Hu, M., RSC Adv. 3, 22877, 2013.
- [13] Chen, C.H., Hung, P.J., Wan, C.F., Wu, A.T., Inorg. Chem. Commun. 38, 74, 2013.
- [14] Massue J., Olesiak-Banska, J., Jeanneau, E., Aronica, Ch., Matczyszyn, K., Samoc, M., Monnereau, C., Andraud, Ch., Inorg. Chem. 52, 10705, 2013.
- [15] Deng, W.T., Liu, J.Ch., Cao, J., J. Coord. Chem. 66, 3782, 2013.
- [16] Bhaumik, P.K., Harms, K., Chattopadhyaya, S., Inorg. Chim. Acta 405 400, 2013.

- [17] Gao, F., Cui, L., Liu, W., Hu, L., Zhong, Y.W., Li, Y.Z., Zuo, J.L., *Inorg. Chem.* 52, 11164, 2013.
- [18] Asadi, Z., Golzard, F., Eigner, V., Dusek, M., *J. Coord. Chem.* 66, 3629, 2013.
- [19] Ouadi, A., Gadenne, B., Hesemann, P., Moreau, J.J., Billard, I., Gaillard, C., Mekki, S., Moutiers, G., *Chem. Eur. J.* 12, 3074, 2006.
- [20] Parshall, G., Ittel, S., *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [21] Simandi, L., *Catalysis by Metal Complexes*, Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 13, 1992.
- [22] Kroschwitz, J. I., Howe-Grant (Eds), M., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, Wiley, New York, 1991.
- [23] Sen, P., Kara Simsek, D., Zeki Yildiz, S., *Appl. Organometal. Chem.*, 29, 509–516, 2015.
- [24] Hage, R., Lienke, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 206–222, 2006.
- [25] Reinhardt, G., Loeffler, M., *Tenside Surfactants. Deterg.*, 34, 404, 1997.
- [26] Xu, C., Hinks, D., El-Shafei, A., Hauser, P., Li, M., Ankeny, M., Lee, K., *J. Fiber Bioeng. Informat.*, 4, 209, 2011.
- [27] Wieprecht, T., Xia, J., Heinz, U., Dannacher, J., Schlingloff, G., *J. Mol. Catal. A*, 203, 113, 2003.
- [28] Park, H. W., Lee, S. Y., Ahn, J. B., Suh, J. K., Kim, B. S., Lee, K. M., Kim, W. J., *J. Surfactants Deterg.*, 9, 385, 2006.
- [29] Sorokin, A. B., Mangematin, S., Pergrale, C., *J. Mol. Catal. A.*, 182–183, 267–281 2002.
- [30] Bachmann, F., Dannacher, J., Haensler, G., Hazenkamp, M., Hegetschweiler, K., Heinz, U., Schlinglof, G., Patent WO2003053986, 2003.
- [31] Bösing, M., Krebs, B., Nestler, B., Seebach, M., Reinhardt, G., Wohlers, M., Dingerdissen, U., *Appl. Catal.*, A, 184, 273, 1999.
- [32] Hubin, T. J., McCormick, J. M., Collinson, S. R., Buchalova, M., Perkins, C. M., Alcock, N.W., Kahol, P. K., Raghunathan, A., Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2512, 2000.
- [33] Sorokin, A. B., Tuel, A., *Catal. Today*, 57, 49–59, 2000.
- [34] Eski P., Yeni bir schiff bazı ile Cu(II) Ni (II) Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
- [35] Tüzün, C., *Organik kimya*, Palme yayıncılık Ankara, s 255, 2005.

- [36] Muhsir, S., Yeni bir schiff bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
- [37] Gökçe, C., Bazı geçiş metallerinin yeni hidrazon Schiff bazı ligandları ile koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması, dna etkileşimlerinin ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 2012.
- [38] Barım, E., Halkalı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2011.
- [39] Karadağ, A.T., X-ışını kırınım yöntemi ile $C_{14}H_{12}BrNO$, $C_{15}H_{12}F_3NO_3$, $C_{16}H_{14}F_3NO_2$ VE $C_{29}H_{25}C_{13}N_4O_8$ schiff bazı kristallerinin yapı analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2011.
- [40] Öztemel, F., Pirimidin-2-tiyon halkalı Schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, 2011.
- [41] Li, J., Lai, C., Xiang X., Wang, L., J. Mater. J. Mater. Chem. C, 3, 2693–2701, 2015.
- [42] Bagherzadeh, M., Tahsini L., Latifi, R., Catalysis Communications, 9, 1600–1606, 2008.
- [43] Boësinga, M., Krebsa, B., Nestlerb, B., Seebachb, M., Reinhardt, G., Wohlersc, M., Dingerdissenc, U., Applied Catalysis A: General, 184, 273-278, 1994.
- [44] Ames, D. E., Grey, T.F., N-Hydroxy-imides. part II.* derivatives of homophthalic and phthalic acids., The paper J., 631, 3518-3521, 1955.
- [45] Sakallıoğlu, H., Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2013.
- [46] Inomata, T., v.d. , Adsorption Behavior of Microbes on a QCM Chip Modified with an Artificial Siderophore Fe (III) Complex, Langmuir, 28, 1611–1617, 2012.
- [47] Bauer L. and Suresh K.S., S-[w-(Aminoxy)alkyl]isothiuronium Salts, w,w'-Bis(aminoxy)alkanes and Related Compounds, 28,1604, 1962.
- [48] Dixon, D.W., Weiss, R.H., J. Org. Chem. 1984, 49, 4481-4494, 1955.
- [49] Krishnakumar V., Manohar S., Nagalakshmi R., Crystal growth and characterization of N-hydroxyphthalimide ($C_8H_5NO_3$) crystal, Spectrochimica Acta Part A 71, 110–115, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

İsmail Mor, 29.12.1987 Sakarya'da doğdu. İlköğretim ve ortaöğretim hayatını Namık Kemal İlköğretim okulunda tamamladı. Lisede Şehit Üsteğmen Selçuk Esedoğlu Lisesine gitti. Lisans eğitimini Fırat Üniversitesinde bitirdi.

23- 26 nisan 2014 tarihlerinde Çukurova Üniversitesinin ev sahipliğinde düzenlenen NCC5 - 5. ULUSAL KATALİZ KONGRESİ' nde, 'Yeni Schiff Baz Mn(III) Kompleksinin Hazırlanması ve Oksidatif Kataliz Özelliklerinin İncelenmesi' isimli çalışması poster olarak sunuldu.

Eğitim hayatı boyunca çeşitli sertifikasyon programlarına, seminerlere, etkinliklere katıldı.