



KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞİRAL ÖZELLİKTEKİ SCHİFF BAZ LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Özlem YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAHRAMANMARAŞ
Eylül-2007

**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞİRAL ÖZELLİKTEKİ SCHİFF BAZ LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Özlem YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No:

**Bu tez 19/09/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.**

**Doç. Dr.
Mehmet TÜMER
DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr.
Hüseyin KÖKSAL
ÜYE**

**Yrd. Doç. Dr.
Mehmet TUNCEL
ÜYE**

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

**Prof. Dr. Özden GÖRÜCÜ
Enstitü Müdürü**

**Bu çalışma KSÜ Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2006/2-1**

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin,
çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir
ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.**

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR	IV
EK ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İzomeri.....	1
1.2. Tarihçesi.....	1
1.3. Şirallik	2
1.4. Enantiomerlerin Özellikleri.....	4
1.5. Anorganik Kimyada Şirallik.....	4
1.6. Şiral (Salen) Metal Kompleksler.....	5
1.7. Katalizde Metal-Salen Schiff Bazları.....	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
3. MATERYAL VE METOT.....	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	17
3.2. Metod.....	19
3.2.1. Ligand Sentezi.....	19
3.2.1.1. TransN, N'-Bis(3,3'-metoksisalisiliden)-1,2-diaminosikloheksan Ligandının Sentezi	19
3.2.2. Komplekslerin Sentezi.....	19
3.2.2.1. KloroakuatransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksankrom(III) Kompleksinin Sentezi.....	19
3.2.2.2. 2,2'-BipiridinotransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksankrom(III) Kompleksinin Sentezi.....	20
3.2.2.3. PerkloratoakuatransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksandemir(III) Kompleksinin Sentezi	21
3.2.2.4. 2'-2-BipiridinotransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksandemir(III) Kompleksinin Sentezi.....	21
3.2.2.5. AsetatoakuatransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksanmangan(III) Kompleksinin Sentezi.....	22
3.2.2.6. 2'-2-BipiridinotransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksan Mn(III) [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin Sentezi	23
3.2.3. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR.....	36
EKLER.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	77

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

ŞİRAL ÖZELLİKTEKİ SCHIFF BAZ LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem YILMAZ

DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet TÜMER

YIL: 2007 Sayfa :

Jüri: Doç. Dr. Mehmet TÜMER
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL
Yrd. Doç. Dr. Mehmet TUNCEL

Bu çalışmada şiral Schiff baz ligandı ve geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Bileşiklerin karakterizasyonları spektroskopik ve analitik yöntemlerle yapıldı. Ligandın X-ray kristal yapısı aydınlatıldı. Ligandın Fe(III), Mn(III), Cr(III) metal kompleksleri elde edildi. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri farklı çözücü ve tarama hızlarında incelendi. Tarama hızına bağlı olarak indirgenme ve yükseltgenme özelliklerinin değiştiği gözlemlendi. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri farklı çözücü ortamlarında da değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Şirallik, Şiral(Salen)- Metal Kompleksler, Schiff Bazları

**T.C.
UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

MSc THESIS

ABSTRACT

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE CHIRAL SCHIFF BASE
LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES AND INVESTIGATIONS OF
THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

Özlem YILMAZ

Supervisor: Doç. Dr. Mehmet TÜMER

Year: 2007, Pages: 80

Jury: Assoc. Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Asist. Prof. Dr. Mehmet TUNCEL

Asist. Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL

In this study chiral Schiff base ligand and its transition metal complexes were synthesized. Characterization of compounds were done with spectroscopic and analytical methods. X-ray crystal structure of the ligand was investigated. The Fe(III), Mn(III), Cr(III) complexes of the ligand were obtained. The electrochemical properties of the compounds were studied in the different solvents and scan rates. The redox properties were shown changed depending on scan rates.

Key Words: Chiralty, Chiral(salen)- Metal Complexes, Schiff Bases.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamda, çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen anneme, babama, kardeşlerim Mehmet ve Hatice'ye arkadaşlarım Gönül UYGUR ve Nurgül KARAKUŞ'A; X-Ray çalışmalarımı yapan Yrd. Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'E, yapılmış olan analiz sonuçlarımı yorumlayan Yrd. Doç. Dr. Mehmet ASLANTAŞ'A; Ayrıca Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL'A ve emeği geçen tüm arkadaşlarıma,

Özellikle çalışmalarımda özel yeri olan ve bana maddi ve manevi desteklerini veren danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet TÜMER'E sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**2007
KAHRAMANMARAŞ**

Özlem YILMAZ

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. H₂L Ligandının Hidrojen Bağı Geometrisi.....	26
Çizelge 4.2. H₂L Ligandının ve Komplekslerinin UV Değerleri.....	26
Çizelge 4.3. Ligand ve Komplekslerin FT- IR Değerleri (cm⁻¹) (KBr).....	30
Çizelge 4.4. Komplekslerin Asetonitrildeki Elektrokimyasal Verileri.....	31
Çizelge 4.5. Komplekslerinin DMSO Çözeltisindeki Elektrokimyasal Verileri.....	32
Çizelge 4.6. Komplekslerin DMF Çözeltisindeki Elektrokimyasal Verileri.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.3.1. Bromflorklormetanın İki Enantiomeri.....	3
Şekil 1.5.1. Werner Tarafından Sentezlenen Şiral Özellikteki “Hexol” Kompleksi.....	5
Şekil 1.6.1. Şiral Salen Metal Kompleksi.....	5
Şekil 1.6.2. Salen 1 Ligandı.....	6
Şekil 1.6.3. Salen 1 Ligand Sentezi.....	7
Şekil 1.6.4. Salen 1 Ligandının Krom Sentezi.....	8
Şekil 1.6.5. Salen Titanyum Kompleksinin Aldehitlere Katalizör Olarak Etkisi.....	9
Şekil 1.7.1. Salen Metal Komplekslerinin Hazırlanması.....	10
Şekil 1.7.2. Salen Krom Kompleksinin Prostaglandin Sentezine Etkisi.....	11
Şekil 2.1. Bazı Yeni Mono ve Beta Bisiklik Laktamlar.....	14
Şekil 2.2. Salen 1 Ligandının Mangan Kompleksi.....	14
Şekil 2.3. Şiral Bimetalik Cu(II) ve Hg(II) Kompleksi.....	15
Şekil 2.4. Şiral Bimetalik Cu(II) ve Hg(II) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	15
Şekil 2.5. Tetradentat Schiff Bazlı Trivelant Lantanidin Kristal Yapısı.....	16
Şekil 3.2.1.1. H ₂ L Ligandının Sentez Reaksiyonu.....	19
Şekil 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin Sentez Reaksiyonu	20
Şekil 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin Sentez Reaksiyonu.....	20
Şekil 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin Sentez Reaksiyonu.....	21
Şekil 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)](ClO ₄) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu.....	22
Şekil 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin Sentez Reaksiyonu	22
Şekil 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin Sentez Reaksiyonu	23
Şekil 4.1. H ₂ L Ligandın ¹ H-NMR Spektrumu.....	24
Şekil 4.2. H ₂ L Ligandın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	25
Şekil 4.3. H ₂ L Ligandın Kristal Yapısı.....	26
Şekil 4.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin UV Spektrumu.....	28
Şekil 4.5. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin UV Spektrumu.....	28
Şekil 4.6. H ₂ L Ligandın UV Spektrumu.....	29
Şekil 4.7. H ₂ L Ligandının IR Spektrumu.....	34

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Ek Şekil a) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	41
Ek Şekil b) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	42
Ek Şekil a) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	43
Ek Şekil b) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	44
Ek Şekil a) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	45
Ek Şekil b) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	46
Ek Şekil b) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	47
Ek Şekil b) 3.2.2.1: [Cr (L)(Cl)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	48
Ek Şekil a) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 100 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	49
Ek Şekil b) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 500 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	50
Ek Şekil a) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	51
Ek Şekil b) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi	52
Ek Şekil a) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	53
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	54
Ek Şekil a) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	55
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	56
Ek Şekil a) 3.2.2.3. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin 100 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	57
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin 500 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	58
Ek Şekil a) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	59
Ek Şekil b) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	60
Ek Şekil a) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	61
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	62
Ek Şekil b) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	63
Ek Şekil b) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO ₄ Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	64

Ek Şekil b) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	65
Ek Şekil b) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	66
Ek Şekil b) 3.2.2.5. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	67
Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi.....	68
Ek Şekil a) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	69
Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	70
Ek Şekil b) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	71
Ek Şekil b) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H ₂ O)] Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	72
Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 100 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	73
Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 500 m/V da DMF' de Çekilmiş CV Eğrisi.....	74
Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	75
Ek Şekil a) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Derece Santigrat
ν	: Frekans
gr	: Gram
λ_{\max}	: Maksimum Dalga Boyu
δ	: Kimyasal Kayma
mL	: Mililitre
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
%	: Yüzde
ppm	: Milyonda bir
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
$\text{Mn}(\text{AcO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Mangan(III)asetatdihidrat
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Demir(III)perkloratnonahidrat
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Krom(III)klorürheksahidrat
AcO	: Asetat Kökü
DMSO-d6	: Dötero Dimetilsülfoksit
M-O	: Metal Oksijen Bağı
M-N	: Metal Azot Koordine Kovalent Bağı
E.N.	: Erime noktası
M.A.	: Molekül ağırlığı
$^{13}\text{C-NMR}$: ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: İnfrared Spektroskopisi
Uv-Vis.	: Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
CV	: Siklik Voltogram
V	: Volt

1.GİRİŞ

1.1. İzomeri

Molekül formülleri aynı fakat atomların düzenlenmesi farklı olan bileşiklere “izomerler”, bu özelliğe “izomeri” denir. İzomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır. İzomeri yapı izomerisi ve stereo izomeri olmak üzere iki bölümde incelenir.

Stereo izomeri önemli bir izomeri türüdür ve moleküllerde (veya iyonlarda) atomların birbirine bağlanması aynı, fakat uzayda düzenlenmesi (konfigürasyonu) farklıdır. Stereo izomeri, geometrik (cis-trans izomerisi) ve optik izomeri olmak üzere iki gruba ayrılır. Geometrik izomeri koordinasyon bileşiklerinde, kare düzlemsel ve düzgün sekizyüzlü komplekslerde ortaya çıkar. Optik izomeri, birbirinin üst üste çakışmayan ayna görüntüsü olan bileşiklerin özelliğidir ve polarize ışıktan etkileşmeleri dışında tüm fiziksel özellikleri aynıdır. Optik izomerler, polarize ışığın titreşme düzlemini farklı yönlere çevirirler. Birbirinin ayna görüntüsü olan izomerler enantiomerler olarak adlandırılır, biri polarize ışığın titreşme düzlemini ne kadar sağa çeviriyorsa, diğeri o kadar sola çevirir. Stereo izomerlerde, atomların birbirine bağlanmaları aynı, uzaydaki yönelmeleri farklıdır. Bir sigma bağı etrafında dönerek birbirine kolayca dönüşebilen stereo izomerlere “konformerler”, bir kovalent bağı kopması ve yeniden bir kovalent bağı oluşmasıyla birbirine dönüşebilen stereo izomerlere “konfigürasyon izomerleri” denir (Erdik ve ark., 1999). Şirallik dışında, enantiomerlerin yapıları aynıdır. Bu nedenle, bunların tamamen tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri de aynıdır. Örneğin; saf enantiomerlerin erime ve kaynama noktaları aynıdır. Enantiomerlerin yalnızca iki özelliği farklıdır:

1) Diğer asimetric bileşiklerle etkileşimi

2) Ploralanmış ışık ile etkileşimi

Kaynama noktası, yoğunlukları ve spektrumları eşdeğerdir. Şiral olmayan bir çözücüdeki çözünürlükleri de aynı değerdedir. Buna karşılık, enantiomerlerin şiral özellikleri farklıdır. Bunlardan birisi düzlem polarize ışığı çevirme yönüdür (saat yönü ya da tersi). Çevirme zıt yöne olmakla birlikte spesifik çevirmeleri eşit, ama işaretleri terstir. Çünkü çevirme miktarı şiral bir özellik değildir.Yalnızca çevirme yönü şiral bir özelliktir (Fessenden ve ark., 2001).

1.2. Tarihçesi

Louis Pasteur 1848'de iki tip sodyum amonyum tartarat kristali olduğunu ve bu iki kristal tipinin birbirinin ayna görüntüleri olduğunu keşfetti. (Pasteur kendi yüksek okulunda laboratuar asistanlığı yaptı. Bu işi ona araştırmaları için olanak sağladı.) Laboratuar deneyimini geliştirmek için tartarik asit kristalleri üzerinde daha önce yapılan çalışmaları tekrarlamaya karar verdi. Bu çalışma önemli ilk keşfini yapmasını sağladı. O tarihlerde tartarik asit adı verilen (+) izomer ve “para tartarik asit” adı verilen ve tek bir bileşik olduğu sanılan rasemik karışım biliniyordu. Tartarik asidin (-)-izomeri ve mezo izomeri bilinmiyordu. 1848 yılında düzgün dörtyüzlü karbon kavramından yıllar önce rasemik karışım kavramı da bilinmiyordu.

Önceki araştırmacılar (+/-)-tartarik asit ve para tartarik asidin aynı yapıda olduğunu ileri sürmüşlerdi. Pasteur bir bileşiğin yapısı ile düzlem polarize ışığı çevirmesi arasında bir ilişkinin bulunduğunu düşünüyordu.

Pasteur bilinen her iki tartarik asidin sodyum-amonyum tuzlarını dikkatle kristallendirerek iki tip kristal olduğunu gözlemledi. Para tartarik asit, birbirinin ayna görüntüsü iki çeşit kristal verdi. Pasteur bunlardan birini sağa çeviren, diğerini sola çeviren kristaller adını verdi.

Para tartarik asidin (+/-)-tartarik asit ile (-)-tartarik asidin bir eşit karışımı olduğu düşüncesi Pasteur'un içine doğdu. Bundan sonraki bütün çalışmalarını bu hipotezine fiziksel kanıtlar bulma üzerine yoğunlaştırdı. Bir büyüteç ve cımbız kullanarak sağa çeviren kristalleri sola çevirenlerden ayırdı. Sonra, sağa çeviren kristallerin çözeltisinin düzlem polarize ışığı, tıpkı (+)-tartarik asit gibi sağa çevirdiğini saptadı. Sola çeviren kristallerin çözeltisi ise aynı açı ile sola çevirdi. Pasteur, iki kristalin eşit ağırlıktaki karışımının polarize ışığı çevirmediğini belirleyerek deneyini tamamladı. 26 Yaşında kimyada önemli bir deney gerçekleştirerek, rasemik karışımın yarılmasını gerçekleştirdi. Ölçüm cihazı olarak polarimetre kullanıldı. 1848 Yazında Pasteur'un birçok tuz arasından, sodyum amonyum tartarati seçmesi deneyini başarıyla gerçekleştirmesini sağladı. Enantiomerlerin rasemik bir karışımdan, ayrı biçimlerde kristallenmesi çok seyrek görülen bir durumdur. Cımbızla alınabilecek büyüklükte enantiomer kristalleri verebilen bileşiklerin sayısı çok azdır (Fessenden ve ark., 2001).

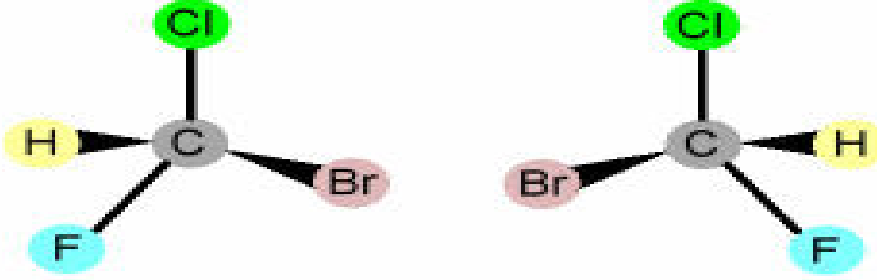
Rasemik karışımlar optikçe aktif değildir. Pasteur, optikçe aktifliğin tartarik asit kristallerinden değil, bu asidin moleküllerinden kaynaklandığını anladı. Çünkü spesifik çevirmeyi ölçmek için suda çözdüğünde kristallerin şekilleri kaybolmaktaydı. Bununla birlikte, molekül yapısına bağlı kesin bir açıklama yapmadığı için olayın nedeni 25 yıl daha karanlıkta kaldı.

Pasteur bu deneyleri yaparken Alman Kimyacı Kekula'da organik yapılarla ilgili kuramını geliştirmeyi sürdürüyordu. Hem kendisinin (1867), hem de Rus Kimyacı A.M. Butlerov (1862) ve İtalyan E. Paterno'nun (1869) yazılarında karbonun dörtyüzlü yapıda olabileceği belirtildi. Daha sonra Alman Fizikokimyacı J. H. Van't Hoff (1852–1911) ve Fransız J. A. Lebel (1874–1930) aynı zaman diliminde, ama birbirinden bağımsız olarak, bazı organik bileşiklerin optikçe aktif, bazılarının ise optikçe inaktif olmasını açıklayan varsayımlarını ileri sürdüler. Bu bilgiler organik bileşiklerin molekül geometrilerinin ve dört cismin bir dörtyüzlünün köşelerine doğru yönelmiş olduğunu ve optikçe aktif moleküllerin dört farklı gruba bağlı en az bir karbon atomu içerdiğini gösterdi. Bu bilgiler Pasteur'un (+)- ve (-)-tartarik asitlerinin niçin düzlem polarize ışığı eşit ama zıt yönde çevirdiklerini açıklamaktadır. Optikçe aktif olmayan organik bileşikler ise ya hiçbir asimetric karbon taşımamalı, ya da enantiomerlerin 50: 50 karışımı olmalıydı (Uyar, 2001).

1.3. Şıralık

Şıral terimi, ayna üzerindeki çok büyük miktarlarda hayal edemediğimiz nesnelere tanımlamak için kullanılır. Kimya dilinde bu objeler çoğunlukla moleküllerdir. Şıral moleküller üzerindeki çalışmalar kimyada önemli bir yer teşkil eder. Molekül ayna görüntüsüyle çakıştırılmıyor ise şıraldır. Bir molekülün aynadaki iki hayali görüntüsü enantiomer olduğunu gösterir. İki enantiomerin eşit miktardaki karışımı rasemik karışım olarak adlandırılır. Şıralık, anorganik kimya, organik kimya, fizikokimya ve biyokimyada stereo kimya adı altında incelenir. Bir şıral molekülün enantiomerleri, bazen optik izomerler olarak da gösterilir. Bir molekülün (ya da herhangi başka bir objenin) simetrisi o molekülün şıral olup olmadığını tanımlar. Eğer bir molekül bir eksen üzerinde uygun bir dönme şekline sahip değilse, molekül şıral değildir. Bu molekülün kendi eksenini üzerinde bir uçağın dikey bir eksen üzerinde uçarken 360 derecelik bir kıvrım yapmasına

benzetilebilir. Şekil 1.3.1’de tetrahedrelik yapıdaki merkezi karbon etrafındaki sübstitüentler (gruplar) farklıysa, molekül şiraldir. Şirali bir molekülde, molekül dönerken simetrik olabildiği gibi elementler de simetrik olabilir.



Şekil 1.3.1. Bromflorklormetanın İki Enantiomeri

Birçok biyolojik aktif moleküllerden şekerler ve proteinler enantiomerik yapıya sahipken, şirali özellik de gösterir. Biyolojik sistemdeki bu bileşiklerin çoğu aynı şiralliktedir. Çoğu aminoasitler L ve çoğu şekerler D formundadır. Biyolojideki bu homoşirallikğin kökeni çok tartışılan bir konudur. Çoğu şirali ilaçlar, diğer enantiomerlerin potansiyel etkilerinden dolayı yüksek enantiomerik saflıkta elde edilebilir. Bir enantiomer aktifken, diğer enantiomer inaktif durumda olabilir.

Örneğin, etanbütölün bir enantiomeri tüberkilosla muamele etmek için kullanılırsa, diğer enantiomer yok olur. Ayrıca noproksenin bir enantiomeri boğaz ağrısında kullanılırken, diğer enantiomer ise ağrı kesici etkisi olmadığı gibi karaciğer zehirlenmesine sebep olur. Çoğunlukla şirali moleküller, tek bir atom etrafında, çoğunlukla karbon etrafında dört farklı sübstitüentin toplanmasıyla şirallik noktasına sahiptirler. Böyle bileşiklerin iki enantiomerinin bu merkezde farklı konfigürasyonlara sahip olduğu bilinmektedir. Bu merkez aminoasidin α -karbonundan başlanarak adlandırılır. Şirali merkeze iki ya da daha fazla bağlı olan simetrik bir element varsa bu merkez (hayali bir düzlem ya da çevirme merkezi) şirali olmayan ama çoklu şirali merkeze sahip olabilir. Böyle bir molekül mezo bileşik olarak adlandırılır. Aynı zamanda şirallik noktası olmadan da, bir molekülün şirali olması mümkündür. Genellikle önemli bir esnekliğe sahip olan gaz fazında ya da çözelti içerisinde çözülmüş molekülleri tutmak önemlidir. Bu yüzden farklı konformasyon türleri benimsenebilir. Bu tür konformasyonlar, çoğunlukla her zaman şirali özellik gösterir. Bu mümkün olan en önemli simetrik konformasyondur. Bir enantiomer için optik dönme pratik ölçme için çok düşükse, o molekül kripto şirallik olarak adlandırılır.

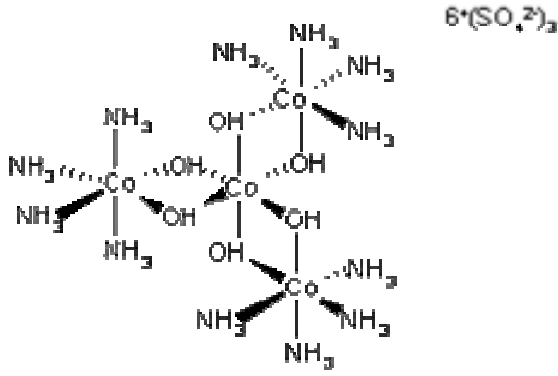
1.4. Enantiomerlerin Özellikleri

Enantiomerler, sıradan kimyasal reaksiyonlara girme hususunda diğer bileşikler gibi aynı özellikleri gösterirler, ama farklılıklar diğer şiral moleküllerin varlığında ortadan kalkar. Şiral bileşiklerin farklı enantiomerleri genellikle farklı koku ve lezzete sahiptirler. Örneğin; D-formu aminoasitler tatlı tadı verirken, L-formları çoğunlukla tatsızdır. Spearmint yaprakları ve coraway tohumları sırasıyla carvone enantiomerlerinin L-carvone ve D- carvone formlarını içerir. Bunlar çoğu insana farklı kokar, çünkü koku alma reseptörlerimiz, farklı enantiomerlerin varlığında farklı şekilde davranan şiral moleküller içerirler. Penicillin'in etkisi stereo seçici olmasıdır. Antibiyotikler, insan hücre duvarını etkilemezken, bakteri hücre duvarını gösteren D-alaninin halkası üzerinde etkindirler. Antibiyotikler sadece bakterileri öldürebilir, bizler D-aminoaside sahip olmadığımızdan insanları etkilemez. Şiral moleküller, diğer şiral moleküllerin iki enantiomeri ile birbirleri üzerinde farklı etkiye sahiptir. Şiral olan enzimler bir şiral substratın iki enantiomeri arasını sıklıkla ayırır. Bir substratı bağlayan bir enzim bir enantiomeri kuşatarak içine alırken, diğer enantiomeri ise zayıf bir bağla bağlayarak kuşatır. Şiral bir molekülün iki enantiomerini polarize ışıktan farklı şekilde etkilenir. Bu durum CD spektrometresinin temelini oluşturur. Çoğunlukla absorplamadaki bu fark nispeten çok küçüktür (binde bir). CD spektroskopisi, şiral bileşiklerin tam konfigürasyonlarını, özellikle α -geçiş metal komplekslerinin belirlenmesinde ve proteinlerin ikincil yapısının araştırılması için güçlü bir analitik tekniktir. CD spektroskopisi, şeker kimyasında daha da geç popüler olmasına rağmen, şiral bileşiklerin karakterizasyonunda bir metot olarak polarimetrenin yerini tutmaktadır. Lewis Carrol'un zamanında kimyasal şirallik hakkında az şeyler bilinmesine rağmen, enantiomerik ilaçların biyolojik aktivitelerinin ayırımında referans olarak kullanılır. Şirallik incelendiğinde izotopik farklılıklar bile düşünülmelidir. Eğer bir başka molekül döteryum ile benzilalkolün CH_2 pozisyonundaki iki tane H atomunun yerini tutarsa, C bir stereo merkez olur. Benzil- α -d-alkolün sonucu, her zamanki stereo kimyasal isimleriyle kabul edilen iki farklı enantiomer olarak bulunur. S-enantiomeri $[\alpha]_D = + 0.715$

1.5. Anorganik Kimyada Şirallik

Çoğu koordinasyon bileşikleri şiraldir. Örneğin, şiral olarak kabul edilen üç tane bipyridin ligandı içeren $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridin})_3]^{+2}$ kompleksi bilinen en iyi komplekstir. Bu durumda Ru atomu şirallik noktasına sahip olan kompleksle bir stereogenik merkez olarak kabul edilebilir.

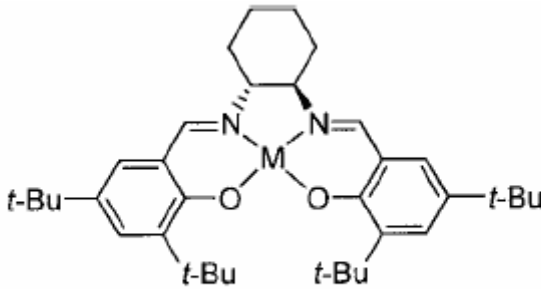
İlk araştırılan şiral heksol kobalt kompleksi olan (tris-(tetramin- μ -dihidroks kobalt(III))) Alfred Werner tarafından sentezlendi. Kararlı bir yapıya sahip optikçe aktif kompleks karbon içermeyen ilk bileşik olmasından dolayı önemlidir.



Şekil 1.5.1. Werner Tarafından Sentezlenen Şiral Özellikteki “Hexol” Kompleksi

1.6. Şiral (Salen) Metal Kompleksler

Son on yıl içerisinde şiral (salen) metal komplekslerinin asimetrik reaksiyonları katalizleyerek yüksek verimliliğe sahip ürünler elde edildi. Salen ligandlar, asimetrik katalizörlerle kolaylıkla etkileşebilecek yapılar arasındadır. Salen ligandların yapıları buna hem sterik hem de elektronik olarak uyum sağlar. Farklı metaller tarafından katalizlenmiş herhangi bir şiral (salen) ligandı partikülünün asimetrik dönüşümü son derece iyi bir etki gösterir. Şiral (salen) ligandların yüksek enantiomer seçiciliği, geniş yüzeyi ve katalitik dönüştürmenin sentetik faydası, asimetrik salen kimyasının ticari olarak gelişmesinde de doğrudan etkili oldu. Substratların geniş yüzeyi ve reaksiyonların geniş bir yüzeyde meydana gelmesi atom ağırlığı küçük ligandların keşfiyle hem laboratuvar hem de endüstriyel açıdan gelişmesini sağladı.



M= H,H

M= Mn-Cl

M= Co-OAc

M= Co-SbF₆

M= Cr-Cl

5) M= Cr-N₃

6) M= Cr-BF₄

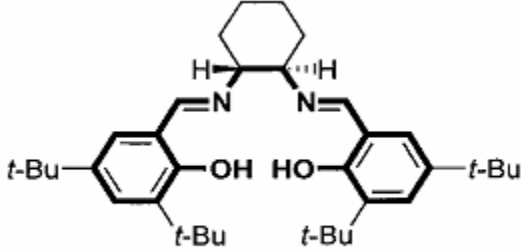
7) M= Cr-SbF₆

8) M= Al-Cl

9) M= Al-N₃

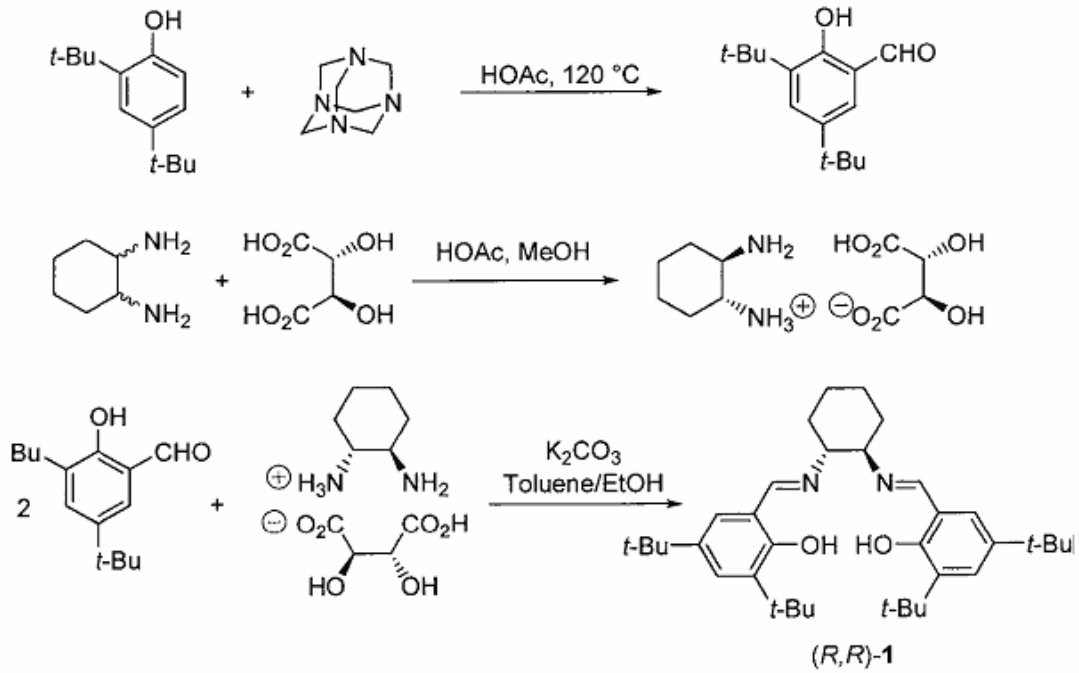
Şekil 1.6.1. Şiral Salen Metal Kompleksi

Şekil 1.6.1'in metal kompleksleri endüstriyel açıdan önemli asimetrik reaksiyonlarda başarıyla uygulanmaktadır. Katalitik asimetrik reaksiyonları inceleme, ilişkili kompleksler ve bunların yararlarını değerlendirme, kimyasal endüstride ve eczacılıkta bu görüşün odak noktasını oluşturur (Larrow ve ark., 2004).



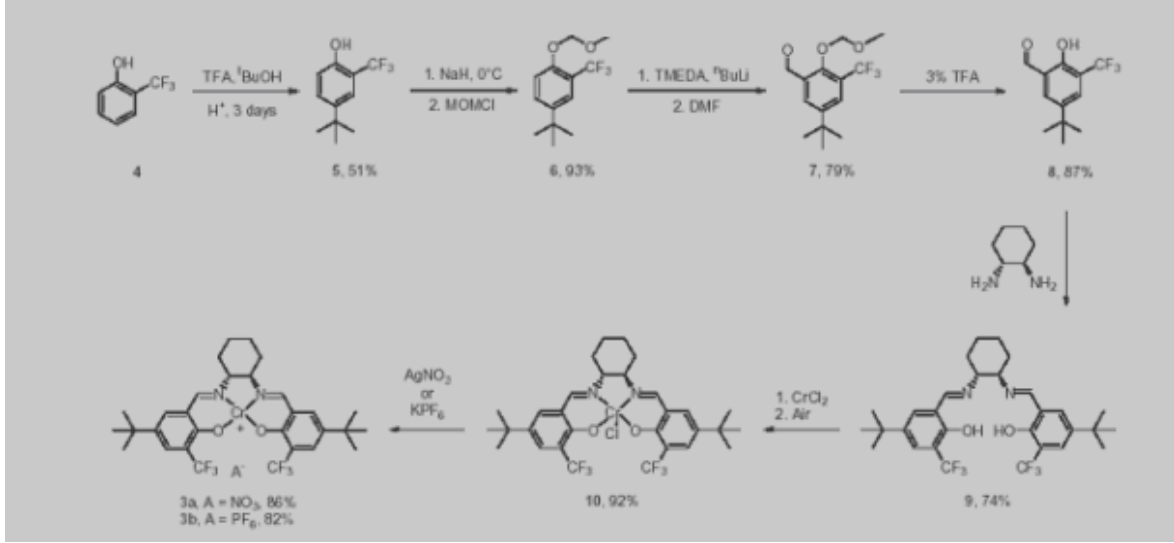
Şekil 1.6.2. Salen 1 Ligandı

Şiral 1,2-diaminler kullanılarak tetradentat bis (imin) şiral ligandlar elde edilir. Şiral salen ligandlar asimetrik reaksiyonların yararlarını temel oluşturan çarpıcı özelliklere sahiptir. Salen ligandların metal kompleksleri asıl grup metalleri kadar iyi olan 1. ve 2. sıra geçiş metallerinden kolaylıkla hazırlanır. İstenilen reaksiyon için uygun metal seçildiğinde salen ligandların modüler sentezi şiral diamin ya da salisilaldehit bileşenlerinin zıt modifikasyonu ile elektronik katalitik sterik özellikleri sistematik dönüşümüne izin verir. Salen ligandların yüzlerce türü bu yöntemle araştırıldı ve birçok görüşün ortaya çıkmasına sebep oldu. Salen (1) ligandı kolaylıkla reaksiyona girdiğinden substratın geniş bir yüzeyinde yüksek seçiciliğiyle en iyi dengeyi sağlar. Ligandı oluşturan temel gruplar 3,3'- ve 5-5'-pozisyonlarındaki hacimli tert bütül gruplarıdır. (Larrow ve ark., 2004).



Şekil 1.6.3. Salen 1 Ligand Sentezi

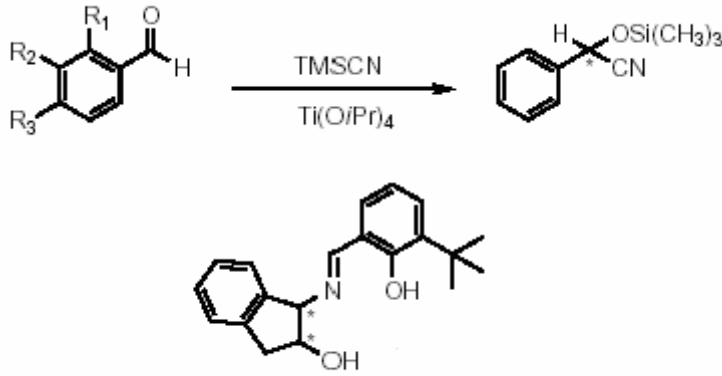
Şıral salen metal komplekslerinin asimetric reaksiyonlarda çok üstün özelliklerinden dolayı araştırma konusu oldu (Zhang ve ark., 1990; Liang, 2002). Bu durum yeni şıral komplekslerin gelişmesinde çok daha fazla artan bir etki meydana getirmiştir. Ticari açıdan mono nükleer komplekslerden başka (Gauquere, 2002), yeni amaç basit şıral salen metal kompleksleri içeren, şıral bimetalik kompleksleri sentezlemektir. Salen ligandların birçok metal iyonuyla şelat yapmak için eğimli olduğu bilinmektedir. (Atwood, 1995; Samsel, 1985). Salen ligandlar, çoğunlukla diğer metal substratla koordine kromoforun birbirini etkilemesi sonucu daha uzaktaki bir koordinasyon için ligand gibi davranabilir (Sasaki, 1991). Çoğunlukla oksijen atomları ikinci metal iyonuna koordine olmuş donör atomlar gibi iş yapar. Böyle bir etkileşim 3-3'-pozisyonundaki donör grupların varlığında gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.6.4. Salen 1 Ligandının Krom Sentezi

Epoksidasyonda ortadaki metal (salen) büyük bir ilgiyle dikkat çekmeye devam ediyor. Bu konudaki araştırmalar, mekanik ayrıntılar pratik gelişmeler içerisinde hızla devam etmektedir. Krom (salen) kompleksleri, alkenlerin asimetrik epoksidasyonlar kadar diğer reaksiyonlarda eğimli olduğunu gösterdi. Mn (salen) sistemler (Jacobsen, 2000; Haufe, 2001) bütünüyle bilinmesine karşın Cr sistemi trans-1,2- disüstitüe alkenlerin dönüşümünde yüksek enantioselektiflik gösterir. Ayrıca Mn (salen) sisteme karşı, (Samsel, 1985) Cr(salen) her iki sistemde aktif oksidant olduğu ileri sürülen metal-oxo komplekslerinden izole edilmesi mümkündür. Bu durum katalitik siklin diğer yönlerden izolasyonunda salen Cr=O türlü alkenin reaksiyonuna olanak sağlar (Chang, 1994).

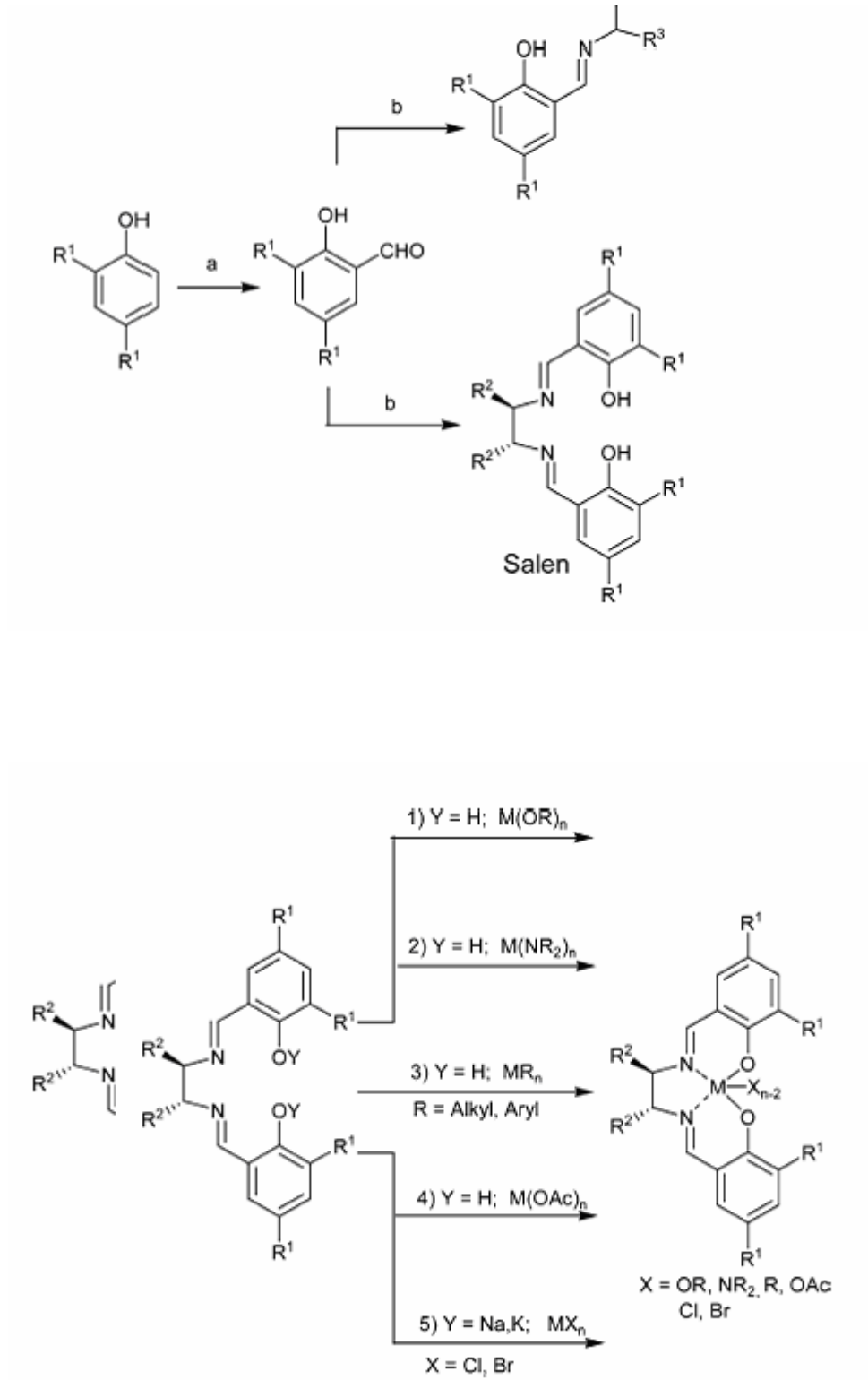
Optikçe aktif siyonahidrinler, şiral @-hiroksi karboksilik asitler, @-hidroksi aldehytler, @-hidroksi ketonlar ve β-amino grup alkollere dönüştürülebilen organik sentezinde çok faydalı sentomlardır. Bu moleküllerin birçok etkili asimetrik metodlarında rapor edildi (Kruse, 1994). Bunlar arasında, trimetilsilosiyanidin Lewis asit katalizli ilavesi muhteşem enantioselektiflikle başarıyla uygulandı. Titanyum kompleksi, aldehytlere trimetilsilosiyanidin asimetrik ilavesinde yavaş bir katalizördür. Çünkü katalizör oktahedral yapıdadır ve sterik olarak doymuştur (Katsuki, 2003).



Şekil 1.6.5. Salen Titanyum Kompleksinin Aldehitlere Katalizör Olarak Etkisi

1.7. Katalizde Metal-Salen Schiff Bazları

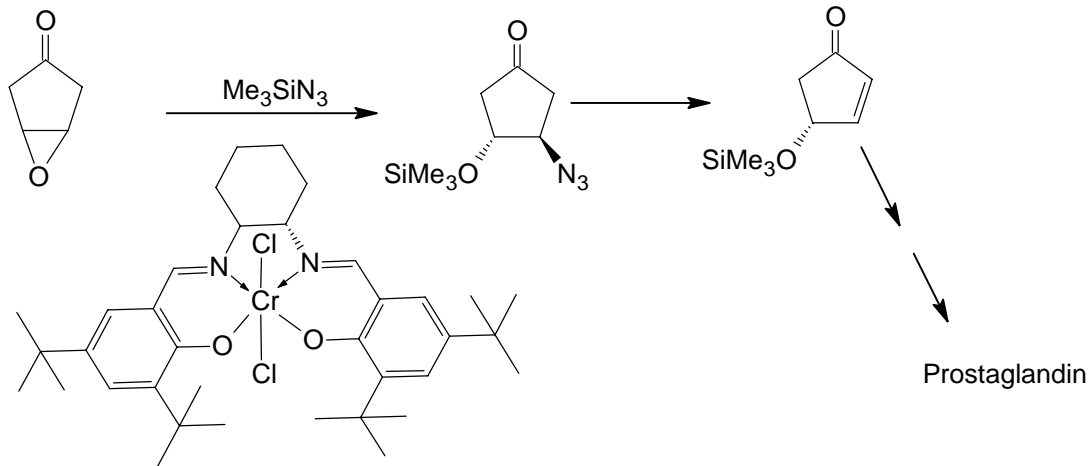
Hugo Schiff 1864’de bir Schiff bazına öncelik yapan bir amin ve aldehit arasındaki kondensasyonu açıkladı. Schiff baz ligandlar çoğunlukla aldehite bağlı başka bir grup ve azottaki iminle metalin tam olarak koordine olmasıdır. Modern kimyacılar hala Schiff bazlarını hazırlıyorlar ve günümüzde aktif ve iyi dizayn edilmiş Schiff baz ligandlar imtiyazlı ligandlar olarak düşünülmektedir. Eşit miktardaki iki tane salisilaldehit bir diamineleştirildiğinde tam olarak şelatlayıcı Schiff bazı üretilir. Salen ligandlar olarak nitelendirilen bu bileşikler dört tane koordinasyon yerine sahiptir ve çok kolay hazırlanırlar. Salen terimi orijinal olarak etilen diamine türevli tetradentat Schiff bazlarını tanımlamak için kullanılmasına rağmen; daha çok salen tipi terimi tetradentat bis Schiff baz ligandların (O,N,O,N) sınıfını tanımlamak için kullanılır. Silika jel üzerindeki Schiff bazları kromatografisi, hidrolizden dolayı bazı derecelerde Schiff bazlarını bozunmasına sebep olabilir. Bu durumda kristallendirme ile Schiff bazlarını elde etmek en iyisidir. Genellikle Schiff bazları kararlı katılardır. Oda sıcaklığında ya da reflüks ederek etanolle Schiff bazlarını hazırlamak iyi bir yöntemdir. Schiff bazları hekzan ya da sikloheksanda çözülmezse, bu çözeltiler içerisindeki reaksiyon karışımını saflaştırmak için etanol, diklormetan çözeltilerinin karışımının küçük bir miktarı eklenerek karıştırılır. Salisilaldehit ya da salisilaldehit türevli 1,2-diaminler, çoğunlukla “salenler” olarak bilinen oldukça önemli bir ligand sınıfının şekillenmesine öncelik eder. Polarizlenmiş katalizörde aktif oldukları için alkil, titanyum, zirkonyum tetrabenzilalkil kompleksleri Schiff baz metal komplekslerinin hazırlanmasında kullanılır. Metal salen kompleksler hem nükleofilik hem de elektrofilik olarak davranan karakteristik özelliklere sahiptir. Salen ligandın yapısındaki C, O yada N substrata yaklaşma yapısını etkiler. Farklı elementlerin şiralliği aynı ligand içerisinde hazırlanırsa konformasyonel etkileri çok farklı olur (Cozzi, 2004).



Şekil 1.7.1. Salen Metal Komplekslerinin Hazırlanması

Metal komplekslerin modern fizikokimya ve biyokimya ile ilgili çalışmaları sınıflandırılarak, çok sayıda yayının sonuçlanması koordinasyon kimyasının gelişmesinde Schiff baz metal komplekslerinin büyük bir role sahip olduğunu gösterir. Lantanit reaksiyonları Schiff baz kondensasyonu ile ilerletilebilir. Ligandların yanına girilememesine karşın, komplekslere kolaylıkla girilebilir. İlaç ve biyolojide ortaya çıkan lantanitli makrosiklik komplekslerin kombinasyonu ve bu alan üzerindeki araştırma artırıldı. 2,6-diasetilpridin ve etilen diamin kondensasyonu ile heksadentat Schiff baz türevli lantanit kompleksleri üzerine birçok makale yayınlandı. Bu kompleksler fiziksel şartlar altında kararlıdır. Tetradentat Schiff bazının kompleksleşme davranışı ve çeşitli görünüşler içeren farklı fizikokimyasal özelliklerine değinen araştırma çalışması öncelikle de nükleer olarak yeniden işlenmesi ve katalitik özelliklerinde lantanitlerin aktifliklerinden ayrılması açıklanmıştır. (Smith, 1989; Bligh, 2001).

Farklı nükleofilli simetrik epoksidasyonun enantioselektif halka açması diğer kompleks moleküllerin sentezinde kullanılıp aradaki şiralliği genişleterek yapan güçlü ve etkili bir metoddur. Şiral moleküllere öncelik eden mezo epoksidasyonun asimetric halka açması hakkında çok rapor vardır. Jacobsen ve çalışma arkadaşları en iyi enantioselektifliği veren trimetilsil azidi Cr(III) salen kompleksinin Al, Ti, Cr, Mn, Fe, ve Co gibi kompleksleri katalizör olarak Lewis asidi salen komplekslerinin bir türü olarak rapor edildi. Azid eliminasyonundan sonra prostaglandin sentezi (Şekil 1.7.2.) %99 verimle elde edildi.



Şekil 1.7.2. Salen Krom Kompleksinin Prostaglandin Sentezine Etkisi

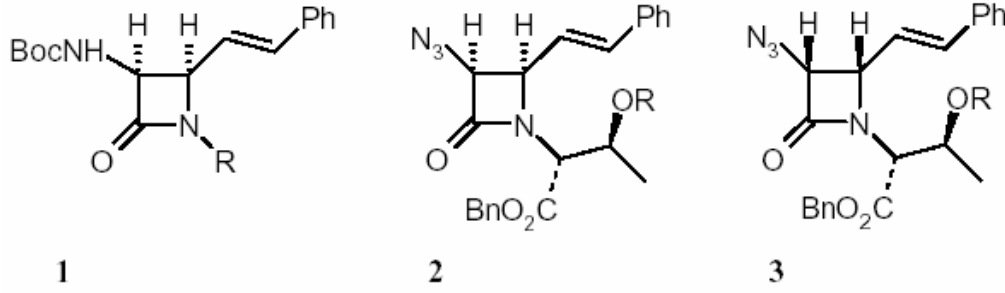
Şiral salen metal kompleksleri asimetric reaksiyonlarda çok üstün katalitik özelliklerinden dolayı araştırma konusu oldu (Zhang ve ark., 1990; Liang; 2002). Bu durum yeni şiral komplekslerin gelişmesinde çok daha fazla artan bir etki meydana getirmiştir. Ticari olarak mono nükleer komplekslerden başka (Derveer, 2002; Gaquere, 2002), yeni amaç basit şiral salen metal kompleksleri içeren, şiral bimetalik kompleksler sentezlemektir. Salen ligandlar birçok metal iyonuyla şelat yapmak için eğimli olduğu bilinmektedir. (Atwood, 1995; Samsel, 1985) Salen ligandlar, çoğunlukla diğer metal substratla koordine kromoforun birbirini etkilemesi sonucu daha uzaktaki bir koordinasyon için substrat olarak davranabilir (Sasaki, 1993). Çoğunlukla oksijen atomları ikinci metal iyonuna koordine olmuş donör atomlar gibi davranır. Böyle bir etkileşim 3-3'-pozisyonundaki donör grupların varlığında gerçekleştirilir.

B-laktam antibiyotikler antimikrobiale ajanların en geniş şekilde kullanılan yapısal elementlerini oluşturur (Palomo, 1999). α -Amino β -laktamların asimetrik sentezleri beş kategoriye ayrılır. Diastereoselektifliğin çeşitli dereceleri veren β -laktam sentezinde imin türevli şiral aminlerin kullanımını gerektirir. Yüksek diastereoselektifli iyi verimli b-laktamları hazırlamak için şiral imin türevli eritro 2-metoksi-1,2-difeniletilamin ve aromatik aldehitler kullanılır. Son zamanlarda bazı patojenik mikroorganizmalara karşı imin bileşikleri ve onların antimikrobiale aktiviteleri bazı diastereoselektif özelliğe sahip mono ve bisiklik β -laktamlar sentezlenerek test edildi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

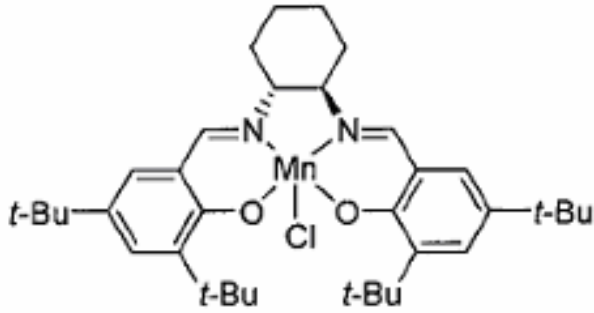
Salisilaldehit türevli Schiff baz ligandları ve şiral aminler strenerin enantioselektif sikloproponasyonunda (Holand et al., 1981), olefinlerin asimetrik aziridnasyonunda (Kenneth et al., 1992), enantioselektif epoksidasyonda (Kureshy et al., 1999), epoksitlerin halka açmasında (Kim et al., 1999), aromatik ketonların borhidrit redüksiyonunda, metil fenil sülfitin asimetrik oksidasyonunda (Sasaki et al., 1991), silylenol enantioselektif oksidasyonunda (Waldemar et al., 1998) ve benzaldehitlerin trimetilsiklasyonunda geniş bir uygulama alanı vardır. Özellikle, Merk firması şiral amin ve salisilaldehit türevli şiral bakırlı Schiff baz komplekslerini kullanarak anti bakteriyel ilaç Cilastatin endüstriyel üretimini başarılı şekilde geliştirdi (Aratani, 1985). Mohamed et al. tarafından (1R,2R)-(+/-)-1,2-diaminosikloheksan ve şiral bir amin içeren bileşiğin kristal yapısı rapor edildi.

Şiral Schiff baz ligandları serileri aromatik aldehitler ve şiral amino alkollerden sentezlendi. Bu ligandlar % 9–67 (1S,2R)-fenilsikloheksanol vermek için asimetrik halka açmanın fenil lityumlu mezosikloheksen epoksidasyonun da katalizör olarak kullanıldı. Bu reaksiyonlar arasında biyolojik açıdan farklı kompleks moleküllerine dönüştürülebilen ve bu reaksiyonları gerçekleştirebilen şiral katalizörler açıkça görülür. Asimetrik dönüşümlerin en geniş çalışmasının [ONO]-tipindeki rasemik olmayan Schiff baz ligandları sentezlendi. Sülfitin sülfokside oksidasyonu gibi çeşitli asimetrik kimyasal dönüşümlerde Ti(IV), V(IV) ve Cu(II) geçiş metal iyonlu bu ligandların kullanımları incelendi. Amaç sikloheksen epoksidin asimetrik halka açması boyunca katalizör olarak Schiff baz ligandların nasıl etkilediğidir. Mezo-epokside Ogun'in Schiff bazlı katalizlenmiş halka açması içeren çalışmalarında halka açma reaksiyonlarındaki gerçek katalitik türler tanımlanamadı (Oguni ve ark., 1998). Reaksiyonlar için kalabalık bir ortam oluşturur. Schiff baz ligandları % 9–67 (1S,2R)-sikloheksanol içeren fenil lityumlu sikloheksanoksidin, sikloheksen halka açması oldukça iyi enantioselektiflik sağlar. Enantiomerik aşırı fazlalıklar Whelk-01 Pirkle kolonlu HPLC kullanılarak tanımlandı. D-fenilalanin etil ester aminoasidinin sinemaldehitte reaksiyonu, tekli bir stereo izomer gibi β -laktam veren ftalimidoasetilklorürlü, asimetrik staudinger sikloadition reaksiyonu şiral Schiff bazı verdi. (Ojima, 1994). Lityum alüminyumtri (tert-butoxy)hidrite azalmasıyla takip edilen ozanaliz B-laktam hidroxymetile etki etti (Hu, 2002). Bileşikler Escherichia coli, Stophilacoccus citrus, Klebsiella pneumonia ve Bacillus subtilise karşı test edildi. Bu bileşiklerin bazıları potansiyel aktivite gösterdi. D-Fenilalanin etil ester %85 verimde şiral imin fenilalanin (N-Sinnomylden) etki ettiği gösterildi. Metoda göre kuru diklormetanda sinemaldehitte reaksiyon edildi. Ftalimidoasetilklorür çözeltisi 10 santigrat derecedeki şiral Schiff bazı çözeltisine ve kuru metilen klorürdeki trietilamine yavaşça ilave edildi. %80 verimde tek stereo izomer olarak cis- β -laktam bu metodun ilavesiyle üretildi (Gao ve ark., 2003).



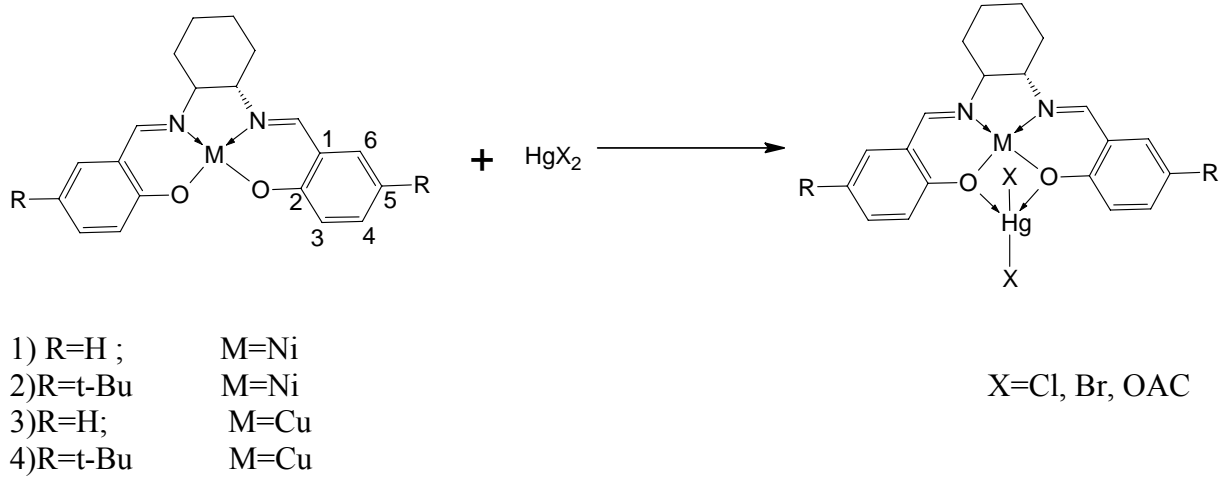
Şekil 2.1. Bazı Yeni Mono ve Beta Bisiklik Laktamlar

Şiral (salen) Mn(III) kompleksleri tarafından katalizlenen fonksiyonel olmayan olefinlerin enantioselektif epoksidasyonlarının ilk örneği 1990'da rapor edildi. Asimetrik reaksiyonun daha çok pratik versiyonlarından biri stekiyometrik oksidant olarak kullanılması ve katalizör olarak Mn(III) kompleksinin kullanılmasıdır. Metal merkezi, terminal oksidant ve ligand yapısındaki çeşitli değişiklikler geliştirildi fakat hiçbiri Şekil 2.2'de tanımlanan mangan kompleksi kadar iyi çıkmadı (Larrow ve ark., 2004).

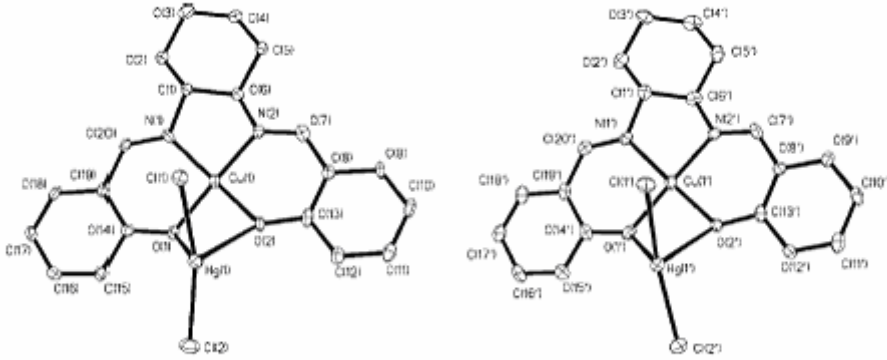


Şekil 2.2. Salen 1 Ligandının Mangan Kompleksi

Şiral bimetalik komplekslerin serileri metal merkezi olarak hem Cu(II) hem de Hg(II) içeren metallere hazırlandı. Kompleksler cis-N₂O₂ kromoforunun merkezinde Cu(II) ve kromofordaki iki oksijen atomu yoluyla Hg(II)'ye bağlanan şiral salen ligandan oluşur (Şekil 2.3.). Cıva tuzlarındaki halojen ve asetat grupları merkezdeki Cu(II)'le birbirini etkiler. Cl-Cu arasındaki kısa mesafe X-ray kristalografik verisinde ortaya çıkar (3.22–3.26 Å). EPR çalışmasında özellikle Cu'lu asetat grubunun güçlü etkileşimi açığa çıkar. Yeni şiral bimetalik komplekslerin sentezi (Liang, 2002) bir cıva tuzu ve bir şiral salen metal komplekslerinin kullanımını gerektirir. Salen komplekslerinin çoğu kloroformda çözünmesine rağmen, yeni bimetalik komplekslerin hiçbiri çözünmez. Salen NiHgX₂ için en iyi çözücüler DMSO ve piridin gibi çok daha güçlü polar çözücülerdir. Salen CuHgX₂ kompleksleri sadece piridinde çözülür. NiHgX₂ ve CuHgX₂ bimetalik kompleksleri arasında çok az fark olmasına rağmen, bir birim hücrede iki molekülün olduğu ortaya çıktı. (Şekil 2.4.)



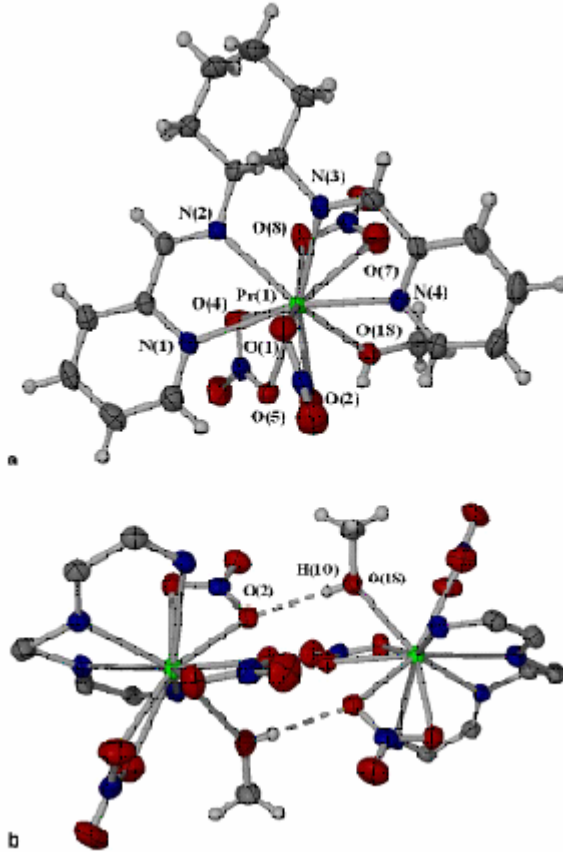
Şekil 2.3. Şiral Bimetalik Cu(II) ve Hg(II) Kompleksi



Şekil 2.4. Şiral Bimetalik Cu(II) ve Hg(II) Kompleksinin Kristal Yapısı

Elektrofilik ve nükleofilik çiftler arasındaki reaksiyonlar özellikle karbon-karbon bağı formlarının oluşmasında asimetrik kataliz için ilginç bir hedef oluşturur. Şiral tridentat Schiff bazı Cr(III) kompleksleri sadece nükleofilik dienler ve basit aldehytler arasındaki enantioselektif ve diastereoselektif Hetero-Diels-Alder (HDA) reaksiyonlarını son derece yüksek bir verimle katalizler. Bu reaksiyon üzerinde performe olmuş mekanik çalışmalar, tek noktada bağlı aldehytin Lewis asit aktivasyonunun basit olarak katalizördeki rolünü gösterir (Colon ve ark., 2004).

Ligand olan N,N'-bis(pridin-2-metil)1,2-diaminosikloheksanın metanoldeki hidratlı lantan(III) nitratin yerini tutan Schiff baz ligandının direkt reaksiyonundan elde edilir. Bütün kompleksler spektroskopik ve termogravimetrik şekilde karakterize edildi. Şekil 2.5.'deki b kompleksinin moleküler yapısında Pr(III) metanol molekülüne koordine olmuş üçlü bidentat şelatlayıcı nitrato ligandlarına bağlı olan yedi oksijen atomu içeren Schiff bazının bütün dört azot atomları ile çevrilidir. Sm(III) üçlü bidentat şelatlayıcı nitrato ligandları içeren Schiff bazı ise dört tane azot atomuyla çevrilidir.



Şekil 2.5. Tetradentat Schiff Bazlı Trivalent Lantanidin Kristal Yapısı

N,N'-bis(pridin-2-metilen)sikloheksan-1,2-diamin Schiff bazlı lantanid(III) kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu araştırıldı. Schiff bazlı lantanidin etkileşimleri asetonitrilde çalışılmasına rağmen sistem seçiminin doğru olduğunu gösteren ilginç sonuçlar verdi. Kompleksler metanolde bir mol Schiff baz ligandıyla bir mol hidratlı lantanit tuzlarının direkt reaksiyonundan hazırlandı. Şekil 2.5'deki kompleks a'nın kristal yapısında her bir hücrede $(Pr(NO_3)_3(MeOH)_L_2)$ 'ye bağlı dimerik hidrojenler kristal yapıdaki piridin halkaları aradaki etkileşimi sağlar. Her bir hücrede $(Sm(NO_3)_3L)$ içeren Şekil 2,5'deki b kompleksinin kristal yapısında metanol molekülleri ve piridin molekülleri arasındaki etkileşimi bir arada tutarak güçlendirir. Şiral tridentat Schiff bazı Cr(III) kompleksleri sadece nükleofilik dienler ve basit aldehitler arasındaki enantioselektif diastereoselektif Hetero-Diels-Alder (HDA) reaksiyonlarını son derece yüksek bir verimle katalizler (Tsiouri ve ark., 2006).

3. MATERYAL ve METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Etil alkol; Riedel de Haan firmasından temin edilmiş olup, tüm çalışmalarda kullanıldı.

0-vanilin; Fluka firmasından temin edilmiş olup, Schiff bazı sentezinde kullanıldı.

Hekzan; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testinde kullanıldı.

Asetonitril; Fluka firmasından temin edilmiş olup elektrokimyasal ölçüm işlemlerinde çözücü olarak kullanıldı.

Dimetilsülfoksit; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testlerinde ve elektrokimyasal ölçüm işlemlerinde çözücü olarak kullanıldı.

Dimetilformamit; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testlerinde ve elektrokimyasal ölçüm işlemlerinde çözücü olarak kullanıldı.

Tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat; Fluka firmasından temin edilmiş olup, elektrokimyasal çalışmalarda hazırlanan çözeltilerin içerisinde destek elektrolit olarak kullanıldı.

Azot gazı; oksidasyon işlemlerinde ortamı inert yapmak için kullanıldı.

Toluen; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testinde kullanıldı.

Kloroform; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testinde kullanıldı.

Metanol; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testinde kullanıldı.

Benzen; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testinde kullanıldı.

Heptan; Fluka firmasından temin edilmiş olup, çözünürlük testinde kullanıldı.

Krom(III) Klorür heksahidrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Merck firmasından temin edilmiş olup, metal komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Mangan(III) Asetat dihidrat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Merck firmasından temin edilmiş olup, metal komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Demir(III) Perklorat nonahidrat ($\text{FeClO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$); Merck firmasından temin edilmiş olup, metal komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (IR) Spektrofotometrisi: Shimadzu 8300 FT-IR, K.S.U. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K. Maraş.

Kütle Spektrofotometresi: LC/MS APCI AGILENT 1100 MSD spektrofotometre (TUBİTAK).

Ultraviyole-Visible (UV-Vis) Spektrofotometresi: Shimadzu 160A, K.S.U. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K. Maraş.

Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR) Spektrofotometresi: Varian XL-300 NMR, Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Erzurum.

Elementel Analiz: LECO CHNS 932 İnönü Üniversitesi, Malatya.

Elektrokimyasal Çalışma: Ivium Stat Elektrokimya Cihazı, K.S.U. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K. Maraş.

Açık Kristal (Rigaku/MSD, 2005).

Yapıyı çözmek için kullanılan program: SHEL XS97 (Sheldrick, 1997) Moleküler grafik: SHEL XL97 (Sheldrick, 1997).

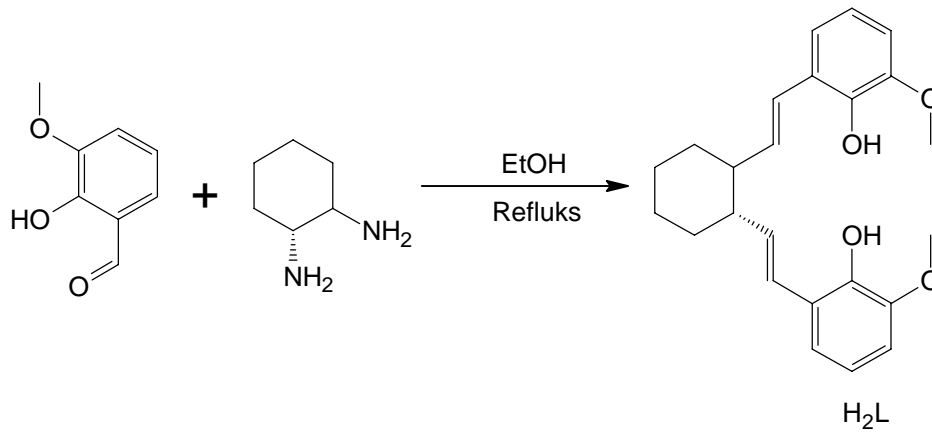
Atatürk Üniversitesi 2003 1219 numaralı X-ray difraktometresi.

3.2. Metod

3.2.1. Ligand Sentezi

3.2.1.1. TransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisiliden)-1,2-diaminosikloheksan Ligandının Sentezi

0.304 gr (2 mmol) *o*-vanilin 100 mL'lik bir cam balon içerisinde 20 mL etil alkolde sıcakta çözüldü. Elde edilen sıcak çözelti içerisine 0.114 gr (1 mmol) (+/-)trans-1,2-diaminosikloheksan ilave edildi. Çözelti 80 °C sıcaklıkta 3–4 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Daha sonra oda sıcaklığında kristallendirilen ürün (H₂L), hekzan ile süzülüş ve vakumda kurutuldu. Ligandın X-ray analizi için tek kristalleri etil alkolden tekrar kristallendirmeye elde edildi. E.N. : 143°C, M.A. : 382.19 gr/mol'dür. Schiff baz ligandının sentez reaksiyonu Şekil 3.2.1.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.2.1.1. H₂L Ligandının Sentez Reaksiyonu

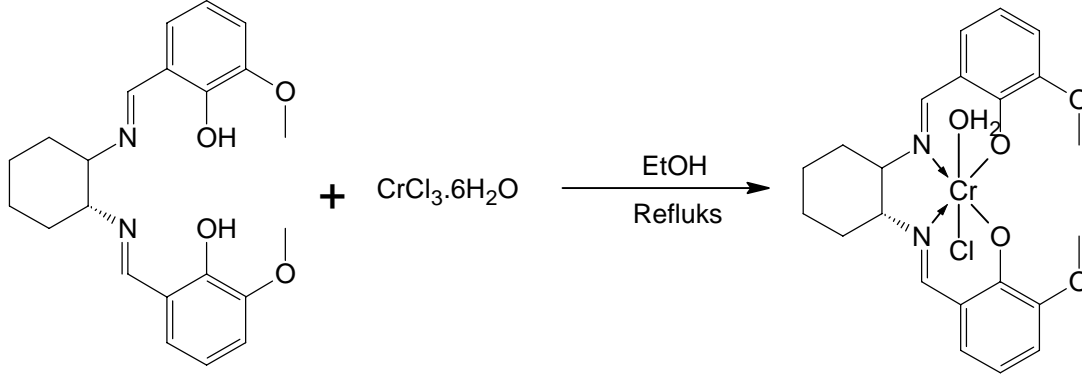
Ligandın elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 69.09, H: 6.85, N: 7.32. Bulunan (%): C, 69.05; H, 6.88; N, 7.35. Sentezlenen sarı renkli Schiff bazı, (etanol, metanol, kloroform) gibi polar çözücülerde tamamen çözünmekte olup, (benzen, toluen, hekzan, heptan) gibi apolar organik çözücülerde az çözünmektedir.

3.2.2. Komplekslerin Sentezi

3.2.2.1. KloroakuatransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosikloheksan krom(III) Kompleksinin Sentezi

0.382 gr (1 mmol) (H₂L) Ligandı ve etanol bir cam balon içerisinde sıcakta karıştırıldı. Üzerine 0.266 gr (1 mmol) CrCl₃.6H₂O ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti yaklaşık 24 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks süzülerek çözeltiden ayrıldıktan sonra, önce etil alkol ve sonra da ılık saf su ile yıkanarak bir desikatörde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. E.N. 300 °C'den büyük olup, M.A. : 485.63 gr./mol dur. Cr(III) kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.2.1.'de verilmiştir.

Kompleksin elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 54.38, H: 5.39, N: 5.77. Bulunan (%): C, 58.44; H, 5.35; N, 5.80. Sentezlenen kahve renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir.

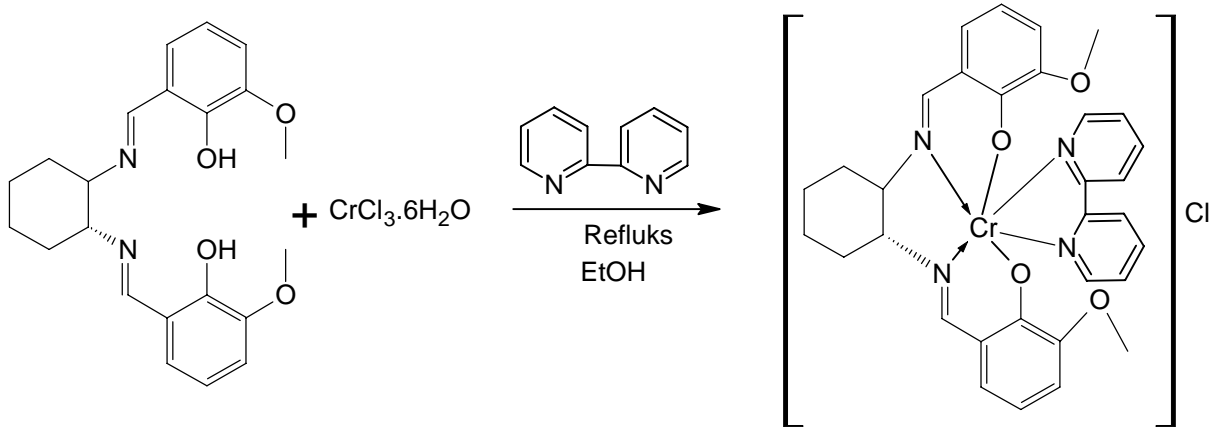


Şekil 3.2.2.1. $[\text{Cr}(\text{L})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

3.2.2.2. 2,2'-BipiridinotransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosiklohekzankrom(III) Kompleksinin Sentezi

0.382 gr (1 mmol) (H_2L) Ligandı ve etanol bir cam balon içerisinde sıcakta karıştırıldı. Üzerine 0.266 gr (1 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. 15 dakika 150°C de üzerine 0.156 gr 2-2'bipiridin eklendi. Renk değişiminden sonra çözelti yaklaşık 24 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks süzülerek çözüldüden ayrıldıktan sonra, önce etil alkol ve sonra da ılık saf su ile yıkanarak bir desikatörde P_2O_5 üzerinden kurutuldu. E.N. 300'den büyük olup, M.A. : 623.82 gr./mol dur. Cr(III) kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.2.2.'de verilmiştir.

Kompleksin elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 61.59, H: 5.17, N: 8.98. Bulunan (%): C, 61.64; H, 5.21; N, 8.94. Sentezlenen siyah renkli kompleks, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir.

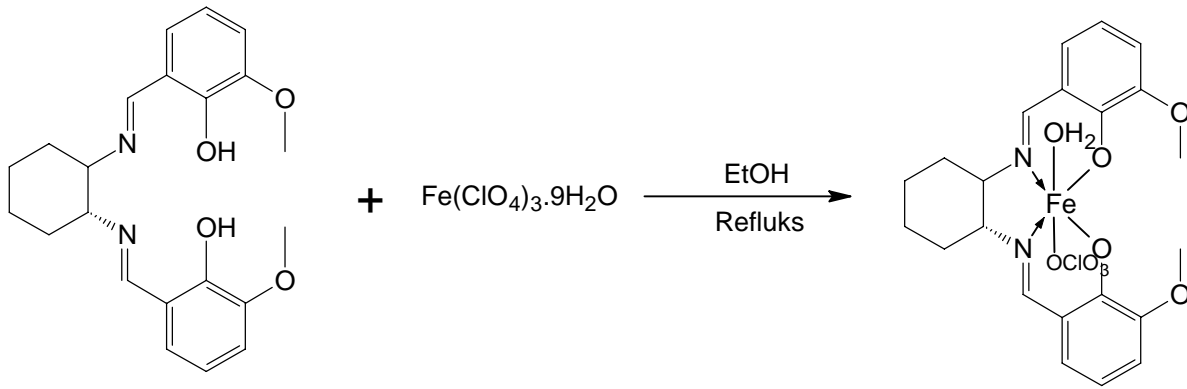


Şekil 3.2.2.2. $[\text{Cr}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{Cl}$ Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

3.2.2.3. PerkloratoakuatransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2- diaminosiklohekzandemir(III) Kompleksinin Sentezi

0.382 gr (1 mmol) (H₂L) Ligandı ve etanol bir cam balon içerisinde sıcakta karıştırıldı. Üzerine 0.516 gr (1 mmol) Fe(ClO₄)₃.9H₂O ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti yaklaşık 24 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks süzülerek çözülden ayrıldıktan sonra, önce etil alkol ve sonra da ılık saf su ile yıkanarak bir desikatörde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. E.N. 300 °C'den büyük olup, M.A. : 553.48 gr./mol dur. Fe(III) kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.2.3.'de verilmiştir.

Kompleksin elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 53.95, H: 5.21, N: 5.72. Bulunan (%): C, 53.98; H, 5.20; N, 5.68. Sentezlenen siyah renkli kompleks DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir.

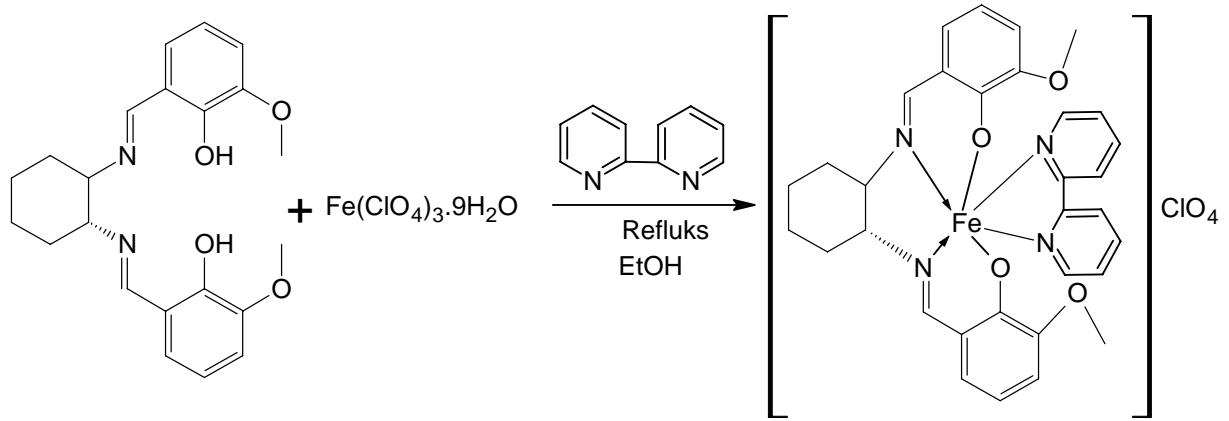


Şekil 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO₄)(H₂O)] Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

3.2.2.4. 2'-2-BipiridinotransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2-diaminosiklohekzandemir(III) Kompleksinin Sentezi

0.382 gr (1 mmol) (H₂L) Ligandı ve etanol bir cam balon içerisinde sıcakta karıştırıldı. Üzerine 0.516 gr (1 mmol) Fe(ClO₄)₃.9H₂O ilave edildi. 15 dakika 150 °C'de üzerine 0.156 gr 2-2' bipiridin eklendi. Renk değişiminden sonra çözelti yaklaşık 24 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks süzülerek çözülden ayrıldıktan sonra, önce etil alkol ve sonra da ılık saf su ile yıkanarak bir desikatörde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. E.N. 203°C, M.A. : 691.67 gr./mol dur. Fe(III) kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.2.4.'de verilmiştir.

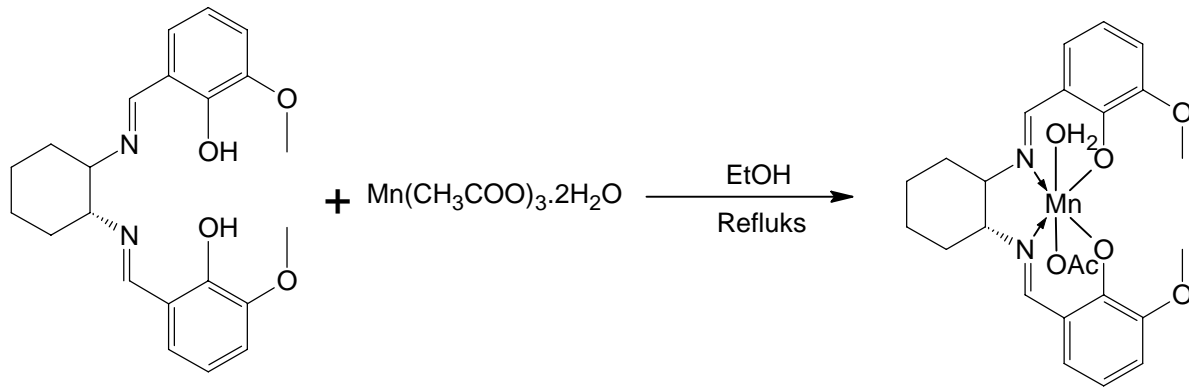
Kompleksin elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 55.55, H: 4.66, N: 8.10. Bulunan (%): C, 55.51; H, 4.71; N, 8.14. Sentezlenen siyah renkli kompleks DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir.

Şekil 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO₄ Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

3.2.2.5. AsetatoakuatransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2- diaminosikloheksanmangan(III) Kompleksinin Sentezi

0.382 gr (1 mmol) (H₂L) Ligandı ve etanol bir cam balon içerisinde sıcakta karıştırıldı. Üzerine 0.268 gr (1 mmol) Mn(CH₃OO)₃·2·H₂O ilave edildi. Renk değişiminden sonra çözelti yaklaşık 24 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks süzülerek çözülden ayrıldıktan sonra, önce etil alkol ve sonra da ılık saf su ile yıkanarak bir desikatörde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. E.N. 245 °C, M.A.: 630.29 gr/mol dur. Mn(III) kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.2.5.'de verilmiştir.

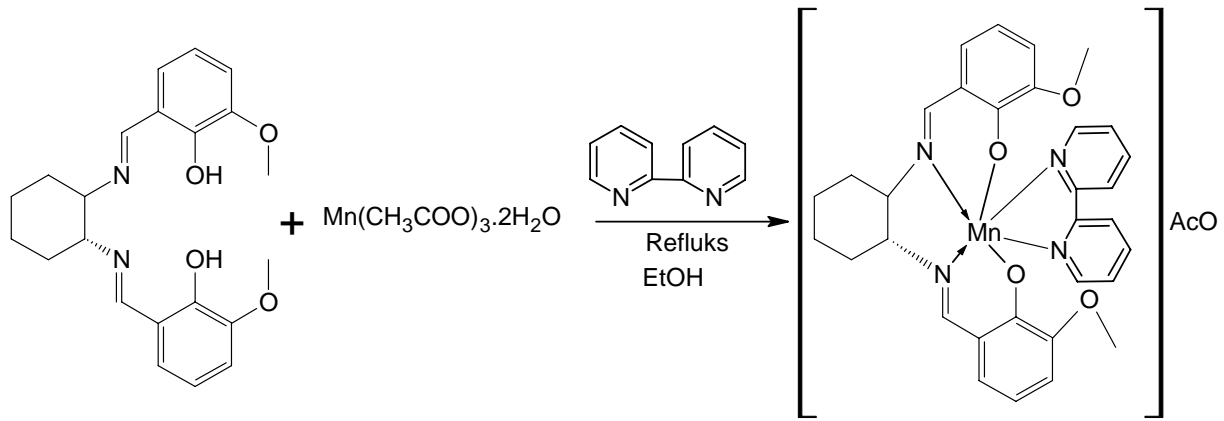
Kompleksin elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 56.25, H: 5.70, N: 5.47. Bulunan (%): C, 56.29; H, 5.75; N, 5.51. Sentezlenen açık kahve renkli kompleks DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir.

Şekil 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H₂O)] Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

3.2.2.6. 2'-2-BipiridinotransN,N'-Bis(3,3'-metoksisalisilideniminato)-1,2- diaminosiklohekzanmangan(III) Kompleksinin Sentezi

0.382 gr (1 mmol) (H₂L) Ligandı ve etanol bir cam balon içerisinde sıcakta karıştırıldı. Üzerine 0.268 gr (1 mmol) Mn(CH₃OO)₃.2H₂O ilave edildi. 15 dakika 150°C de üzerine 0.156 gr 2-2'bipiridin eklendi. Renk değişiminden sonra çözelti yaklaşık 24 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken kompleks süzülerek çözülden ayrıldıktan sonra, önce etil alkol ve sonra da ılık saf su ile yıkanarak bir desikatörde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. E.N. 215°C, M.A. : 650.131 gr./mol dur. Mn(III) kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.2.6.'de verilmiştir.

Kompleksin elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 46.05, H: 3.86, N: 6.71. Bulunan (%): C, 46.09; H, 3.89; N, 6.74. Sentezlenen kahve renkli kompleks DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir



Şekil 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

3.2.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CH₃CN, DMSO, DMF çözücü ortamlarında incelendi. Elektrokimyasal çalışmalarda komplekslerin 10⁻³ molarlık çözeltileri hazırlandı. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumhekzaflorofosfatın 0.1 molarlık çözeltileri kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar 100 mV/s ve 500 mV/s'da yapıldı. Referans elektrot olarak Ag⁺-AgCl, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve çalışma elektrodu olarakta camı karbon elektrot kullanıldı. Elektrokimyasal çalışma sırasında reaksiyon ortamından azot gazı geçirilerek reaksiyon ortamının inert bir ortam olması sağlandı.

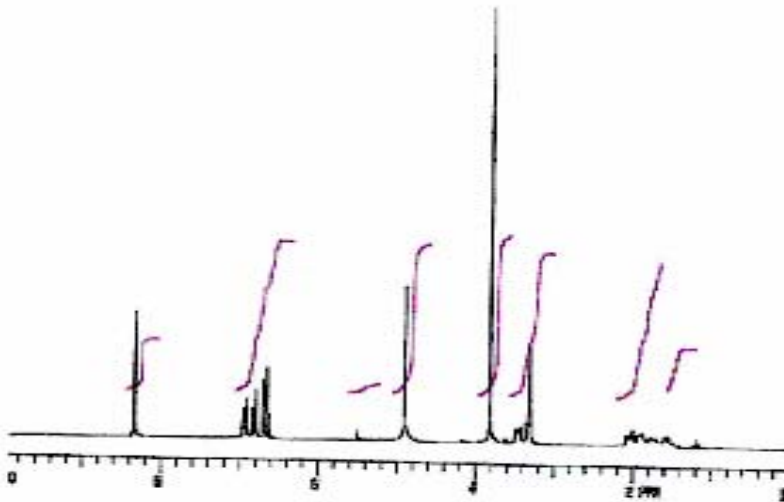
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 1,2-diaminosikloheksan ile o-vanilinın alkollü ortamda reflüks edilmesiyle Schiff bazı elde edildi. Bu Schiff bazı trans-N,N'-Bis(3-metoksi-salisiliden)-1,2-diamino sikloheksan (H₂L) ligandır. Elde edilen Schiff bazı -OCH₃ grubu içermektedir. Bu grup özellik olarak halkadan elektron çekici olduğundan ligandların reaksiyona girme eğilimini düşürmektedir. Diğer bir sorun ise komplekslerin elde edilişleri sırasında -OCH₃ grubundaki O atomlarının reaksiyona girme ihtimalleridir. Elde edilen ligand -OH, OCH₃ gibi polar gruplara sahip olduğundan çözünürlükleri oldukça yüksektir. Örneğin; etanol, metanol, kloroform, DMF, DMSO gibi polar özellikteki çözücülerdeki çözünürlüğü yüksektir.

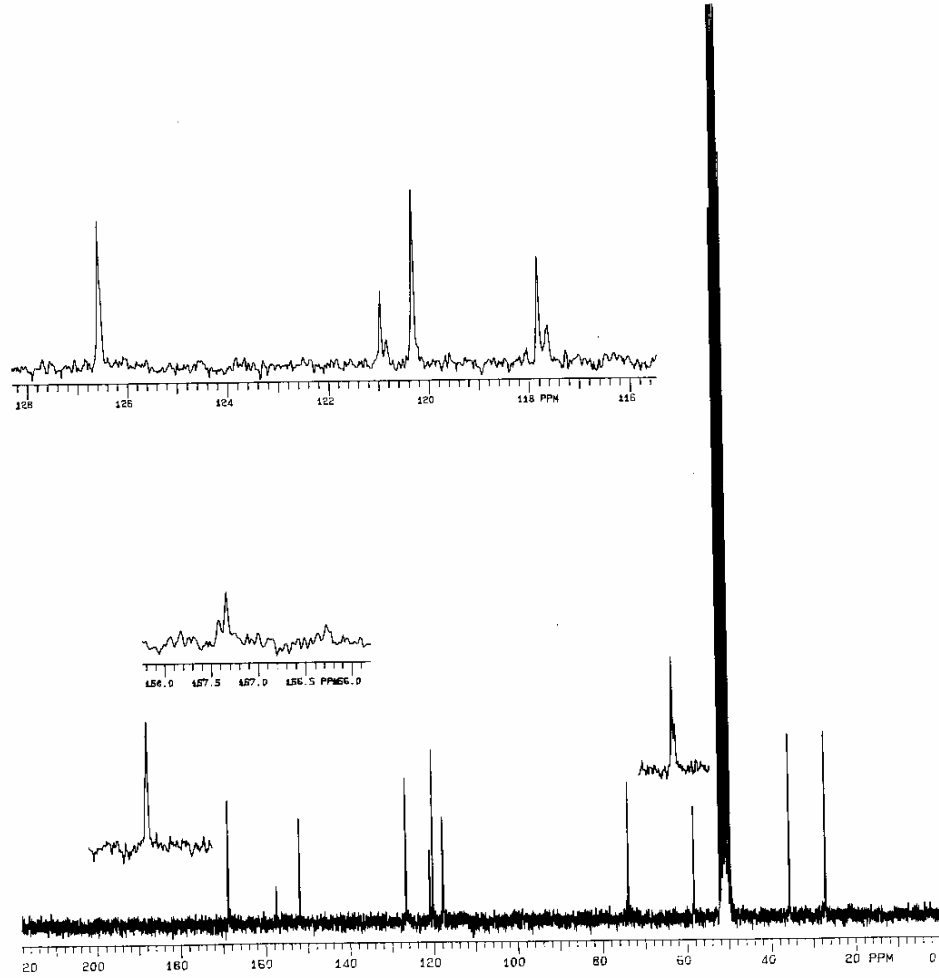
Ligand oda şartlarında bozunmaksızın uzun bir müddet saklanabilmektedir. Fakat elde edilen kompleksler polar gruplar üzerinden koordinasyona girdiklerinden liganda oranla çözünürlük açısından oldukça zayıftır. Komplekslerin sentezlenmesi sırasında 1:1 oranında ligand ve metal alınarak bir gece boyunca reflüks edildi. Ligandın oda sıcaklığındaki kararlılığı oldukça yüksektir ve bozunmadan uzun bir müddet saklanabilmektedir. Ancak çözünürlük açısından değerlendirildiğinde sadece DMF veya DMSO gibi polar organik çözücülerde iyi çözünmektedir.

Ligandın ¹H-NMR spektrumu DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak alındı. H₂L ligandının ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.'de verilirken, ¹³C-NMR spektrumu ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Ligandın ¹H-NMR spektrumunda azometin grubuna ait singlet 8.33 ppm'de, aril-H gruplarına ait singletler 6.62–6.95 ppm aralığındadır. CH/CH₂ gruplarına ait singletler 3.35–1.25 ppm aralığındayken, -OCH₃ grubunun karakteristik sinyali 3.81 ppm'de gözlenmiştir.

Ligandın kütle spektrumu APCI-LC/MS yöntemi ile alındı. Kütle spektrumunda ligandın [M+1]⁺ molekül iyon piki m/z 391'de görülmektedir. Ligandın elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 69.09, H: 6.85, N: 7.32. Bulunan (%): C, 69.05; H, 6.88; N, 7.35.

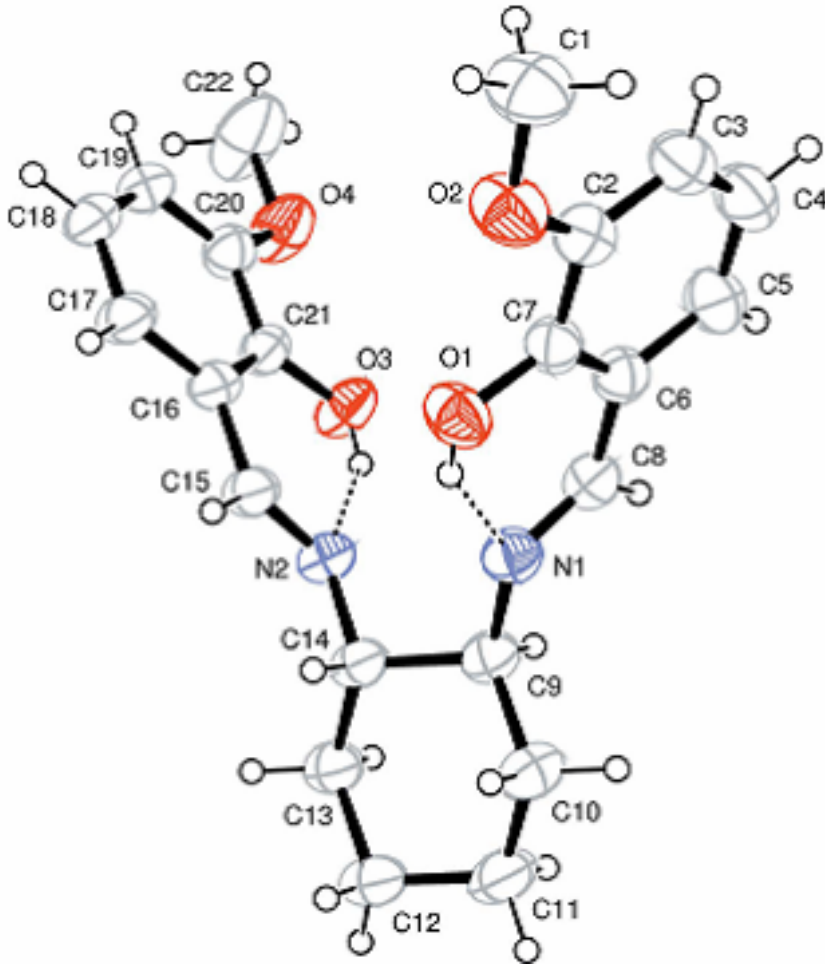


Şekil 4.1. H₂L Ligandın ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.2. H₂L Ligandın ¹³C-NMR Spektrumu

Ligandın ¹H-NMR spektrumu DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak alındı. H₂L ligandının ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.'de verilirken, ¹³C-NMR spektrumu ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Ligandın ¹H-NMR spektrumunda azometin grubuna ait singlet 8.33 ppm'de, aril-H gruplarına ait singletler 6.62–6.95 ppm aralığındadır. CH/CH₂ gruplarına ait singletler 3.35–1.25 ppm aralığındayken, -OCH₃ grubunun karakteristik sinyali 3.81 ppm'de gözlenmiştir.

Ligandın kütle spektrumu APCI-LC/MS yöntemi ile alındı. Kütle spektrumunda ligandın [M+1]⁺ molekül iyon piki m/z 391'de görülmektedir. Ligandın elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 69.09, H: 6.85, N: 7.32. Bulunan (%): C, 69.05; H, 6.88; N, 7.35.



Şekil 4.3. H₂L Ligandın Kristal Yapısı

Şekil 4.3.'te verilen ligandın X-ray single kristal analizi Yrd. Doç. Dr. Ertan Şahin tarafından, analiz sonuçlarının yorumunu ise Yrd. Doç. Dr. Mehmet Aslantaş tarafından yapılmıştır. Trans-N,N'-Bis(3-metoksisisiliden)-1,2-diaminosikloheksan, C₂₂H₂₆N₂O₄ kapalı formülüne sahip bileşik, trans-1,2-disubstitüsyonlu sikloheksan ile o-vanilin etanol ortamda reaksiyonuyla hazırlandı. Moleküler yapısı O-H-intramoleküler hidrojen bağıyla saptandı. Sikloheksan halkasında sandalye konformasyonu benimsenir. Moleküldeki her 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit grubu hemen hemen düzlemseldir. Düzlemsel alandaki maksimum sapmalar sırasıyla C₁ ve C₂₂ atomları için 0.064 (3) ve 0.034 (4) Å'dır. Moleküler yapı iki tane O-H...N intramoleküler hidrojen bağıyla dengede tutulur.

Çizelge 4.1. H₂L Ligandının Hidrojen Bağı Geometrisi

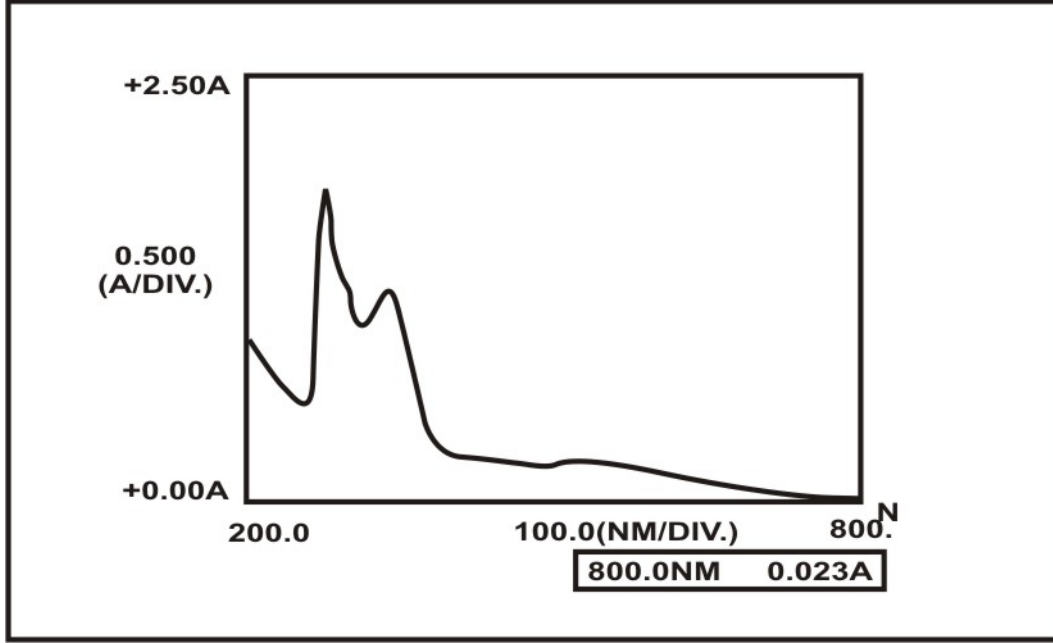
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
01-H7...N1	0.82	1.86	2.590(3)	147
03-H21...N2	0.82	1.92	2.644(3)	147

Çizelge 4.1.'de H₂L ligandının hidrojen bağı geometrisi verilmiştir. H atomları C₈ ve C₁₅ atomlarına bağlanır. Diğer H atomları geometrik olarak ideal pozisyonlardadır.(C-H: 0.93–0.98 ve O-H. 0.82 Å)

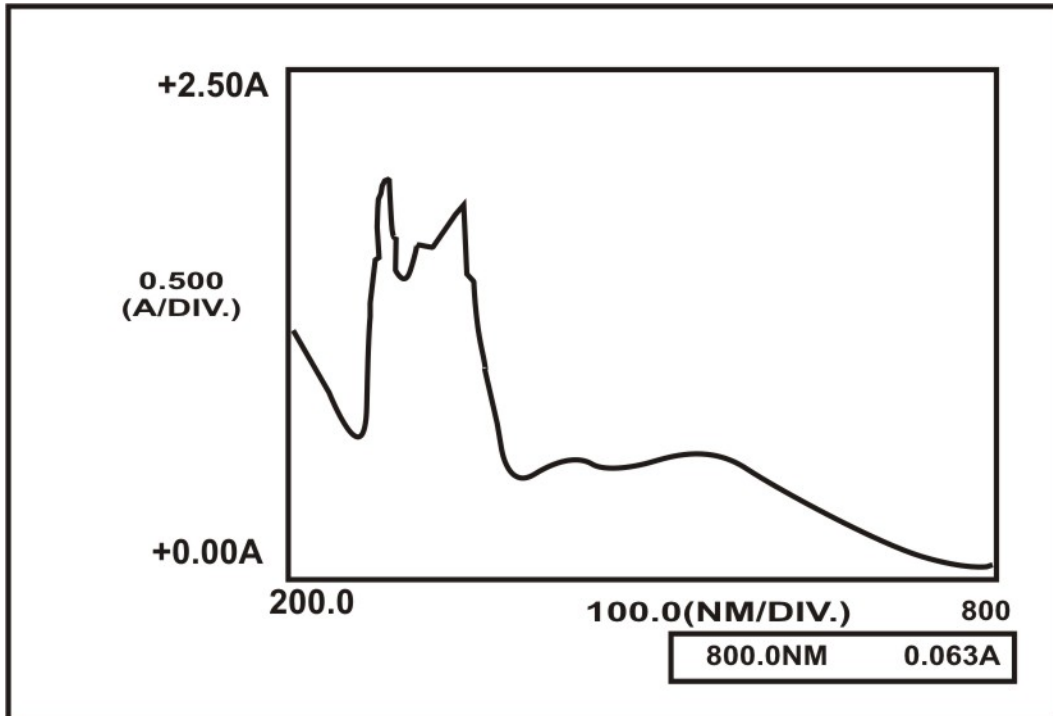
Çizelge 4.2. H₂L Ligandının ve Komplekslerinin UV Değerleri

Bileşik	λ max (nm)	Geçişler	Renk
H ₂ L	302, 323, 422	n-π* , π-π*	Açık sarı
[Cr(L)(2,2'-dip)]Cl	301, 418	n-π* , π-π* , d-d	Siyah
[Cr(L)(Cl)(H ₂ O)]	280, 428	n-π* , π-π* , d-d	Kahverengi
[Mn(L)(AcO)(H ₂ O)]	302,322,403	n-π* , π-π* ,d-d	Açık kahve
[Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)]	281, 345, 444, 546	n-π , π-π , d-d	Siyah
[Fe(L)(2,2'-dip)](ClO ₄)	280, 345, 524	n-π* , π-π* , d-d	Siyah
[Mn (L) (2,2'-dip)] AcO	284, 406	n-π* , π-π* , d-d	Kahverengi

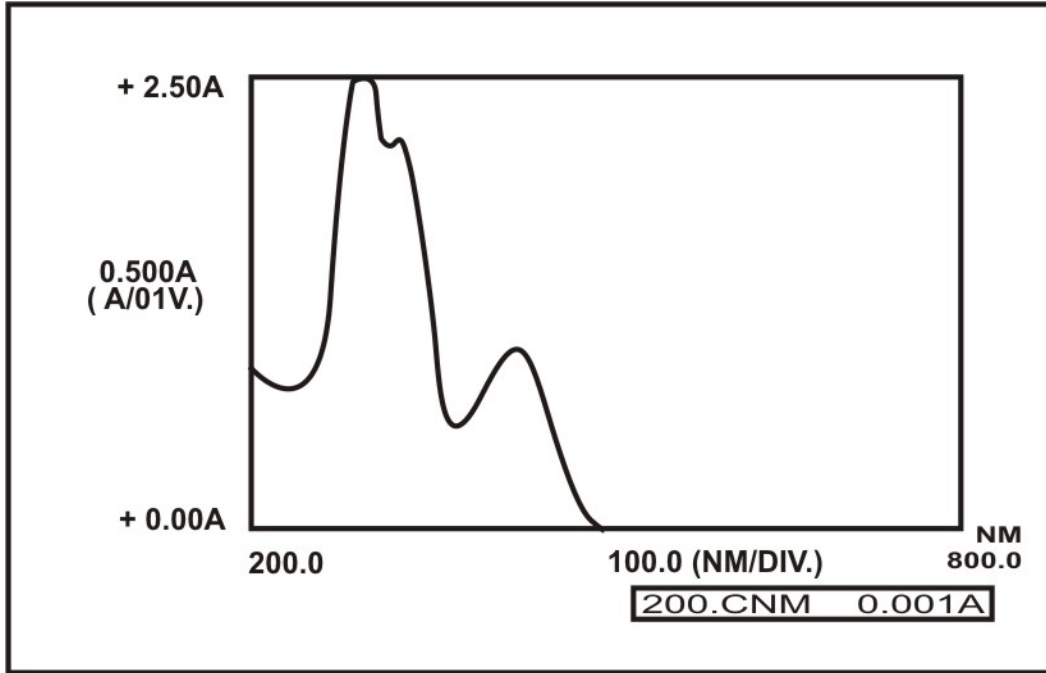
Ligandın ve komplekslerin elektronik spektrumları etanol ortamında 200–1100 nm aralığında incelendi ve elde edilen spektral değerler Çizelge 4,2'de verilmiştir. Schiff bazı metal kompleksleri olarak Fe(III), Cr(III) ve Mn(III) kompleksleri elde edildi. Fe komplekslerinin UV spektrumları Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te verilmiştir. Bu komplekslerinin görünür bölgedeki d-d geçişleri 524-546 nm aralığında görüldü. 345- 444 nm aralığındaki bandlar d_π(Fe) π*(ligand) metalden liganda yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.2.'de verilen yaklaşık 300 nm civarındaki yüksek enerjili bölgede sürülen absorpsiyon bandları ise ligand geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Mangan komplekslerinde 284- 409nm aralığındaki bandlar d_π (Mn) π* (simetrik / asimetric) MLCT (metalden liganda yük transfer geçişleri) geçişleridir. Oluşan bandlar metalden liganda veya liganttan metale yük transfer geçişlerinin olduğunu gösterir.



Şekil 4.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO₄ Kompleksinin UV Spektrumu



Şekil 4.5. [Fe(L)(ClO₄)(H₂O)] Kompleksinin UV Spektrumu



Şekil 4.6. H₂L Ligandın UV Spektrumu

H₂L ligandının UV spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.2'de verilen tabloda ligandın 422 nm'deki bant $n-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. 323 nm'deki bant $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedilirken, 302 nm'deki bant ise $\delta-\delta^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir.

Çizelge 4.3. H₂L Ligandının ve Komplekslerinin FT- IR Değerleri (cm⁻¹) (KBr)

Bileşik	v(OH)	v(CH=N)	v (C-OH)	v(M-O)	v(M-N)
H ₂ L	3450	1627	1255	-	-
[Cr(L)(2,2'-dip)]Cl	-	1604	1323	520	436
[Mn(L)(AcO)(H ₂ O)]	3419	1622	1311	584	440
[Fe(L)(ClO ₄)(H ₂ O)]	3421	1610	1085	580	426
[Fe(L)(2,2' dip)](ClO ₄)	-	1631	1083	629	428
[Mn(L)(2,2'-dip)]AcO	-	1622	1311	585	439

H₂L ligandı ve onun metal komplekslerinin IR bilgileri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. H₂L ligandının IR spektrumu Şekil 4.7'de verilmiştir. Ligand karboksil, azometin ve fenolik C-OH gruplarına sahiptir. Ligandın spektrumunda 3450 cm⁻¹ aralığında v(OH) titreşiminden kaynaklanabilecek geniş bantlar(pikler) görülür. Liganda fenolik -OH ve azometin grupları boyunca görülen molekül içi hidrojen bağından dolayı geniş bantlar görülür. (Çizelge 4.3.) Komplekslerde bu bantlar M-O veya M-N bağlı olarak daha farklı bölgelere kaymaktadır. Azot ve oksijen atomları arasındaki ligandlarla M(III) iyonları arasındaki bağ özellikle v(M-O) ve v(M-N)'den dolayı 520–629 ve 426–440 aralığındadır.

Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CH₃CN, DMSO, DMF çözücü ortamlarında incelendi Elde edilen veriler Çizelge 4.4. 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda komplekslerin 10⁻³ molarlık çözeltileri hazırlandı. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumhekzaflorofosfatın 0.1 molarlık çözeltileri kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar 100 mV/s ve 500 mV/s'da yapıldı. Referans elektrot olarak Ag⁺-AgCl, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak da camı karbon elektrot kullanıldı. Elektrokimyasal çalışma sırasında reaksiyon ortamından azot gazı geçirilerek reaksiyon ortamının inert bir ortam olması sağlandı. Çizelge 4.4.'de verilen elektrokimyasal verilerinde Cr(III) komplekslerinin CH₃CN çözücü ortamındaki ve 100 mV/s'deki yükseltgenme potansiyelleri -1.22 ile 0.18 V arasındadır. Çizelge 4.5.'de verilen aynı tarama hızında fakat DMSO çözücü ortamında -1.54 ile -0.78 volt arasında, Çizelge 4.6.'da verilen elektrokimyasal verilerinde DMF çözücü ortamında ise +0.88 ile -0.59 volt arasında gözlenmiştir. İndirgenme potansiyelleri ise sırasıyla CH₃CN 0.295 ile 0.125 volt, DMSO'da 0.185 ile 0.095 volt ve DMF ortamında ise 0.225 ile 0.185 volt arasında gözlemlenmiştir. İndirgenme potansiyelleri Çizelgeler 4.4.-4.6'dan da görüldüğü gibi indirgenme potansiyelleri pozitif değerlere sahiptir. Yine aynı komplekslerin 500 mV/s tarama hızında yapılan elektrokimyasal çalışmalarında CH₃CN yükseltgenme potansiyelleri -1.03 ile 0.23 volt, DMSO ortamında -0.91 ile -0.75 volt arasında ve DMF otamında -1.06 ile -0.490 volt arasındadır. Aynı komplekslerin indirgenme potansiyelleri ise +0.28 volt -0.12 volt arasındadır. Elde edilen değerler dikkate alındığında yükseltgenme potansiyellerinin tarama hızının artmasıyla daha pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Benzer elektrokimyasal sonuçlar diğer metal kompleksler içinde gözlemlenmiştir. Komplekslerin CH₃CN, DMSO, DMF çözücü ortamlarındaki Elektrokimyasal Şekiller (CV)'leri Ek Şekiller kısmında verilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ilk aşamada H₂L şiral Schiff bazı sentezlendi. H₂L ligandı trans-1,2-diaminosikloheksan ile o-vanilin bileşiklerinin etil alkollü ortamda reflüks edilmesiyle hazırlandı. Elde edilen Schiff baz ligandının karakterizasyonu analitik ve spektroskopik yöntemlerle yapılarak, H₂L ligandının kristal yapısı aydınlatıldı. Ligandın Fe(III), Mn(III), ve Cr(III) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonları da spektroskopik ve analitik yöntemlerle yapıldı.

Ligandın ¹H-NMR spektrumunda da görüldüğü üzere azometin grubuna ait singlet 8.33 ppm'de, aril-H grubundaki singletler 6.62–6.95 ppm aralığında gözlemlenmektedir. CH/CH₂ grubuna ait singletler 3.35–1.25 ppm aralığındayken, OCH₃ grubunun karakteristik sinyali 3.81 ppm'de görülmektedir. Kütle spektrumunda ligandın [M+1]⁺ molekül iyon piki m/z 391'de görülmektedir. Ligandın elementel analiz sonuçları: Hesaplanan (%): C: 69.09, H: 6.85, N: 7.32. Bulunan (%): C, 69.05; H, 6.88; N, 7.35. olduğu tespit edildi.

Sentezlenen Schiff baz ligandının Cr(III) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde ligand ve metal arasındaki etkileşimin 1:1 oranında olduğu gözlemlendi. H₂L ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3450 cm⁻¹ aralığında ν(OH) titreşiminden kaynaklanabilecek geniş bantlar(pikler) görüldü. Geniş bantların fenolik –OH ve azometin grupları boyunca görülen molekül içi hidrojen bağından kaynaklandığı tespit edildi. Komplekslerde bu bantlar M-O veya M-N bağlı olarak daha farklı bölgelere kaymaktadır. Azot ve oksijen atomları arasındaki ligandlarla M(III) iyonları arasındaki bağ özellikle ν(M-O) ve ν(M-N)'den dolayı 520–629 ve 426–440 aralığındaki bantların varlığında daha fazla kuvvetlenmiştir. Fe(III), Cr(III) ve Mn(III) kompleksleri elde edildi. Ligandın spektrumunda 422 nm'deki bant n-π* geçişinden kaynaklanmaktadır. 323 nm'deki bant π-π* geçişlerini gösterirken, 302 nm'deki bant ise δ-δ* geçişlerinden ileri gelmektedir. Fe komplekslerinin görünür bölgedeki d-d geçişleri 524–546 nm aralığında görüldü. 345–444 nm aralığındaki bandlar d_π(Fe)-π*(ligand) metalden liganda yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 300 nm civarındaki yüksek enerjili bölgede sürülen absorpsiyon bandları ise ligand geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Mangan komplekslerinde 284–409 nm aralığındaki bandlar d_π(Mn)-π* (simetrik/asimetrik) MLCT (metalden liganda yük transfer geçişleri) geçişleridir. Oluşan bandlar metalden liganda veya liganttan metale yük transfer geçişlerinin olduğunu gösterir.

Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CH₃CN, DMSO, DMF çözücü ortamlarında incelenmiştir. Cr(III) komplekslerinin CH₃CN çözücü ortamındaki ve 100 mV/s'deki yükseltgenme potansiyelleri -1.22 ile 0.18 V arasındadır. Aynı tarama hızında fakat DMSO çözücü ortamında -1.54 V ile -0.78 V arasında, DMF ortamında ise +0.88 V ile -0.59 V arasında gözlenmiştir. İndirgenme potansiyelleri ise sırasıyla 0.295 V ile 0.125 V, 0.185 V ile 0.095 V ve DMF ortamında ise 0.225 V ile 0.185 V arasında gözlemlenmiştir. İndirgenme potansiyelleri Çizelgeler 4.4.-4.6'dan da görüldüğü gibi indirgenme potansiyelleri pozitif değerlere sahiptir. Yine aynı komplekslerin 500 mV/s tarama hızında yapılan elektrokimyasal çalışmalarında CH₃CN yükseltgenme potansiyelleri -1.03 V ile 0.23 V, DMSO ortamında -0.91 V ile -0.75 V arasında ve DMF otamında -1.06 V ile -0.490 V arasındadır. Aynı komplekslerin indirgenme potansiyelleri ise +0.28 V -0.12 V arasındadır. Elde edilen değerler dikkate alındığında yükseltgenme potansiyellerinin tarama hızının artmasıyla daha pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Benzer elektrokimyasal sonuçlar diğer metal kompleksler içinde gözlemlenmiştir. Sentezlediğimiz komplekslerin elektrokimyasal özellikleri dikkate alındığında tarama hızı ve çözücünün yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tarama hızları değiştirilerek elektrokimyasal özelliklerin farklı şekillerde incelenebileceği buna bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerin tarama hızıyla nasıl etkilendiğinin sonuçlarının araştırılması teoride ve pratikte faydalı bilgiler sağlayacağı son derece önemlidir.

KAYNAKLAR

ALLEN, F.H.; KENNARD, Q.; WATSON, D.G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A.G.; TAYLOR, 1987, Tables Of Bond Lengths Determined By X-Ray And Neutron-Diffraction. 1. Bond Lengths In Organic-Compounds. Journal Of The Chemical Society-Perkin Transactions, 2 (12): S1-S19.

ARATANI, T. Pure Apple Chem., 57, (1985). Catalytic Asymmetric-Synthesis Of Cyclopropane-Carboxylic Acids-An Application Of Chiral Copper Carbenoid Reaction.

ATWOOD, D.A.; JEGIER, J.A.; RUTHERFORD, D.; J.Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6779–6780. Cationic aluminum compounds with potential relevance to Lewis-acid catalysis.

BLESSING, R.H. (1995). Acta Cryst. A51, 33–38. Anempirical correction for absorption anisotropy.

BLIGH, S.W.A.; CHOI, N.; EVOGOROV, E.G.; Mc Port'in, M.; While K.N. Journal Of The Chemical Society Dalton Transactions. (2001) 21: 3169–3172. Dimeric yttrium(III) and neodymium(III) macrocyclic complexes: potential catalysts for hydrazinyl cleavage of double-stranded DNA.

CHEN, S.W.; YIN, HD; WANG, D.Q.; KONG, X.F. Acta Crystallographica Section E-Structure Reports E62, (2006) a2043-a2044. 2-hydroxy–3-methoxybenzaldehyde(pyridinium–4-ylcarbonyl)hydrazonchloride hemihydrate.

CHANG, S.; GALVIN, J.M.; JACOBSEN, E.N.; J.Am.Chem.Soc. (1994), 116, 6937–6938. Effect of Chiral Quaternary Ammonium Salts on (salen) Mn-Catalyzed Epoxidation of cis-Olefins. A Highly Enantioselective, Catalytic Route to Trans-Epoxides

CLARKE, E.F.; MC GORRIGLE, E.M.; GILHEANY, D.G.; Chemistry Department, Centre for Synthesis and Chemical Biology, Institute of Biomolecular and Biomedical Sciences University of College Dublin, Ireland, Arkivao (2005), 30-38. Cr-Salen mediated asymmetric epoxidation of alkenes : rational kompleks design and substrate scope of catalyst.

COLON, M. L.; QION, S.Y.; VONDERWEER, D.; BU, X.B.; Inorganico Chemico Acto 357 (2004) 83-88. Chiral bimetallic complexes from chiral salen metal complexes and mercury (II) halides and acetates the anionic groups: interact with Cu (II) in apical position.

CORTEZ, N.A.; LUCIO Z.; LOPEZ, F.; HOKE M.P.; AGUIRRE, G.; HELLBRS, L.H.; SOMANATHEN. Rev. Soc. Quim. Mex. (2004), 48, 53-57. Enantioselective ring opening of meso –cyclohexene epoxide with phenyllithium catalyzed by chiral Schiff base ligands.

COZZI^a, P.G. Chem. Soc. Rev. (2004), 33, 410-421. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects.

^aDipartimento di Chimica ‘‘G. Ciamicion’’, Vial Selmi 2, 40126 Bologna, Italy.

DA SILVA, M.A.V.R.; DA SILVA, M.D.M.cR.; MONTE, M.J.S.; GONCLVES, J.M.; FEMONDES, E.M.R. Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions (1997) (7) :1257-1262. Energetic of metal-ligand binding in copper (II) complexes of two Schiff bases.

ERDIK, E. (1999) Temel Üniversite Kimyası, Ankara 1165s.

ERNEST, L.; ELIEL and SAMUEL, WILEN, H. (1994) Wiley-Interscience. The stereochemistry of organic compounds.

FARRUGIA, L.J. (1997). J.Ampl. Cryst. 30, 565. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI).

FARRUGIA, L.J. (1999). J.Ample. Cryst. 32, 837-838. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography.

FESSENDEN, R.J.; FESSENDEN, J.S.; LOGUE, M.W. (2001) Organik Kimya Güneş Kitabevi, Ankara 1170s.

GAO¹, W.T. and ZHENG², Z. Molecules (2003) 8, 788-792. Synthesis and characterization of chiral nitrobenzaldehyde Schiff base ligands.

¹Institute of Superfine Chemicals, Bahai Universty, Jinzhau, 121003, P.R. China

²Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Acedemy of Sciences, Dalion 116023, P.R. China.

GAMA^a, A.; FLORES^b, L.Z.; AGUIRRE, G.; PARRO, H.M.; Somonothén, R.; WALSH, P.J. Tetrahedron : Asymetry 13 (2002) 149-154. Sterik effects in the design of chiral Schiff base titanium complexes: New catalysts for asymmetric trimethylsilylcyonation of aldehydes.

^aCentro de Graduadose Investigacion, Institute Tecnologic de Tijuana, Apartado postal 1166, 22000 Tijuana, BC Mexico

^bDepartment of Chemistry, Universty of Pennsylvanina, 231 South 34 th Street, Philadelphia, PA 19104-6323, USA.

GAQUERE, A.; LIANG, S.; HSU, F.L.; BU, X.R. Tetrahedron: Asymmetry (2002) 13 (19): 2089-2093. The readily available tert-pentyl group as a most effective simple directing group for asymmetric synthesis Salen-Mn(III)-catalyzed epoxidation .

HAUFE, G.; BRUNS, S.; RUNGE, M. Journal Of Fluorine Chemistry (2001) 112 (1): 55-61. Enantioselective ring-opening of epoxide by HF-reagents-Asymmetric synthesis of fluora lactones.

HANSEN, K.B.; LEIGHTON, J.L.; JACOBSEN, E.N. Journal Of The American Chemical Society (1996) 118 (44): 10924-10925. On the mechanisim of asymmetric nucleofilic ring-opening of epoxides catalyzed by (salen) Cr-III complexes.

HOLLAND, D.; LAIDLER, D.A.; MILNER, D.J. Journal Of The Molecular catalysis (1981). 11 (1): 119-127. Catalytic asymmetric-synthesis of cyclopropane carboxylates-ligand-reagent interactions in diazoabearing sugar-Schiff base ligands.

HU, X.P. Doctoral Dissertotion Dolion Institue of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, (2002).

JACOBSEN, E.N. Accounts Of Chemical Research (2000) 33 (6): 421-431 421. Asymmetric catalysis of epoxide ring opening reaction.

JARROHPOUR, A.A.², SHEKORRIZ, M.¹; TOSLIMI, A.². *Molecules* (2004) 9, 939-948. Asymmetric Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Mono and Bicyclic β -Lactams.

¹ Chemistry Department, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz 71454, Iran.

² Institute of Standards and Industrial Research of Iran, Shiraz 71447, Iran.

JING, Z.L.; YU, M.; CHEN, X.; DIAG, C.H.; DENG, Q.L.; FAN, Z.; (2005). *Acta Cryst . E* 61, o145-o146. 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone dimethylformamide solvate.

KATSUKI, T. *Synlett* (2003) 281–298. Some Recent Advances in Metallozen Chemistry.

KENNETH, J.Q.; SHIOW, J.W. Cynthia, J.B. *Tetrahedron Lett.* (1992) 33 1001–1004. Alkene aziridination and epoxidation catalyzed by chiral metal salen complexes.

KIM, W.B.; LEE, J.S. *Catal Lett.* (1999) 63, 83–89. A new process for the synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol over heterogeneous catalysts.

KIM, G.J.; SHIN, J.H. *Catalysis Letters*, (1999) 63 (1-2): 83-90. Application of new unsymmetrical chiral Mn(III), Co(II,III) and Ti(IV) salen complexes in enantioselective Catalytic reactions

KRUSE, C.G. In *Chirality in Industry*; COLLINS, A.N; SHELDROLE, G.N.; CROSBY, J., Eds.; WILEY, J. & Sons: New York, (1994).

KURESHY, R.I.; KHAN, N.H.; ABDI, ST. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* 150 (1–2): 163–173. Synthesis, physico-chemical studies and solvent-dependent enantioselective epoxidation of 1,2-dihydronaphthalene catalysed by chiral ruthenium(II) Schiff base complexes.

LAKHTAKIA, A.(ed) (1990). *Selected papers on natural optical activity (SPIE Milestone Volume 15)*. SPIE.

LARROW^a, J.F.; JACOBSEN, E.N. *Asymmetric Processes Catalyzed by Chiral (Salen) Metal Complexes Topics Organomet Chem.* (2004) 6: 123-152.

^aRhodia Chirex, Roland Street 56, Boston , M.A 02129, USA Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University, Oxford Street 12, Cambridge , MA 02138, USA.

LEIGHTON, J. L.; JACOBSEN, E.N.; *Journal Of Organic Chemistry*, (1996), 61 (1): 389-390. Efficient synthesis of (R)-4-[(trimethylsilyl) oxy]-2-cyclopentenone by enantioselective catalytic epoxide ring opening.

LIANG, S.; BU, X.R. *Journal Of Organic Chemistry*, (2002) 67 (8): 2702-2704. Tertiary pentyl groups enhance salen titanium catalyst for highly enantioselective trimethylsilylcyonation of aldehydes.

LIANG, S.; DERVEER, D.V.; QION, S.Y.; STURGEON,B.; BU, X.R.; *POLYHEDRON* 21 (2002) 2021-2026 A chiral salen vanadyl complex with two significantly different configurations in solid state: synthesis, characterization, and molecular structure.

MOHAMMED, E.M.; MURALIDHARAN, S.; PANCHANOTHESWARAN, K.; RAMESH, R.; LOW, J.N.; GLIDEWELL, C. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* (2003) 59: o367-o369. 6,6'-dimethoxy-2,2'-[(1R,2R)-cyclohexane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenol: three C-H center dot center dot center dot O hydrogen bonds generate a three-dimensional framework.

OGUNI, N.; MIYOGI, Y.; ITOH, K. *Tetrahedron Letters* (1998), 39 (49): 9023-9026. Highly Enantioselective arylation of symmetrical epoxides with phenyllithium promoted by chiral Schiff bases and salens.

OJIMO, I.; Ed. *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Wiley; New York, (1994).

PALOMO, C.; AIZPURUA, J.M; GANBOA, I.; OIARBIDE, M.; *Eur. J. Org. Chem.* Vol 1999(12), 1999, 3223-3235. Asymmetric synthesis of β -lactams by Staudinger ketene-imine cycloaddition reaction.

REBECCA, T.; JACOBSEN, E.N. and RUCK. Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology, Combridge, Massachusetts 02138 (2002). Asymmetric Catalysis of Hetero-Ene Reactions with tridentate Schiff base Chromium (III) complexes.

RUCK, R.T.; JACOBSEN, E.N.; Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology, Combridge, Massachusetts 02138, 2, 27, (2002). Asymmetric Coudysis of Hetero – Ene Reactions with Tridentate Schiff Base Chromium (III) Complexes.

SAMSEL, E.G.; SRINIVASAN, K.; KOCHI, J.K.; *Journal Of The American Chemical Society* (1985) 107 (25): 7606-7617. Mechanism of the chromium-catalyzed epoxidation of olefins-role of oxo chromium(V) cations.

SASAKI, C.; NAKAJIMA, K.; KANJIMA, M. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan* (1991) 64 (4):1318-1324. Preparation and characterization of optically-active Quadridentate Schiff-base-titanium(IV) complexes and the catalytic properties of these complexes an asymmetric oxidation of methyl phenyl sulfide chemical with organic hydroperoxides .

SMITH, P.H.; BAINARD, J.R.; MORRIS, D.E.; JORVINSEN,G.D.; RYON, R.R. *Journal Of The American Chemical Society* (1989) 111 (19): 7437-7443. Solution and solid-state characterization of europium and gadalinium Schiff base complexes and assesment of their potential as contrast agents in magnetic-resonance imaging.

SHELDRICK, G.M.; Universty of Göttingen, Germany (1997) 276: 628-641. SHELLXS 97 and SHELXL 97. Patterson superpozition and abinitio phasing methodş in enzymology.

SCHIFF, H.; SUPLE, A.; 1864, 3, 343, Pier Giorgio Cozzi; *Diportimen to di Chimica “G. Ciomicion”*, Vial Selmi 2, 40126 Bologna, Italy.

STREITWIESER, A.JR.; WOLFE, J.R., Jr.; SCHOEFFER, W.D. (1959). Stereochemistry of the Primary Carbon. X. Stereo Tetrahedron 6: 338-344. Chemical Configurations of Some Optically Active Deuterium Compounds.

TSIOURI ^a, M.; HADJILIADIS, N.; ARSLAN ^b, T.; KARIUKI ^c, B.M.; PLAKATOUROS, J.C. Inorganic Chemistry Communications 9 (2006) 429-432. Interactions of trivalent lanthanide cations with tetradentate Schiff bases: New lanthanide (III) complexes from (1S,2S,N¹E,N²E)-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethylene)cyclohexane-1,2-diamine

^a Department of Chemistry, University of Ioannina, 451 10 Ioannina, Greece.

^b Osmangazi University, Science and Arts Faculty, Chemistry Department, 26480 Eskişehir, Turkey.

^c School of Chemistry, University of Birmingham, Edgboston, Birmingham B152TT, UK.

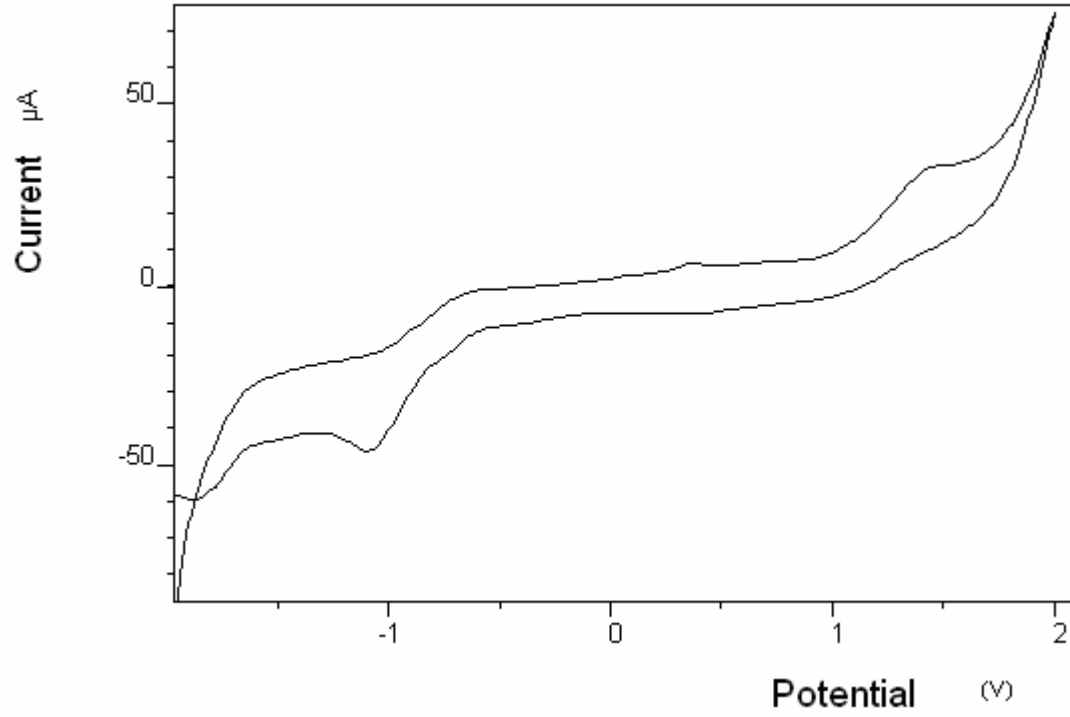
TUMER, M. Synthesis And Reactivity In Inorganic And Metal-Organic Chemistry (2000) 30 (6): 139–1158. Synthesis and spectral characterization of metal complexes containing tetra- and pentadentate Schiff base ligands.

WALDEMAR, A.; RAINER, T.; VEIT, RS. (1998) J. Am. Chem. Soc. 120, 708–714. Synthesis of Optically Active α -Hydroxy Carbonyl Compounds by the Catalytic, Enantioselective Oxidation of Silyl Enol Ethers and Ketene Acetals with (Salen)manganese(III) Complexes

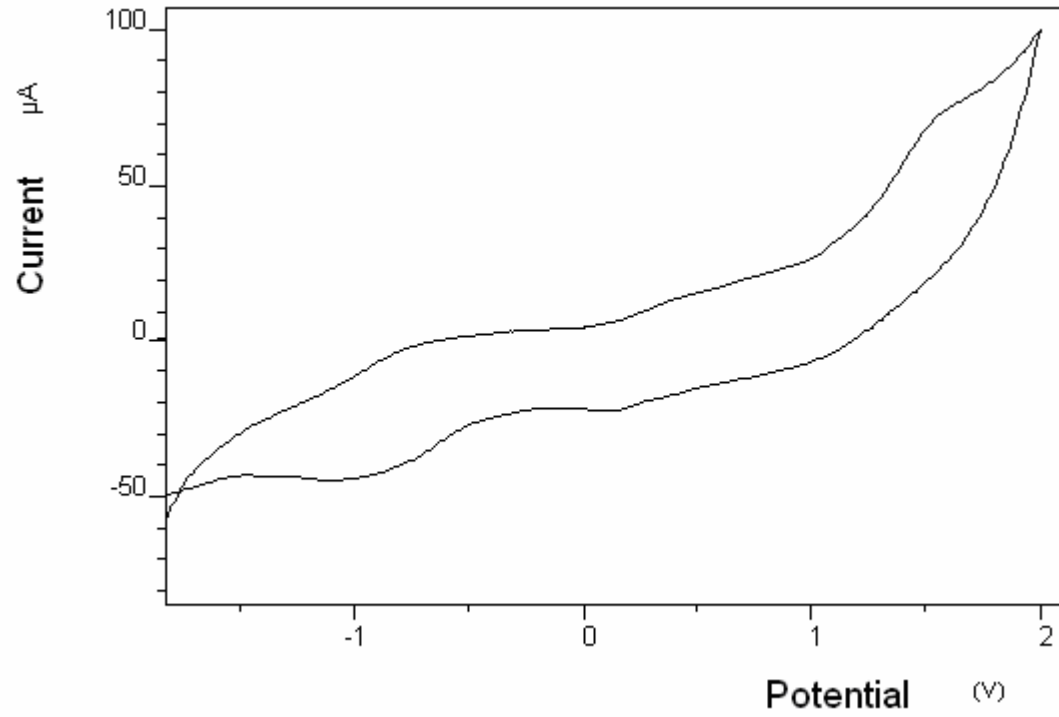
ZELEWSKY, A.V. (1996). Stereochemistry of Coordination Compounds, Wiley.

ZHANG, W.; LOEBACH, L.J.; WILSON, S.R.; JACOBSEN, E.N. Journal Of The American Chemical Society 112 (1990) 2801. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (salen) manganese complexes.

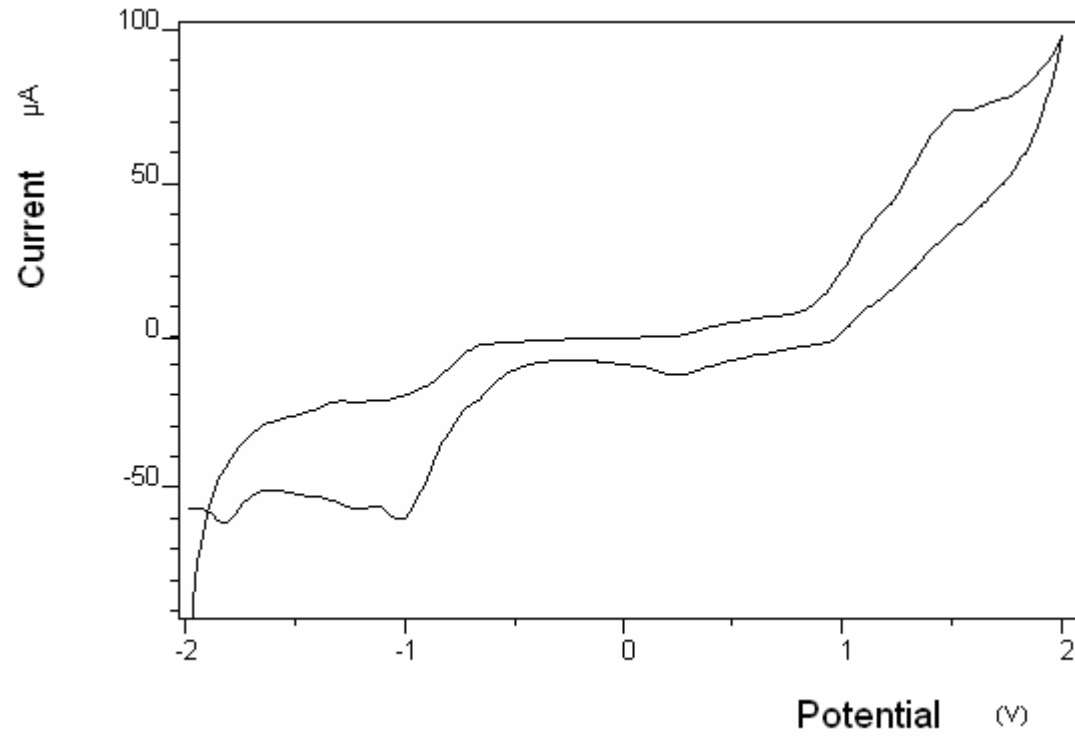
UYAR, T. (1998), Organik Kimya Palme Yayıncılık, Ankara 570s.



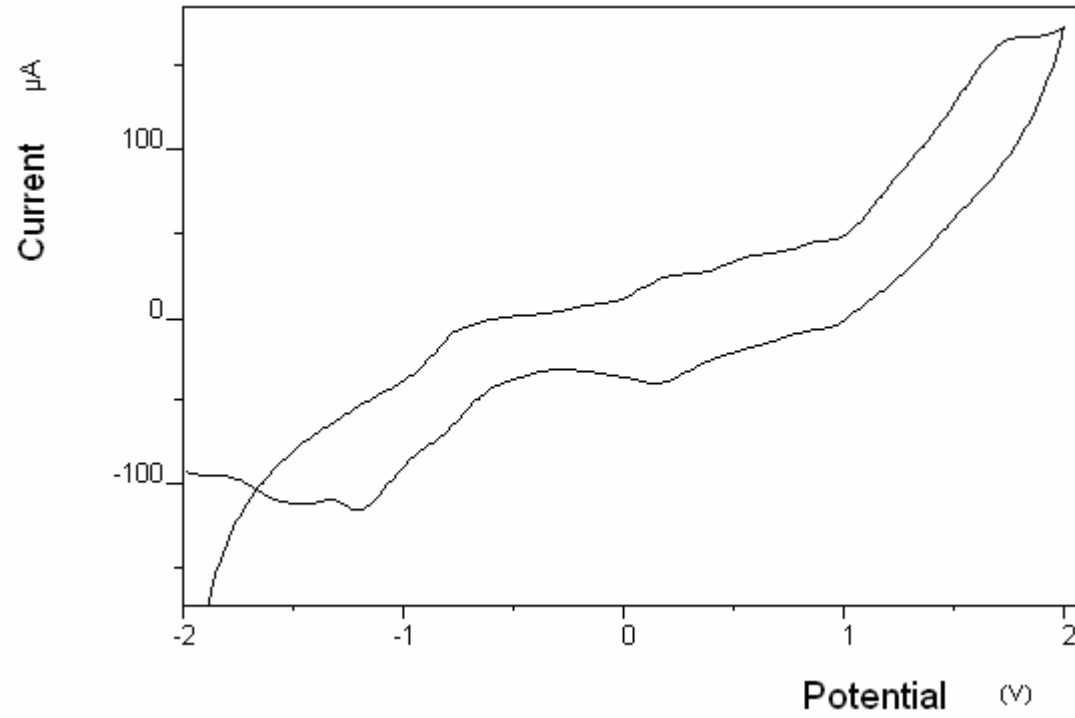
Ek Şekil a) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H₂O)] Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde ekilmiŐ CV Eğrisi



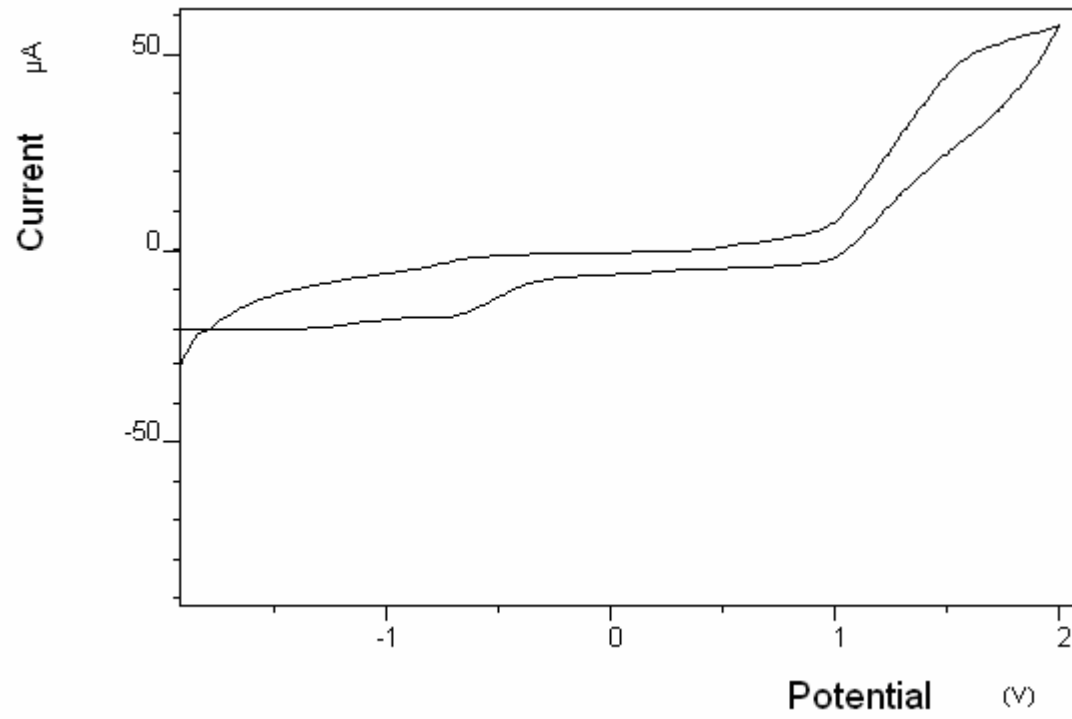
Ek Şekil b) 3.2.2.1. $[\text{Cr}(\text{L})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



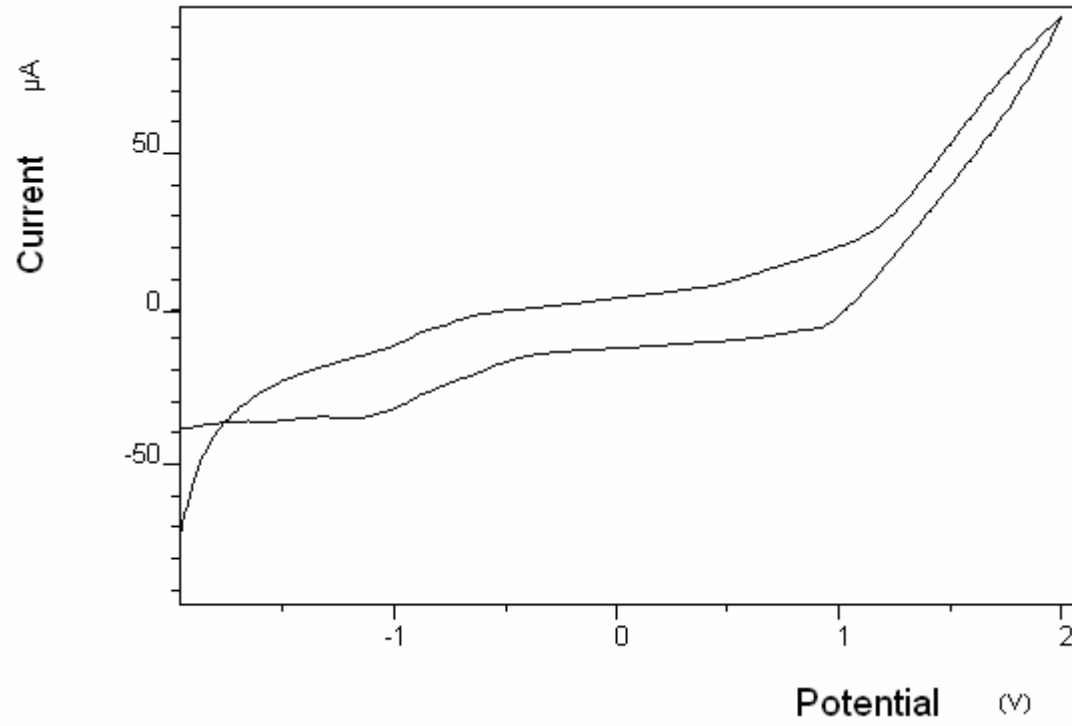
Ek Şekil a) 3.2.2.2. $[\text{Cr}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{Cl}$ Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



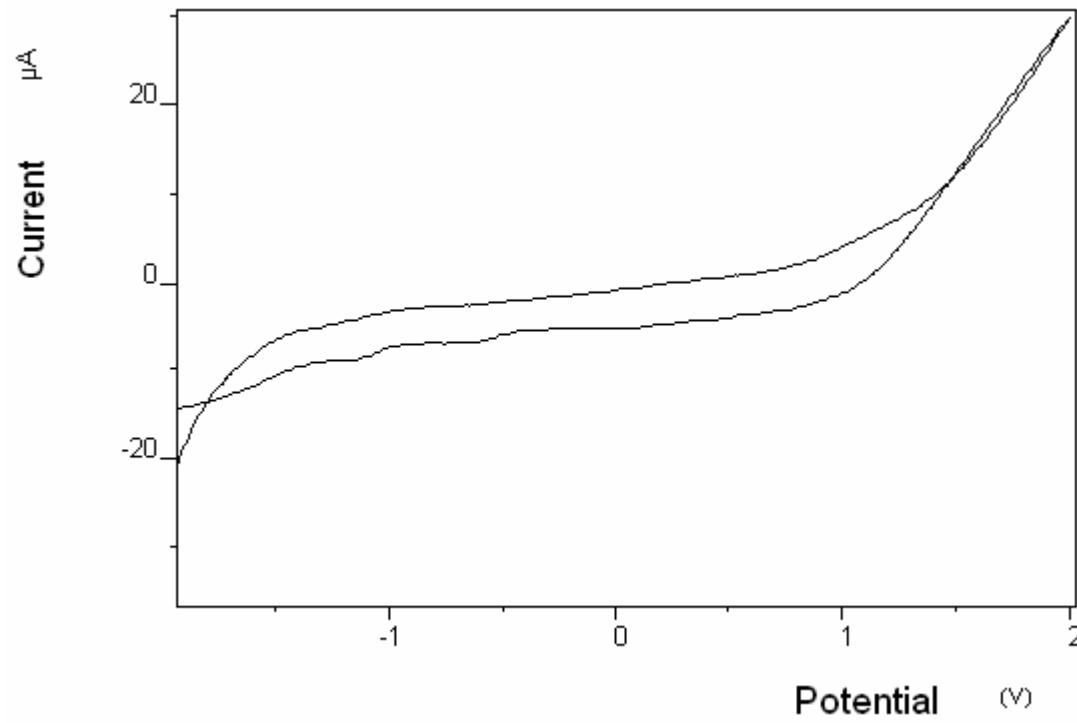
Ek Şekil b) 3.2.2.2. $[\text{Cr}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{Cl}$ Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde ekilmiŐ CV Eğrisi



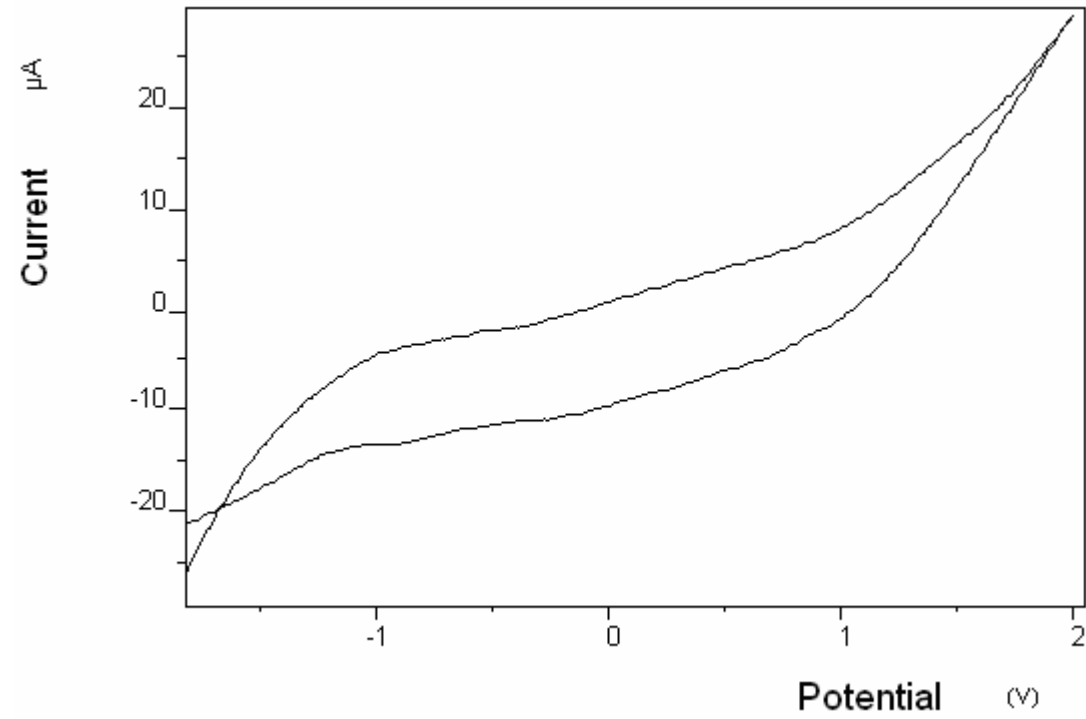
Ek Şekil a) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H₂O)] Kompleksinin 100 m/V da DMF' de ekilmiŐ CV Eğrisi



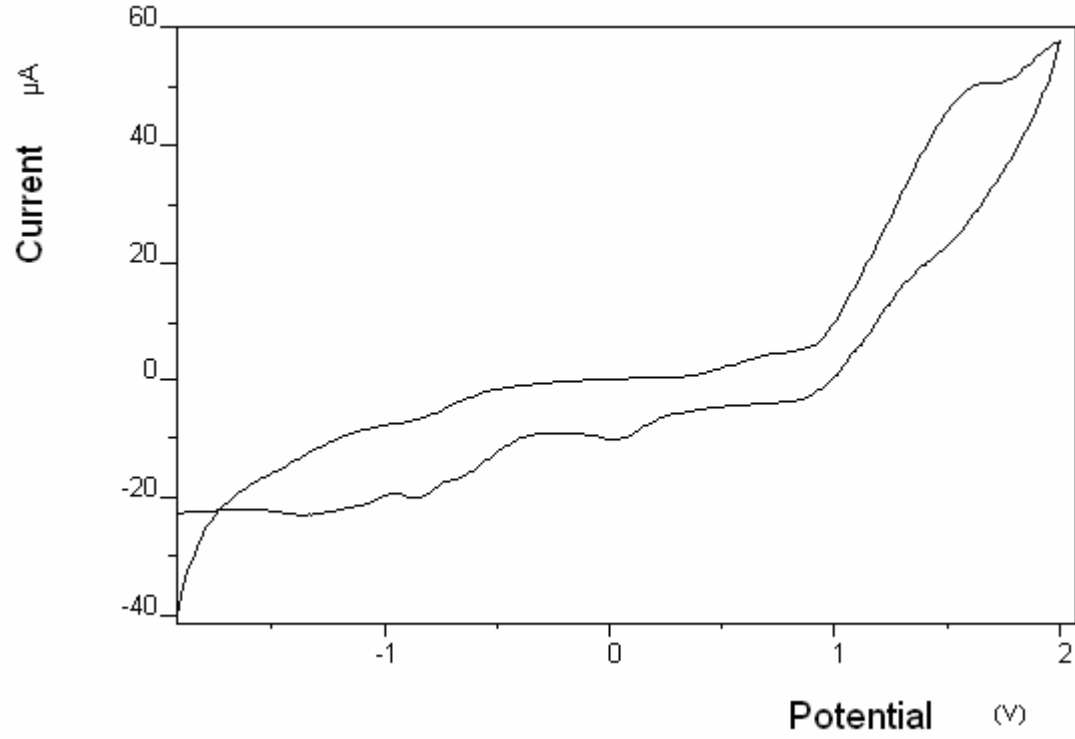
Ek Şekil b) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H₂O)] Kompleksinin 500 m/V da DMF' de ekilmiŐ CV Eğrisi



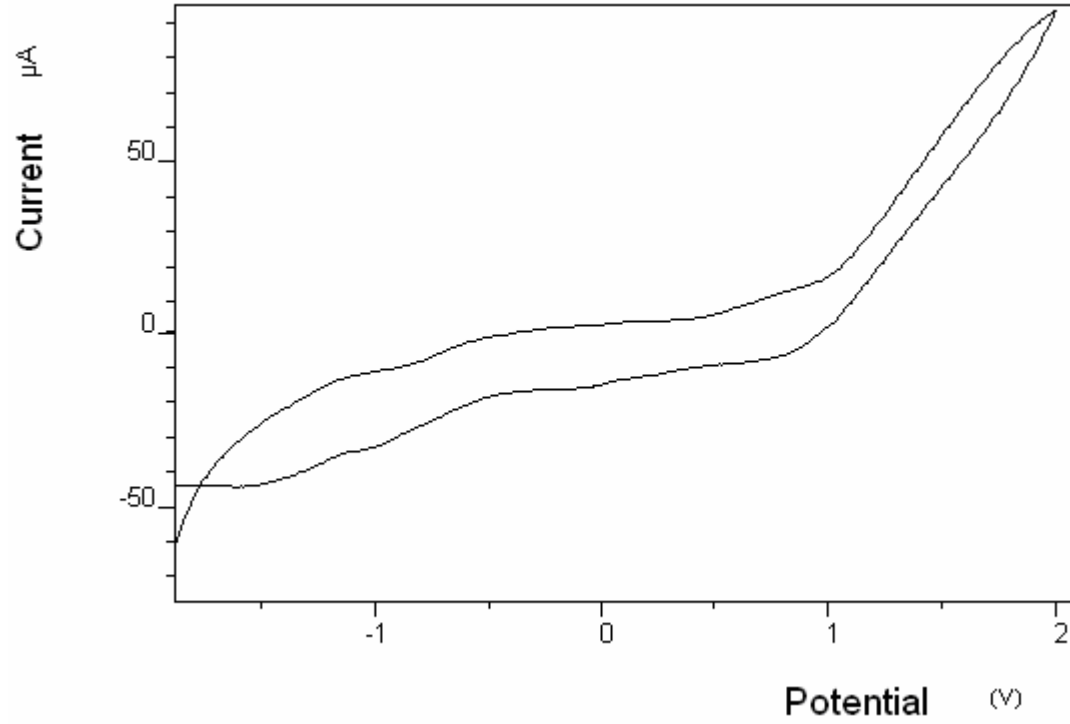
Ek Şekil b) 3.2.2.1. $[\text{Cr}(\text{L})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da ekilmiŐ CV Eğrisi



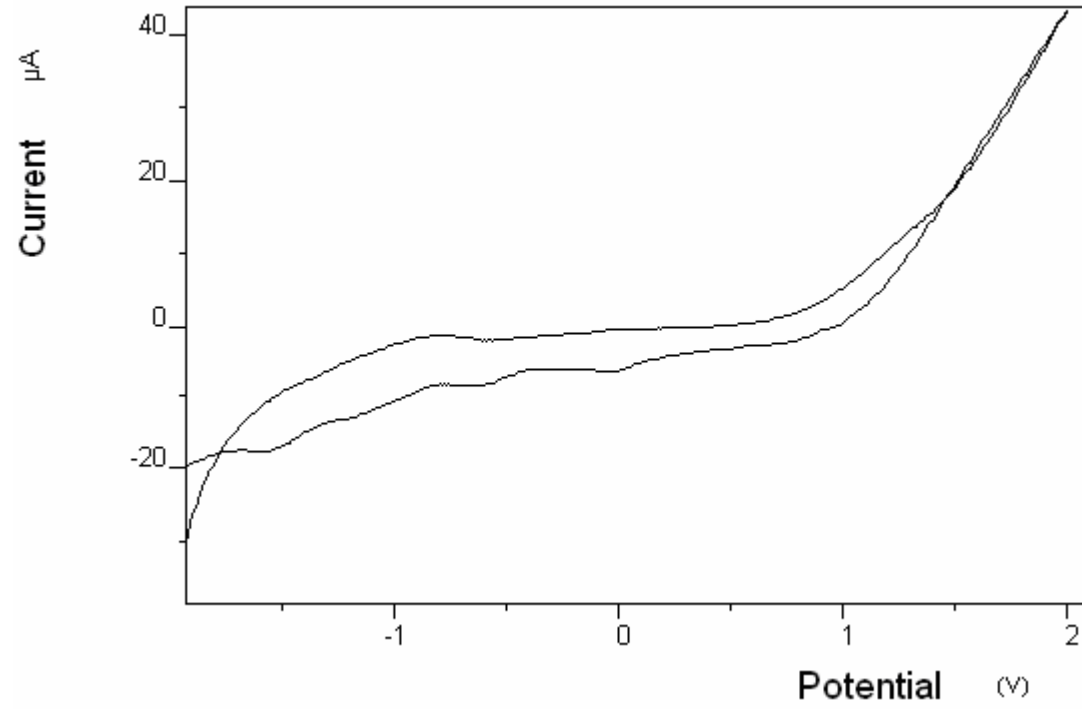
Ek Şekil b) 3.2.2.1. [Cr(L)(Cl)(H₂O)] Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da ekilmiŐ CV Eğrisi



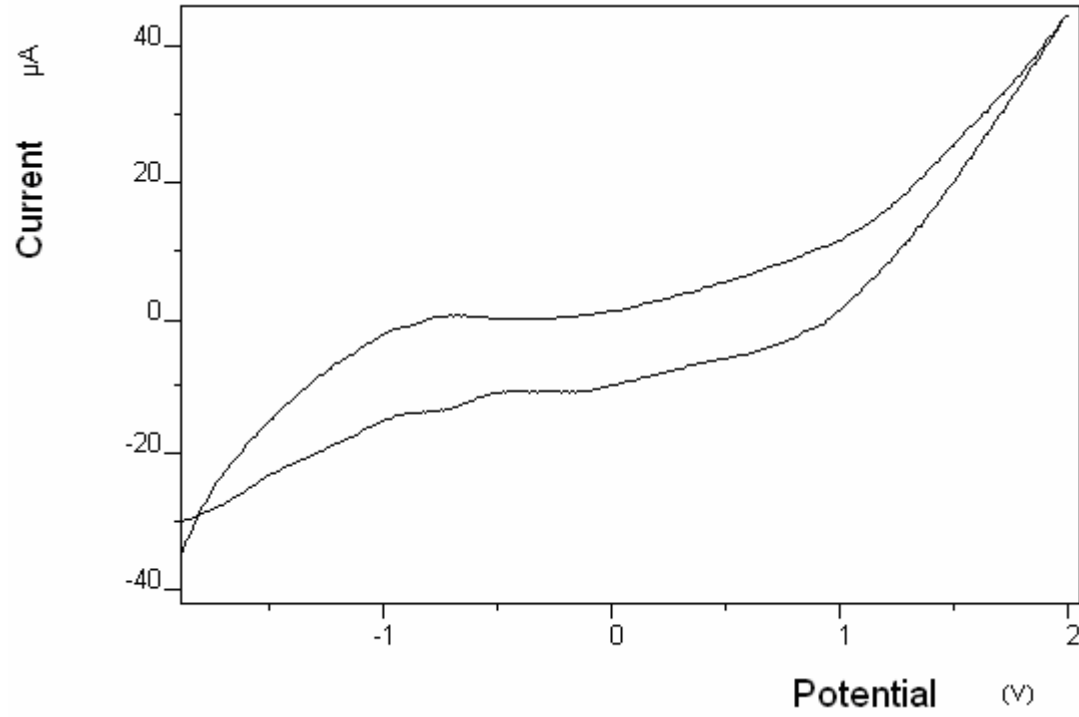
Ek Şekil a) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 100 m/V da DMF'de ekilmiŐ CV Eğrisi



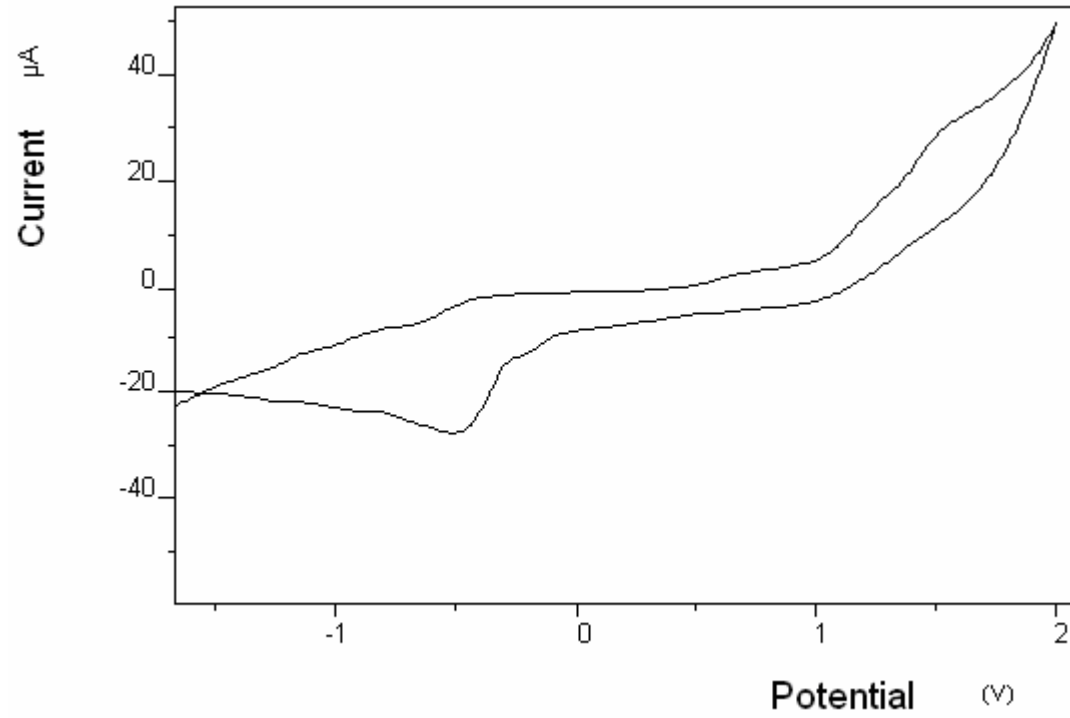
Ek Şekil b) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 500 m/V da DMF'de ekilmiŐ CV Eğrisi



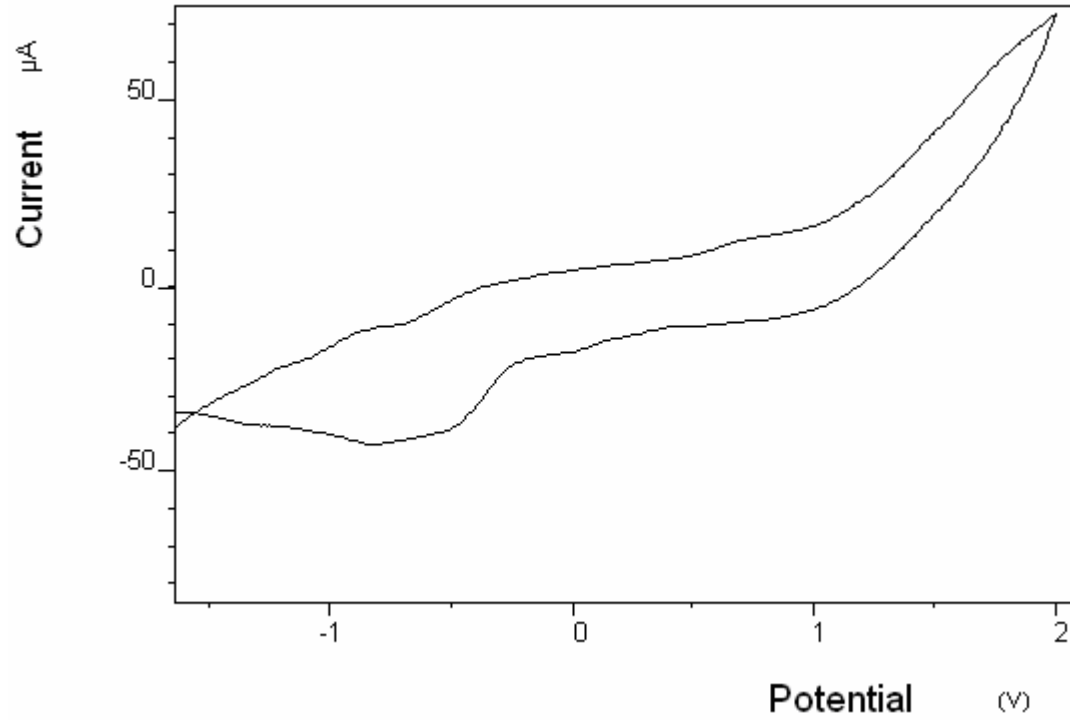
Ek Şekil a) 3.2.2.2. [Cr(L)(2,2'-dip)]Cl Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da ŐekilmiŐ CV Eğrisi



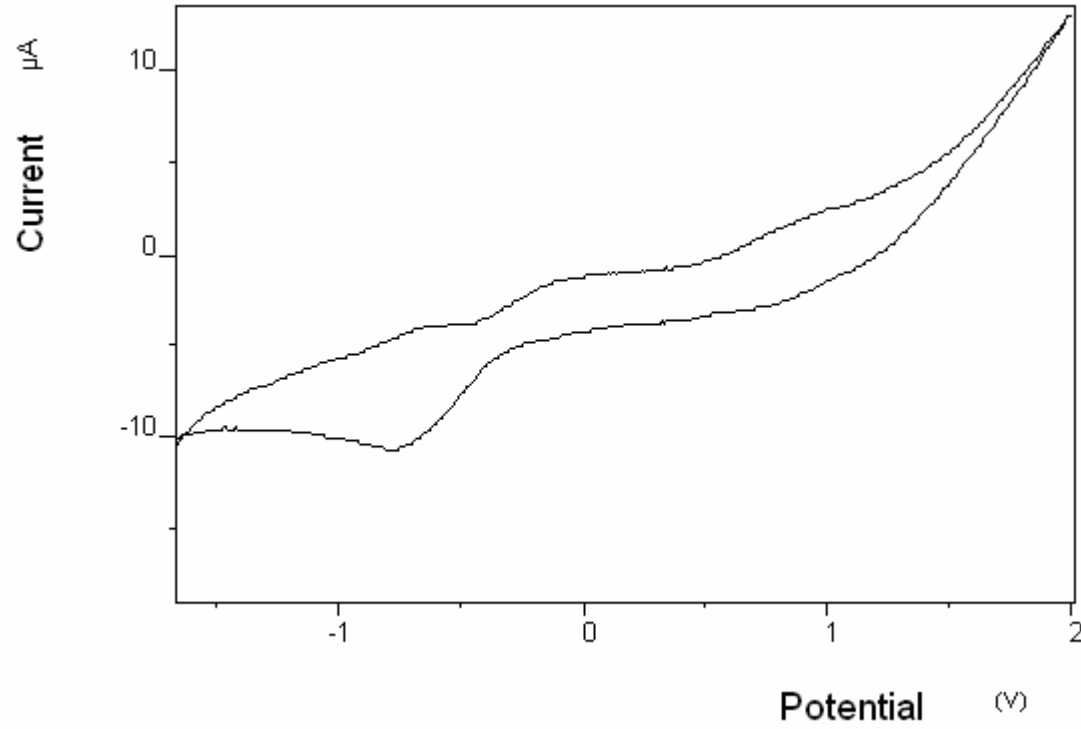
Ek Şekil b) 3.2.2.2. $[\text{Cr}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{Cl}$ Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi



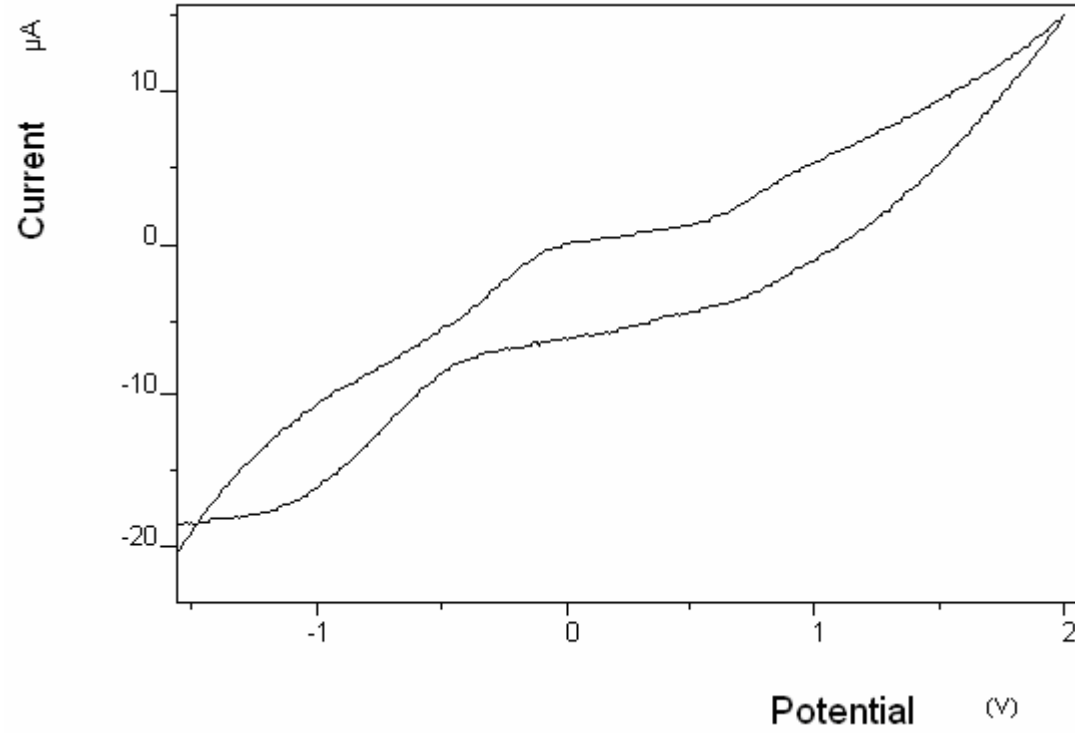
Ek Şekil a) 3.2.2.3. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 100 m/V da DMF’de ŐekilmiŐ CV Eğrisi



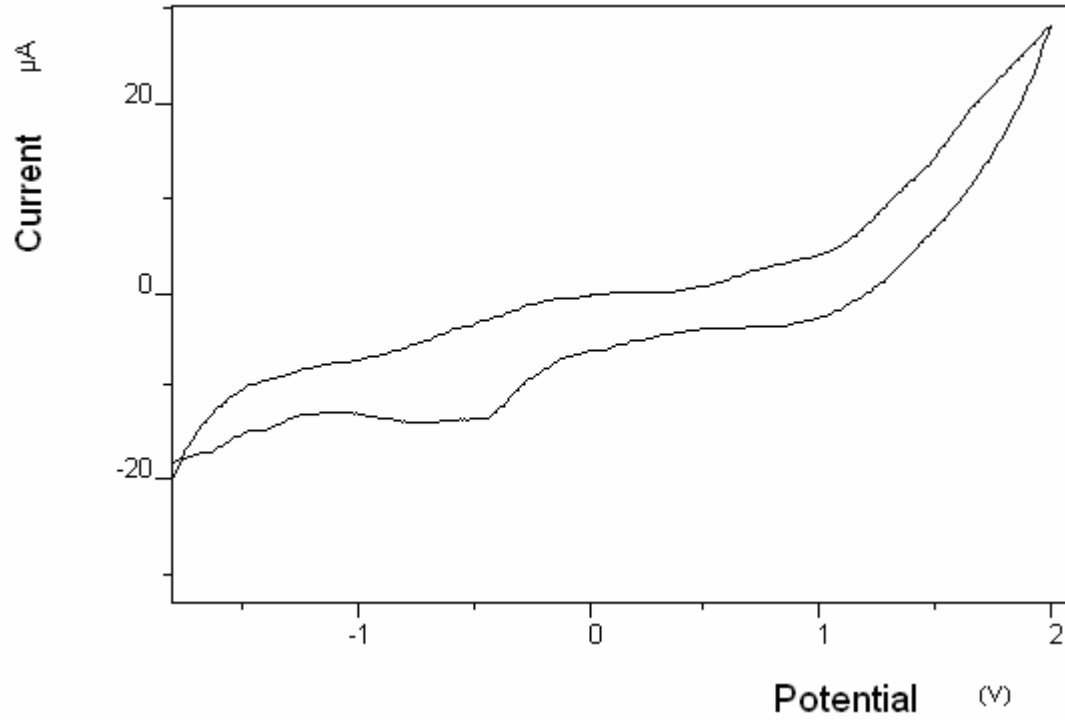
Ek Şekil b) 3.2.2.3. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 500 m/V da DMF'de ekilmiŐ CV Eğrisi



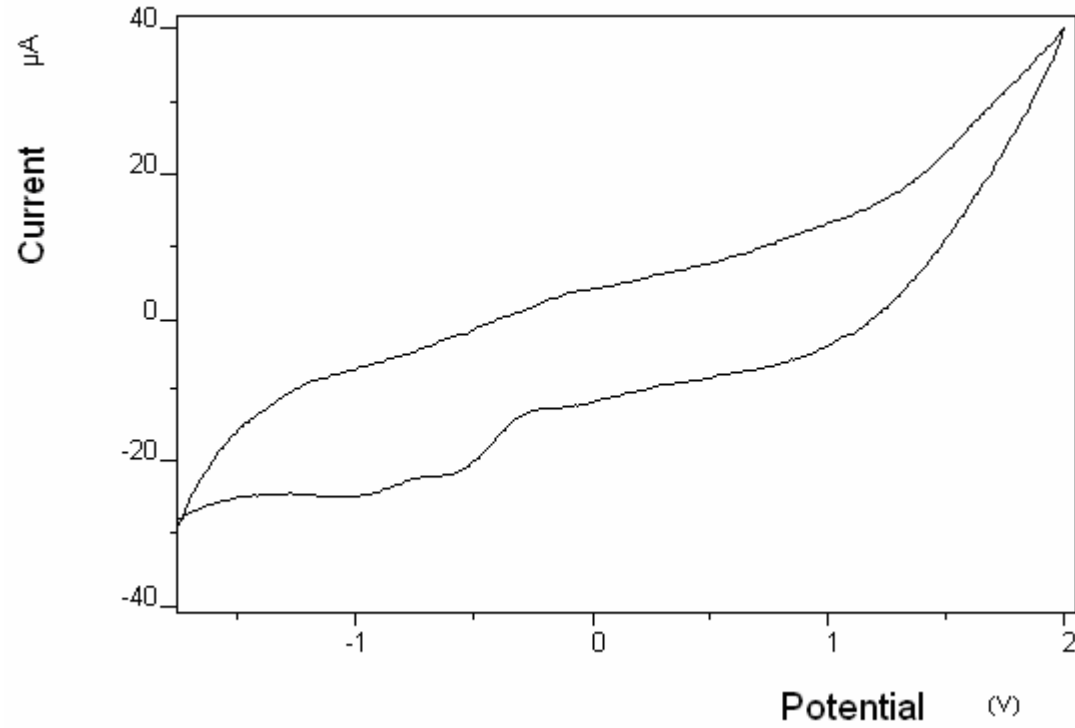
Ek Şekil a) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO₄)(H₂O)] Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da ŐekilmiŐ CV Eğrisi



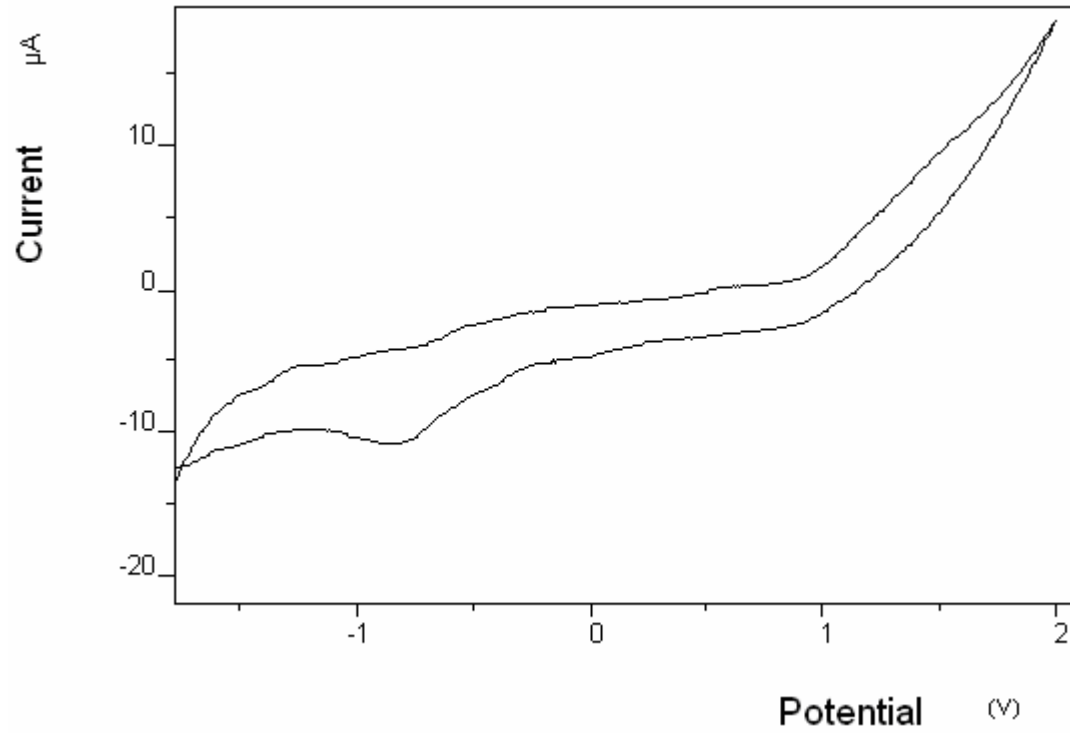
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO₄)(H₂O)] Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi



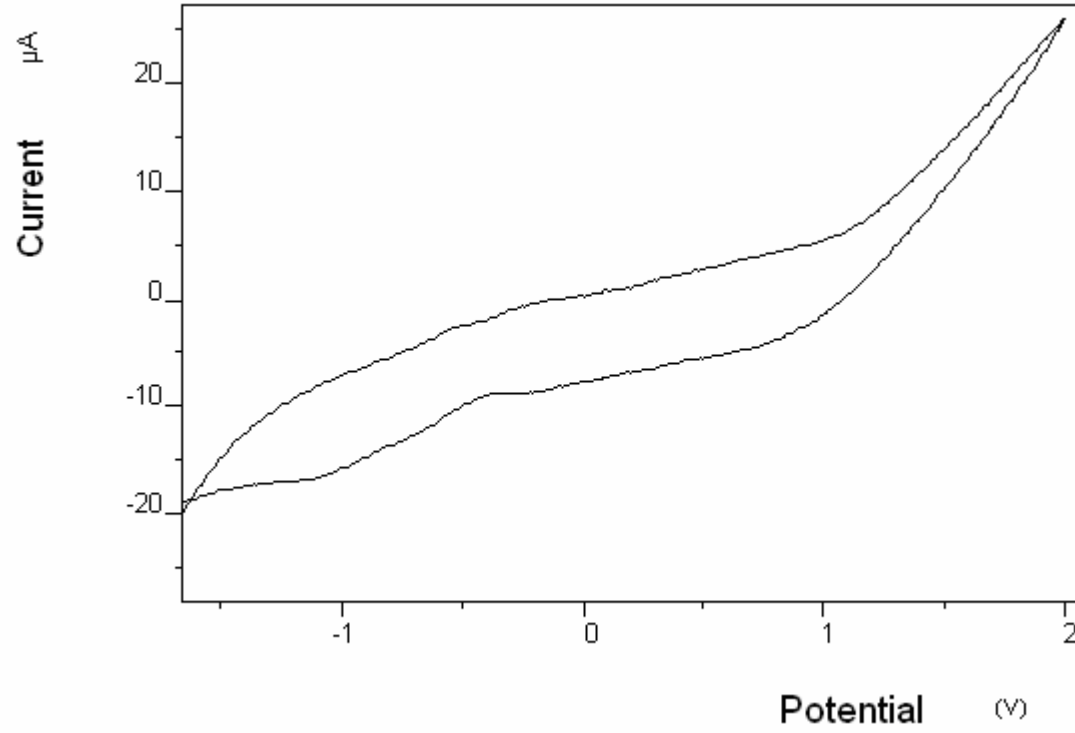
Ek Şekil a) 3.2.2.3. $[\text{Fe}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{ClO}_4$ Kompleksinin 100 m/V da DMF'de Çekilmiş CV Eğrisi



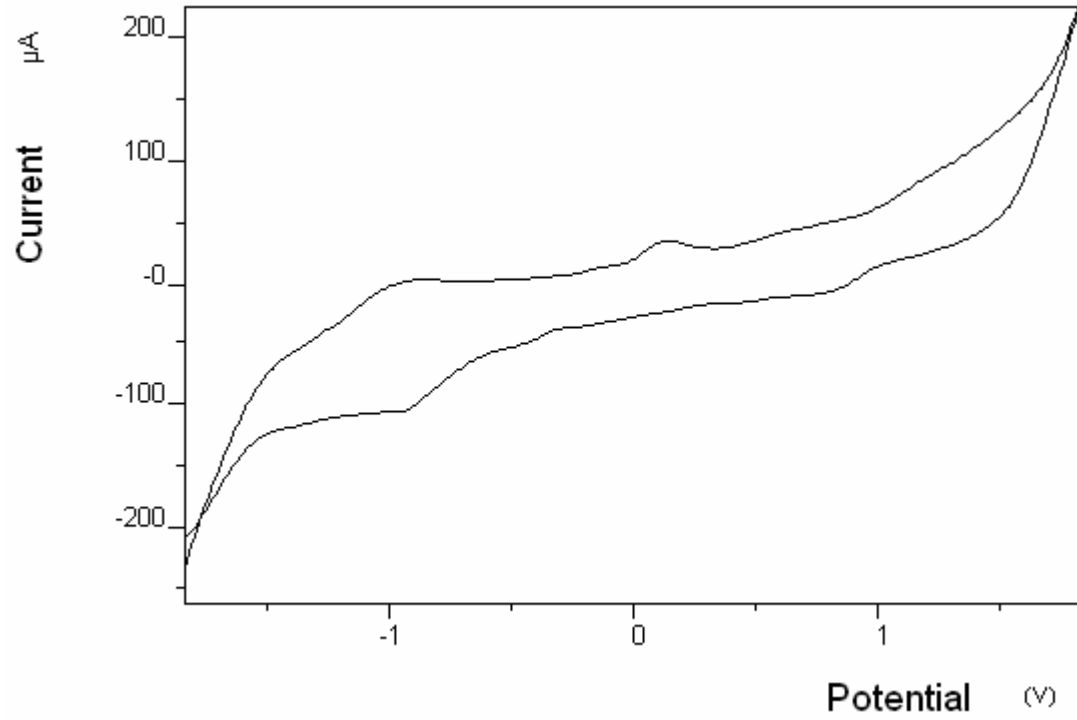
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO₄ Kompleksinin 500 m/V da DMF'de Çekilmiş CV Eğrisi



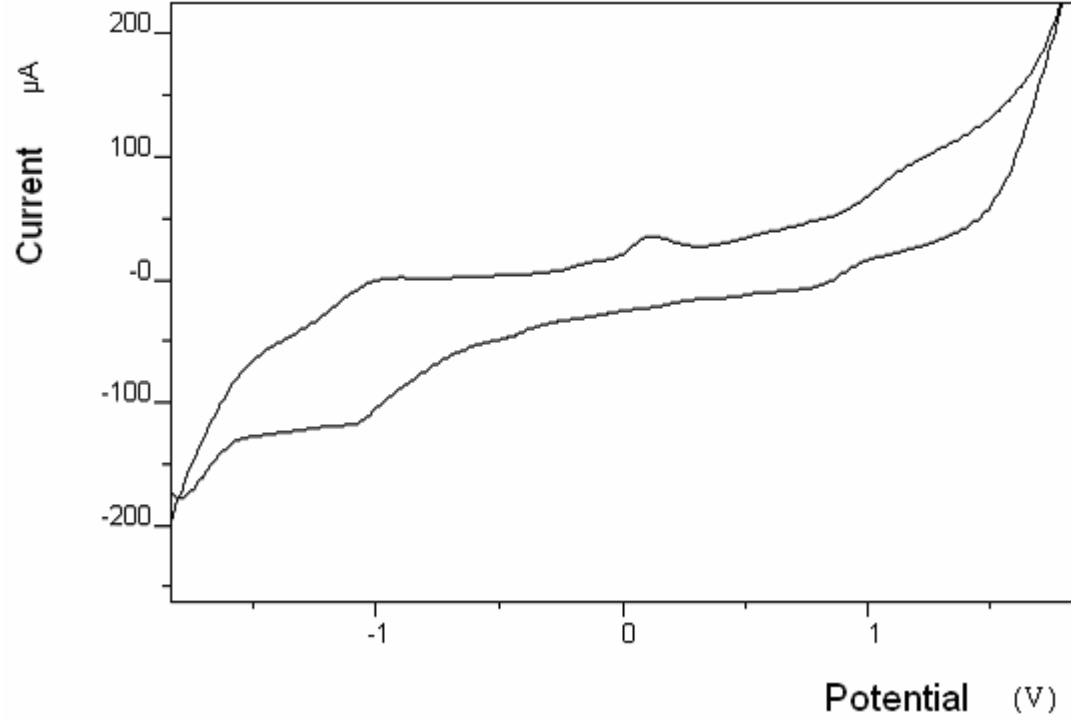
Ek Şekil a) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO₄ Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da ŐekilmiŐ CV Eğrisi



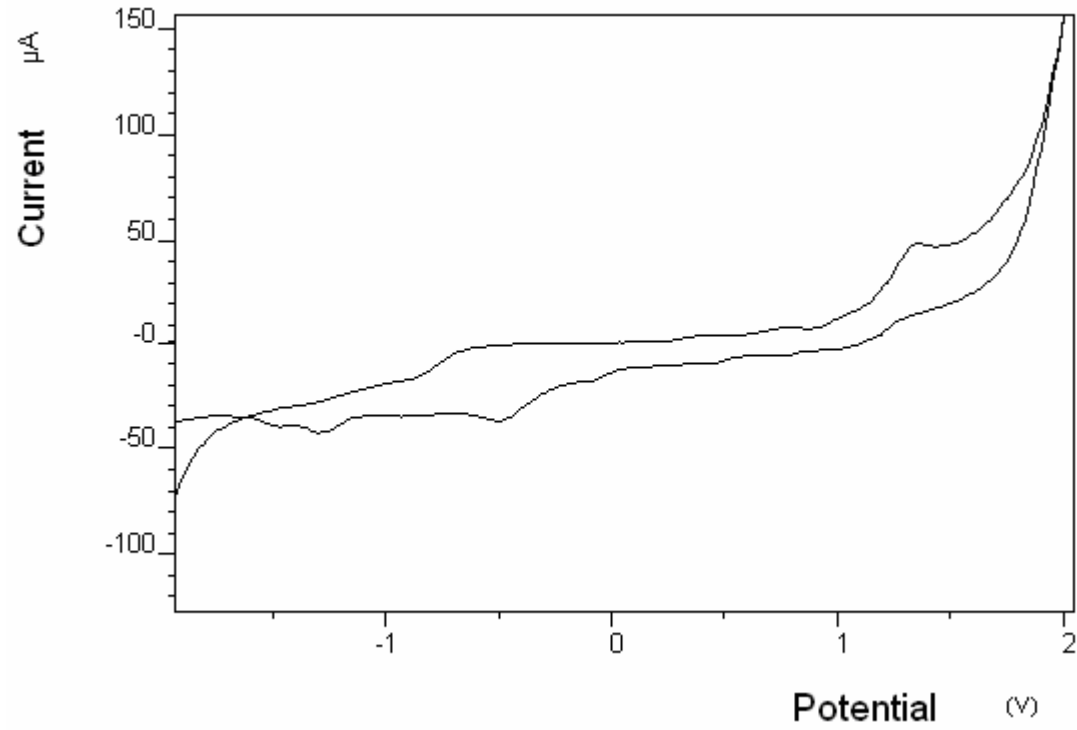
Ek Şekil b) 3.2.2.4. $[\text{Fe}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{ClO}_4$ Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da ekilmiŐ CV Eğrisi



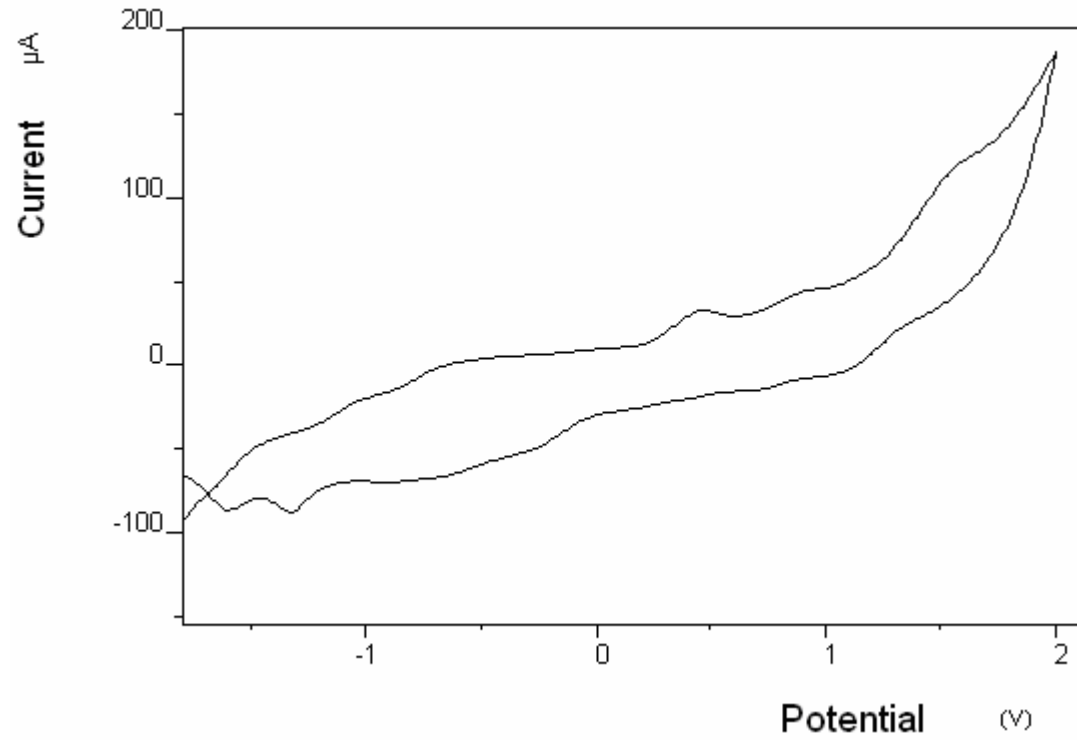
Ek Şekil a) 3.2.2.3. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



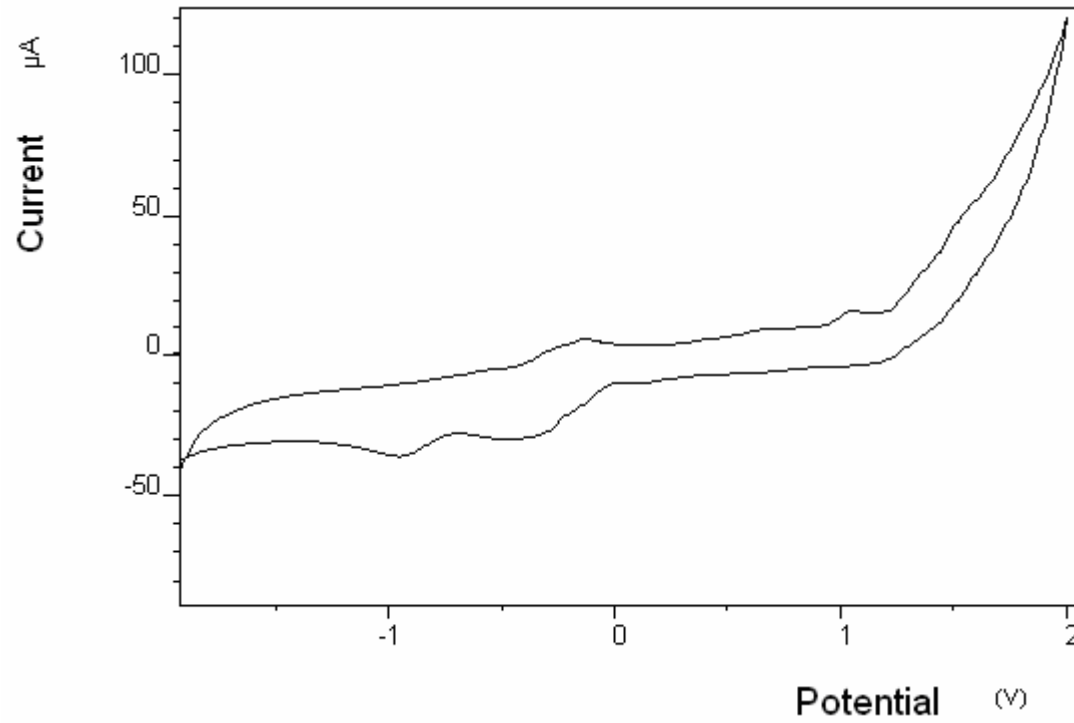
Ek Şekil b) 3.2.2.3. [Fe(L)(ClO₄)(H₂O)] Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



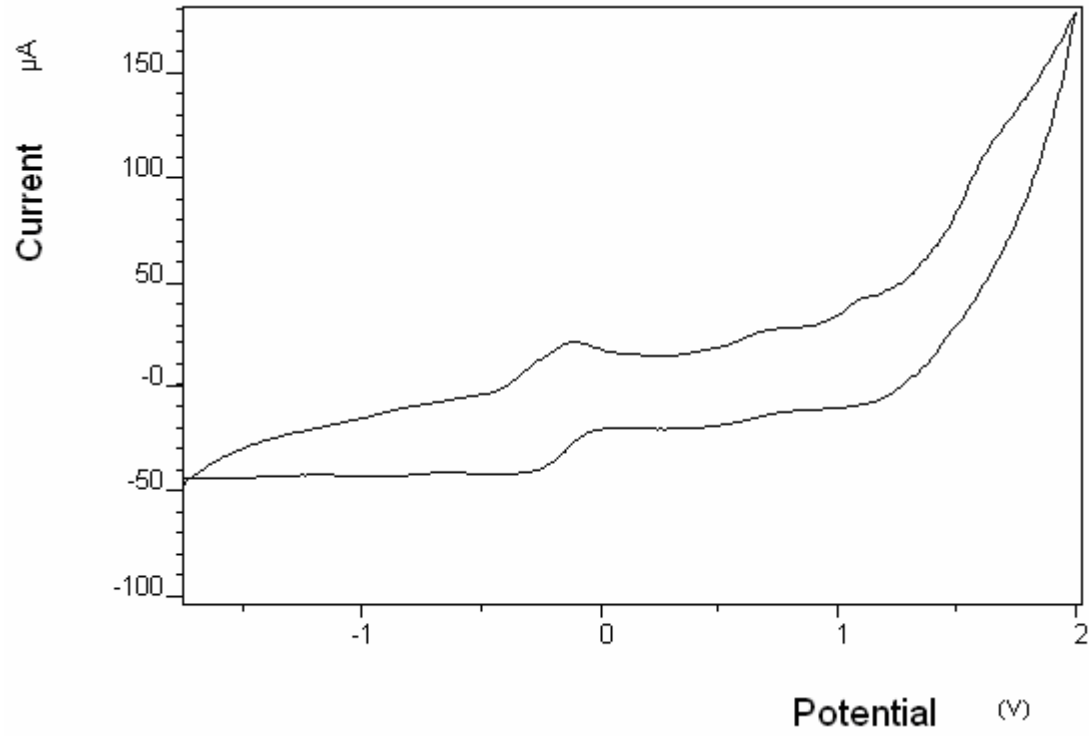
Ek Şekil b) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO₄ Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



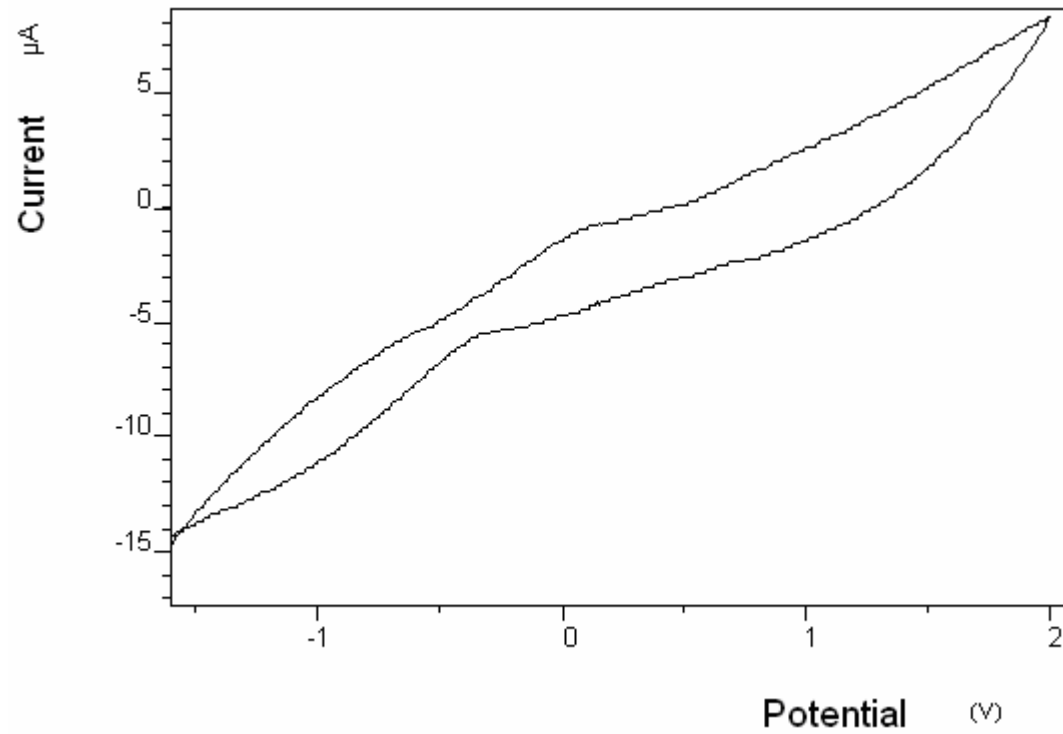
Ek Şekil b) 3.2.2.4. [Fe(L)(2,2'-dip)]ClO₄ Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde ekilmiŐ CV Eğrisi



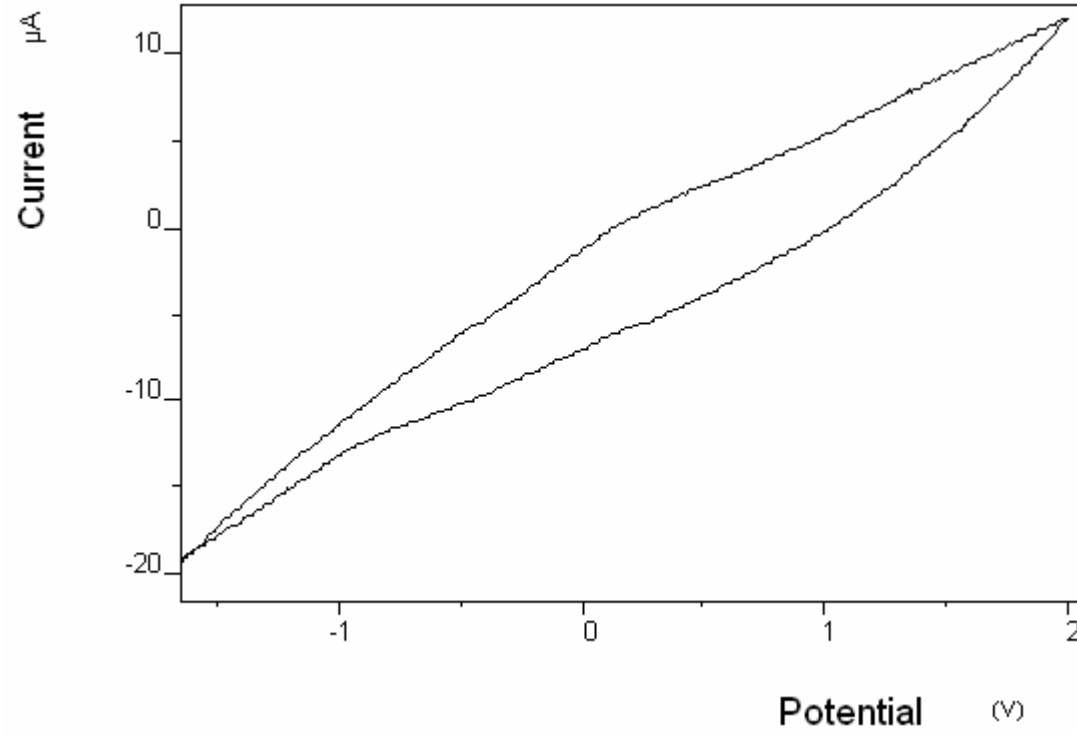
Ek Şekil b) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H₂O)] Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde ekilmiŐ CV Eğrisi



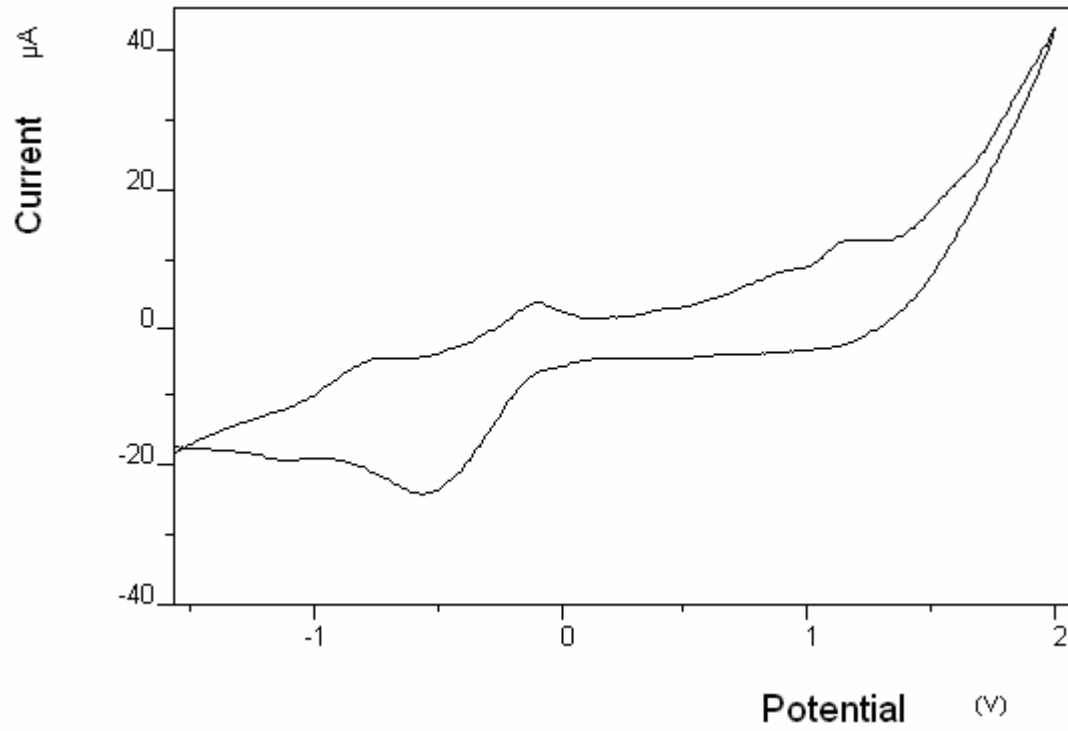
Ek Şekil b) 3.2.2.5. $[\text{Mn}(\text{L})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



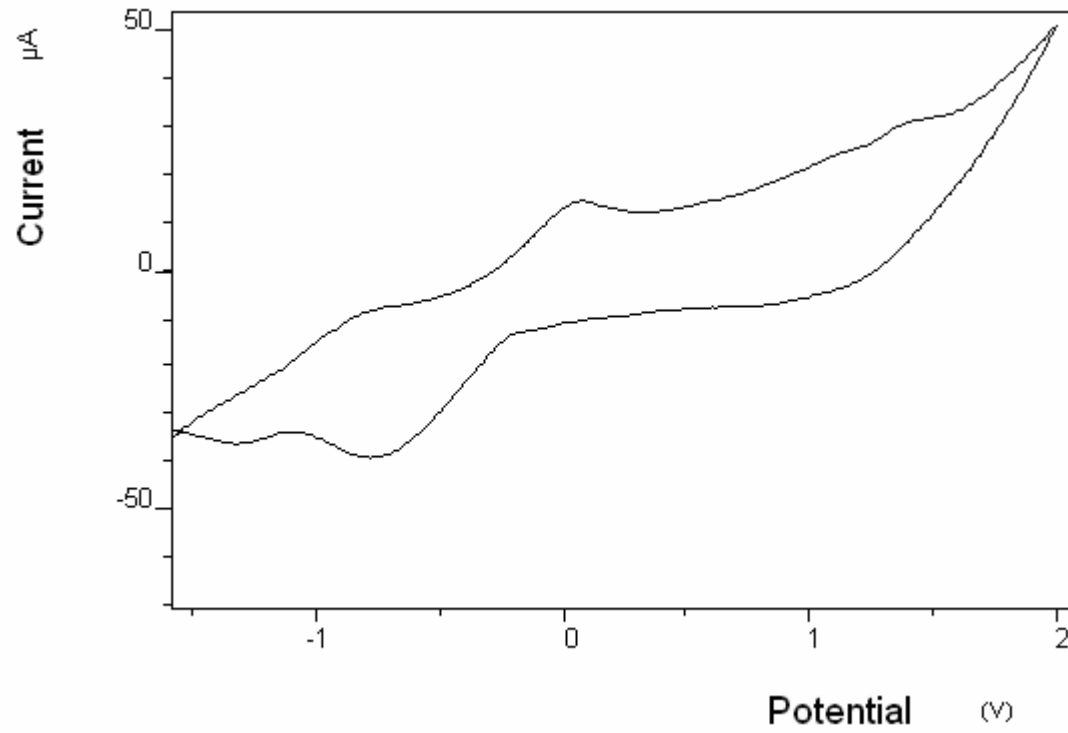
Ek Şekil b) 3.2.2.5. $[\text{Mn}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{AcO}$ Kompleksinin 100 m/V da Asetonitrilde Çekilmiş CV Eğrisi



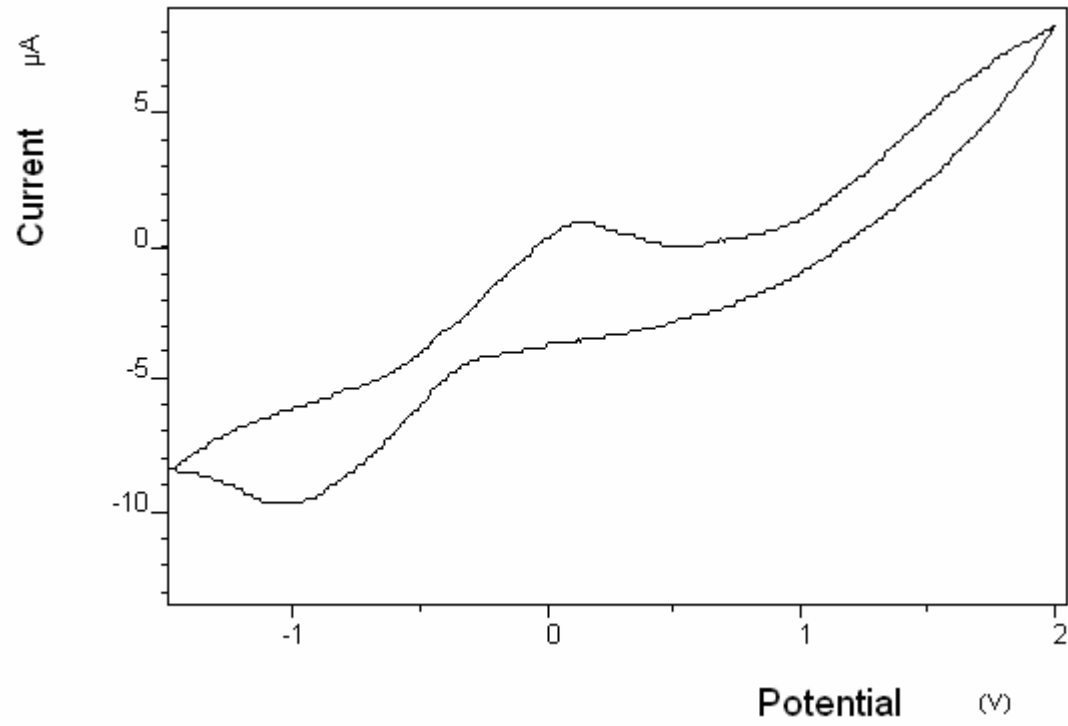
Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 500 m/V da Asetonitrilde ŐekilmiŐ CV Eğrisi



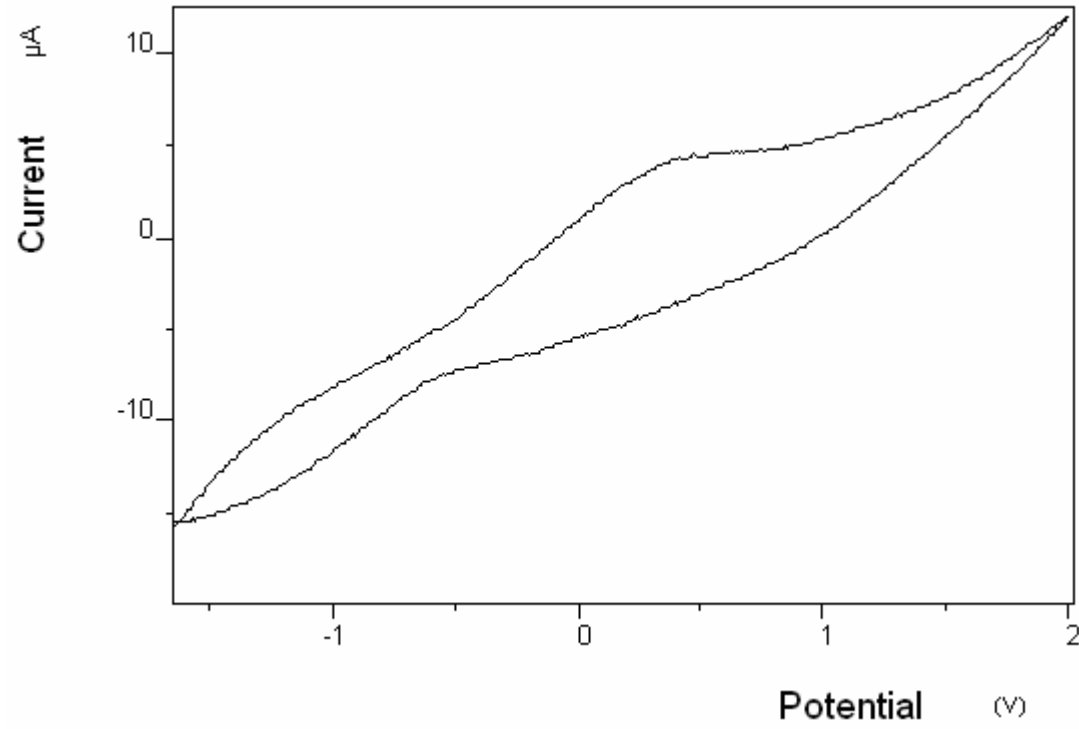
Ek Şekil a) 3.2.2.5. [Mn(L)(AcO)(H₂O)] Kompleksinin 100 m/V da DMF'de ekilmiŐ CV Eğrisi



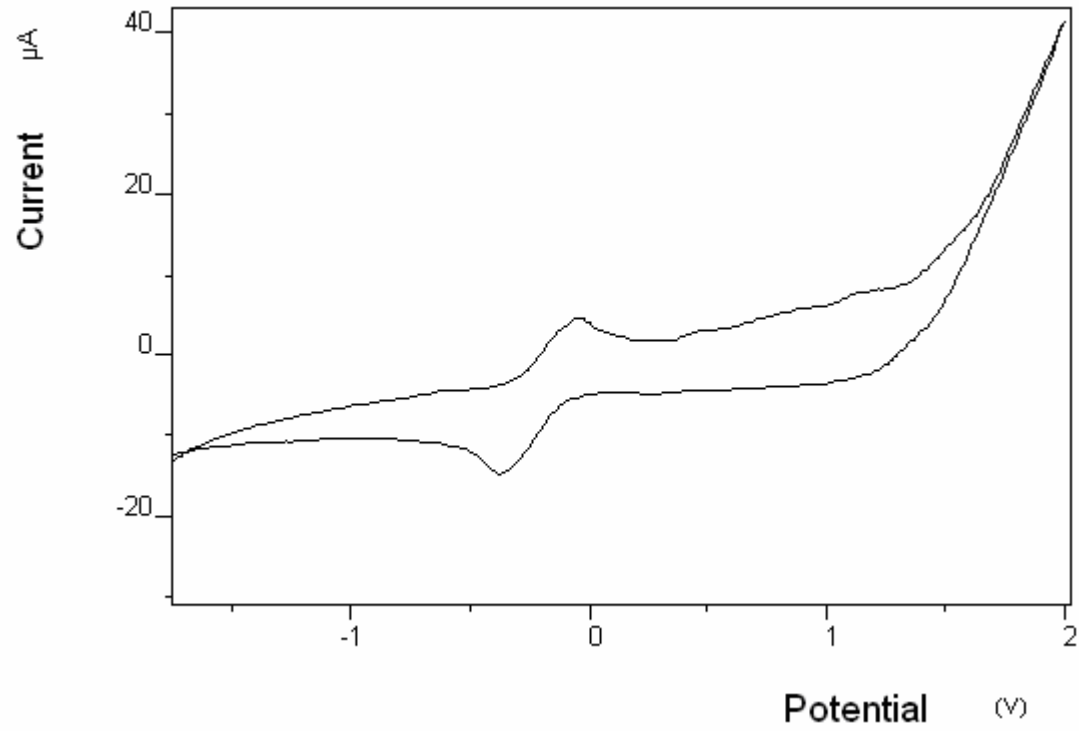
Ek Şekil b) 3.2.2.6. $[\text{Mn}(\text{L})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 500 m/V da DMF’de ekilmiŐ CV Eğrisi



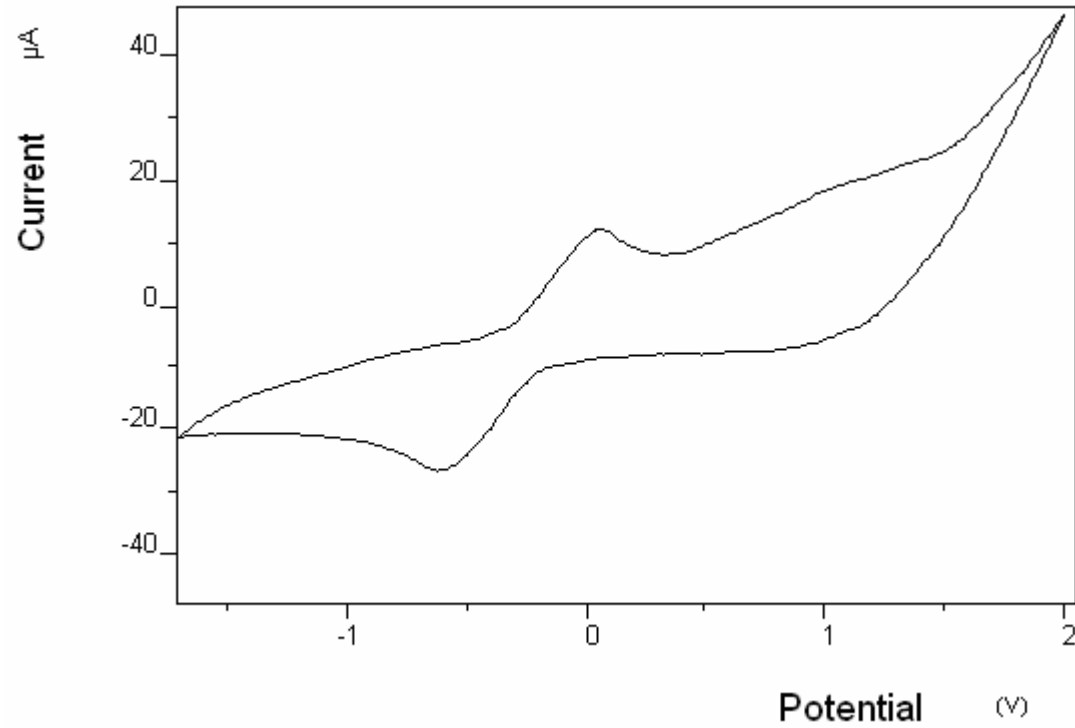
Ek Şekil b) 3.2.2.5. $[\text{Mn}(\text{L})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da ekilmiŐ CV Eğrisi



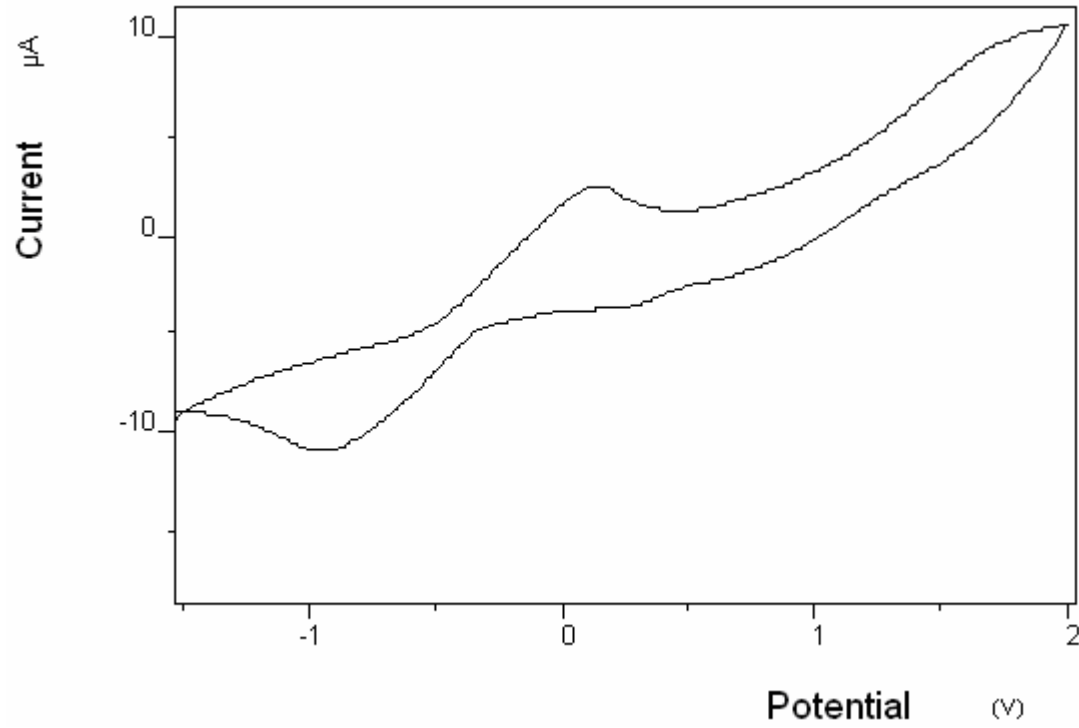
Ek Şekil b) 3.2.2.5. $[\text{Mn}(\text{L})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da ekilmiŐ CV Eğrisi



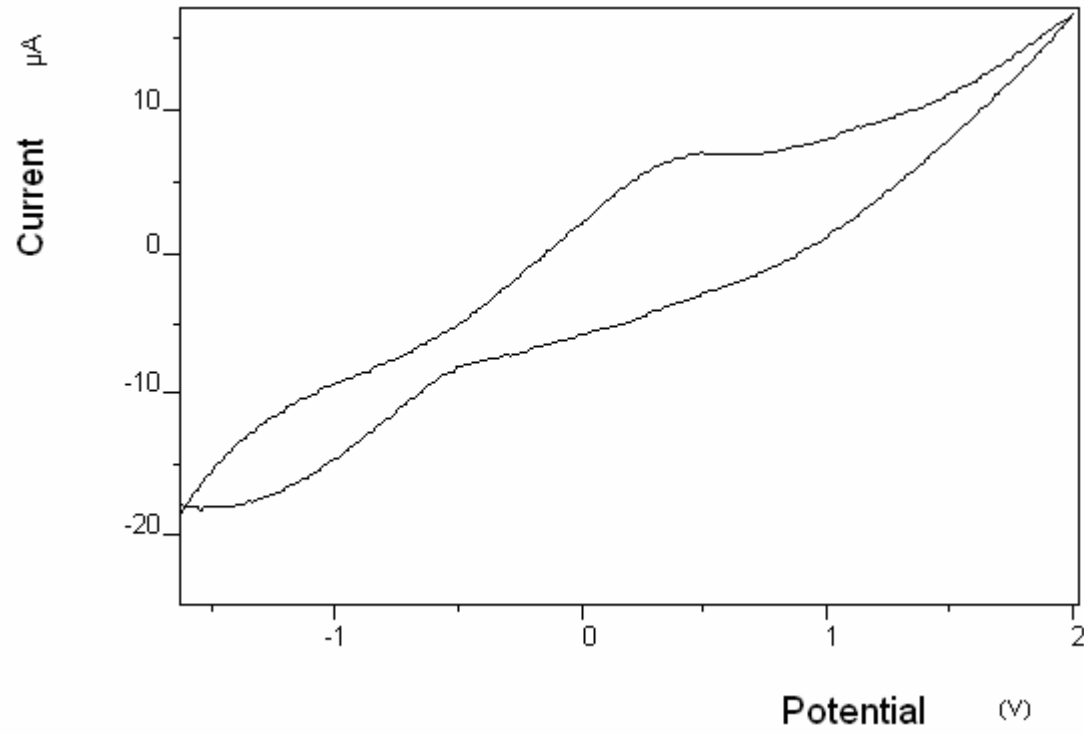
Ek Şekil b) 3.2.2.6. $[\text{Mn}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{AcO}$ Kompleksinin 100 m/V da DMF'de Çekilmiş CV Eğrisi



Ek Şekil b) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 500 m/V da DMF'de ekilmiŐ CV Eğrisi



Ek Şekil b) 3.2.2.6. $[\text{Mn}(\text{L})(2,2'\text{-dip})]\text{AcO}$ Kompleksinin 100 m/V da DMSO'da Çekilmiş CV Eğrisi



Ek Şekil a) 3.2.2.6. [Mn(L)(2,2'-dip)]AcO Kompleksinin 500 m/V da DMSO'da çekilmiş CV Eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Gaziantep'in Yavuzeli ilçesinde dünyaya geldim. İlkokulu Gaziantep'te Şehit Kamil İlköğretim Okulu'nda, ortaokulu Gazi Ortaokulu'nda, liseyi Gaziantep Lisesi'nde tamamladım. 2000–2001 öğretim yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandım. 2004 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisansa başladım. 2005–2007 yılları arasında TÜBİTAK'ça kabul edilen 104 T 388 nolu ve “Tiofen grubu içeren tri ve tetraaza makrosiklik ligandlar ile geçiş metal komplekslerinin sentezi, elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile fiziksel özelliklerinin araştırılması” konulu projede burslu yüksek lisans öğrencisi olarak çalıştım.