

TEŞEKKÜR

Doktora Tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, engin bilgi ve tecrübeleri ile tüm çalışmalarıma büyük bir özveri ile ışık tutan, tecrübelerinden hep yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Selahattin SERİN'e sonsuz Őükranlarımı sunuyorum.

Doktora eğitimim boyunca yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen ve deneysel çalışmam sırasında laboratuvarlarında bana çalışma imkanı veren K.S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mehmet TÜMER'e, çalışmalarımda destek olan Yrd.Doç.Dr. Mükerrrem KURTOĞLU'na ve Uzman Mustafa DOLAZ'a, sentezlediğim maddelerin TG/DTA analizlerinin alınmasında yardımcı olan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Mustafa KELEŐ'e ve çalışmalarımın yürütülmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Akademik kariyerimde daima destek bulduğum aileme, çalışmalarım sırasındaki yardımı ve manevi desteğinden dolayı arkadaşlarıma ve sevgili oğluma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları.....	1
1.1.1. Schiff Bazları Sentezi.....	2
1.1.2. Schiff Bazlarının Adlandırılması.....	5
1.1.3. Schiff bazı metal kompleksleri.....	6
1.1.4. Metal Komplekslerinin Kararlılığı.....	8
1.2. Silanlar.....	10
1.2.1. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı metal kompleksleri.....	11
1.2.2. Katı desteğe tutturulmada (immobilizasyonda) kullanılan destek katıları.....	13
1.2.3. Fonksiyonel hale getirilmiş silikanın yüzey kimyası.....	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	18
3. MATERYAL VE METOD.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	31
3.2. Metod.....	32
3.2.1. Silika jelin 3-aminopropiltrioksidi ile modifiye edilmesi (1).....	32

3.2.2. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (2).....	33
3.2.3.Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] sentezi (3)..	34
3.2.4. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksialdimin] sentezi (4).....	35
3.2.5. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] sentezi (5).....	36
3.2.6.Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] sentezi (6).....	37
3.2.7. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato] diasetato kobalt(II) sentezi (7).....	38
3.2.8. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]diaseta bakır(II) sentezi (8).....	39
3.2.9.Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato] diasetato nikel(II) sentezi (9).....	40
3.2.10.Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]diasetato kobalt(II) sentezi (10).....	41
3.2.11. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]diasetato bakır(II) sentezi (11).....	42
3.2.12. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]diasetato nikel(II) sentezi (12).....	43
3.2.13. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldiminato] diasetato kobalt(II) sentezi (13).....	44
3.2.14. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldiminato]diasetato bakır(II) sentezi (14).....	45
3.2.15. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldiminato] diasetato nikel(II) sentezi (15).....	46
3.2.16.Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdiminato]diasetato kobalt(II) sentezi (16).....	47
3.2.17. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdiminato]diasetato bakır(II) sentezi (17).....	48
3.2.18. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdiminato]diasetato nikel(II)	

sentezi (18).....	49
3.2.19. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldiminato]diasetato kobalt(II) sentezi (19).....	50
3.2.20. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldiminato]diasetato bakır(II) sentezi (20).....	51
3.2.21. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldiminato]diasetato nikel(II) sentezi (21).....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Sentezler.....	53
4.1.1. 3-aminopropiltrioksasilan ile modifiye edilen Silika jel.....	53
4.1.2. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] (2) ve metal kompleksleri (7), (8), (9).....	54
4.1.3. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] (3) ve metal kompleksleri (10), (11), (12).....	57
4.1.4. Silika-Si[N-(3-propil)2-piridinkarboksaldiminato] (3) ve metal kompleksleri (13), (14), (15).....	59
4.1.5. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] (5) ve metal kompleksleri (16), (17), (18).....	61
4.1.6. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldiminato] (6) ve metal kompleksleri (19), (20), (21).....	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	71
EKLER.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
dmf	: Dimetil formamit
dmsö	: Dimetil sülfoksit
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
g	: Gram
°C	: Santigrat derece

ŞEKİLLER DİZİNİ	<u>SAYFA</u>
Şekil 1.1. Schiff bazlarının Sentezi.....	2
Şekil 1.2. Schiff bazlarının adlandırılması.....	5
Şekil 1.3. Schiff bazı Bakır kompleksinin dimer hali.....	7
Şekil 1.4. Polidentat Schiff bazları.....	7
Şekil 1.5. Si kompleksi oluşturulan Schiff bazları.....	8
Şekil 1.6. Kararlı şelat halkaları.....	9
Şekil 1.7. Katı desteğe tutturulmuş Ni(II) kompleksinin yapısı.....	12
Şekil 1.8. Katı destek üzerinde oluşturulan Schiff bazı ligandları.....	13
Şekil 1.9. Silika yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar.....	15
Şekil 1.10. Silika yüzeyine silanollerin bağlanma şekilleri.....	17
Şekil 2.1. Trinükleer kompleksler.....	18
Şekil 2.2. Dimetildiklorosilanın Schiff bazı kompleksleri.....	18
Şekil 2.3. Schiff bazı içeren polisilanların yapıları.....	19
Şekil 2.4. Silika yüzeyinde 3- ve 5-formilsalisilik içeren aldehit grupları ile Schiff bazı sentezi.....	20
Şekil 2.5. Kimyasal modifiye olmuş silika jelin oluşumu.....	21
Şekil 2.6. Sol-jel yöntemi ile Schiff bazının silikaya immobilizasyonu.....	22
Şekil 2.7. N-N' -etilen-bis-(4-hidroksisalisiliminat)nikel(II) kompleksinin aktif karbona tutuklanması.....	23
Şekil 2.8. Si içeren Schiff Bazı fazlarının sentez şeması.....	25
Şekil 2.9. Model ligandların sentezi.....	26
Şekil 2.10. Polisilan-metal kompleksinin kimyasal yapısı.....	27
Şekil 2.11. Poli(S-DVB) destek katısına Schiff bazı Mn(II) kompleksinin tutturulması.....	28
Şekil 2.12. Schiff bazı Si kompleksleri.....	29
Şekil 2.13. Silinizasyon ile hazırlanan Schiff Bazları.....	30
Şekil 3.1. Silika jele sabitlenmiş 3-aminopropiltrietoksisilan sentezi (1)....	33
Şekil 3.2. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (2)....	34
Şekil 3.3. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] sentezi (3).....	35

Şekil 3.4.	Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin] sentezi (4).....	36
Şekil 3.5.	Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] sentezi (5).....	37
Şekil 3.6.	Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] sentezi (6).....	38
Şekil 3.7.	Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]diasetato kobalt(II) (7).....	39
Şekil 3.8.	Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]diasetato bakır(II) sentezi (8).....	40
Şekil 3.9.	Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]diasetato nikel(II) sentezi (9).....	41
Şekil 3.10.	Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]diasetato kobalt(II) sentezi (10).....	42
Şekil 3.11.	Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]diasetato bakır(II) sentezi (11).....	43
Şekil 3.12.	Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]diasetato nikel(II) sentezi (12).....	44
Şekil 3.13.	Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldiminato]diasetato kobalt(II) sentezi (13).....	45
Şekil 3.14.	Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldiminato]diasetato bakır(II) sentezi (14).....	46
Şekil 3.15.	Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldiminato]diasetato nikel(II) sentezi (15).....	47
Şekil 3.16.	Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdiminato]diasetato kobalt(II) sentezi (16).....	48
Şekil 3.17.	Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdiminato]diasetato bakır(II) sentezi (17).....	49
Şekil 3.18.	Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato nikel(II) sentezi (18).....	50
Şekil 3.19.	Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato kobalt(II) sentezi (19).....	51
Şekil 3.20.	Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato bakır(II) sentezi	

	(20).....	52
Şekil 3.21.	Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato nikel(II) sentezi	
	(21).....	53
Şekil 4.1	(a)Silika jel, (b) 3-aminopropiltrioksisilan bağlı silika jelin	
	FT-IR spektrumları.....	55

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubu içeren ve genel olarak $\text{RCH}=\text{NR}^1$ genel formülüyle gösterilen bileşiklere “Schiff Bazı” denir. Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak ta bilinmektedir. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir.

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallere kompleks teşkil etmesidir. Katı destek üzerinde Schiff bazı oluşumu veya önceden oluşturulan Schiff bazlarının katı desteğe tutturulması oldukça ilgi çekicidir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff Bazları ve bunların metal kompleksleri, hidrojenasyon, oksidasyon, izomerizasyon, epoksidasyon ve kükürt içeren hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması gibi belirli organik reaksiyonların katalizlenmesi, farklı çözücü sistemlerindeki metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu, proteinlerin saflaştırılması, atık sulardaki ağır metal iyonlarının ya da organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir (Serin ve diğ., 1988).

1.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilmiş Schiff bazları bulunmaktadır (İkizler, 1993).

Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer

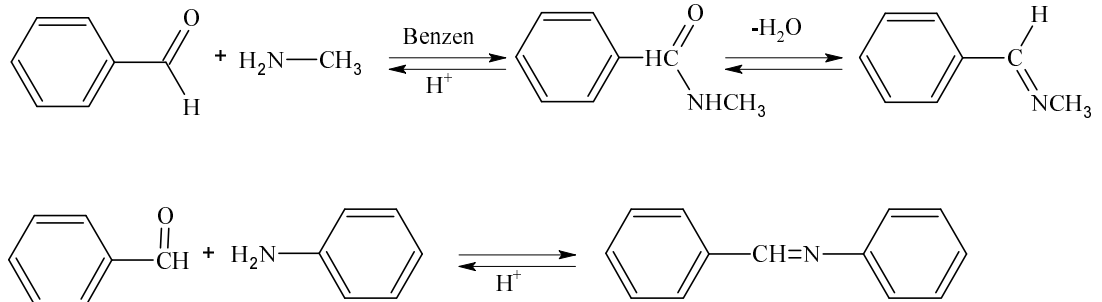
değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff bazları $RCH=NR^1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R^1 alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998).

1.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Şekil 1.1.).

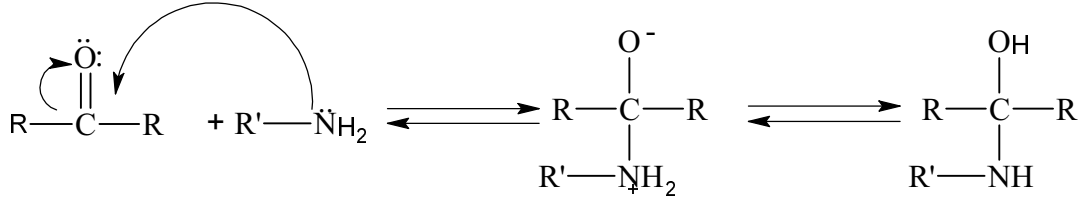


Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

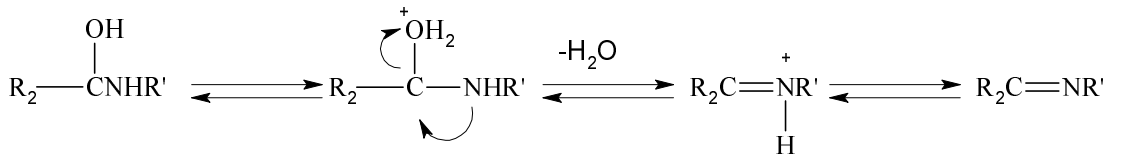
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

1. Basamak: katılma



2. Basamak: ayrılma



Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dört-yüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır.

Kondensasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir sübstituent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondensasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta oluşmuş iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönüşebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyona uğrarlar.

α -Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonla teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin kondensasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

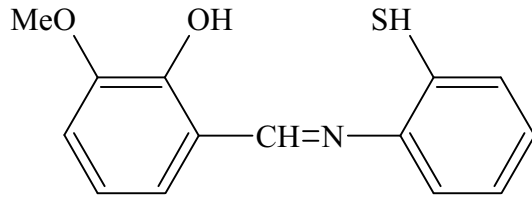
İminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondensasyon, hidroliz ve aldol kondensasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH 'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondensasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler anti izomerleri halinde oluşurlar. Ancak bu

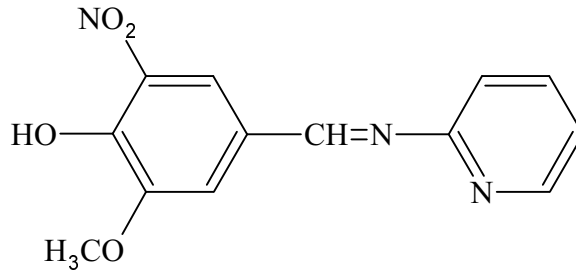
izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılar (Şener, 1999).

1.1.2. Schiff Bazlarının Adlandırılması

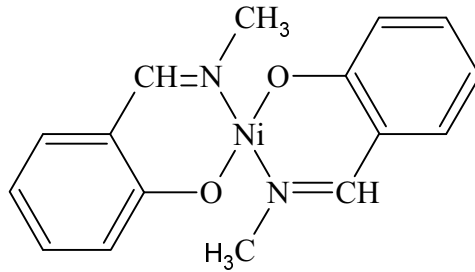
Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır. Aşağıda bazı Schiff bazı türü bileşiklerin kimyasal yapısı ve adları verilmiştir (Şekil 1.2.).



(a)



(b)



(c)

Şekil.1.2. Schiff bazlarının adlandırılması

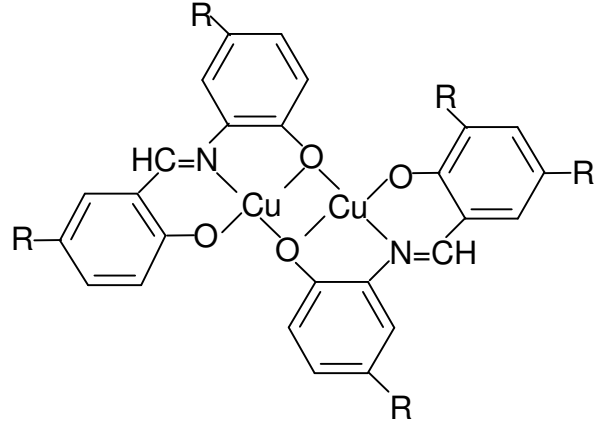
- (a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiofenol
- (b) N-(Pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin
- (c) Bis(N-metilsalisilaldimino)Ni(II)

1.1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. (Scovill ve diğ., 1982).

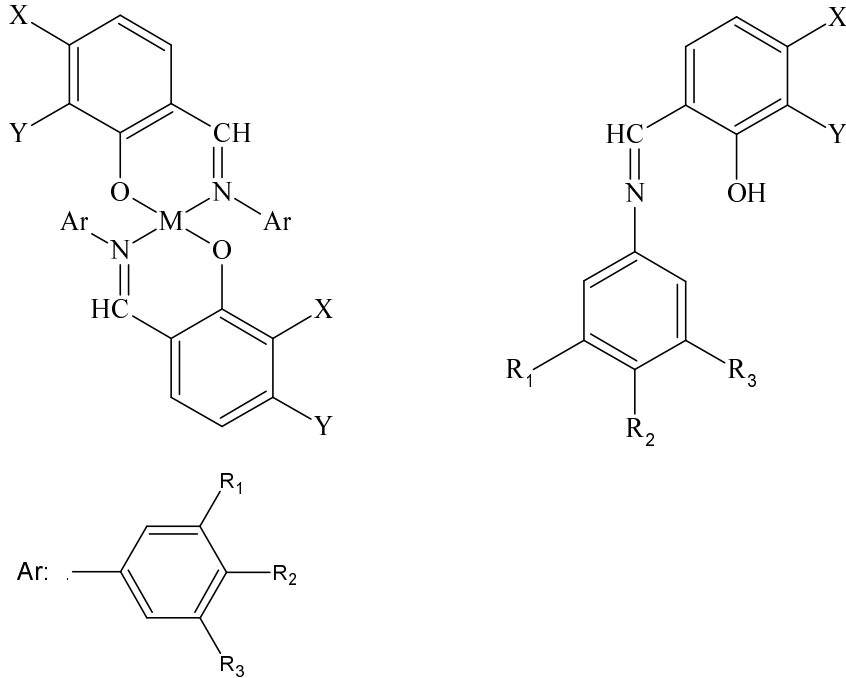
Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca ligandların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve diğ., 1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costamagna ve diğ., 1992).

Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Schiff bazı Bakır kompleksinin dimer hali.

Gölcü ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada yeni polidentet Schiff bazları ile bunların Cd(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin kararlılık sabitlerini, potansiyometrik ölçümlerini ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir (Gölcü ve diğ., 2005).



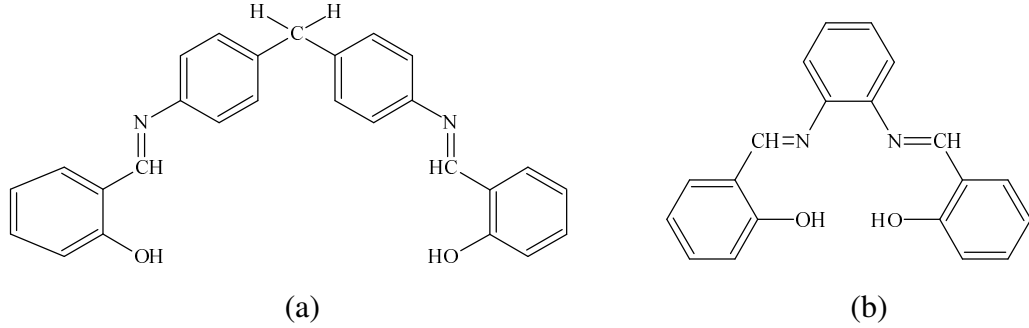
X = H

Y = OH

R₁, R₂, R₃ = H, Br, OH, C(CH₃)₃, CH₃

Şekil 1.4. Polidentat Schiff bazları

Biradar ve diğerleri (1984), substitüe benzaldehit ile mono veya diaminlerin kondenzasyonundan oluşan bir çok Schiff bazı sentezleyerek, dimetildiklorosilan ile metal komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır (Biradar ve diğ., 1984)



Şekil 1.5. Si kompleksi oluşturulan Schiff bazları

(a) di-salisiliden-p,p'-diamino difenil-metan

(b) di-salisiliden-o-fenilendiamin

1.1.4. Metal Komplekslerinin Kararlılığı

Bazı hallerde ligandın durumu kararlı bir kompleksin oluşmasını önler ve kararsız veya az kararlı bileşikler meydana gelir. Nispeten zayıf metal komplekslerinin meydana gelmesi ve ayrışması metal-enzim sistemlerinin kimyasına benzemektedir. Metal komplekslerinin kararlılığına etki eden başlıca faktörler aşağıda belirtilmiştir:

- Donör ve akseptör atomların nispi kararlılığı
- Şelat etkisi
- Şelat halkalarının şekil ve büyüklüğü

a) Donör ve Akseptör Atomların Nispi Kararlılığı

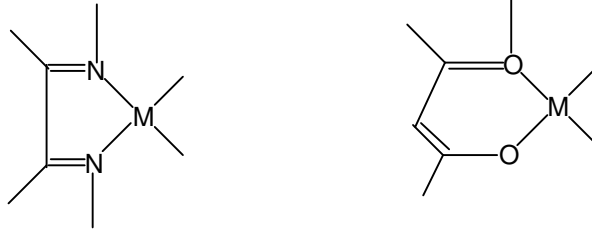
Metal iyonları Lewis asitleri olduğundan, donör atomun bazik gücü metal donör atom bağına uygun olmalıdır. Donör atom, metal iyonu ile birlikte göz önüne alınmalıdır. Akseptör metal iyonlarının verdiği kompleksler, azot, oksijen ve flor gibi daha küçük donör atomlu kararlı kompleksler ve fosfor, sülfür ve klor gibi daha büyük donör atomlu kararlı kompleksler olarak iki sınıfa bölünebilir. Birkaç farklı donör atom ihtiva eden bir ligand bulduran kompleksler için, basit bir sınıflama yapmak çok yararlı bir yol değildir.

b) Şelat Etkisi

Birçok kantitatif çalışma metal-şelat komplekslerinin benzer monodentat ligandlardan daha fazla kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Şelat halkaları basit süstitüsyon reaksiyonuna göre metal komplekslerinin kararlılığını azaltmada önemli bir rol oynarlar. Co (III) amin kompleksleri inert olmasına rağmen, benzer Co (II) ve Ni (II) kompleksleri inert değildir.

c) Şelat Halkalarının Şekil ve Büyüklüğü

Beş ve altı üyeli şelat halkaları en yaygın ve genellikle en kararlı olan halkalardır. Rezonans durumunun olduğu doymamış beş ve altı üyeli halkalarda, halkadaki atomların tümü koplanerdir. Mesela aşağıdaki komplekslerde bu durum geçerlidir.

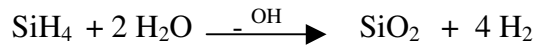


Şekil 1.6. Kararlı şelat halkaları

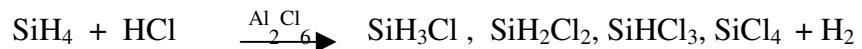
1.2. Silanlar

Silanlar olarak adlandırılan silisyum hidrürlerin en basit üyesi (SiH_4 silikometandır (Boztepe, 1997). Katı istisnaları olmakla beraber $(\text{SiH})_x$ veya $(\text{SiH}_2)_y$ gibi buharlaşmayan silanların hemen hemen hepsi renksiz gaz veya sıvıdırlar. Bu türler silan veya disilanın ısıtılmasıyla elde edilebilirler. Buharlaşabilen silanların, daha yüksek üyelere doğru gidildikçe termal kararlılıklarında azalma olur. Buna göre, n- Si_4H_{10} birkaç ay oda sıcaklığında bırakıldığında, zincirin % 20'si bozulurken silan ve disilan bir çok yıl oda sıcaklığında değişmeden kalabilirler.

Silanlar havada kendiliğinde tutuşabilir fakat saf sudan veya zayıf asit çözeltilerinden etkilenmezler. Buna rağmen normal sudaki alkali miktarı, hızlıca hidrolize sebep olur.



Boranlara benzer şekilde halojenlerde, oda sıcaklığında alüminyum hidrür katalizörlüğünde silanlara katılabilir. Genellikle karışımdaki bütün bileşenler şu şekilde bulunabilirler.



Si-Si bağı zayıf olduğu için silanlar izomeri göstermezler ve çok kararsızdırlar. Ancak Si atomuna, değişik fonksiyonel grupların eklenmesi ile özelliklerinde değişiklik olabilmektedir (Boztepe, 1997).

Silanların genel yapısı $(XO)_3Si(CH_2)_nY$ olarak gösterilebilir. XO, (OCH_3) metoksi, (OC_2H_5) etoksi veya $(OCOCH_3)$ asetoksi gibi hidrolizlenebilen alkoksi grupları, Y ise (NH_2) amino veya $(C=C)$ vinil gibi organofonksiyonel gruplar olabilir (Danqing ve diğ., 2004).

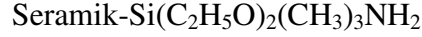
Özellikle amino grupları içeren silanlar Schiff Bazı sentezinde kullanılabilirler. Yapılarında amino gruplar içeren kimyasal bağlı sabit fazlar ilk defa 1970 yılında Haken ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Haken ve arkadaşları, yapılarında hem primer hem de sekonder amino grupları ile etilendiamin kısmı polisiloksanların, karbonil bileşikleri ile kimyasal reaksiyonu sonucu $C=N$ çift bağı oluşturmak suretiyle, aldehit, lakton ve çoğu ketonun etkin bir şekilde ekstrakte edilmesinde kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır (Wasiak ve diğ., 1997). Silanlar ile amino grupların reaksiyonundan oluşan bileşikler tutucu ve seçici olarak ta kullanılmaktadırlar

1.2.1. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı metal kompleksleri

İmmobilize metal komplekslerinin sentezinde iki yöntem kullanılır; adsorpsiyon ve katı desteğe kovalent bağlanma. Katı desteğe adsorpsiyon; katı destek olarak alümina ve aktif kömür kullanıldığında immobilizasyon için başvurulan ilk yöntemdir. İyon değiştiriciler, proteinleri adsorplar ve enzim saflaştırmada kullanılır. Örneğin, katı destek olarak dietilamino etil selüloz gibi anyon değiştiriciler veya karboksimetil selüloz gibi katyon değiştiriciler enzim adsorpsiyonunda kullanılabilir. Bu tekniğin avantajlı yönleri basit olması, yeni bir enzimle tekrar yüklenilebilmesi ve desorpsiyonu önlemek için gerektiği gibi ortam şartlarına karşı dirençli olmasıdır (Gürten, 2004).

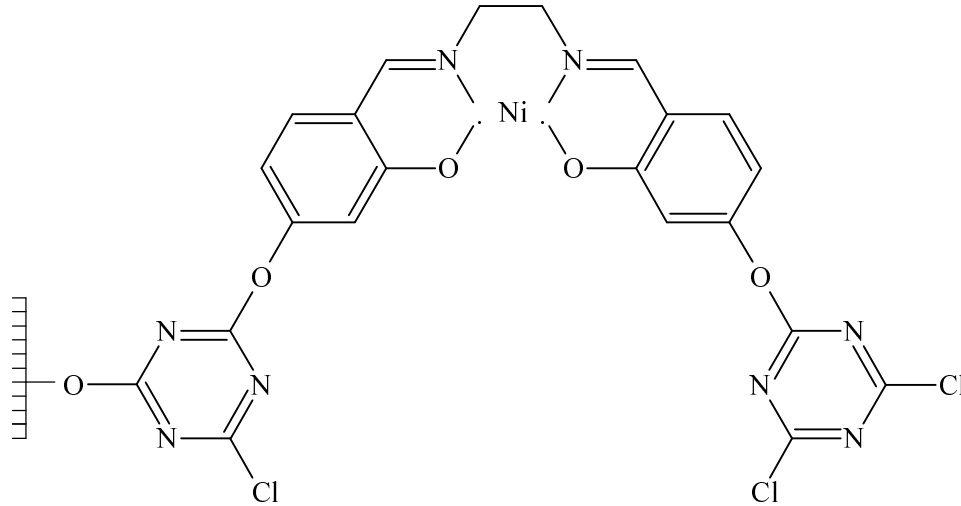
Diğer metot katı desteğin yüzey gruplarına metal kompleksini bağlamak için bir kenetlenme maddesi kullanılmasını içermektedir. Önce katı destek aktif hale getirilip (modifikasyon), daha sonra belirli bir bağlanma tepkimesi

oluşturulmaktadır. Örneğin, poröz cam boncukları glikoz izomeraz ve laktaz gibi enzimlerin immobilizasyonu için kullanılan bir destek katısıdır. Katı desteği aktif hale getirmek için, cam destek 3-aminopropiltrioksilan ile etkileştirilerek silanlanır.



Karbonil gruplarından biri destekteki $-\text{NH}_2$ ile tepkimeye girerek Schiff bazı (imin)oluşturur (Gürten, 2004).

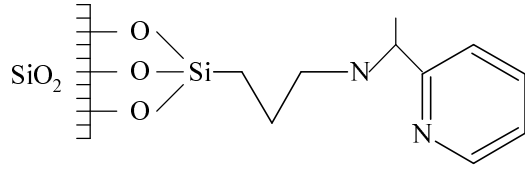
Silva ve diğerleri, sentezledikleri bir Schiff bazı metal kompleksini katı desteğe tutturmuşlardır. Karbon materyalini yükseltgeyerek hidroksil grubu oluşturmuş ve siyanürik klorür ile modifiye etmişlerdir. Siyanürik klorür, bir triazindir, hidroksil ve amino bileşikleri, alkil ve aril Grignard bileşikleri, organik hidrazin türevleri gibi çok çeşitli maddeler ile tepkime verebilen bağlanma maddelerinden biridir. Bu amaçla metil klorür, tiyonil klorür, gibi çeşitli bağlanma maddeleri kullanılabilir. Daha sonra da Schiff bazı Ni(II) kompleksini modifiye karbona bağlamışlardır (Silva ve diğ., 2001; Silva ve diğ., 2002)



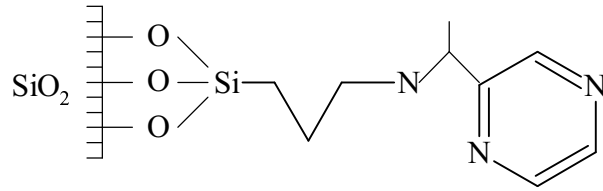
Şekil 1.7. Katı desteğe tutturulmuş Ni(II) kompleksinin yapısı

Lagasi ve diğerleri ise, metal kompleksini katı destek üzerinde oluşturmuşlardır. Aktif hale getirilmiş silika jel katı desteği üzerinde yeni Schiff bazı

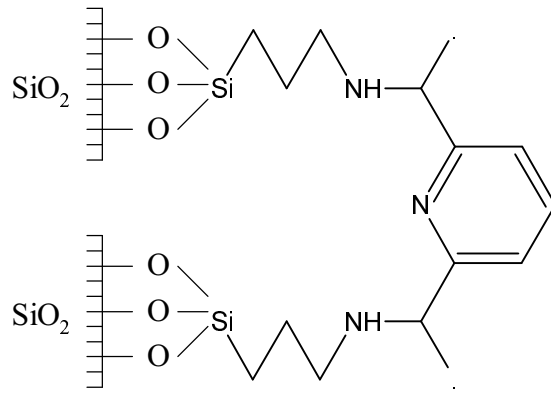
ligandları ve bunların metal komplekslerini sentezlemek için, önce polimer katısına 3-aminopropiltrimetoksisilan bağlayarak aktif hale getirmişler, daha sonra 2-asetilpiridin, 2-asetilpirazin veya 2,6-diasetilpiridin ile etkileştirilerek Schiff bazı ligandlarını (a, b, c) ve $[PdCl_2(PhCN)_2]$ ile metal komplekslerini oluşturmuşlardır (Lagasi ve diğ., 2001).



(a)



(b)



(c)

Şekil 1.8. Katı destek üzerinde oluşturulan Schiff bazı ligandları

1.2.2. Katı desteğe tutturulmada (immobilizasyonda) kullanılan destek katıları

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Bu güne kadar destek katısı olarak karides kabuğundan (kitin) bitki polenlerine, deniz kumuna, volkanik topraklara ve işlem görmüş deniz yosununa (agaros) kadar değişen yüzlerce madde tanımlanmış ve kullanılmıştır (Gürten, 2004).

Son yıllarda, kromatografide kimyasal bağlı faz, katyonların sulu ve susuz çözücülerden ekstraksiyonu, katalitik ve iyon değiştirici reaksiyonlar, elektronik, seramikler ve biyomühendislik gibi bir çok uygulama alanında, mekanik olarak stabil, sentetik veya doğal katı matrikslerin kullanımına eğilim olduğu bilinmektedir. Keşfedilen önemli özelliklerinden birisi, katı yüzeyinde eser element adsorpsiyonudur. Çözeltide metal iyonları ile kompleks oluşturan donör atomların ve/veya fonksiyonel grupların ve metal iyonlarının özellikleri, ekstraksiyonda primer faktördür. Şelat oluşumuna katılan donör atomlar genellikle fenol, karbonil, karboksilik, hidroksil, eter, posforil, amin, nitro, nitroso, azo, diazo, nitril, amid, tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat, bisülfid gibi yapılardan sunulan oksijen, azot, fosfor ve sülfür atomları içerir (Bruening ve diğ., 1991). Metal iyonlarına immobilize olan fonksiyonel gruplar ile yüzeylerin seçicilikleri, modifiye edicilerin ölçüleri, yüklenen grupların aktivitesi ve sert-yumuşak asit-bazları özellikleri gibi faktörlere bağlıdır (Pearson, 1963). İnorganik desteklerin bazı avantajları şöyle sıralanabilir (Deokar ve diğ., 1997).

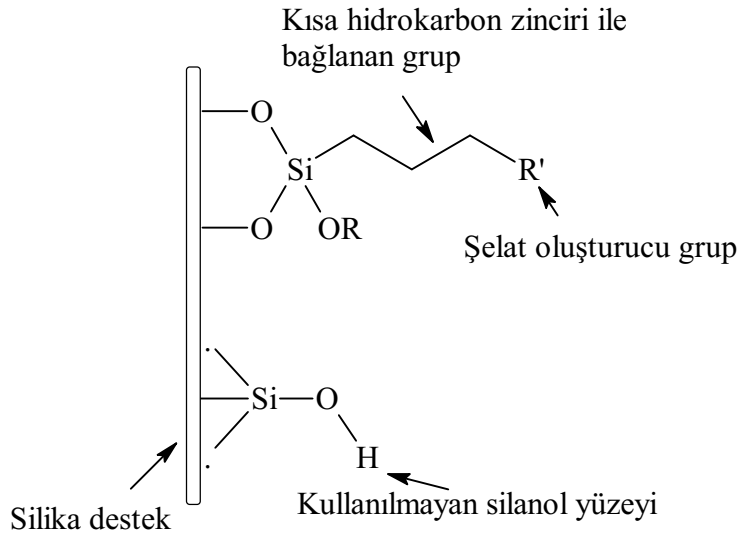
1. Seçicilik
2. Kabarmama
3. Metal iyonlarını hızlı emme
4. Mekaniksel kararlılık
5. Düzenli bir yapıda olmaları
6. Kimyasal kararlılık

Şelat oluşturuucu organik belirteçler, polimerler, metal tuzları, doğal bileşikler ve iyon değiştirici reçineler gibi katı matrislerin üzerindeki bazı mikroorganizmalar, selüloz, fiberler, aktive edilmiş karbon, kum, clay, zeolitler, metal oksitleri ve büyük oranda dağılmış silika gibi modifiye edicilerin immobilizasyonu üzerine pek çok araştırma bulunmaktadır (Kazantsev ve diğ., 1995). Aktif bir adsorbentin, iyi bir

emme kapasitesine, reaksiyon şartları altında kimyasal kararlılığa ve özellikle mükemmel bir seçiciliğe sahip olması gerekir (Santos ve diğ., 1996).

Değişik adsorbentler arasında silika jel, değişik organik bileşikler ile immobilize olarak metal şelat oluşturma kapasitesi bakımından özellikle büyük dikkat toplamıştır (Tong ve diğ., 1990). Fonksiyonel organik grupların silika yüzeyine immobilizasyonu, bir çok modifiye edilmiş silika türleri üretmede başarı ile uygulanmıştır. Silika yüzeyinde direk olarak adsorbe edilen şelat oluşturuç moleköl, silanol çevresinde sterik engeller oluşturur, bu yüzden gelen moleküllerin sayısını kısıtlar. Halbuki şelat oluşturuç moleküllerin, reaksiyon zincirleri üzerinden silika yüzeyine bağlanmaları, bağlana grubun serbest ucundaki şekat oluşturuç molekölün daha iyi adsorpsiyon özelliğine yardımcı olmasını sağlar.

Kimyasal bağlayıcılar silika yüzeyine bağlanma sağlar, halbuki uygun hale getirilen donör atomlar, kompleks oluşturan gruplarda metal iyonlarına karşı afiniteyi maksimize eder (şekil 1.7.).



Şekil 1.9. Silika yüzeyinde şelat oluşturuç gruplar

Bu bağlamda, trimetoksi(merkaptopropil) ile modifiye edilmiş silikanın metal kompleks oluşturma özellikleri dikkate değerdir (Arakaki ve diğ., 2000). Çünkü:

- Metal iyonları için immobilize grupları güçlü afiniteye sahiptir.

- b) Grubun hareketliliğini artıran, kısa hidrokarbon zincirinin sonuna bağlanan tiyol grubu gibi, metal iyonları ile karşılaşma olasılığını artırır.
- c) Propil zinciri silanol çevresinde sterik engel oluşturarak metal iyonları ile reaksiyon için silika yüzeyinden uzakta daha fazla kullanıma hazır tiyol grupların sağlar.

Başlıca silika üzerinde, organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı son otuz yılda artmıştır, çünkü bu destek diğer organik/anorganik desteklere göre aşağıda sıralanan avantajları sağlar:

- a) Silika üzerine immobilizasyon sonucunda, anorganik iskelet içinde pendant fonksiyonel gruplar sağlayan silinizasyon vasıtalarının çok sayıda türleri oluşur.
- b) Silika yüzeyine bağlanma diğer organik polimerik desteklere nazaran daha kolaydır.
- c) Silika jel, yüzey çalışmaları için en popüler substratlardan biri haline gelmiştir. Çünkü bu, ticari olarak ilk kullanılan, kolay analiz ve sonuçların yorumunu sağlayan sabit yapı ile geniş spesifik yüzey alan substatıdır.
- d) Silika jel geniş kütle değişim ve kabarmama özelliğine sahiptir.
- e) Silika destek organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- f) Silika yüksek termal kararlılığa sahiptir.

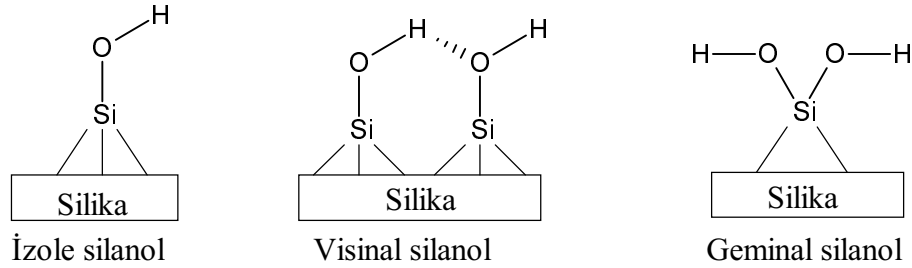
1.2.3. Fonksiyonel hale getirilmiş silikanın yüzey kimyası

Silika, SiO_2 stokiometresine sahip tetrahedral görünümde moleküller arası SiO_4 zincirinden ibaret silisilik asit polimeridir. Silika jel substitue edilmiş klorosilan/ortosilikat çözeltilisinden, silikon tetraklorür veya sodyum silikattan sentetik olarak üretilen silikanın, gözenekli ve granüler formudur. Sodyum silikat çözeltilisinden silika jel sentezi, Iler (Iler, 1979), Unger (Unger, 1979) ve Barby (Barby, 1976) tarafından belgelenmiştir. Stöber ve diğerleri (1968) amonyağı kataliz gibi kullanarak tetraetoksisalandan, küresel silika partiküllerinin sentezini rapor etmişlerdir. Sol-jel yöntemi silika sentezi için çok yönlü bir yöntemdir. Bir Sol-jel yönteminde asit veya baz varlığında, sodyum silikat alkoksisilanın hidrolizi $\text{Si}(\text{OH})_4$

oluşturur. Hidroliz ve kondenzasyon bir prosestir. Asidik şartlarda hidroliz kondezyasyondan daha hızlıdır ve merkez silisyum atomu çevresinde bağlanan siloksan artışı ile zayıf dallanmış polimerik bir ağ oluşur. Bazik şartlarda hidroliz ile ilgili olarak kondezyasyon hızlandırılır ve daha fazla siloksan bağı oluşur. Böylece halka yapısı ile son derece dallanmış bir ağ oluşur. Peptidizasyon ve çökelme metotları da silisilik asit çözeltisinden silika sentezinde kullanılır.

Geniş spesifik yüzey alanı ile aktif silika yüzeyi, adsorbsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Aslında silika yüzeyinin şekli bilinmemesine rağmen bu özellikler iyi çalışılmıştır.

Silika yüzeyinde yapı, yüzeyindeki oksijen ile siloksan grubu ($\cdot\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\cdot$) veya oluşan bir çok silanol ($\cdot\equiv\text{Si}-\text{OH}$) gruplarından biri ile sonlanır.

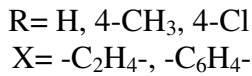
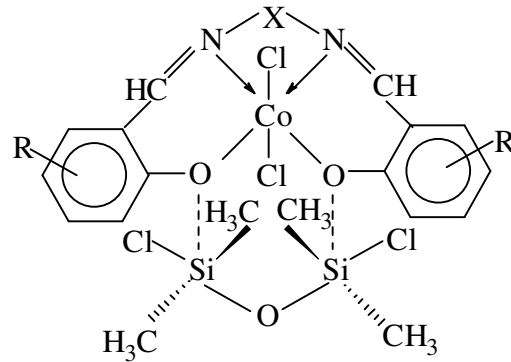


Şekil 1.10. Silika yüzeyine silanollerin bağlanma şekilleri.

İzole bağlanmada, yüzey silisyum atomu üç bağ ile silika yüzeyine dördüncü bağ ile de hidroksil grubuna bağlıdır. Visinal veya köprülü silanollerde aynı durum söz konusudur. Ancak burada iki farklı silisyum atomuna bağlı hidroksil grupları arasında hidrojen köprüleri vardır. Geminal tip bağlanmada ise yüzeydeki silisyum atomuna iki tane hidroksil grubu bağlanmıştır (Kisely ve diğ., 1975).

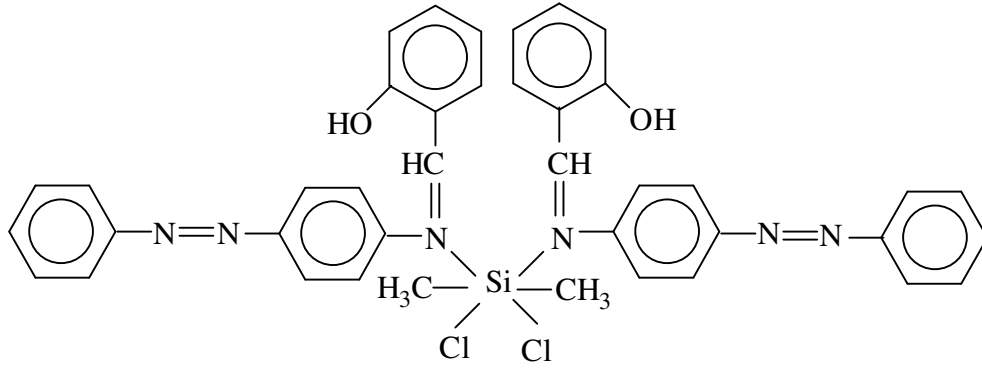
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

(Biradar ve diğ., 1983) Kobalt ve silikonun bir seri trinükleer kompleksleri sentezlenmiş ve elementel analiz, iletkenlik ölçümü, mağnetik ve spektral verilerle karakterize edilmiştir. Kompleksler 1:2 (kobalt-Schiff Bazı) stokiyometri göstermişlerdir.



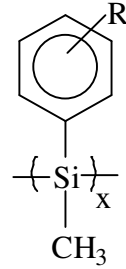
Şekil 2.1. Trinükleer kompleksler

(Biradar ve diğ., 1984) Monoamin veya diaminler ile substitüe benzaldehitin kondensasyonundan bir çok Schiff bazı sentezlenmiş ve dimetildiklorosilan ile koordine edilmiştir. Reaksiyon ürünleri elementel analiz, iletkenlik ölçümleri, infrared ve NMR spektroskopisi ile karakterize edilmişlerdir.

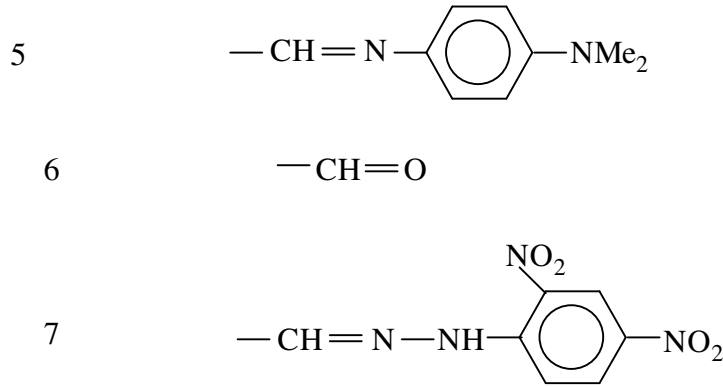


Şekil 2.2. Dimetildiklorosilanın Schiff bazı kompleksleri

(Kminek ve diğ., 1991) Poli(metilfenilsilan), PMPSi, kısmen klorometillenmiş ve klorometillenen PMPSi, piridinyum tuzu üzerinden oluşturulmuştur. Sonradan aldehit grupları, anilin, 4-aminoazobenzen ve 4-nitroanilin tafaından Schiff Bazları vermek üzere çevrilmiştir. Aynı zamanda aldehit grupları 2,4-dinitrofenilhidrazon grupları ile de çevrilmişlerdir.

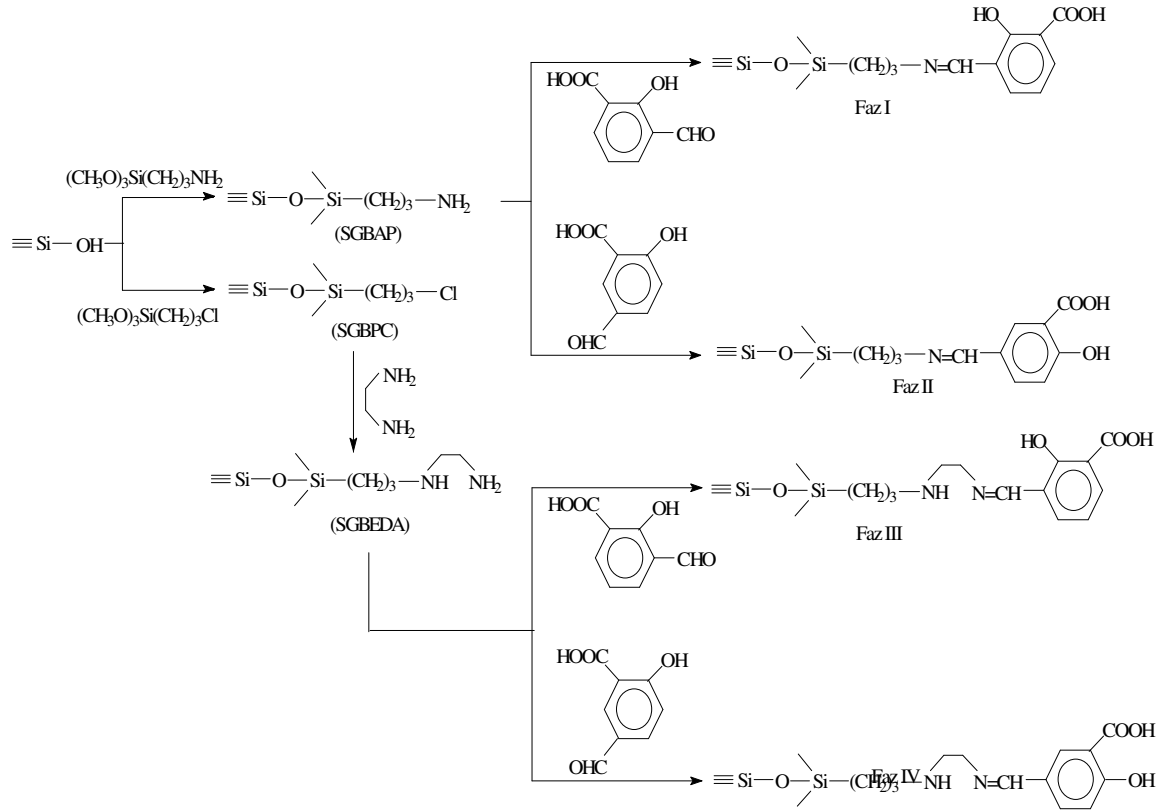


Polisilan	R
1	H
2	—CH ₂ Cl
3	—CH ₂ —N ⁺ (C ₅ H ₅) Cl ⁻
4	—CH=N—C(=O)—C ₆ H ₄ —NMe ₂



Şekil 2.3. Schiff bazı içeren polisilanların yapıları

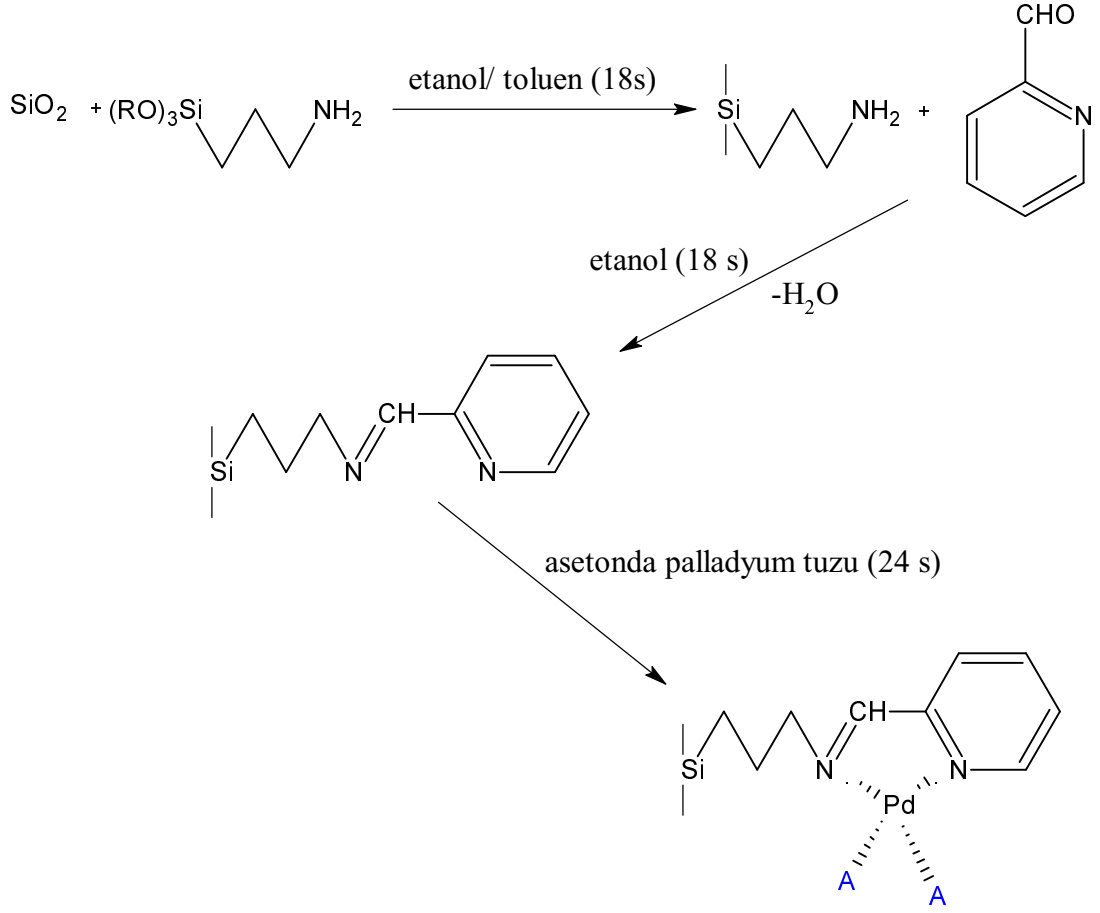
(Mahmoud ve diğ., 1997) Yapmış oldukları çalışmalarında, değişik metal iyonlarının ekstrasyonundaki performansını değerlendirmek üzere; silika jel yüzeyine kimyasal yöntemlerle amino grubu bağlamışlar ve 3- ve 5-formilsalisilik asit içeren aldehit grupları ile Schiff bazı sentezlemişlerdir. Ayrıca, elde edilen fazların demir (III) iyonu için seçiciliğini de incelemişlerdir. Sentezler için silika jel, önce derişik HCl ile aktif hale getirilmiş, daha sonra 3-aminopropil trimetoksisilan ve 3-kloropropil trimetoksisilan ile toluen ortamında modifiye edilmiştir. 3aminopropil bağlanmış silika jel (SGBAP) 3 ve 5- formilalisilik asit ile etkileştirilmiş ve iki tür Schiff bazı sentezlenmiştir (I. ve II. fazlar). 3-kloropropil bağlanmış silika jel'e (SGBCP) etilendiamin (SGEDA) bağlandıktan sonra 3 ve 5 formilalisilik asit ile etkileştirilmiş ve iki tür Schiff bazı daha sentezlenmiştir (III. ve IV. fazlar).



Şekil 2.4. Silika yüzeyinde 3- ve 5-formilsalisilik içeren aldehit grupları ile Schiff bazı sentezi

Bu dört ürünün, çeşitli pH ' larda batch metoduyla metal tutma kapasitelerini incelemişler ve sonuçları Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi ile değerlendirmişlerdir. Bu amaçla; Mg(II), Fe(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) metal katyonlarını kullanmışlardır. Metal kapasite değerleri $mmol/g$ olarak verilmiştir. Mg (II) için metal kapasiteleri değerleri düşük pH ' larda oldukça düşük olduğu ve pH 'nın artışı ile az da olsa arttığı gözlenmiştir. Maksimum metal kapasitesi pH 5-6'da 0,10-0,22 $mmol/g$ olarak bulunmuştur.

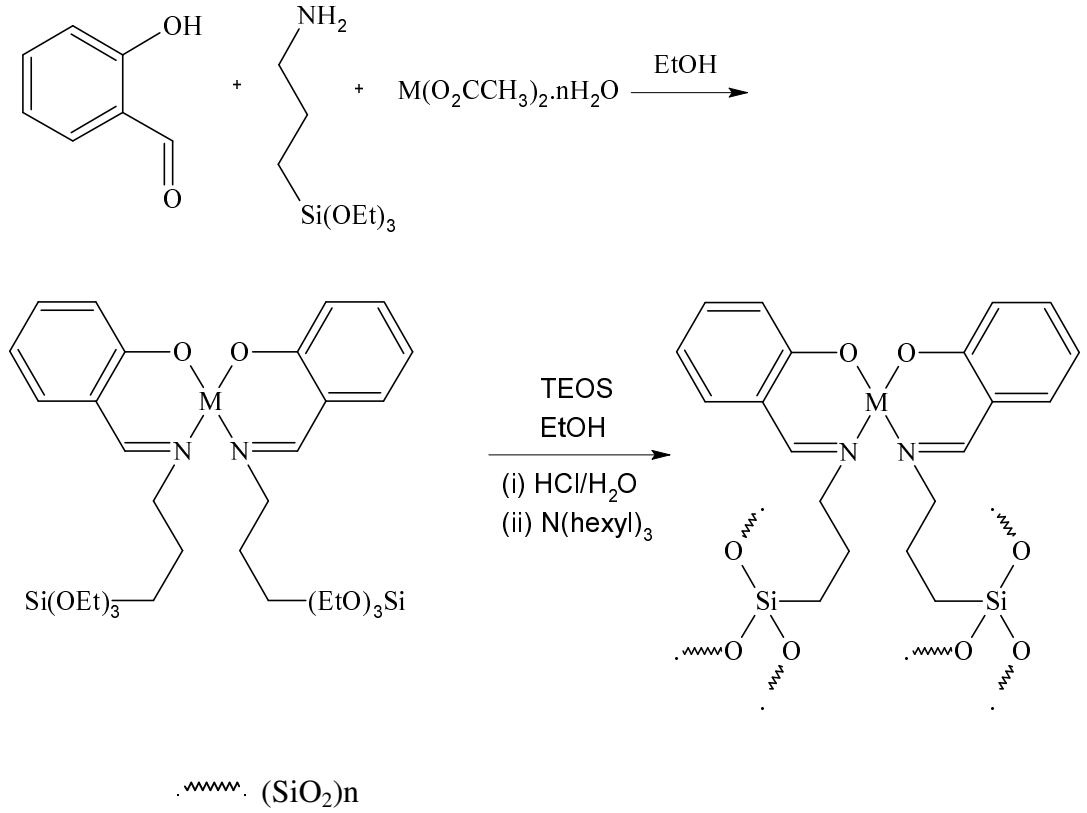
(Clark ve diğ., 2000) Kimyasal olarak modifiye edilmiş silka jel üzerinde katalizör etkisi gösteren bir seri paladyum katalizörü hazırlamış ve aril iyodürler ile olefinlerin Heck reaksiyonlarında yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Katalizörler bir çok kez bu reaksiyonlarda aktivite ve seçicilikten bir şey kaybetmeden kullanılmışlardır.



Şekil 2.5. Kimyasal modifiye olmuş silika jelin oluşumu

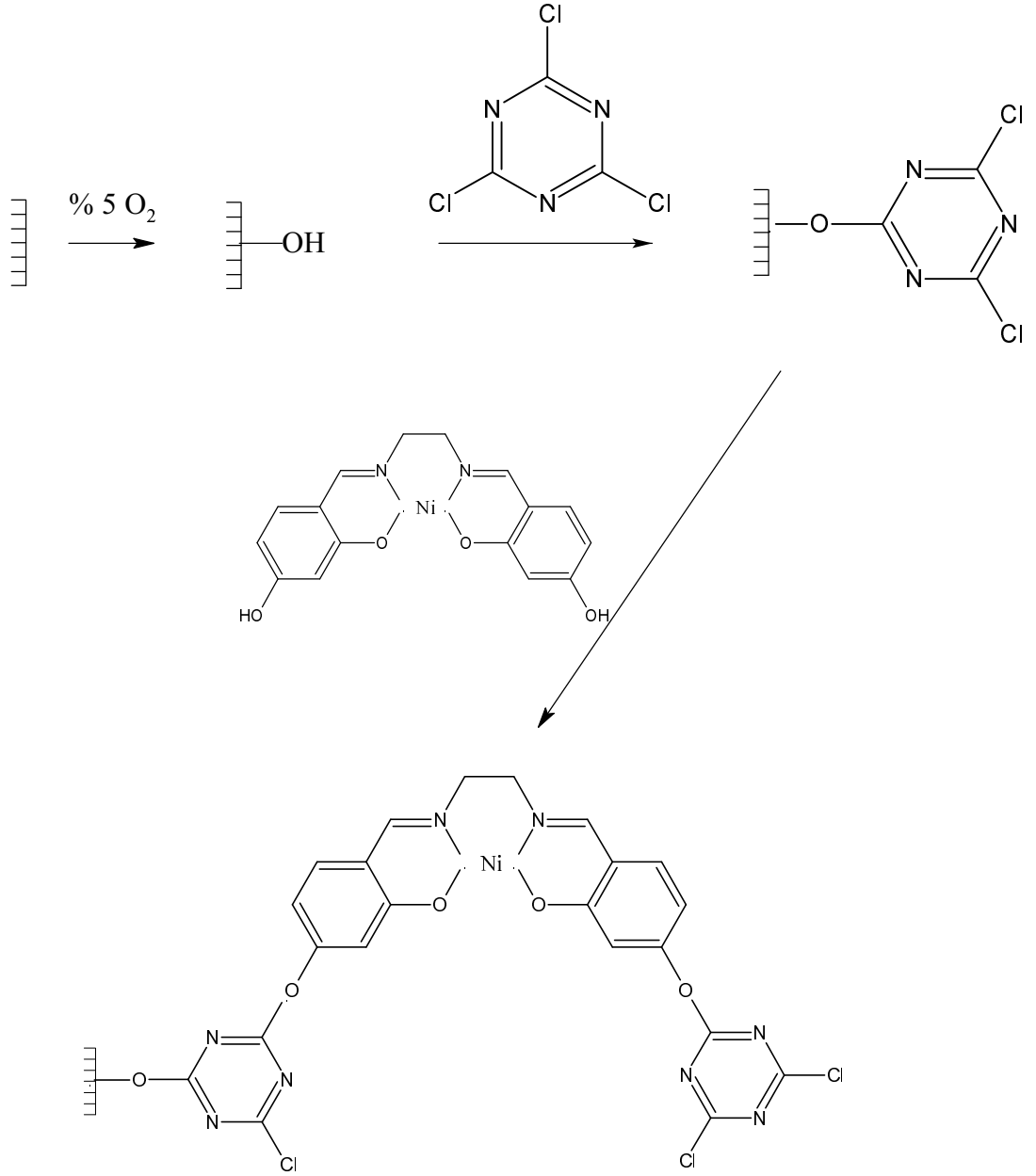
(Murphy ve diğ., 2001) Bu çalışmada pendant sily etoksi grupları ile modifiye edilmiş N,N'-etilenbis-(salisilaminato) (salen) başlatıcısı kullanılarak bir sol-jel metodu üzerinden silika aero ve xerojellerine immobilize edilen bakır ve kobalt Schiff bazı kompleksleri elde edilmiştir.

Silika jel içeren Co ve Cu salen komplekslerinin yapıları FTIR, UV-vis, XPR spektroskopisi, lazer aşınması-ICP-MS ve EPR çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Bu materyallerin kararlılıkları, hava ortamında termogravimetrik analizlerle yapılmıştır. XPR analizi, modifiye jellerde bağlı atomik yüzey konsantrasyonlarının önce ve takip eden çalışmalarda benzer olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 2.6. Sol-jel yöntemi ile Schiff bazının silikaya immobilizasyonu

(Silva ve diğ., 2001) N-N' -etilen-bis-(4-hidroksisalisiliminat)nikel(II), kompleksini sentezlemişler ve bu kompleksi aktif karbona bağlamak için bir dizi metot izlemişlerdir; (i) aktif karbonu önce azot-hava karışımı ile yükseltmişler, (ii) hava ile yükseltgenmiş karbon yüzeyine, siyanürik klorür (2,6,6trikloro-1,3,5-s-triazin) bağlamışlar, (iii) Schiff bazı nikel kompleksinin fonksiyonel hidroksil grupları ile siyanürik klorürün klor atomları arasında eter bağları oluşturarak kompleksi destek katısına tutturmuşlardır.

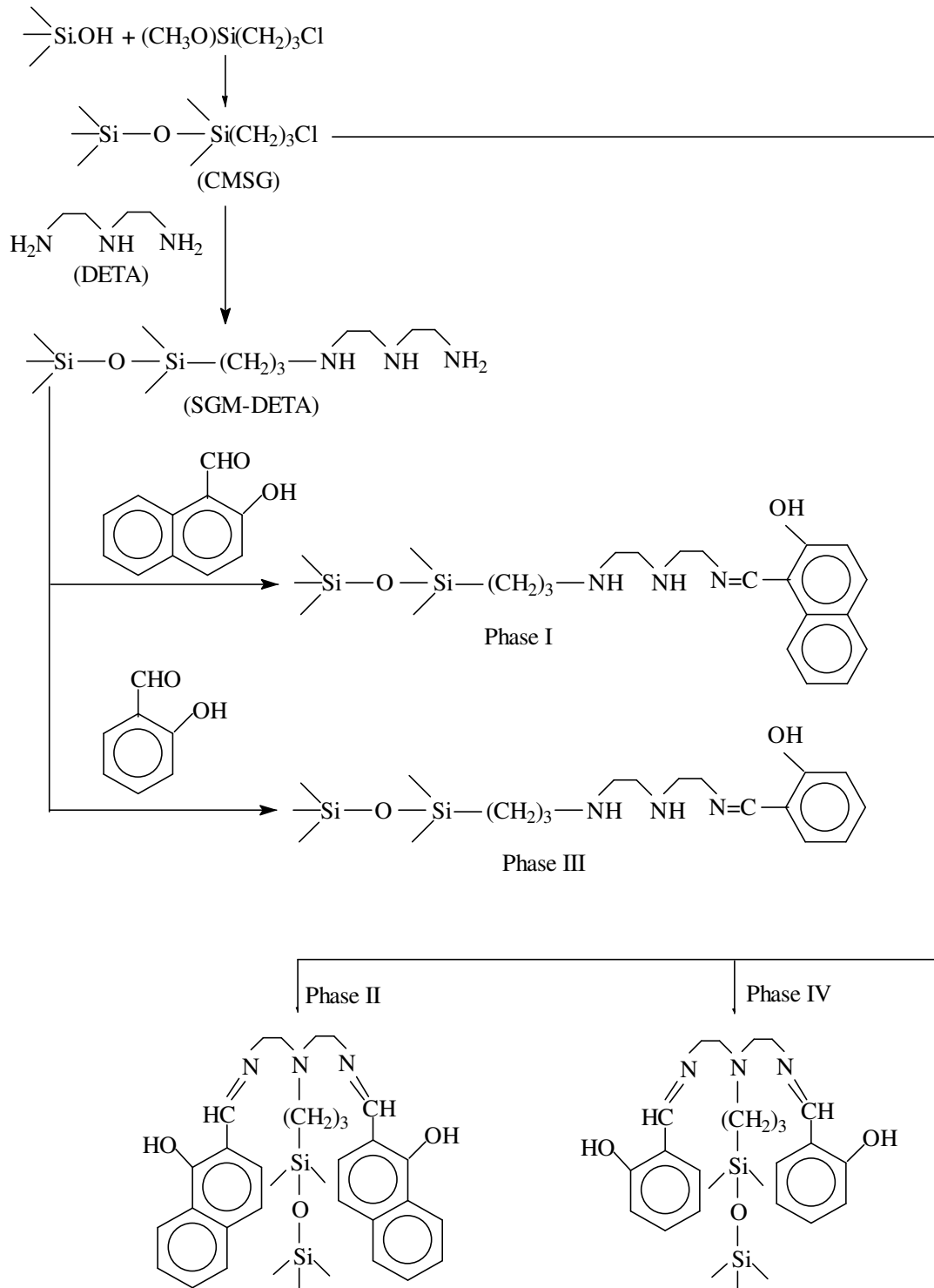


Şekil 2.7. N-N' -etilen-bis-(4-hidroksisalisiliminat)nikel(II) kompleksinin aktif karbona tutuklanması

(Soliman ve diğ., 2001) Bu çalışmada silika jele immobilize edilebilen dört yeni metal şelat Schiff Bazı sentezlenmiştir. Dietilen triamin mono-naftaldehit ve mono salisilaldehit Schiff bazlarına kimyasal olarak bağlanan (faz I'den IV'e kadar) silika jel oluşturulmuştur. Sentezler iki yöntemle yapılmıştır. ilkinde, modifiye silika

jele (SGM) önce, dietilentriamin (DETA) bağlanmış, daha sonra sırasıyla salisaldehit (SGM-DETA-MS) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (SGM-DETA-MN) kullanılarak mono-Schiff bazları sentezlemişlerdir. İkinci bir yöntem olarak, modifiye silika jele önceden hazırladıkları dietilentriamin bis-salisaldehit (SGM-DET A-BS) ve dietilentriamin bis-naftaldehit (SGM-DETA-BN) Schiff bazlarını bağlamışlardır. Böylece, yeni dört tane katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı sentezlemişler ve yapısını IR spektroskopisi ile aydınlatmışlardır.

Bu yeni fazların karakterizasyonu, Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonlarının selektif ekstraksiyonu veya ayırma kapasiteleri çalışılarak ve değerlendirilerek yapılmıştır. Faz III ve Faz I, Cu(II) ekstraksiyonuna yüksek performans göstermiştir. Buna rağmen IV. ve II. fazlar Cu(II) iyonunu takiben Fe(III) iyonlarına karşı da büyük afinite göstermişlerdir. Fazların artan termal kararlılık sırası IV<II<I<III şeklindedir. Düşük pH'larda bütün fazlarda, metal adsorpsiyonunun düşük verimli olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 2.8. Si içeren Schiff Bazı fazlarının sentez şeması

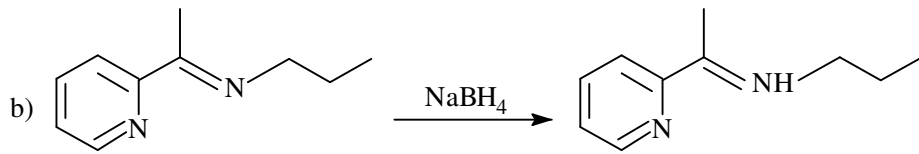
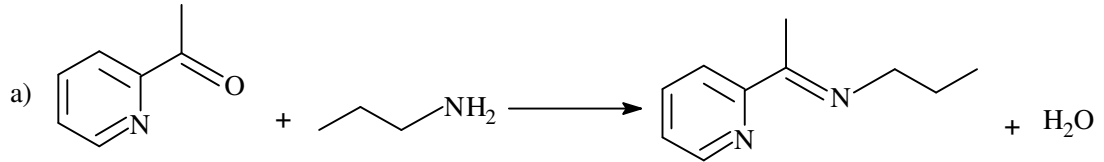
(Lagasi ve diğ., 2002) Silikaya tutturulmuş azot içeren şelat bileşiklerinin Pd-kompleksleri şu yöntemlerle hazırlanmıştır.

- 3-aminopropiltrioksisilan ve 2-asetil piridin, 2-asetil pirazin ve 2,6-diasetil piridin ile Schiff bazlarının sentezi
- Bu Schiff Bazlarının NaBH_4 ile metanol içinde indirgenmesi
- Tetraetil ortosilikat ile jelleştirme
- Elde edilen silikanın $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ile CH_2Cl_2 içerisinde reaksiyonu

Elde edilen kompleksler BET, FTIR, GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ ve Elementel Analiz yöntemleri ile karakterize edilmişlerdir.

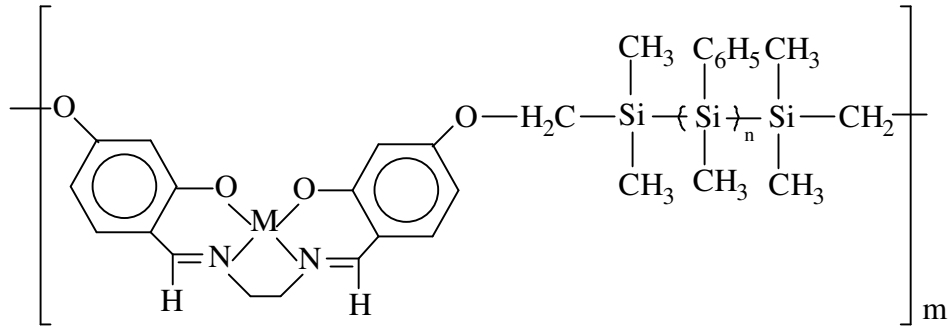
Bu Pd kompleksleri,

- İyodobenzenin etil akrilat veya sitiren ile Heck reaksiyonunda
- İyodobenzenin CO ile karbonilasyonunda, katalizör olarak test edilmişlerdir. Katalizörler reaksiyon karışımından ayrılabilmişler ve bir çok kez tekrar kullanılmışlardır.



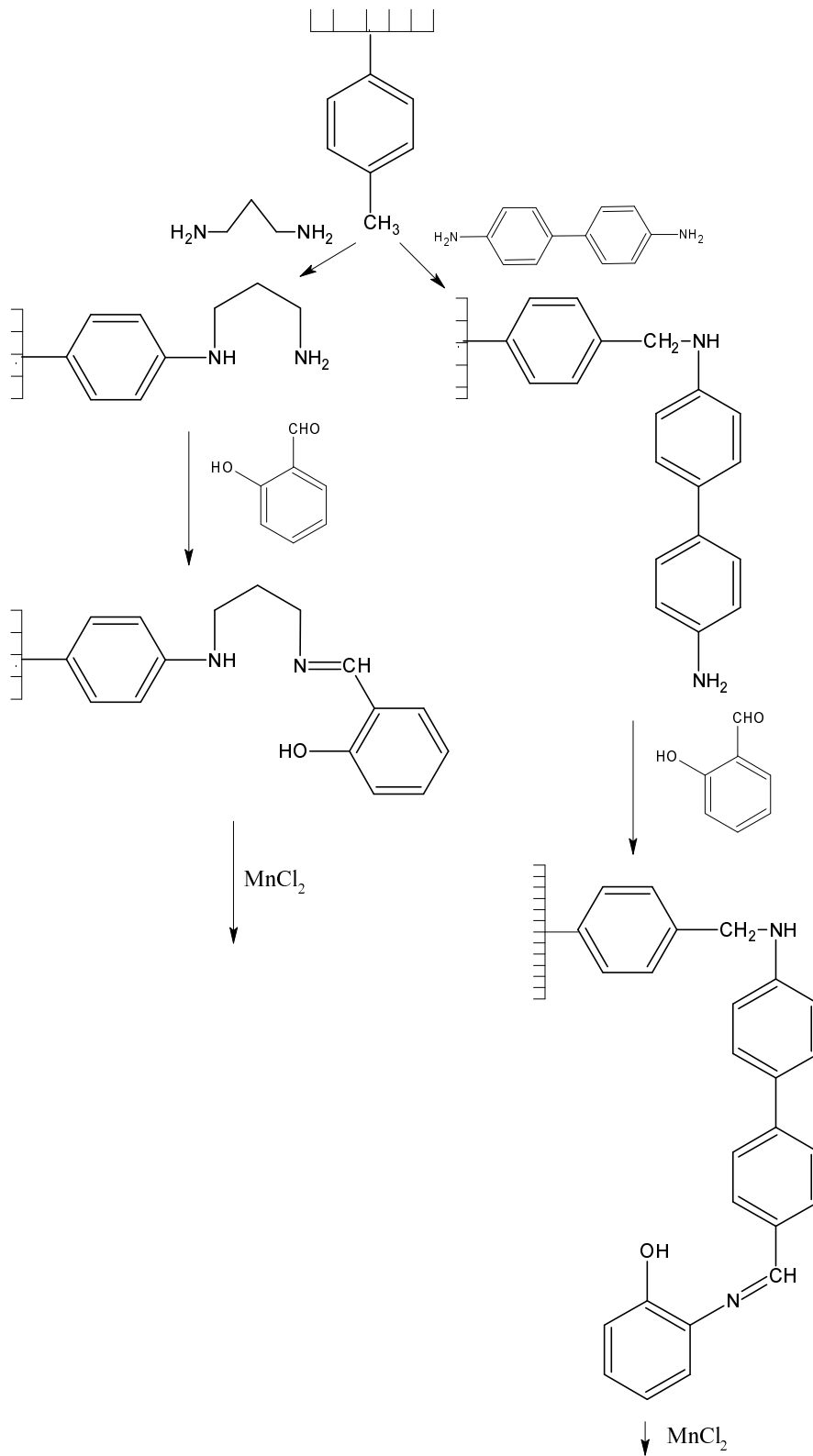
Şekil 2.9. Model ligandların sentezi

(Sacarescu ve diğ., 2003) Bu çalışmada, bis(salisilidien)etilendiaminin Ni(II) kompleksi ile α,ω -bis(klorometil)-polimetilfenilsilanın polikondensasyon reaksiyonundan oluşturulan bir seri yeni koordinasyon polimerinden bahsedilmektedir. Bu amaçla, klorometillenen polisilanın sentezinde yeni bir yöntem ile polimer-metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu sunulmuştur. Yeni kimyasal bileşiklerin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV spektral analizleri ile GPC ve TGA analizleri kullanılmıştır.



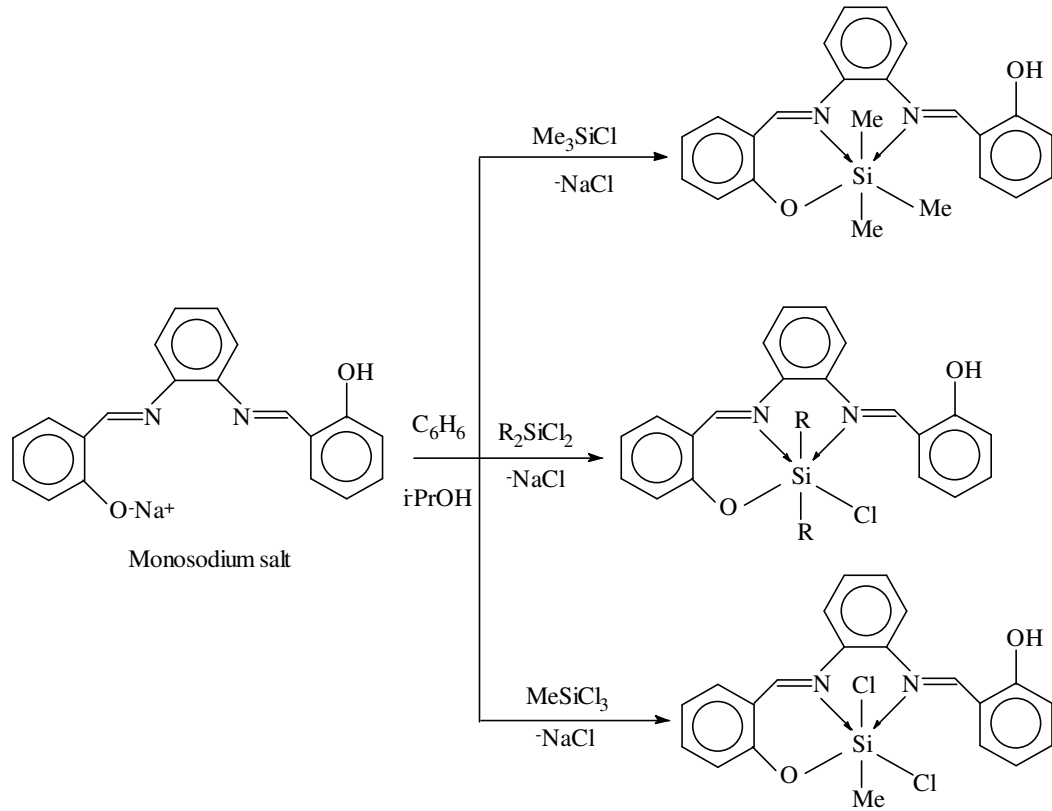
Şekil 2.10. Polisilan-metal kompleksinin kimyasal yapısı

(Patel ve diğ., 2003) Metil klorür bağlanmış polistirendivinilbenzen (poli(S DVB)» destek katısına 1,3-diaminopropan ve 4,4'-diaminobifenil bağlayarak aktif hale getirmişler ve salisaldehyt ile etkileştirerek Schiff bazlarını oluşturmuşlar ve bunların Mn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Katı destekli Mn(II) komplekslerinin yapıları; elementel analiz, FT-IR, SEM ve Termogravimetrik analizi ile karakterize edilmiştir. Yapıların yüzey alanı, yoğunluğu, çeşitli çözücülere karşı şişme oranları gibi fizikokimyasal özellikleri de araştırılmıştır. Elde edilen Mn(II) komplekslerinin, norbomin ve cis-siklooktin'in epoksidayon tepkimelerinde katalizör olarak kullanmışlar ve kinetik çalışmalarla, ılımlı koşullarda katalitik aktivitesinin yüksek olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2.11. Poli(S-DVB) destek katısına Schiff bazı Mn(II) kompleksinin tutturulması

(Singh ve diğ., 2003) Bu çalışmada N,N'-o-fenilenbis(salisilaldimin) multidentat azometin ligandı ile hekza-koordine silikon bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları, spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Veriler komplekslerde silisyum atomu çevresinde oktahedral geometriyi öngörmektedir.

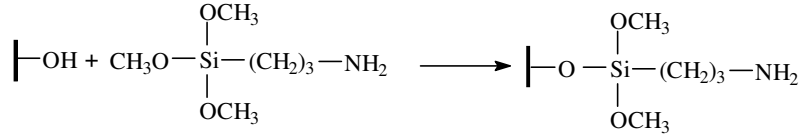


Şekil 2.12. Schiff bazı Si kompleksleri

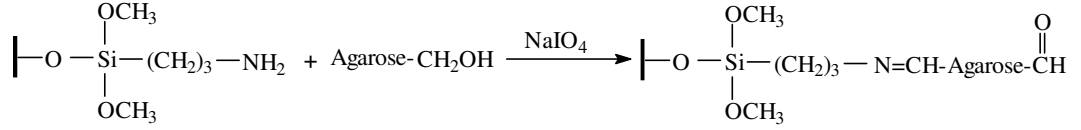
(Wei ve diğ., 2004) Bu çalışmada moleküler toplanma tekniği temeline dayanan çift fonksiyonlu bir ince film, cam slaytların yüzeyindeki matrix olarak agaros jelin kullanımıyla hazırlanmıştır. Bu yöntem kurutmayı, daha sonra NaIO_4 ile oksidasyonu ve glutaraldehit ile bağlanmayı içermektedir.

Jel matrix filminden türetilen aldehit grupları, çeşitli antijen moleküllerindeki amino gruplarına kovalent bağ ile bağlanmışlardır.

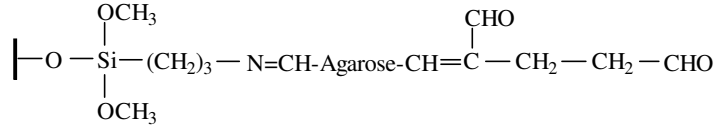
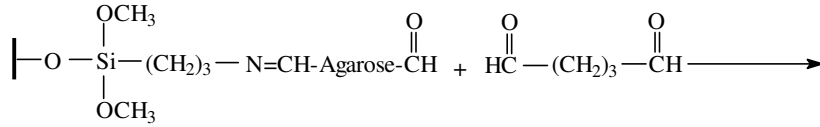
A) Silinizasyon



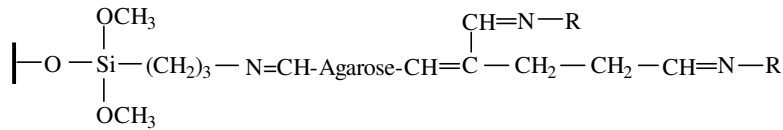
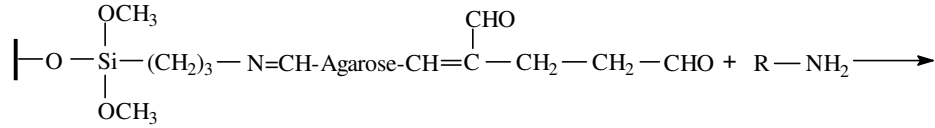
B) Agarose NaIO₄ film



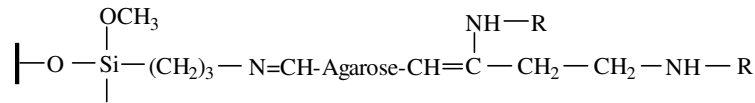
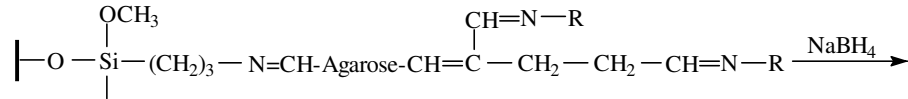
C) Gluteraldehit eklenmesi



D) Schiff Baz oluşumu



E) Moleküler bağlanma



Şekil 2.13. Silinizasyon ile hazırlanan Schiff Bazları

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Silika jel, destek katısı olarak kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir.
- 2,4-Dihidroksi Benzaldehit, O- Vanilin, 2-Pridinkarboksialdehit, Ftaldialdehit ve Oksaldehit, Silika jele sabitlenmiş Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Etil Alkol, ligandların ve komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanıldı. Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.
- Bakır(II) Asetat, bakır komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- Nikel(II) Asetat, Nikel komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- Kobalt(II) Asetat, Kobalt komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- Hidroklorik asit (HCl), Merck firmasından temin edilen madde silika jelin aktifleştirilmesinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Aletler

- İnfrared (IR) Spektrofotometresi: (KBr) Shimadzu 8300 FT-IR
- DTA-TG Termogravimetrik analiz cihazı: Perkin Elmer marka cihaz
- Atomik Absorpsiyon Cihazı: A.A. Analyst 800- Perkin Emler marka cihaz
- Etüv: Electro-mag M-5040 marka cihaz
- Mantolu ısıtıcı: Electro-Mag marka cihaz
- Magnetik karıştırıcı: Labortechnik marka cihaz
- Analitik terazi: AND HR-120 (10^{-3} hassasiyetli) marka cihaz

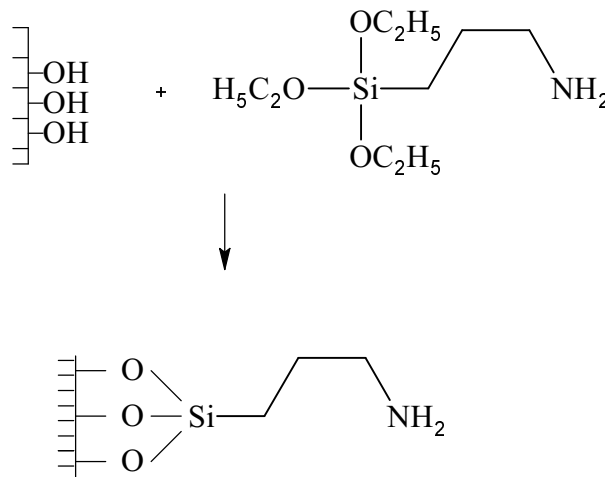
3.2. Metod

Literatürlerde rastlanılmayan bu maddeler literatürden (Paul ve diğ., 2004) faydalanılarak aşağıda verildiği şekilde sentezlenmiştir.

3.2.1. Silika jelin 3-aminopropiltrietoksi ile modifiye edilmesi (1)

Silika jelin 3-aminopropiltrietoksisilan ile modifiye edilebilmesi (Tokman ve diğ., 2003) için önce silika jel 1/1 oranında HCl ile 24 saat kaynatılarak karıştırıldı, süzülüp su ile yıkanarak 1 gün 150°C'de kurutuldu. 25 g silika jelin etanoldeki karışımına 25.32 ml (25 mmol) 3-aminopropiltrietoksisilan eklendi. Oluşan süspansiyon 1 gün süre ile geri soğutucu altında 60°C'de karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün vakum filtresi ile süzülerek alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Beyaz renkli katı ürün su, alkol, diklormetan, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir. FT-IR spektrumu alınan ürünün sentez reaksiyonu Şekil 3.1.'de verilmiştir.

FT-IR (cm⁻¹): 3554-3467 v(NH₂ gerilme), 2924-2856 v(C-H alifatik), 1083 v(Si-O).



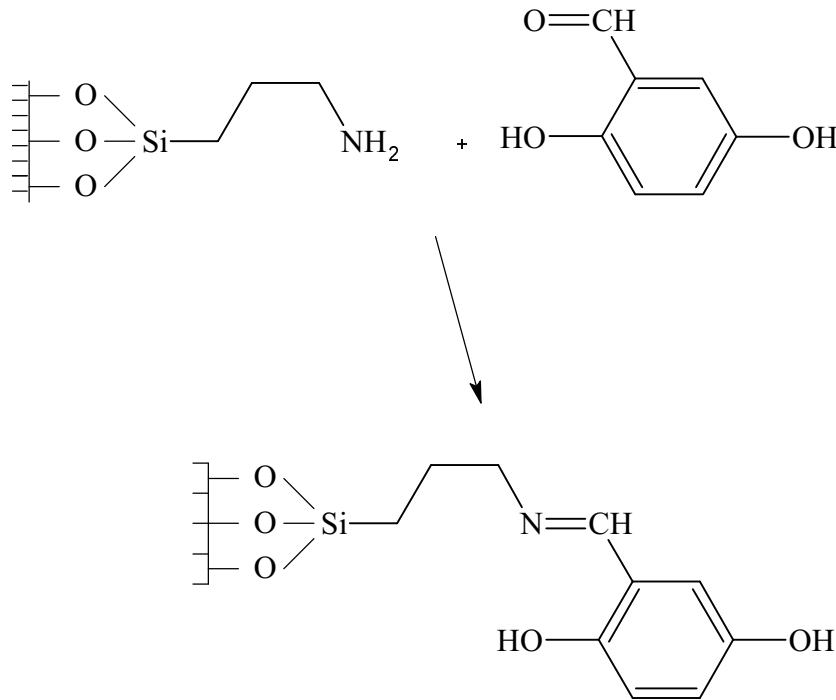
Şekil 3.1. Silika jele sabitlenmiş 3-aminopropiltrietoksisilan sentezi (1)

3.2.2. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (2)

Silika jele bağı 3-aminopropiltrietoksisilandan 3 g alındı ve alkolde çözülmüş 0.41 g (3 mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit ile karıştırıldı. Geri soğutucu altında, 60°C’de 24 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün süzülerek alkolde yıkandı ve kurutuldu. Parlak somon renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmso ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR (cm⁻¹) : 3423 ν(OH), 2943-2856 ν(C-H alifatik), 1647 ν(CH=N), 1345 ν(C-N), 1093 ν(Si-O).

TGA :200°C’ye kadar kararlı, 269°C’de bozunma başladı



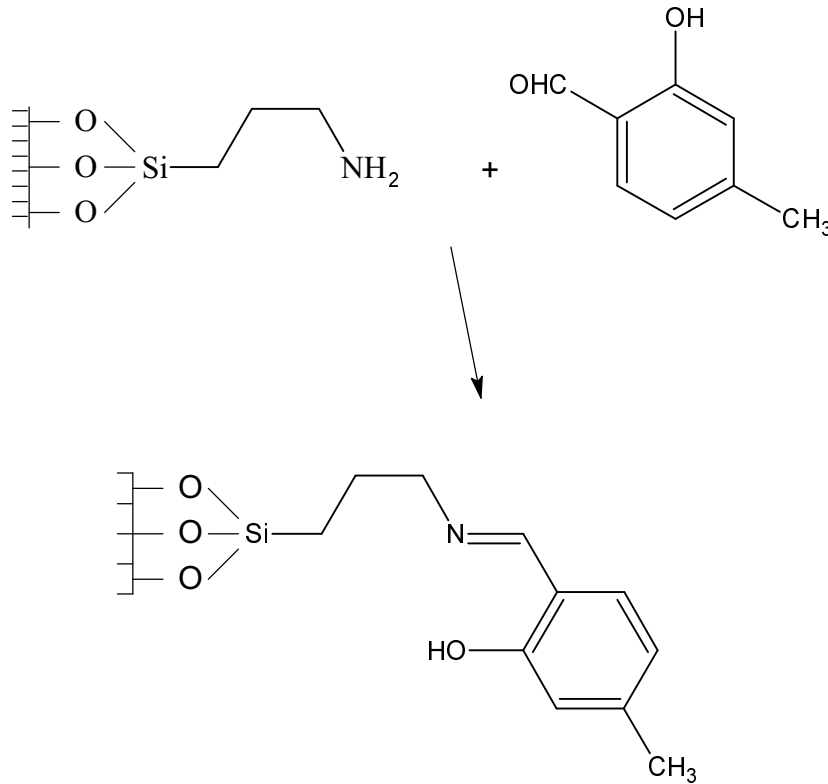
Şekil 3.2. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (2)

3.2.3. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] sentezi (3)

Alkolde çözülmüş 0.46 g (3 mmol) o-vanilin, 3 g silika jele bağlı 3-aminopropiltrietoksisilanın alkoldeki çözeltisine eklendi. Geri soğutucu altında, 60°C’de 24 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün süzülerek alkolde yıkandı ve kurutuldu. Parlak sarı renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmso ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR (cm⁻¹) : 3429 ν(OH), 2941-2865 ν(C-H alifatik), 1647 ν(CH=N), 1279 ν(C-N), 1091 ν(Si-O).

TGA :200°C’ye kadar kararlı, 279°C’de bozunma başladı



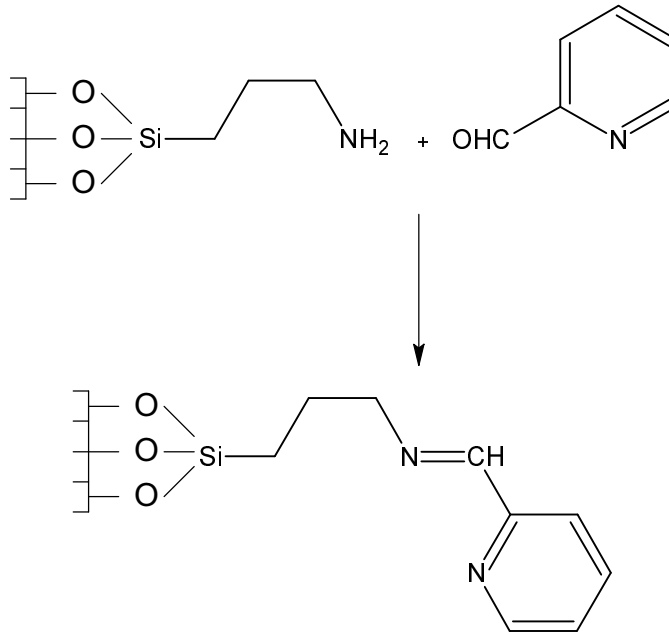
Şekil 3.3. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] sentezi (3)

3.2.4. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksialdimin] sentezi (4)

Silika jele bağı 3-aminopropiltrietoksisilandan 3 g alınarak, alkolde çözülmüş 0.26 ml (3 mmol) 2-pridinkarboksaldehit ile karıştırıldı. Geri soğutucu altında, 60°C’de 24 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün süzülerek alkolde yıkandı ve kurutuldu. Bej renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğör organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR (cm⁻¹) : 3423 v(OH), 2939-2853 v(C-H alifatik), 1658 v(CH=N), 1263 v(C-N), 1056 v(Si-O).

TGA :200°C’ye kadar kararlı, 265°C’de bozunma başladı



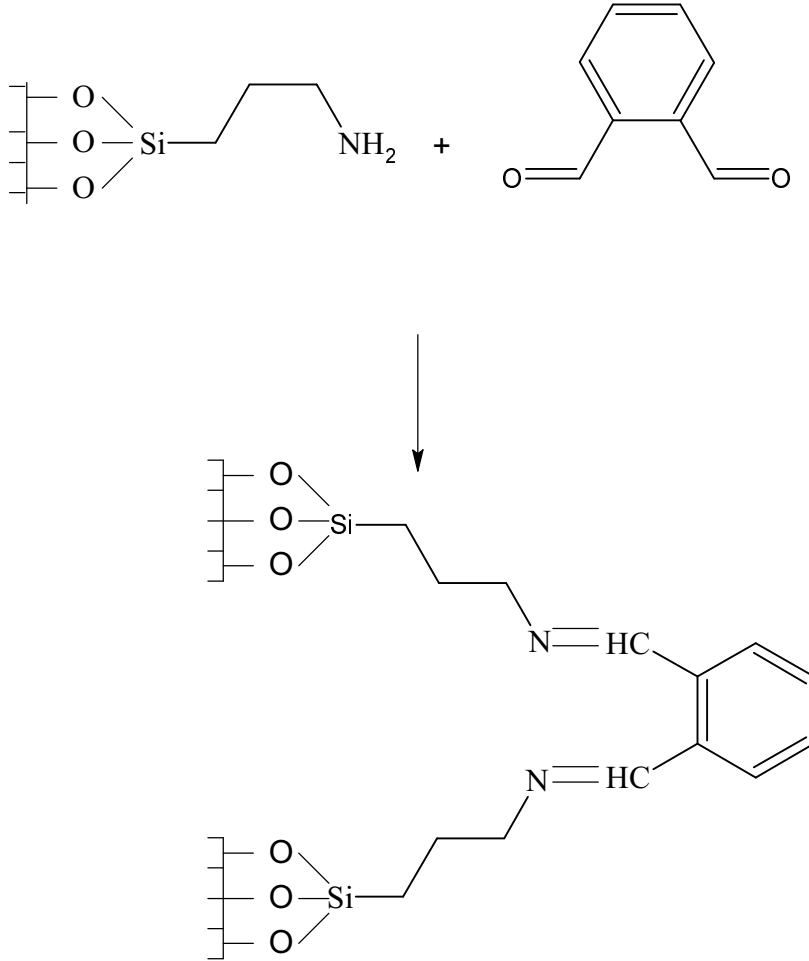
Şekil 3.4. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksialdimin] sentezi (4)

3.2.5. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] sentezi (5)

Alkolde çözülmüş 0.29 ml (3 mmol) ftaldialdehit, 6 g silika jele bağlı 3-aminopropiltrietoksisilanın alkoldeki çözeltisine eklendi. Geri soğutucu altında, 60°C’de 24 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün süzülerek alkolde yıkandı ve kurutuldu. Turuncu renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR (cm⁻¹) : 2939-2853 ν (C-H alifatik), 1649 ν (CH=N), 1345 ν (C-N), 1035 ν (Si-O).

TGA :200°C’ye kadar kararlı, 268°C’de bozunma başladı



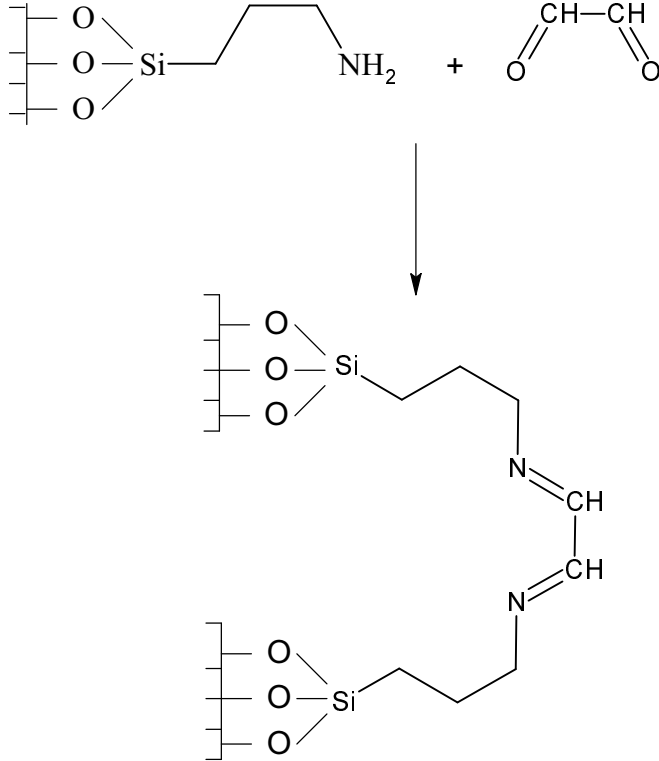
Şekil 3.5. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] sentezi (5)

3.2.6. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] sentezi (6)

Alkolde çözülmüş 0.14 ml (3 mmol) oksaldehit, 6 g silika jele bağlı 3-aminopropiltrietoksisilanın alkoldeki çözeltisine eklendi. Geri soğutucu altında, 60°C’de 24 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün süzülerek alkolde yıkandı ve kurutuldu. Koyu bej renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR (cm⁻¹) : 2939-2853 ν (C-H alifatik), 1649 ν (CH=N), 1275 ν (C-N), 1035 ν (Si-O).

TGA :200°C’ye kadar kararlı, 279°C’de bozunma başladı



Şekil 3.6. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] sentezi (6)

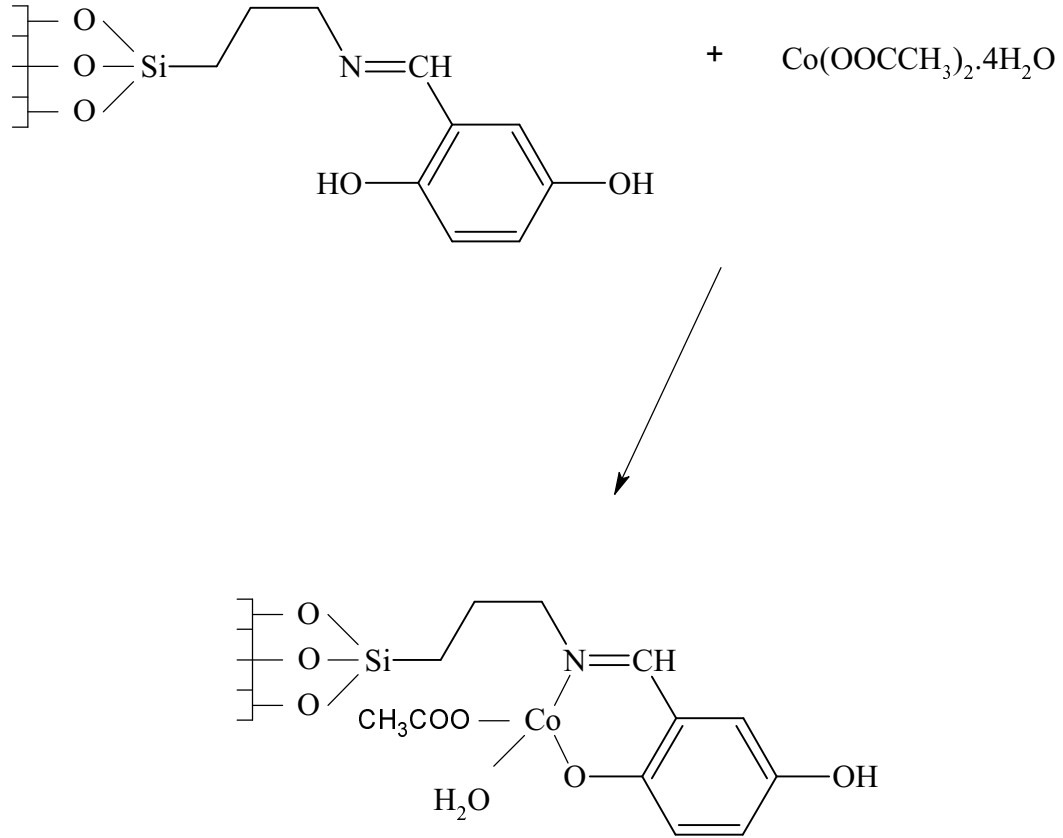
3.2.7.Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato kobalt(II) sentezi (7)

Silika jele bağlı Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] Schiff bazından 4 g alınarak alkolde karıştırıldı. Co(II) asetat tuzundan 0.125 g (0.5 mmol) alınarak bu karışıma eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Katı ürün süzöldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Haki yeşil renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmso ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Co= 0.91 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 3423 v(OH), 2941-2855 v(C-H alifatik), 1645 v(CH=N), 1338 v(C-N), 1093 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 265°C'de bozunma başladı



Şekil 3.7. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato kobalt(II) sentezi (7)

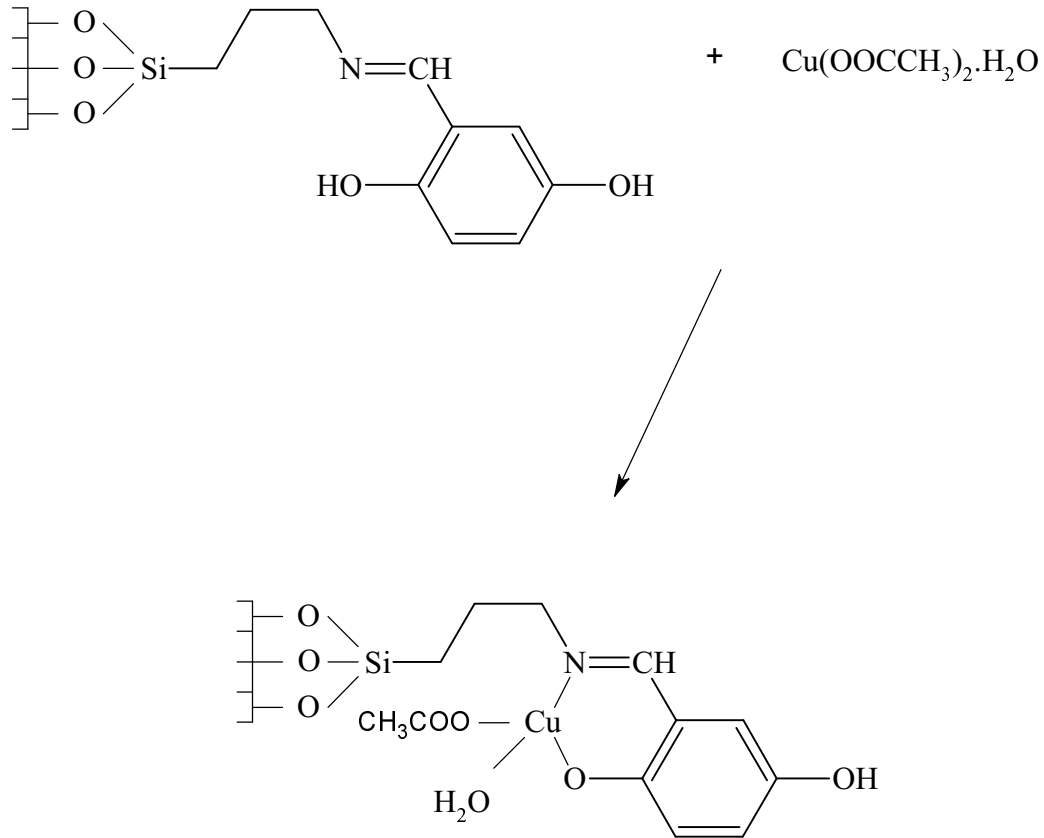
3.2.8.Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi (8)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] Schiff bazından 4 g alınarak alkolde karıştırıldı. Cu(II) asetat tuzundan 0.100 g (0.5 mmol) alınarak bu karışıma eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Katı ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Yeşilimsi kahverengi ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmso ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Cu= 1.86 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 3423 v(OH), 2941-2849 v(C-H alifatik), 1646 v(CH=N), 1335 v(C-N), 1091 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 279°C'de bozunma başladı



Şekil 3.8. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi (8)

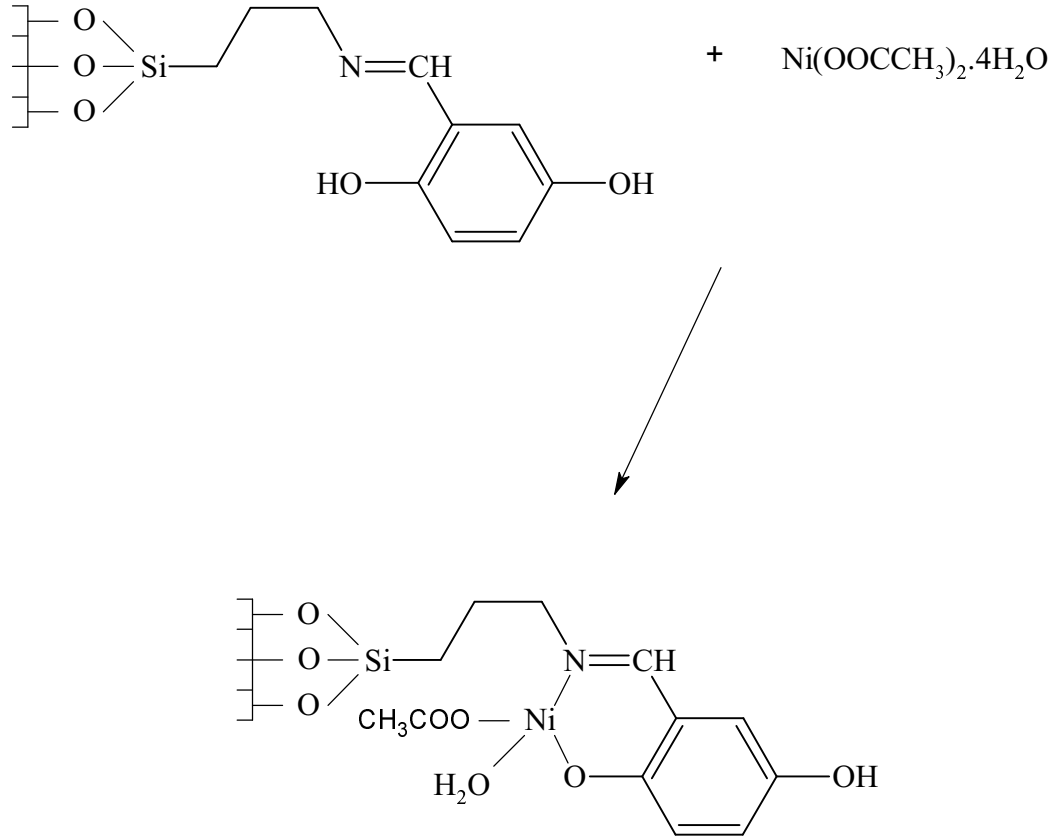
3.2.9.Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (9)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] Schiff bazından 4 g, Ni(II) asetat tuzundan 0.124 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzöldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Sötlü kahve rengindeki ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Ni= 0.01 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 3425 v(OH), 2942-2856 v(C-H alifatik), 1643 v(CH=N), 1343 v(C-N), 1090 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 275°C'de bozunma başladı



Şekil 3.9. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (9)

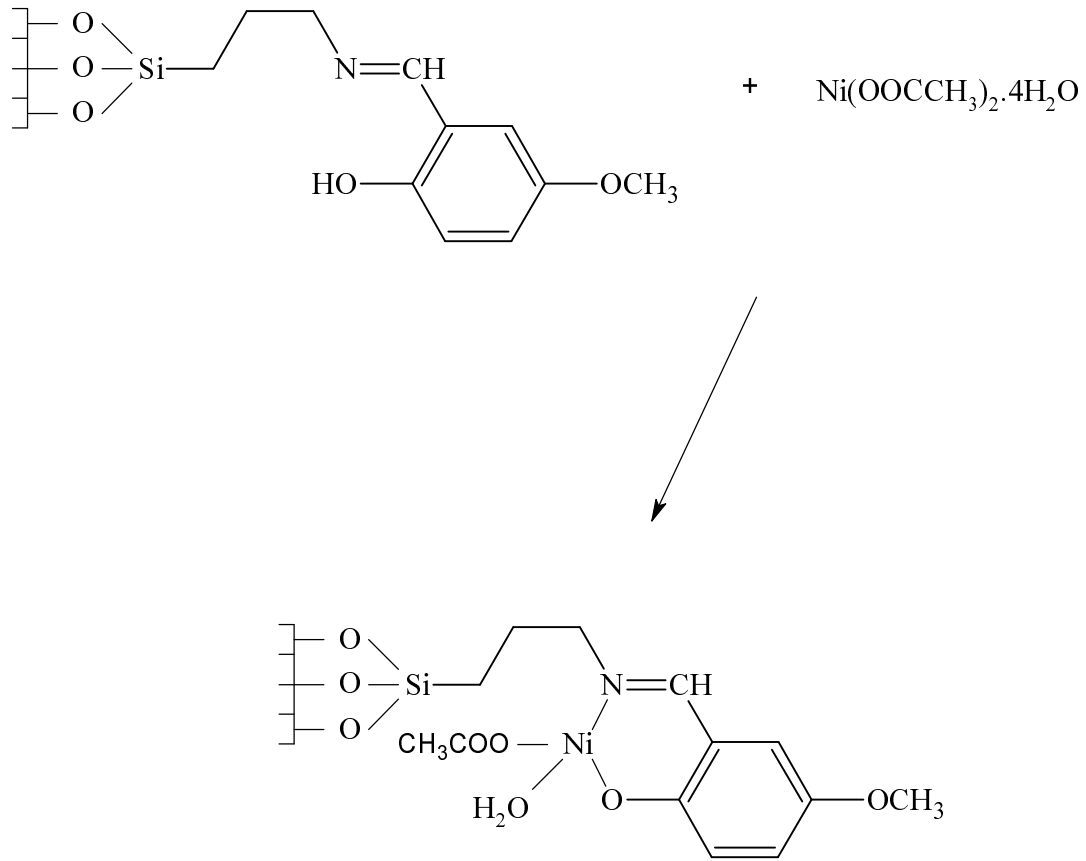
3.2.10.Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato kobalt(II) sentezi (10)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] Schiff bazından 4 g, Co(II) asetat tuzundan 0.125 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzöldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Yeşilimsi kahverengi ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Co= 0.41 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 3429 v(OH), 2939-2865 v(C-H alifatik), 1645 v(CH=N), 1275 v(C-N), 1091 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 256°C'de bozunma başladı



Şekil 3.10. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato kobalt(II) sentezi (10)

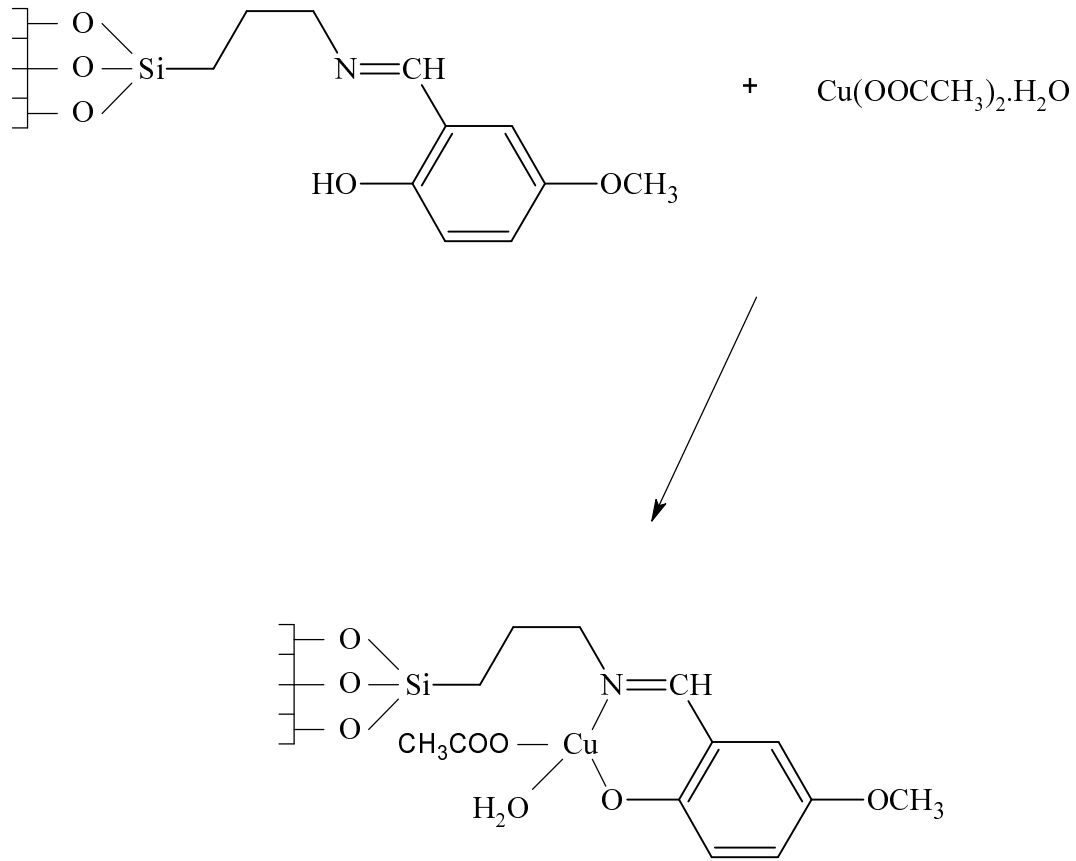
3.2.11. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi (11)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] Schiff bazından 4 g, Cu(II) asetat tuzundan 0.100 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzülde, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Yeşilimsi kahverengi ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Cu= 0.67 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 3429 ν (OH), 2940-2855 ν (C-H alifatik), 1643 ν (CH=N), 1278 ν (C-N), 1091 ν (Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 279°C'de bozunma başladı



Şekil 3.11. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi (11)

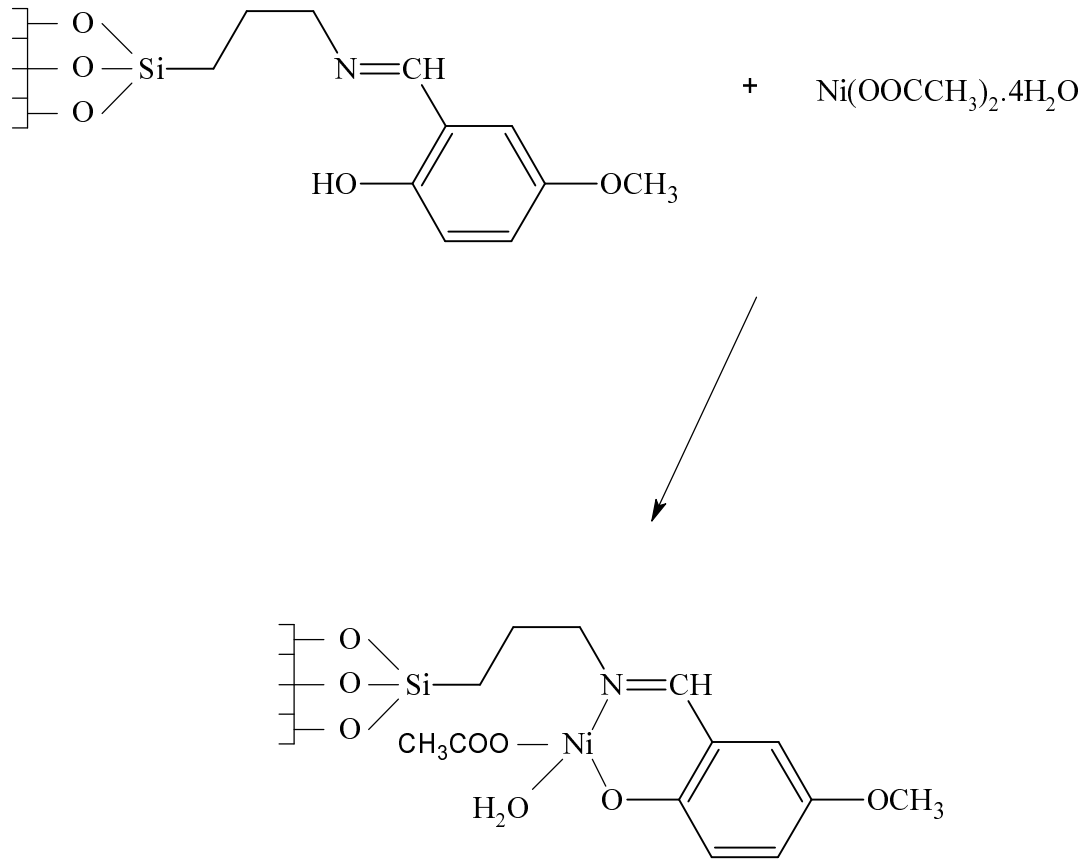
3.2.12. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (12)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] Schiff bazından 4 g, Ni(II) asetat tuzundan 0.124 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Sarımsı yeşil renkteki ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Ni= 0.39 mmol

FT-IR (cm^{-1}) : 3429 $\nu(\text{OH})$, 2940-2862 $\nu(\text{C-H}$ alifatik), 1641 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1279 $\nu(\text{C-N})$, 1091 $\nu(\text{Si-O})$.

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 273°C'de bozunma başladı



Şekil 3.12. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (12)

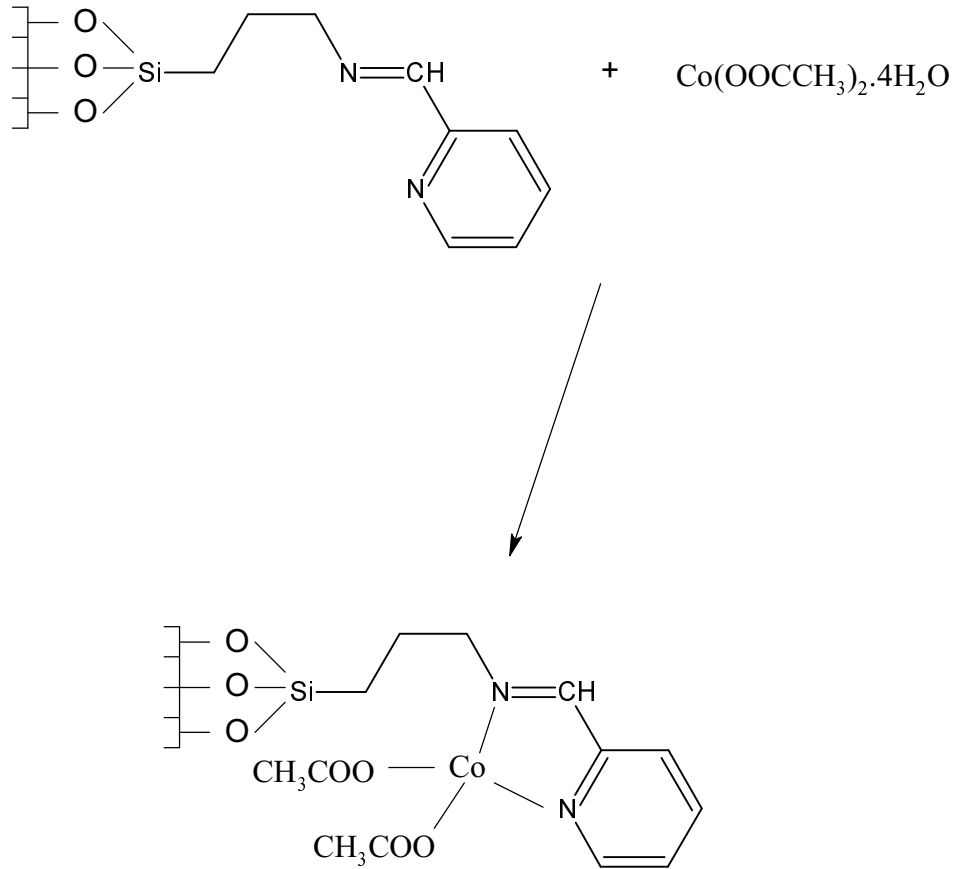
3.2.13. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldimin]diasetato kobalt(II) sentezi (13)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldimin] Schiff bazından 4 g, Co(II) asetat tuzundan 0.125 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzöldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Sötlü kahverengi ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücölerde çözünmemektedir.

AAS : Co= 0.27 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 2935-2853 v(C-H alifatik), 1655 v(CH=N), 1261 v(C-N), 1055 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 280°C'de bozunma başladı



Şekil 3.13. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldimin]diasetato kobalt(II) sentezi (13)

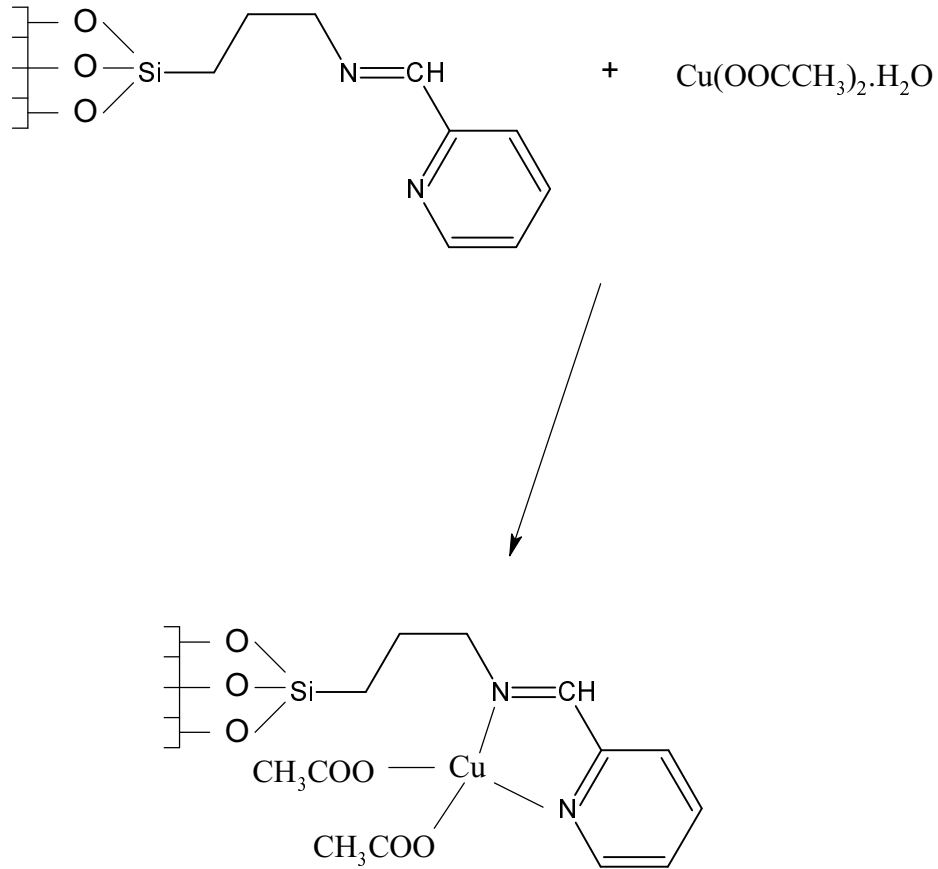
3.2.14. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldimin]diasetato bakır(II) sentezi (14)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldimin] Schiff bazından 4 g, Cu(II) asetat tuzundan 0.100 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Kıvırlı bej renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Cu= 0.34 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 2929-2845 v(C-H alifatik), 1653 v(CH=N), 1259 v(C-N), 1058 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 283°C'de bozunma başladı



Şekil 3.14. Silika-Si[N-(3-propil)2-ridinkarboksaldimin]diasetato bakır(II) sentezi (14)

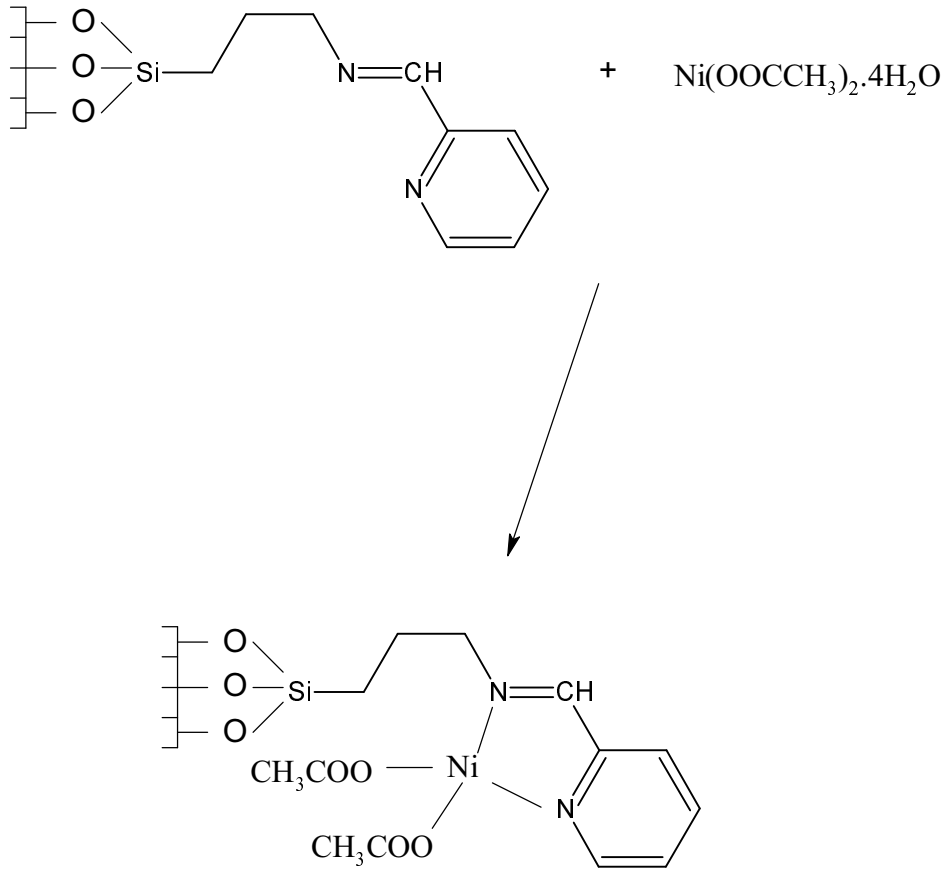
3.2.15. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin]diasetato nikel(II) sentezi (15)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin] Schiff bazından 4 g, Ni(II) asetat tuzundan 0.124 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Açık kahverengi ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Ni= 0.73 mmol

FT-IR (cm^{-1}) : 2930-2839 ν (C-H alifatik), 1657 ν (CH=N), 1260 ν (C-N), 1056 ν (Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 277°C'de bozunma başladı



Şekil 3.15. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin]diasetato nikel(II) sentezi (15)

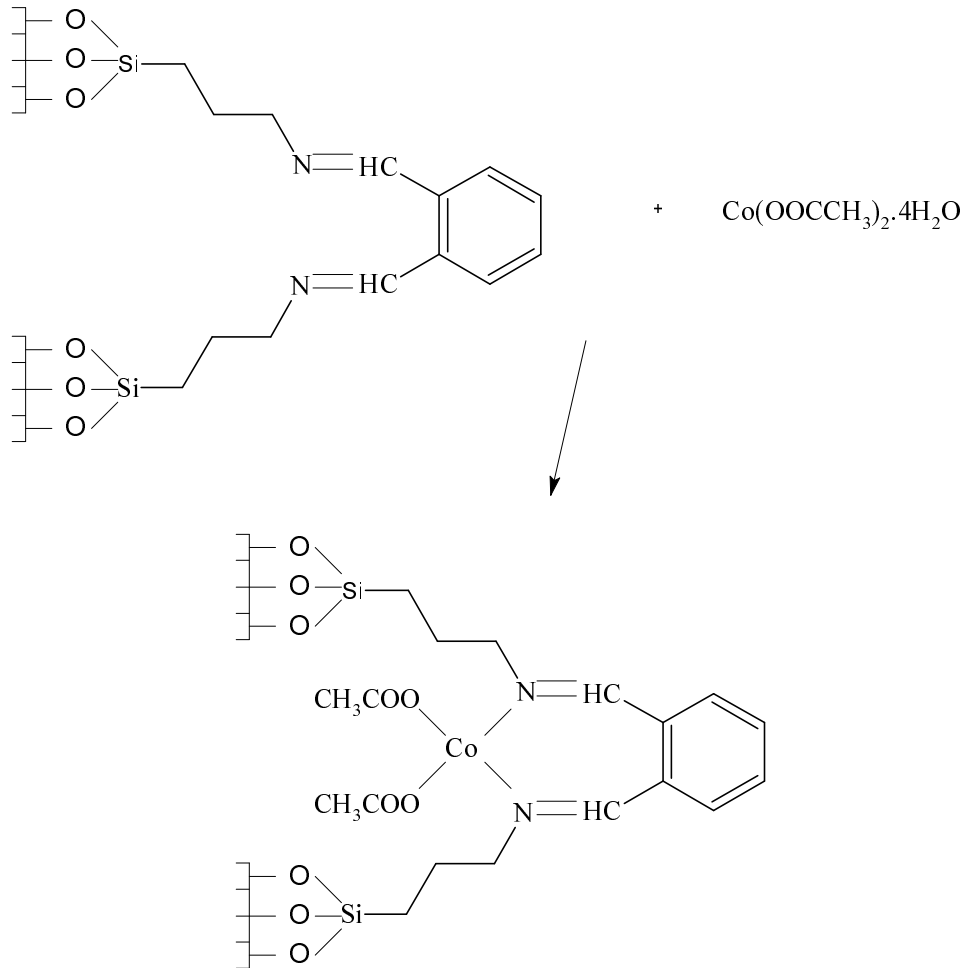
3.2.16. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato kobalt(II) sentezi (16)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] Schiff bazından 4 g, Co(II) asetat tuzundan 0.125 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Açık eflatun renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmso ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Co= 0.44 mmol

FT-IR (cm^{-1}) : 2938-2853 ν (C-H alifatik), 1642 ν (CH=N), 1271 ν (C-N), 1029 ν (Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 279°C'de bozunma başladı



Şekil 3.16. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato kobalt(II) sentezi (16)

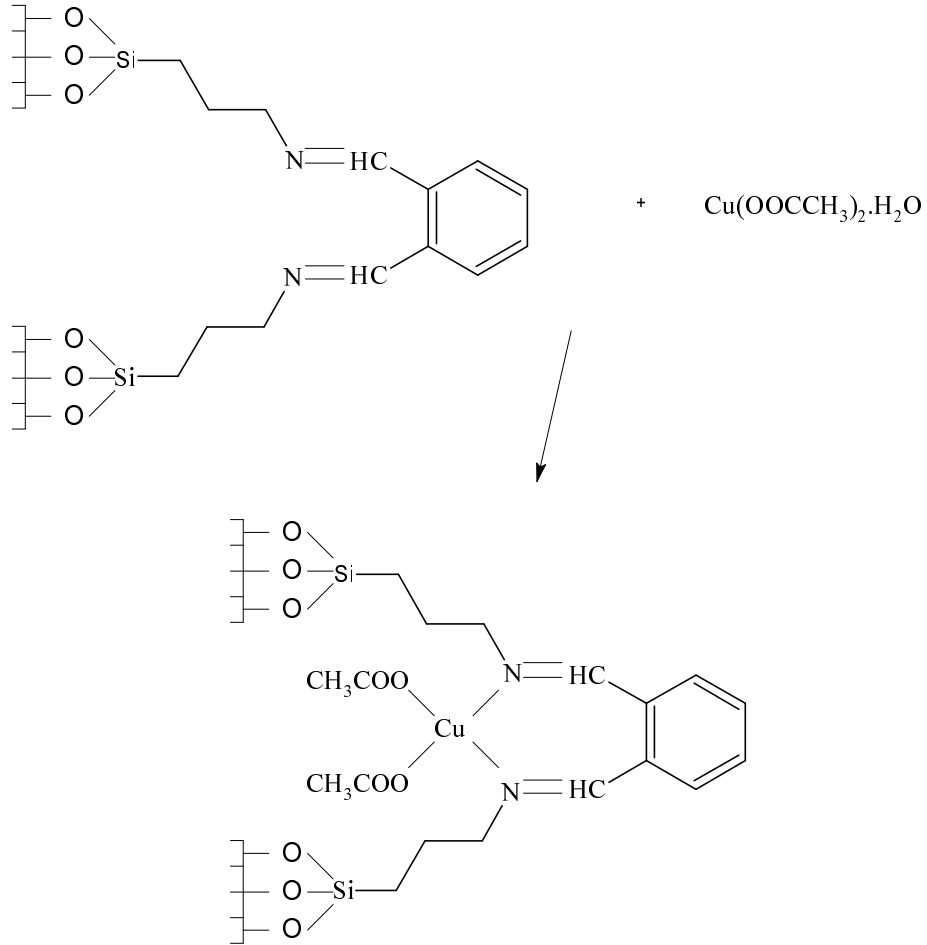
3.2.17. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato bakır(II) sentezi (17)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] Schiff bazından 4 g, Cu(II) asetat tuzundan 0.100 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Grimsi bej renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Cu= 0.51 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 2939-2850 v(C-H alifatik), 1645 v(CH=N), 1274 v(C-N), 1025 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 273°C'de bozunma başladı



Şekil 3.17. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato bakır(II) sentezi (17)

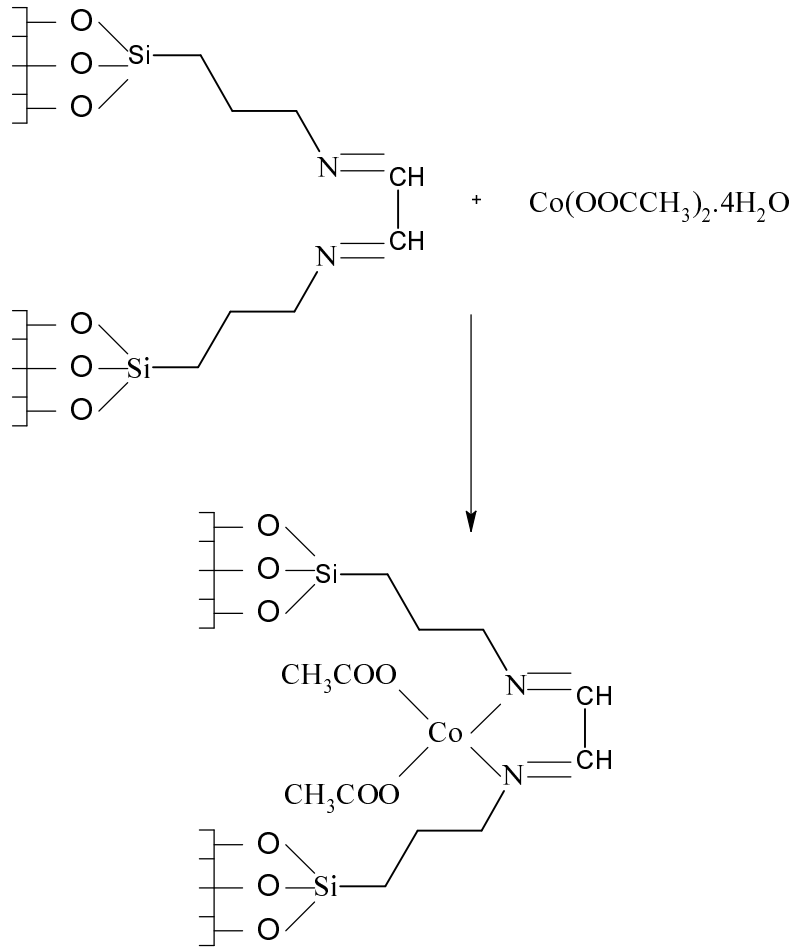
3.2.19. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato kobalt(II) sentezi (19)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] Schiff bazından 4 g, Co(II) asetat tuzundan 0.125 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzöldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Açık sarı renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücölerde çözünmemektedir.

AAS : Co= 0.06 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 2929-2853 v(C-H alifatik), 1641 v(CH=N), 1273 v(C-N), 1031 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 276°C'de bozunma başladı



Şekil 3.19. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato kobalt(II) sentezi (19)

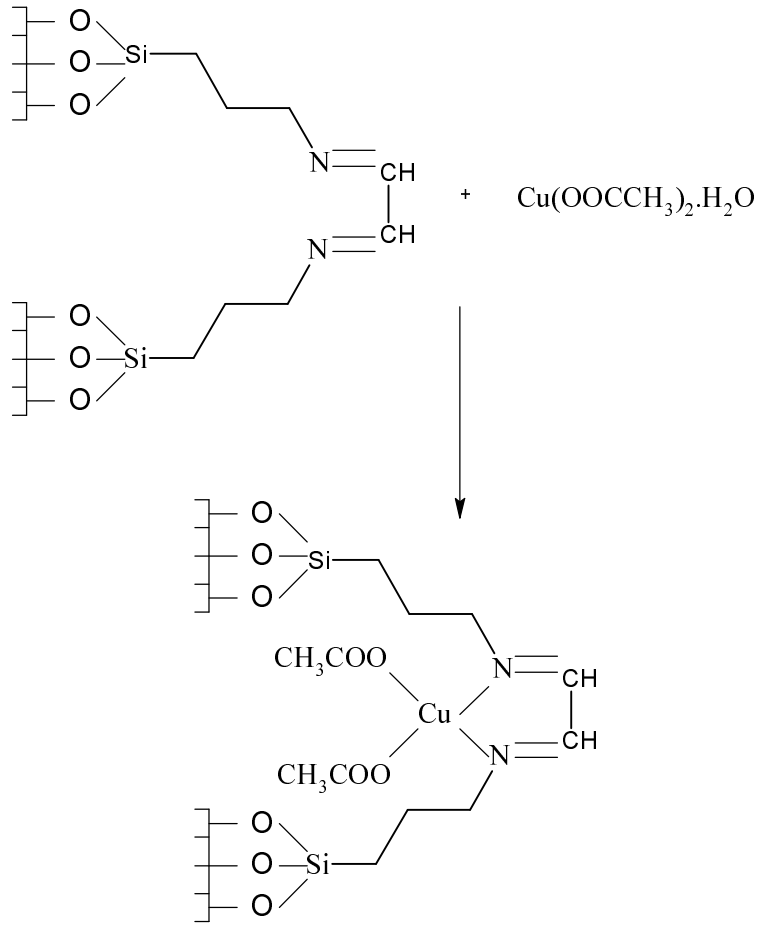
3.2.20. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato bakır(II) sentezi (20)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] Schiff bazından 4 g, Cu(II) asetat tuzundan 0.100 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzüldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Koyu bej renkli ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Cu= 0.16 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 2929-2845 v(C-H alifatik), 1644 v(CH=N), 1274 v(C-N), 1034 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 279°C'de bozunma başladı



Şekil 3.20. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato bakır(II) sentezi (20)

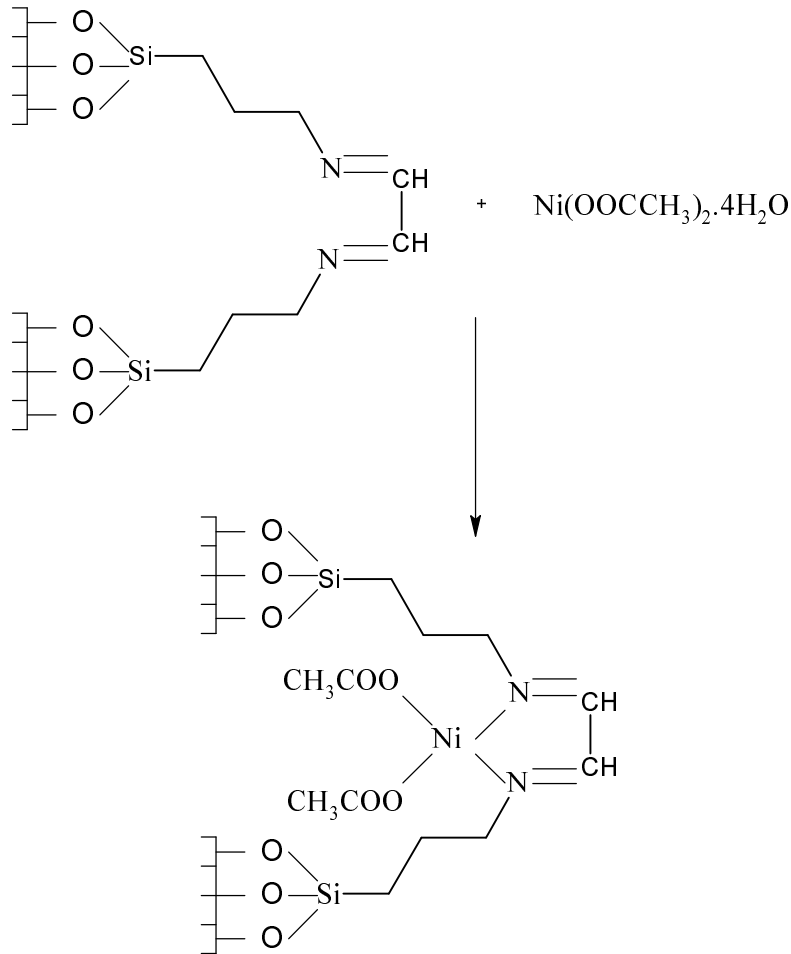
3.2.21. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato nikel(II) sentezi (21)

Hazırlanan Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] Schiff bazından 4 g, Ni(II) asetat tuzundan 0.124 g (0.5 mmol) alınarak alkolde karıştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan ürün süzöldü, alkolle yıkandı ve kurutuldu. Açık turuncu rengindeki ürün suda, alkolde, diklormetanda, dmf, dmsö ve diğör organik çözücülerde çözünmemektedir.

AAS : Ni= 0.04 mmol

FT-IR (cm⁻¹) : 2933-2855 v(C-H alifatik), 1642 v(CH=N), 1271 v(C-N), 1030 v(Si-O).

TGA :200°C'ye kadar kararlı, 265°C'de bozunma başladı



Şekil 3.21. Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin]diasetato nikel(II) sentezi (21)

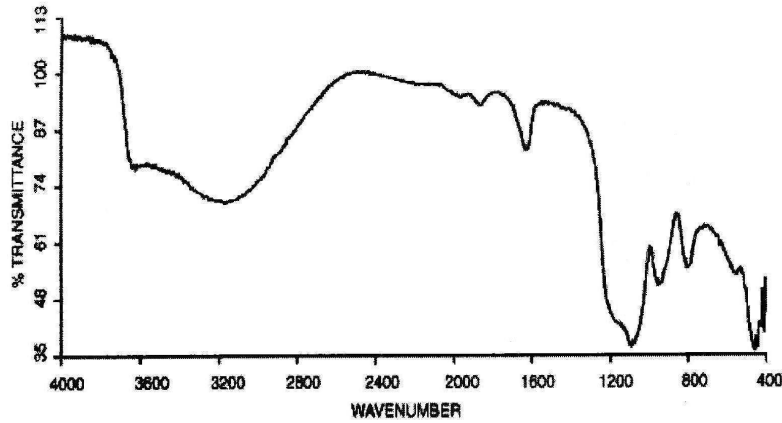
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezler

4.1.1. 3-aminopropiltrietoksisilan ile modifiye edilen Silika jel

Silika jelin 1/1 oranında HCl ile 24 saat kaynatıldıktan sonra 3-aminopropiltrietoksisilan ile modifiye edilmiş hali, katı desteğe tutturulmuş (immobilize) Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır. Beyaz renkli katı ürün su, alkol, diklormetan, dmf, dmsö ve diğör organik çözücülerde çözünmemektedir. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 3.1.'de verilmiştir. Elde edilen ürünün yapısı analitik yöntemler ve FT-IR kullanılarak aydınlatılmıştır.

Literatürde benzer çalışmalarda, katı destek ile ilgili mol hesapları yapılmamasına rağmen, silika jel için bilinen yaklaşık mol kütlesi kullanılarak analitik yöntemlerle, silika jele bağlanan 3-aminopropiltrietoksisilan miktarı tespit edilmiş ve yaklaşık 1 mol silika jele 0.2 mol 3-aminopropiltrietoksisilan bağlandığı bulunmuştur.



(a)



(b)

Şekil 4.1. (a)Silika jel, (b) 3-aminopropiltrietoksisilan bağlı silika jelin FT-IR spektrumları

Silika jelin FT-IR spektrumu incelendiğinde literatürde (Nava ve diğ., 2002) önerilen yapısına uygun olarak 3430 cm^{-1} 'de geniş bir OH gerilme bandı, 1089 cm^{-1} 'da ise Si-O bağına ait eğilme piki görülmektedir. 947 cm^{-1} 'de ise silanole bağlı -OH grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Silika jele 3-aminopropiltrietoksisilan bağlanması ile renk değişimi gözlenmemiş ancak saf silika jelin FT-IR spektrumundan farklı olarak 3-aminopropiltrietoksisilan bağlandıktan sonra 3430 cm^{-1} 'deki geniş OH bandı, omuz şeklindeki $3554, 3467\text{ cm}^{-1}$ 'deki $-\text{NH}_2$ 'e ait N-H gerilme titreşimleri ile örtüşmüştür. $2924, 2856\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise 3-aminopropiltrietoksisilanın yapısında bulunan $-\text{CH}_2$ zincirinin varlığını göstermektedir. Ayrıca saf silikanın FT-IR spektrumunda 947 cm^{-1} 'de gözlenen silanol-OH grubuna ait gerilme titreşiminde büyük bir azalma gözlenmiştir. Bütün bu veriler 3-aminopropiltrietoksisilanın silika jele tutturulduğunu göstermektedir.

4.1.2. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] (2) ve metal kompleksleri (7), (8), (9)

3-aminopropiltrietoksisilan ile aktif hale getirilen silika jel 2,4-dihidroksibenzaldehit ile alkol ortamında etkileştirilmiş ve kondenzasyon reaksiyonu ile immobilize Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün suda, alkolde,

diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözümediği tespit edilmiştir. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 3.2. de verilmektedir. Beyaz renkli olan 3-aminopropiltrioksisilan bağlı silika jelin renginin parlak somon rengine dönüşmesi Schiff bazı oluştuğunu göstermektedir. Katı ürünün TGA verilerine göre 200°C'nin altında kararlı olduğu, ancak 269 °C'den itibaren bozunmaların başladığı tespit edilmiştir. Başlangıçtaki kütle kayıplarının yapıdaki nemden kaynaklandığı şeklinde yorumlanırken, 269°C'den sonraki kütle kayıplarının ise, destek katısının polimerik yapıdaki bozunmalardan oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır.

Ligantın FT-IR spektrumunda, 3423 cm⁻¹'de ki geniş OH bandı immobilize Schiff bazının yapısında bulunan –OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 3-aminopropiltrioksisilan bağlı silika jelin spektrumunda 3554-3467 cm⁻¹ bulunan -NH₂ bandının görülmemesi, 2,4-dihidroksibenzaldehitin 3-aminopropiltrioksisilana imin oluşumu ile bağlandığını göstermektedir (Antony, 2001). 1647 cm⁻¹'de CH=N gerilmesine ait keskin pik, 2,4-dihidroksibenzaldehit karbonunun silika jele sabitlenmiş 3-aminopropiltrioksisilanın primer azotu ile Schiff bazı oluşturduğunu göstermektedir. 2943 ve 2856 cm⁻¹'de görülen iki keskin pik hem 3-aminopropiltrioksisilan bağlı silika jelin hem de immobilize Schiff bazının alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1093 cm⁻¹'de görülen geniş pik ise Si-O gerilmesi olarak yorumlanmıştır.

Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] ligandının Co(II) kompleksinin haki yeşil renkte olduğu suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözümediği tespit edilmiştir. TGA verilerine göre, kompleksin 265°C'nin üzerinde bozunmaya başladığı gözlenmiştir. Yapıdaki Co(II) miktarı AAS ile tayin edildi. Sentezlenen immobilize kobalt kompleksinin, atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda kompleksin yapısının tetrahedral olduğu belirlenmiştir. Önerilen tetrahedral yapı için, model üzerinde bir sterik engel görülmemiştir (Şekil 3.7). Tetrahedral yapıda, ligandın iki noktadan metal iyonuyla bağlanmaya katıldığı ve bunların 2,4-dihidroksibenzaldehitin aromatik hidroksil grubunun oksijeni ile azometin (CH=N) grubunun azotu olduğu literatür verileri ile

uyum içindedir (Mahmoud, 1997). Kompleksteki koordinasyon boşluğu asetat ve su molekülleri ile tamamlanmıştır.

Analitik yöntemler ile yaklaşık olarak tayin edilen katı destek-ligand miktarı 1:0.2 oranında bulunmuş ve molekülün büyüklüğü göz önüne alındığında, aynı destek katısına bağlı iki ligandın ya da farklı destek katılarına bağlı ligandların bir araya gelerek tek bir metalin koordinasyonunu tamamlamaları sterik ve geometrik olarak mümkün görülmemektedir. Kompleksin FT-IR spektrumunda; 3423 cm^{-1} 'de -OH gerilmesine ait geniş pik, aldehitin kompleks oluşumuna katılmayan -OH grubundan kaynaklanmaktadır. Liganda 1647 cm^{-1} 'de görülen azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991).

Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] ligandının Cu(II) kompleksinin (8) yeşilimsi kahverengi tonda olduğu, suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmediği, TGA verilerine göre, 279°C'nin üzerinde bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Kompleksin atomik absorpsiyon verilerine göre metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. İmmobilize bakır(II) kompleksinin önerilen kare düzlem yapısı için model üzerinde sterik engel görülmemiştir (Şekil 3.8). Kare düzlem yapıda metal iyonuyla bağlanmaya katılan 2,4-dihidroksibenzaldehitin aromatik hidroksil grubunun oksijeni ile azometin (CH=N) gruplarının azotları şelat oluşumu ile kararlı kompleks oluşturmuşlardır (Mahmoud, 1997). Kompleksteki koordinasyon boşlukları asetat ve su molekülleri tarafından tamamlanmıştır. TGA verileri de bu durumu desteklemektedir. Analitik yöntemler ile yaklaşık olarak tayin edilen katı desteğe bağlı ligand miktarı ve molekülün büyüklüğü göz önüne alındığında, aynı destek katısına bağlı iki ligandın ya da farklı destek katılarına bağlı ligandların bir araya gelerek tek bir metalin koordinasyonunu tamamlamaları sterik ve geometrik olarak mümkün görülmemektedir.

Kompleksin FT-IR spektrumunda, 2,4-dihidroksibenzaldehitten kaynaklanan geniş -OH bandı yerini korumakta, -NH₂ bandı görülmemektedir. Liganda 1647

cm^{-1} 'de görülen azometin piki, komplekste 1646 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu durum Schiff bazı ligantının metale koordinasyonu şeklinde yorumlanmıştır.

Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] ligantının nikel (II) kompleksinin (9) FT-IR spektrumunda 3423 cm^{-1} 'de 2,4-dihidroksibenzaldehitten kaynaklanan geniş -OH bandı görülmektedir. Schiff bazına ait azometin piki, 1643 cm^{-1} 'e kaymış ve bu durum ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991). Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldimin] ligantının Ni(II) kompleksi sütlü kahve renkli olup, suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir. TGA verilerine göre, kompleksin 275°C 'nin üzerinde bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra görülen kütle kayıpları, destek katısının polimerik yapısındaki bozunmalardır. Komplekse bağlanan nikel (II) miktarı AAS ile tayin edildi. Atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda kompleksin diamagnetik ve buna bağlı olarak yapısının kare düzlem olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.9). Metal iyonuyla bağlanmaya katılan -OH grubu ile azometin (CH=N) grubunun azotudur. Kompleksteki koordinasyon boşluğu asetat ve su molekülleri tarafından tamamlanmıştır. Analitik yöntemler ile yaklaşık olarak tayin edilen katı destek-ligand oranı ve molekülün büyüklüğü göz önüne alındığında, aynı destek katısına bağlı iki ligandın ya da farklı destek katılarına bağlı ligandların bir araya gelerek tek bir metalin koordinasyonunu tamamlamaları sterik olarak mümkün görülmemektedir.

4.1.3. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] 3) ve metal kompleksleri (10), (11), (12)

Silika jele bağlı 3-aminopropiltrioksisilanın o-vanilin ile alkol ortamında kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı ligantının (3) sentezi Şekil 3.3'te verilmiştir. Ligand, suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir. TGA verilerine göre, ürünün 279°C 'nin üzerinde bozunduğu tespit edilmiştir. Beyaz renkte olan 3-aminopropiltrioksisilan bağlı silika jelin renginin parlak sarı renge dönüşmesi ve

FT-IR spektrum verileri, Schiff bazı olduğunu gösteren önemli ip uçlarıdır. 3429 cm^{-1} 'de görülen geniş pik ($3552\text{-}3230\text{cm}^{-1}$), o-vanilinden kaynaklanan -OH bandıdır. 2941 ve 2865 cm^{-1} 'de görülen iki keskin pik Silika jele bağlı 3-aminopropiltrietoksilanın alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1647 cm^{-1} 'de görülen CH=N gerilmesine ait keskin pik, literatürde verilen Schiff bazlarına ait CH=N gerilmesi ile uyum içindedir (Antony, 2001).

Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] ligantının Co(II) kompleksi (10), yeşilimsi kahve renkli olup, 256°C'de bozduğu TGA ile tespit edilmiştir. Kobalt kompleksinde bulunan kobalt miktarı AAS ile tayin edilmiştir. Kompleksin atomik absorpsiyon verilerine göre metal ligand oranı 1:1 olarak hesaplanmıştır. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucu, kompleksin tetrahedral yapıya sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Tetrahedral yapıda metal iyonuna -OH grubu ile azometin (CH=N) grubunun azotu koordine olmuştur. Kompleksteki koordinasyon boşluklarının asetat ve su molekülleri tarafından tamamlanması TGA verileri ile desteklenmektedir. Destek katısı olarak kullanılan silika jelin molekülünün çok büyük ve kompleks bir yapıya sahip olması ve bu yapıya bağlanan ligandların daha küçük moleküller olmaları nedeni ile bir metalin birden fazla liganta bağlanması sterik ve geometrik olarak mümkün görülmemektedir (Bubert, 2002). AAS sonuçları bu durumu desteklemektedir. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] ligantının kobalt (II) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde ligantın metale koordine olması nedeni ile azometin pikinin 1645 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür.

Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] ligantının Cu(II) kompleksinin (11) yeşilimsi kahve renkli olduğu, suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsu ve diğer organik çözücülerde çözünmediği, TGA verilerine göre 279°C'nin üzerinde bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Kompleksin atomik absorpsiyon verilerine göre metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. İmmobilize bakır (II) kompleksinin önerilen kare düzlem yapısı için model üzerinde sterik engel görülmemiştir (Şekil 3.11). Kare düzlem yapıda metal iyonuyla bağlanmaya katılan o-vanilinin aromatik hidroksil grubunun oksijeni ile azometin (CH=N) gruplarının azotları şelat oluşumu ile kararlı kompleks oluşturmuşlardır (Mahmoud, 1997). Kompleksteki koordinasyon boşlukları asetat ve su molekülleri tarafından

tamamlanmıştır. TGA verileri de bu durumu desteklemektedir. Analitik yöntemler ile yaklaşık olarak tayin edilen katı desteğe bağlı ligand miktarı ve molekülün büyüklüğü göz önüne alındığında, aynı destek katısına bağlı iki ligantın ya da farklı destek katılarına bağlı ligantların bir araya gelerek tek bir metalin koordinasyonunu tamamlamaları sterik ve geometrik olarak mümkün görülmemektedir.

Kompleksin FT-IR spektrumunda, o-vanilinden kaynaklanan geniş -OH bandı ve -NH₂ bandı görülmemektedir. Liganda 1647 cm⁻¹'de görülen azometin piki, komplekste 1643 cm⁻¹'e kaymıştır. Bu durum Schiff bazı ligandının metale koordinasyonu şeklinde yorumlanmıştır.

Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] ligandının nikel (II) kompleksinin (12) FT-IR spektrumunda Schiff bazına ait azometin piki, 1641 cm⁻¹'e kaymış ve bu durum ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991). Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldimin] ligandının Ni(II) kompleksi sarımsı yeşil renkli olup, suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir. TGA verilerine göre, kompleksin 273°C'nin üzerinde bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra görülen kütle kayıpları, destek katısının polimerik yapısındaki bozunmalardır. Komplekse bağlanan nikel (II) miktarını AAS ile tayin edildi. Atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda kompleksin diamagnetik ve buna bağlı olarak yapısının kare düzlem olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.12). Kompleksteki koordinasyon boşluğu asetat ve su molekülleri tarafından tamamlanmıştır.

4.1.4. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin] (3) ve metal kompleksleri (13), (14), (15)

Silika jele bağlı 3-aminopropiltrioksisilanın 2-pridinkarboksaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen immobilize Schiff bazı ligantının (4) suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmediği tespit

edilmiştir. TGA sonuçlarına göre 265 °C'nin üzerinde bozunduğu tespit edilen ürünün sentez reaksiyonu Şekil 3.3'te verilmektedir. Oluşan Schiff bazının bej renkli olması, FT-IR spektrumunda -NH₂ bandının görülmemesi ve yeni azometin grubuna ait pikin gözlenmesi Schiff bazı oluştuğunu ispatlamaktadır. 2939 ve 2853 cm⁻¹'de görülen iki keskin pikin 3-aminopropiltrioksisilanın yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1263 cm⁻¹'de görülen pik C-N gerilme titreşimi, 1658 cm⁻¹'de görülen pik ise CH=N gerilme titreşimi olarak yorumlanmıştır. Bu durum, 2-pridinkarboksaldehit karbonunun silika jele sabitlenmiş 3-aminopropiltrioksisilanın primer azotu ile Schiff bazı oluşturduğunu göstermektedir.

Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin] ligantının Co(II) kompleksi (13), sütlü kahve rengindedir ve 280°C'nin üzerinde bozunmaktadır. Kompleksin atomik absorpsiyon verilerine göre metal-ligand oranı 1:1 olarak hesaplanmıştır. Kompleksteki koordinasyon boşluklarının asetat molekülleri tarafından tamamlanması TGA verileri ile ispatlanmaktadır. Katı desteğe tutturulmuş kobalt (II) kompleksinin önerilen tetrahedral yapısı için sterik bir engel görülmemiştir (Şekil3.13). Silika jel molekülünün çok büyük ve kompleks bir yapı olması ve bu yapıya bağlanan ligandların daha küçük moleküller olmaları nedeni ile bir metalin birden fazla liganta bağlanması mümkün görülmemektedir (Mahmoud, 1997). İmmobilize Schiff bazı Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumunda, görülen azometin pikinin düşük frekanslara kayması ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991). Ayrıca, 1261 cm⁻¹'de C-N gerilme titreşimi ve 2935-2853 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmesine ait pikler görülmektedir.

Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin] ligantının Cu(II) kompleksi (14), kızıl bej rengindedir ve 283°C'nin üzerinde bozunmaktadır. Kompleksin atomik absorpsiyon verilerine göre metal-ligand oranı 1:1 olarak hesaplanmıştır. Kompleksteki koordinasyon boşluklarının asetat molekülleri tarafından tamamlanmıştır. Katı desteğe tutturulmuş bakır (II) kompleksinin önerilen tetrahedral yapısı için model üzerinde sterik bir engel görülmemiştir (Şekil 3.14). İmmobilize Schiff bazı Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumunda, görülen azometin pikinin düşük frekanslara kayması ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır

(Ebsworth, 1991). Ayrıca, 1259 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimi ve $2929\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesine ait pikler görülmektedir.

Silika-Si[N-(3-propil)2-piridin-2-karboxilimin] ligantının Ni(II) kompleksi (15), açık kahve renkli olup 277°C 'nin üzerinde bozunmaktadır. Sentezlenen katı desteğe tutturulmuş nikel kompleksinde, AAS verilerine göre metal-ligand oranının 1:1 bulunması ve magnetik süsseptibilite sonucunda maddenin diamagnetik özellik gösterdiğinin bulunması, kompleksin kare düzlem yapıda olduğunu belirtmektedir. Molekülün büyüklüğü göz önüne alındığında, birden fazla ligandın bir metalin koordinasyonunu tamamlaması geometrik olarak mümkün görülmemektedir. Kompleksin FT-IR spektrumunda 1260 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimi ve $2930\text{-}2839\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesine ait pikler görülmektedir. Ligantta 1658 cm^{-1} 'de görülen azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması ligantın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991).

4.1.5. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] (5) ve metal kompleksleri (16), (17), (18)

Silika jele bağlı 3-aminopropiltrioksisilan ile ftaldialdehit'in kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenen silika jele sabitlenmiş Schiff bazı ligantının (5) suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmediği ve TGA analizi ile 268°C 'de bozunduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan önce meydana gelen kütle kayıpları, nemden kaynaklanan kayıplar olarak yorumlanmıştır. Parlak turuncu renkli ligandın sentez reaksiyonu Şekil 3.5. de verilmektedir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı ligantının FT-IR spektrumunda, 2939 ve 2853 cm^{-1} 'de görülen iki keskin pik, 3-aminopropiltrioksisilanın yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1649 cm^{-1} 'de görülen C=N gerilmesine ait keskin pik ve $-\text{NH}_2$ bandının görülmemesi, ftaldialdehitin aldehit karbonunun silika jele sabitlenmiş 3-aminopropiltrioksisilanın primer azotları ile Schiff bazı oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] ligantının Co(II) kompleksi (16) açık eflatun renkli olup suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir ve 279°C’de bozunmaktadır. Atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. Magnetik süsseptibilite verileri tetrahedral yapıda bir kompleks olduğunu göstermektedir. Koordinasyon boşluklarının asetat molekülleri tarafından tamamlanmıştır. Kompleksin FT-IR spektrum verilerinde, 2938, 2853 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilme pikleri görölmektedir. Liganta ait azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması, ligantın metale koordine olduğu şekilde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991).

Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] ligantının Cu (II) kompleksi (17) grimsi bej renkli olup suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir ve 273°C’de bozunmaktadır. Atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. İmmobilize bakır (II) kompleksinin kare düzlem yapısı için Şekil 3.17’de önerilen model üzerinde sterik bir engel görölmemiştir. Kompleksin FT-IR spektrum verilerinde, 2939, 2850 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilme pikleri görölmektedir. Liganda ait azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması, ligandın metale koordine olduğu şekilde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991).

Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin] ligantının Ni(II) kompleksi (18) açık sarı renkli olup suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözümediği tespit edilmiştir. 279°C’nin üzerinde bozunmaktadır. Sentezlenen katı desteğe tutturulmuş nikel (II) kompleksinin AAS verilerine göre metal-ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır ve magnetik süsseptibilite sonucunda maddenin diamagnetik özellik gösterdiğinin bulunması, kompleksin kare düzlem yapıda olduğunu belirtmektedir. Yapıda metal iyonuyla bağlanmaya katılanlar azometin (CH=N) gruplarının azotlarıdır, koordinasyon boşluğu asetat molekülleri tarafından tamamlanmıştır. Kompleksin FT-IR spektrumunda, 2930, 2853 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilme pikleri görölmektedir. Liganta ait azometin pikinin komplekste daha düşük

frekanslara kayması, ligantın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991).

4.1.6 . Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] (6) ve metal kompleksleri (19), (20), (21)

Silika jele bağlı 3-aminopropiltrietoksisilan ile oksaldehit'in kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenen silika jele sabitlenmiş Schiff bazı ligantının (6) suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmediği ve TGA analizi ile 279°C'de bozunduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan önce meydana gelen kütle kayıpları, nemden kaynaklanan kayıplar olarak yorumlanmıştır. Koyu bej renkli ligandın sentez reaksiyonu Şekil 3.6.'da verilmektedir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı ligandının FT-IR spektrumunda, 2939 ve 2853 cm⁻¹'de görülen iki keskin pik, 3-aminopropiltrietoksisilanın yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1645 cm⁻¹'de görülen CH=N gerilmesine ait keskin pik ve –NH₂ bandının görülmemesi, oksaldehitin aldehit karbonunun silika jele sabitlenmiş 3-aminopropiltrietoksisilanın primer azotu ile Schiff bazı oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] ligantının Co (II) kompleksi (19) açık sarı olup suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir ve 276°C'de bozunmaktadır. Atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. Magnetik süseptibilite tetrahedral yapıda bir kompleks olduğunu göstermiştir. Koordinasyon boşlukları asetat molekülleri tarafından tamamlanmıştır. Bu durum termal analiz sonuçları ile uyum içindedir. Kompleksin FT-IR spektrum verilerinde, 2929, 2853 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme pikleri görülmektedir. Liganda ait azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması, ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] ligantının Cu (II) kompleksi (20) koyu bej renkli olup suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemekte ve 279°C'de bozunmaktadır. Atomik absorpsiyon verilerine göre, metal ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. İmmobilize bakır (II) kompleksinin kare düzlem yapısı için Şekil 3.20'de önerilen model üzerinde sterik bir engel

görülmemiştir. Koordinasyon boşlukları asetat molekülleri ile tamamlanmıştır. Kompleksin FT-IR spektrum verilerinde, 2929, 2845 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme pikleri görülmektedir. Liganta ait azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması, ligantın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Ebsworth, 1991).

Silika-Si[N-(3-propil)oksaldimin] ligantının Ni (II) kompleksi (21) açık turuncu renkli olup suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmediği tespit edilmiştir. Sentezlenen katı desteğe tutturulmuş nikel kompleksinin AAS verilerine göre metal-ligand oranının 1:1 olduğu hesaplanmıştır. TGA verilerine göre kompleks, 265°C'nin üzerinde bozunmaktadır. Kare düzlem yapıda metal iyonuyla bağlanmaya katılanlar azometin (CH=N) gruplarının azotlarıdır, koordinasyon boşluğu asetat molekülleri tarafından tamamlanmıştır. Silika jelin büyük ve kompleks yapısı göz önüne alındığında, sterik ve geometrik olarak, birden fazla ligantın bir araya gelip tek bir metalin koordinasyonunu tamamlamaları mümkün görülmemektedir. Kompleksin FT-IR spektrumunda, 2933, 2855 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme pikleri görülmektedir. Liganta ait azometin pikinin komplekste daha düşük frekanslara kayması, ligantın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, literatürde rastlanmayan immobilize Schiff bazı ve bunların metal kompleksleri olmak üzere toplam 21 orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, yüksek aktiviteleri ve seçicilikleri nedeni ile homojen fazda çok geniş bir çalışma alanına sahiptir. Bu Schiff bazı komplekslerini bir katı desteğe sabitleyerek heterojenize etmek, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesini ve tekrar kullanımını sağlamaktadır. Bu amaçla, destek katısı olarak literatürde çok fazla bulunmayan silika jel kullanılmıştır. Silika jel önce 3-aminopropiltrioksilan ile aktif hale getirilmiş, daha sonra 2,4-dihidroksibenzaldehit, o-vanilin, 2-pridinkarboksaldehit, ftaldialdehit ve oksaldehit kullanılarak Schiff bazıları ve bunların kobalt(III), bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Silika jel rengi, 3-aminopropiltrioksilan bağlanması ile değişmemiş ancak FT-IR spektrumlarında değişimler gözlenmiştir. Silika jelin saf halde alınan FT-IR spektrumunda 3430 cm^{-1} 'de -OH grubuna, 947 cm^{-1} 'de ise silanole bağlı -OH grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. 1090 ve 805 cm^{-1} 'de de Si-O-Si bağına ait pik vardır. Silika jele 3-aminopropiltrioksilan bağlanması ile renk değişimi gözlenmemiş ancak saf silika jelin FT-IR spektrumundan farklı olarak 3554 , 3467 cm^{-1} 'de aminosilanda bulunan NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimi ile 2924 , 2856 cm^{-1} 'de de $-\text{CH}_2$ zincirine ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca saf silikanın FT-IR spektrumunda 947 cm^{-1} 'de gözlenen silanol-OH grubuna ait gerilme titreşiminde büyük bir azalma gözlenmiştir. Bütün bu veriler 3-aminopropiltrioksilanın silika jele tutturulduğunu göstermektedir. Böylece katı desteğe tutturulmuş 3-aminopropiltrioksilanın yukarıda bahsedilen aldehitlerle etkileştirildikten sonra rengin beyazdan tipik Schiff bazı rengine dönmesi, FT-IR spektrumlarında $-\text{NH}_2$ grubuna ait titreşimin kaybolarak immobilize 3-aminopropiltrioksilanın spektrumunda olmayan ve 1641 - 1658 cm^{-1} aralığında azometin bağlarına ait piklerin gözlenmesi ile termal analizlerden elde edilen veriler katı destek üzerinde belirtilen aldehitler ile Schiff bazıların oluşturulduğunu göstermektedir. (2) ve (3) nolu ligandlar ile metal komplekslerinin IR spektrumunda,

-OH bandı yerini korumuştur. Metal komplekslerinde ise, her birinin farklı renklerde olmaları, hepsinin bozunma noktalarının farklı olması, FT-IR spektrumlarında Silika Jelin spektrumundan farklı olarak azometin grubuna ait piklerin ligandlara oranla daha aşağı seviyelere kayması ve atomik absorpsiyon sonuçları komplekslerin 1:1 oranında oluştuğunu göstermektedir. Sentezlenen immobilize Schiff bazları ve metal kompleksleri, suda, alkolde, diklorometanda, dmf, dmsö ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedirler. Literatürde katı destekle ilgili çalışmalarda mol hesaplamaları yapılmamasına rağmen, silika jelin yaklaşık mol kütlesi kullanılmış ve sentezlenen maddelerin çözelti ortamından uzaklaştırıldıktan sonra, elde edilen katı ürün ile yapılan analitik çalışmalar sonucunda yaklaşık bir mol silika jele 0.2 mol ligandın bağlandığını hesaplanmıştır. AAS verilerinden de, tüm komplekslerde metal-ligand oranının 1:1 olduğu bulunmuştur. Magnetik süsseptibilite sonuçlarının nikel ve bakır komplekslerinin kare düzlem yapıda olduğunu, kobaltın ise tetrehedral kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Komplekslerde kalan koordinasyon boşlukları 2. ve 3. ligandların komplekslerinde ise su ve asetat molekülleri ile diğer ligandların komplekslerinde ise sadece asetat molekülleri ile tamamlanmıştır. Termal analiz sonuçları bu durumu desteklemektedir. Sentezlenen ligandlar 200°C'nin altında kararlı bir yapıya sahipken, 250°C'nin üzerinde bozunmalar başlamaktadır. Başlangıçtaki düşük miktarlardaki kütle kayıpları yapıdaki nem olarak yorumlanmıştır. 250°C sıcaklıktan sonraki bozunmalar ise, silika jelin polimerik yapısındaki çözünmeler ve sabitlenen ligandların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Yine ligandlara benzer şekilde metal kompleksleri de 250°C'nin üzerinde bozunmaktadırlar.

Özellikle katalizör özelliği gösteren bileşiklere benzerlikleri belirli organik reaksiyonlarda katalizör olarak davranışları incelemeye değer konulardandır. Diazolama gibi reaksiyonlarla yapı büyütülerek daha fazla sayıda şeletlaşma köşelerine sahip, istenen metale ya da liganta karşı seçicilik gösteren daha kararlı kompleksler tasarlanabilir ve değişik şartlarda metal tutma kapasiteleri, ligand adsorpsiyon davranışları ve katalitik özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- ALLAN J. R., MCCLOY B., 1992. Thermal, Spectral And Magnetic Studies Of The Chloro Complexes Of Manganese, Cobalt, Nickel And Copper With 3-Pyridinealdoxime. *Thermochim Acta*, 211, 85-91.
- ANTONY R., TEMBE G.L., RAVINDRANATHAN M., RAM R.M., 2001. Synthesis and Catalytic Activity of Fe(III) Anchored to a Polystyrene-Schiff base Support, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 171, 159-168.
- BARBY D., PARFITT G.D., SING G.S.W., 1976. *Silicas in Characterization of Powder Surfaces*. Academic Pres, 353.
- BIRADAR N.S., KARAJAGI G.V., AMINABHAVI T.M., and RUDZINSKI W.E., 1984. Schiff-base Complexes of Dimethyldichlorosilane. *Inorganica Chimica Acta*, 82, 211-214.
- BIRADAR N.S., KARAJAGI G.V., AMINABHAVI T.M., and RUDZINSKI W.E., 1983. Trinuclear Complexes of Dimethylsilane and Cobalt Schiff-Base Complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 74, 39-41.
- BİRBIÇER N., 1998. Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana, S13.
- BOZTEPE, H., 1997. *Anorganik Kimya*. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Adana, 117s.
- BRUENING M.L., MITCHELL D.M., BRADSHAW J.S., IZATT R.M. AND BRUENING R.L. 1991. Effect of Organic Solvent and Anion Type on Cation Binding Constants With Silica Gel Bound Macrocycles and Their Use in Designing Selective Concentrator Columns. *Anal. Chem.*, 63, 21.
- BUBERT, H., LAMBERTB, J., STEUERNAGEL, S., AHLERSA, F., WIERMANN, R., 2002. Continuous Decomposition of Sporopollenin from Polen of *Typha angustifolia* L. by Acidic Methanolysis. *Z. Naturforsch* 57/c, 1035-1041.

- CLARK J.H., MACQUARRIE D.J., and MUBOFU E.B., 2000. Preparation of Novel Silika-Supported Palladium Catalyst And Its Use in The Heck Reaction. *Green Chemistry*, 4, 53-55.
- COSTAMAGNA J., VARGAS J., LATORRE R., ALVARADO A. AND MENA G., 1992. Coordination Compounds Of Copper, Nickel And Iron With Schiff Bases Derived From Hydroxynaphthaldehydes And Salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 192, 67-88.
- DEORKAR N.V. AND TAVLARIDES L.L., 1997. Zinc, Cadmium, and Lead Separation from Aqueous Streams Using Solid-Phase Extractants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 399.
- EBSWORTH, E. A. V., RANKIN, D. W. H., CRADOCK, S., 1991. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, London, 510.
- GOLCU A., TUMER M., DEMIRELLİ H. AND WHEATLEY R. A., Cd(II) And Cu(II) Complexes Of Polydentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Characterization, Properties And Biological Activity. *Inorganica Chimica Acta*, 358, 6, 1785-1797.
- GÜRTEN T., 2004. Katı Desteğe Sabitlenmiş (immobilize) Metal Komplekslerinin Sentezi ve Uygulama Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- ILER R.K., 1979. *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York.
- İKİZLER A., 1993. *Organik Kimyaya Giriş*. Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, 3. Baskı, Trabzon, 200-201s.
- KAZANTSEV E.A. AND REMEZ V.P., 1995. Sorption Materials on Carriers in Water Treating Procedures. *Khim. Technol.*, 17, 50.
- KMINEK I., BRYNDA E., and SCHNABEL W., 1991. Modification of Poly(Methyl Phenylsilane) by The Attachment of π -Conjugated Substituents. *Synthesis and Photochemical Studies*. *Eur. Polym. J.*, 27, 10, 1073-1080.

- LAGASI M., MOGGI P., 2002. Anchoring of Pd on Silica Functionalized with Nitrogen Containing Chelating Groups and Applications in Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183, 61-72.
- MAHMOUD E.M., SOLİMAN E.M., 1997. Silca-immobilized Formylsalicylic Acid as A Selective Phase for the Extraction of Iron(III). *Talanta*, 44, 15-22.
- MURPHY E.F., SCHMID L., BURGI T., MACIEJEWSKI M. AND BAIKER A., 2001. Nondestructive Sol-Gel Immobilization of Metal(salen) Catalysts in Silica Aerogels and Xerogels. *Chem. Mater.* 13, 1296-1304.
- NAVA R., HALACHEV T., RODRIGUEZ R. AND CASTANO V.M., 2002. Synthesis, Charecterization And Catalytic Behavior of a Zinc Acetate Complex Immobilized on Silica Gel. *Applied catalysis A: General*, 131-149.
- OSKAY E., 1990, *Organik Kimya*, Hacettepe Ünivr. Yayınları, Ankara, A-42, 243,
- PATAI S., 1970. *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley, New York, 238-247.
- PEARSON R.G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533.
- SACARECU G., ARDELEANU R., SACARESCU L., SIMIONESCU M., 2003. Sythesis of Polysilane-Bis(salicyliden)ethylenediamine Ni(II) Complex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 685, 202-206.
- SANTOS M.R.M.C. AND AIROLDI C., 1996. Urea Derivatives Anchored on Silica Gel. *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 416.
- SCOVILL J. P., KLAYMAN D., AND FRANCHINO F., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes With Transition Metals As Antimalarial And Antileukemic Agents. *J. Med. Chem.* 25, 1261.
- SERİN S., GÖK Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *T.Kimya. D.C.* 12(3), 325-331.
- SINGH M.S., SINGH P.K., 2003. Hexacoordinate Organosilicon(IV) Compounds with a Tetradentate Azomethine Ligand. *Sythesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 2, 271-280.

- SOLİMAN E.M., MAHMOUD M.E., AHMED S.A., 2001. Synthesis, Characterization and Structure Effects on Selectivity properties of Silica Gel Covalently Bonded Diethylenetriamine Mono-and Bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff's Bases towards Some Heavy Metal Ions. *Talanta*, 54, 243-253.
- SOLİMAN E.M., SALEH M.B. AND AHMED S.A., 2004. New Solid Phase Extractors For Selective Separation And Preconcentration Of Mercury (II) Based On Silica Gel Immobilized Aliphatic Amines 2-Thiophenecarboxaldehyde Schiff's Bases, *Analytica Chimica Acta*, 523, 1, 133-140.
- ŞENER K., 1999, Fen Bilimleri Enstitüsü, K.S.Ü., Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş.
- TONG A., AKAMA Y. AND TANAKA S., 1990. Pre-Concentration of Copper, Cobalt and Nickel with 3-Methyl-1-Phenyl-4-Stearoyl-5-Pyrazolone Loaded on Silica Gel. *Analyst*, 115, 947.
- UNGER K.K., 1979. Porous Silica, its Properties and Use as a Support in Column Liquid Chromatography, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
- WASIĄK W., URBANIĄK W., 1997. Chemically Bonded Chelates As Selective Complexing Sorbents For Gas Chromatography V. Silica Chemically Modified By Cu(II) Complexes Via Amino Groups. *Journal of Chromatography A*, 757, 137-143.
- WEI Y., NING G., HAI-QIAN Z., JIAN-GUO W., YI-HONG W., and WESCHE K.D., 2004. Microarray Preparation Based on Oxidation of Agarose-Gel and Subsequent Enzyme Immunoassay. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 98, 1, 83-91.
- ZHU D. AND OOIJ W. J. V., 2004. Enhanced Corrosion Resistance Of AA 2024-T3 And Hot-Dip Galvanized Steel Using A Mixture Of Bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide And Bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta*, 49, 7, 1113-1125.

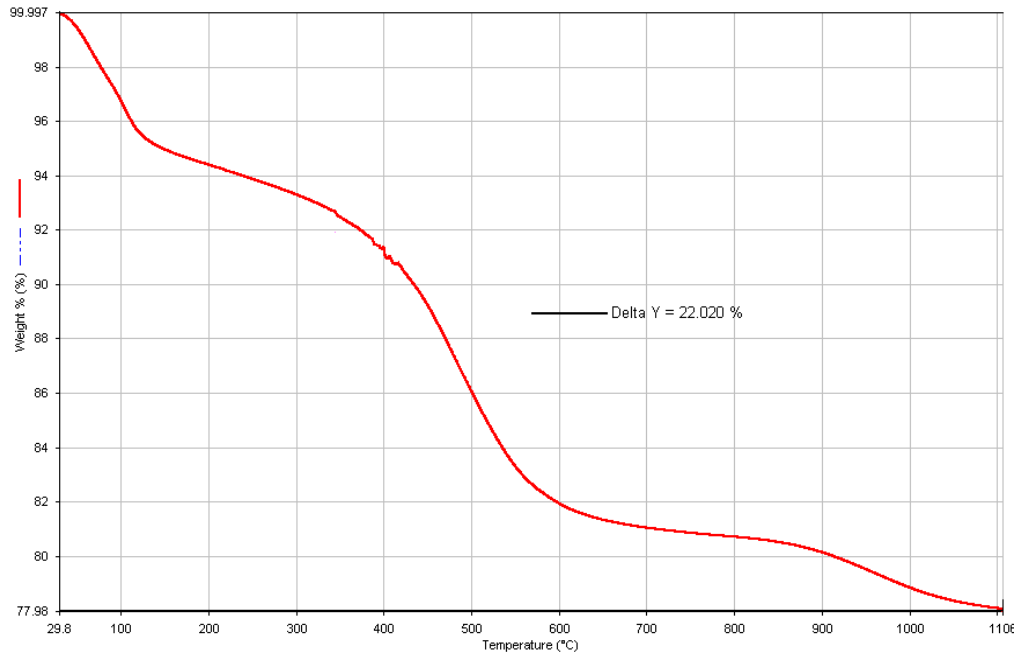
ÖZGEÇMİŞ

Esin İSPİR, 1975 yılında K.Maraş'ın Elbistan ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Elbistan'da, orta ve lise öğrenimini K.Maraş'ta Çukurova Elektrik Anadolu Lisesinde tamamladı. 1993 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde başladığı yüksek öğrenimini 1996-1997 Eğitim Öğretim yılında tamamladı. 2001'de K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı ve Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüde doktora eğitimine başladı. 1998-2001 yılları arasında K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. Evli ve bir çocuk sahibidir. Yabancı dili İngilizce'dir.

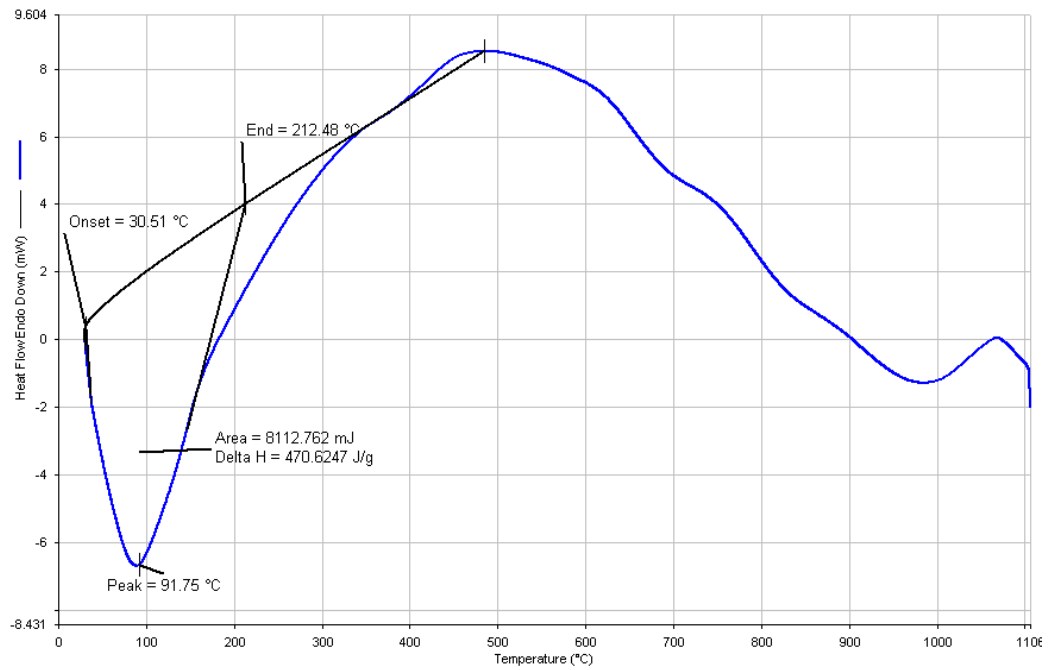
EK I. Tablo 1. Silika jele bağlanmış 3-aminopropiltrioksisilan ve Sentezlenen maddelerin önemli FT-IR verileri (cm⁻¹)

Madde	ν O-H	ν NH ₂	ν C-H alifatik	ν CH=N	ν C-N	ν Si-O
(1)	-	3554, 3467	2924-2856	-	-	1083
(2)	3423	-	2943-2856	1647	1345	1093
(3)	3429	-	2941-2865	1647	1279	1091
(4)	3423	-	2939-2853	1658	1263	1056
(5)	-	-	2939-2853	1649	1275	1035
(6)	-	-	2939-2853	1645	1275	1038
(7)	3423	-	2941-2855	1645	1338	1093
(8)	3423	-	2941-2849	1646	1335	1091
(9)	3423	-	2942-2856	1643	1343	1090
(10)	3429	-	2939-2865	1645	1275	1091
(11)	3429	-	2940-2855	1643	1278	1091
(12)	3429	-	2940-2862	1641	1279	1091
(13)	-	-	2935-2853	1655	1261	1055
(14)	-	-	2929-2845	1653	1259	1058
(15)	-	-	2930-2839	1657	1260	1056
(16)	-	-	2938-2853	1642	1271	1029
(17)	-	-	2939-2850	1645	1274	1025
(18)	-	-	2930-2853	1643	1272	1030
(19)	-	-	2929-2853	1641	1273	1031
(20)	-	-	2929-2845	1644	1274	1034
(21)	-	-	2933-2855	1642	1271	1030

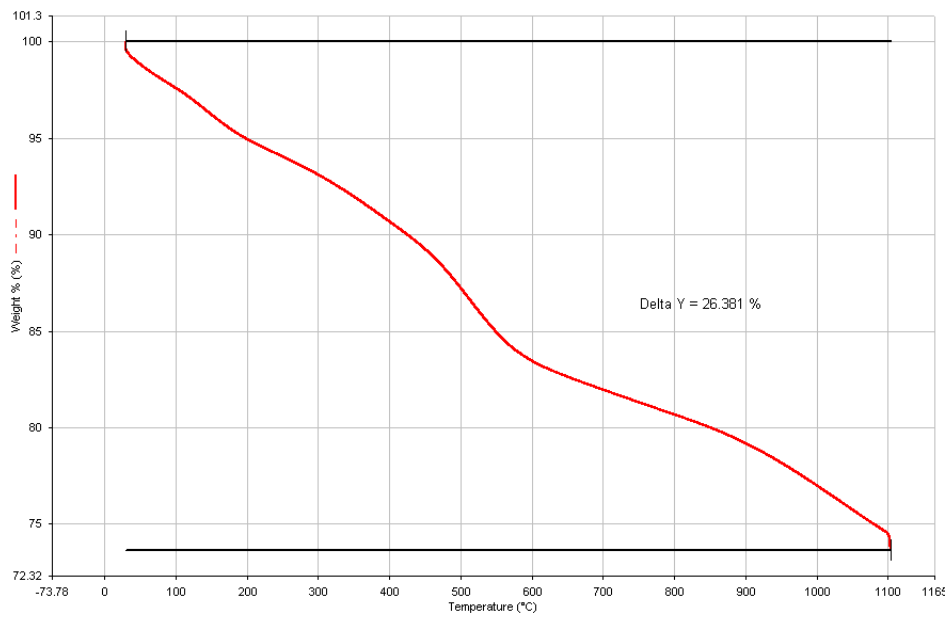
EK II. Silika jelin ve Sentezlenen Komplekslerin Bazılarının TG/DTA Sonuçları



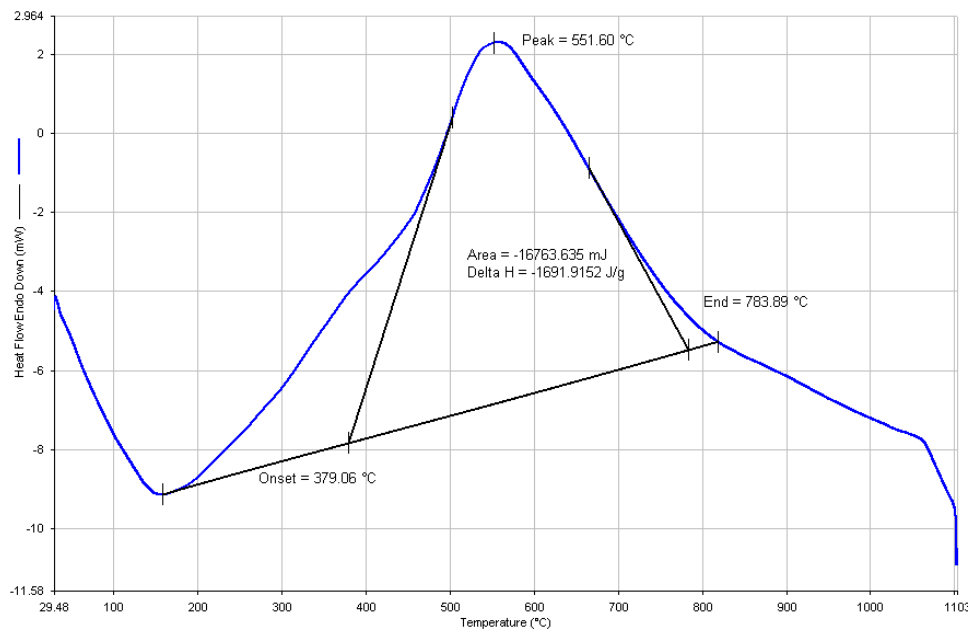
1. Silika jel TG



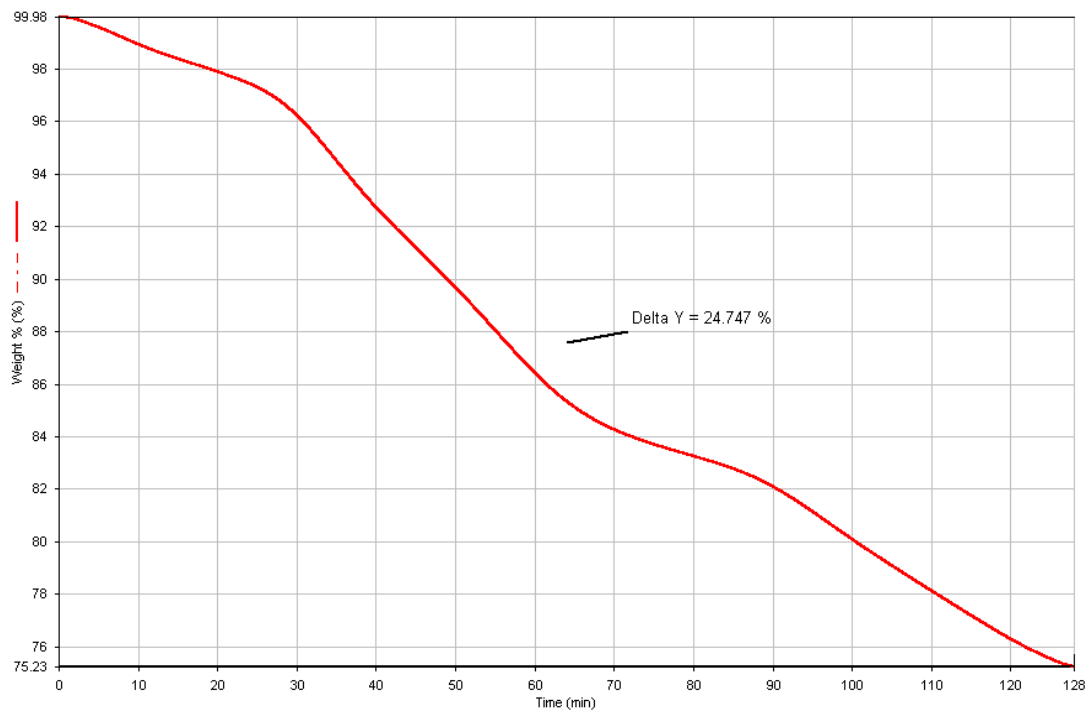
2. Silika jel DTA



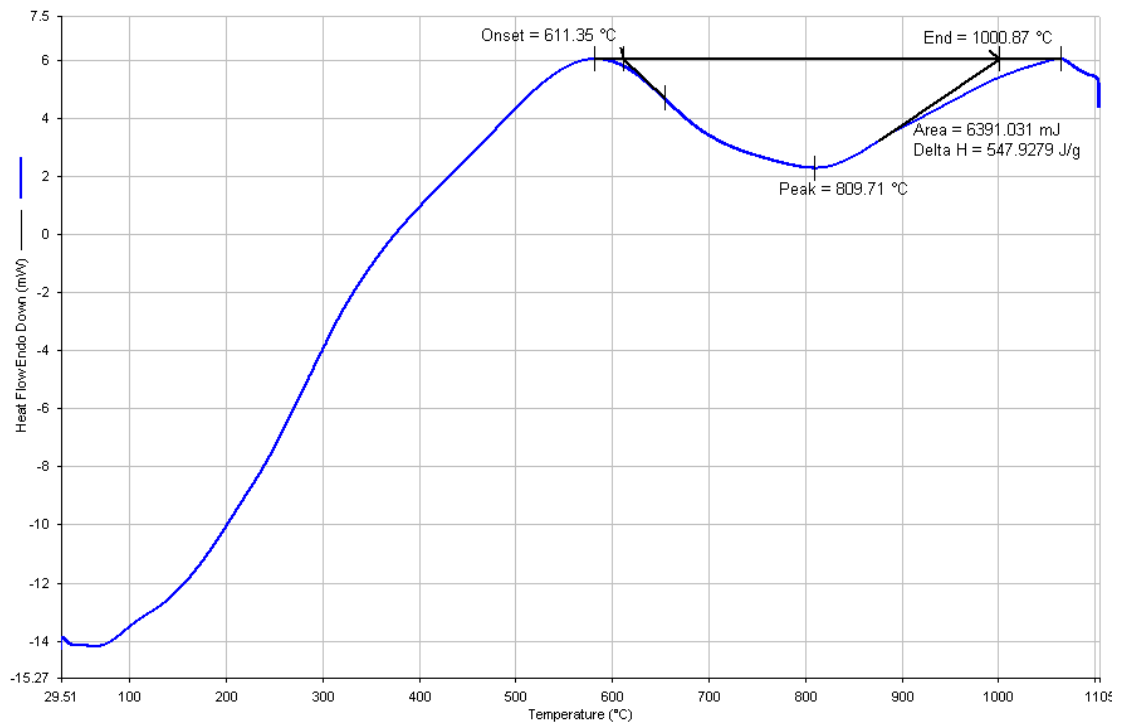
3. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) TG



4. Silika-Si[N-(3-propil)2,4-dihidroksibenzaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) DTA

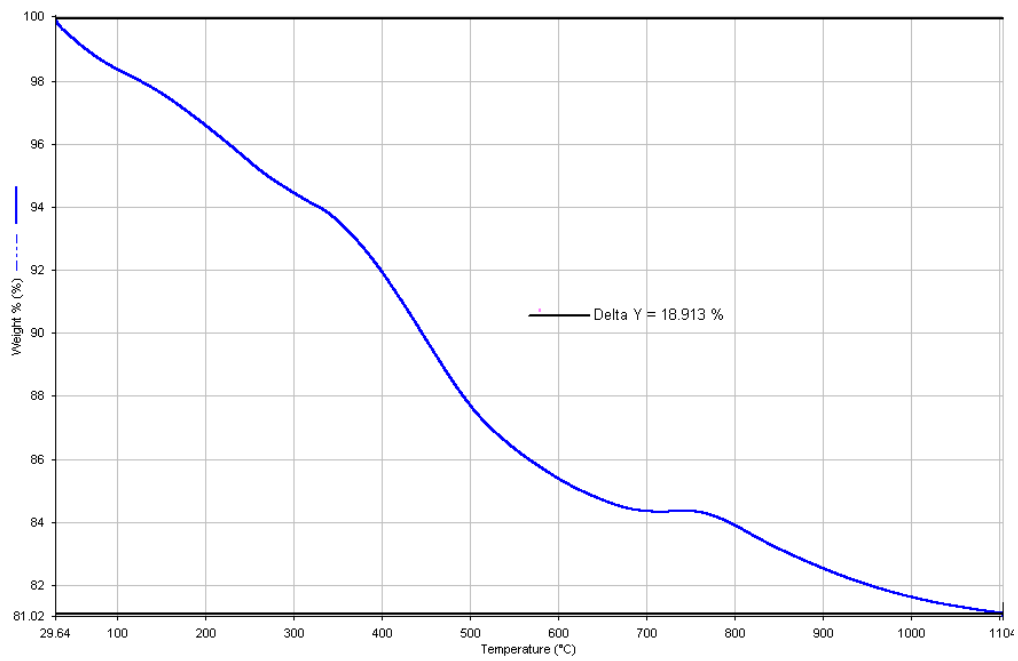


5. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato kobalt(II) TG

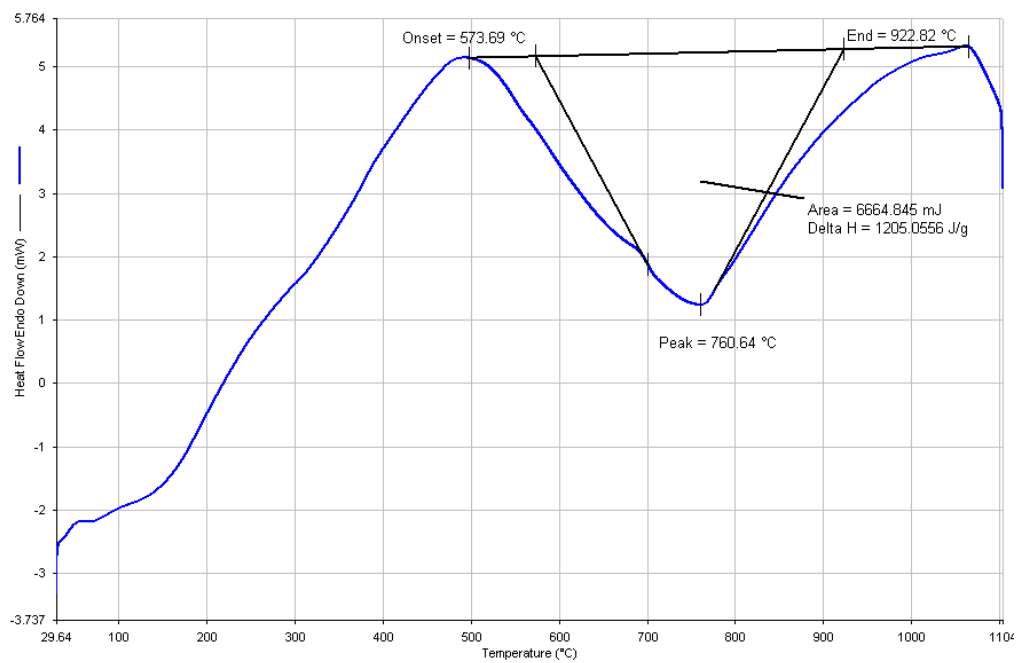


6. Silika-Si[N-(3-propil)4-metilsalisilaldiminato]aquamonoasetato kobalt(II)

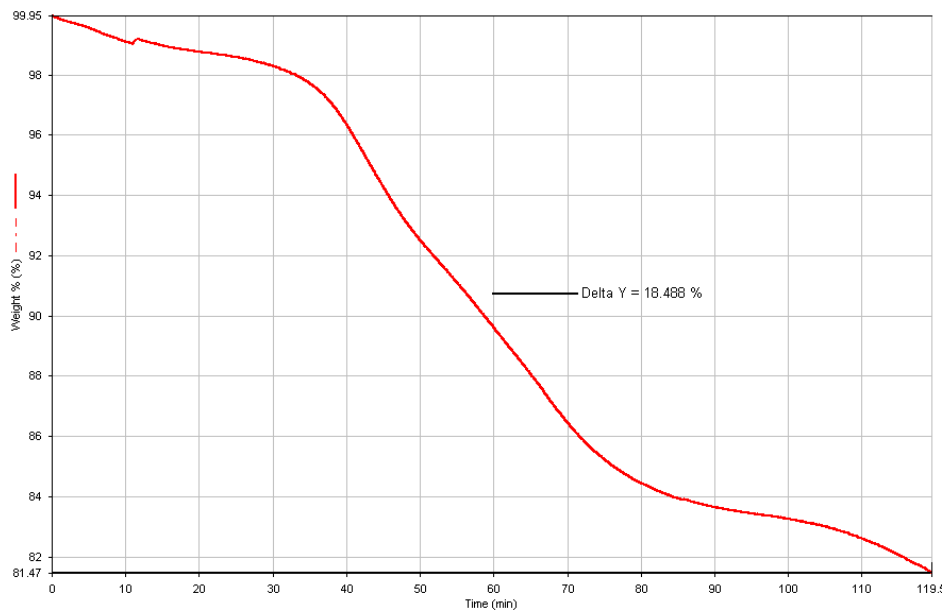
DTA



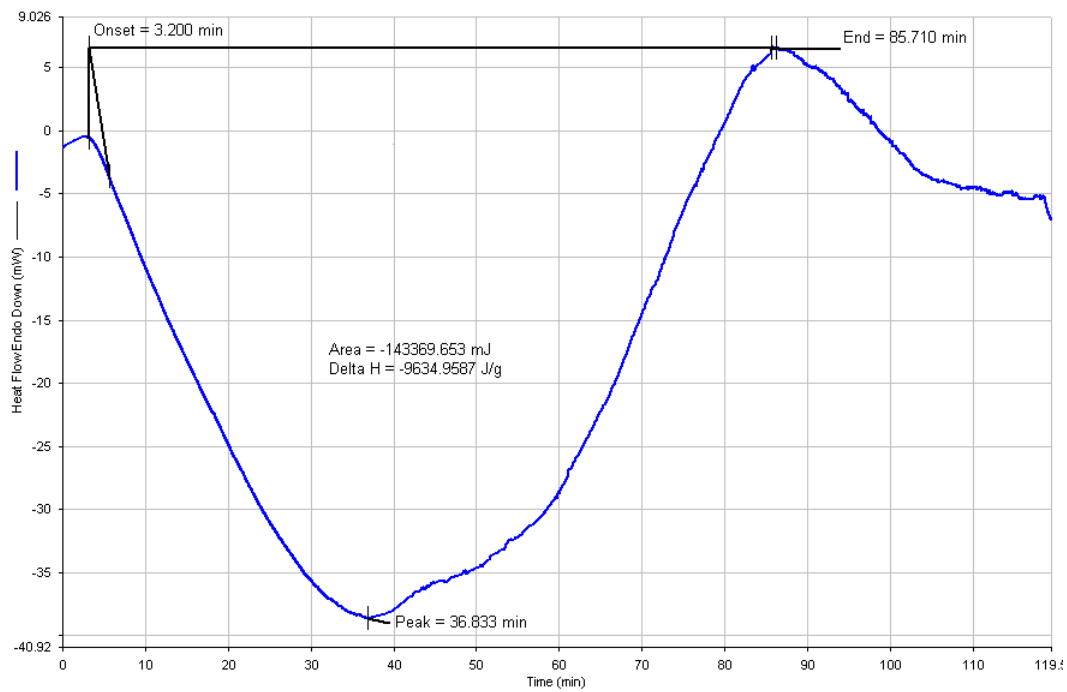
7. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin]diasetato nikel(II) TG



8. Silika-Si[N-(3-propil)2-pridinkarboksaldimin]diasetato nikel(II) TGA



9. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato bakır(II) TG



10. Silika-Si[N-(3-propil)ftaldialdimin]diasetato bakır(II) DTA