



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKİOKSAN (POSS) ve BUNLARIN
SCHIFF BAZLARI ve Cu(II) ve Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

MEHMET BESTAMİ ATİK

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
TEMMUZ- 2014**



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKİOKSAN (POSS) ve BUNLARIN
SCHIFF BAZLARI ve Cu(II) ve Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

MEHMET BESTAMİ ATİK

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

TEMMUZ- 2014

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKİOKSAN (POSS) ve BUNLARIN
SCHIFF BAZLARI ve Cu(II) ve Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

MEHMET BESTAMİ ATİK

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç.Dr. Cahit DEMETGÜL danışmanlığında hazırlanan bu tez **03/07/2014** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Cahit DEMETGÜL

Başkan

Prof.Dr. Selahattin SERİN

Üye

Doç.Dr. Yusuf NUR

Üye

Prof.Dr. İsmail Hakkı KARAHAN

Enstitü Müdürü

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.

03.07.2014

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Mehmet Bestami ATİK

ÖZET

POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKİOKSAN(POSS) ve BUNLARIN SCHIFF BAZLARI ve Cu(II) ve Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS) kullanılarak iki farklı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) sentezlenmiştir. Elde edilen bu POSS bileşikleri, salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit) ve 5-bromo salisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzaldehit) ile tepkimeye girdirilerek Schiff bazları sentezlenmiştir. POSS ve ligandlarının yapıları analitik ve spektroskopik (Elementel analiz, ^1H -NMR, ^{29}Si NMR, FT-IR, TGA-DTA) yöntemlerle aydınlatılmıştır. Schiff Bazlarının Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal kompleksleri sentezlenmiş ve FT-IR, TGA-DTA, Manyetik Süsseptibilite ve ICP-MS ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, metal iyonlarının Schiff bazlarına fenolik oksijen ve azometin azotu üzerinden bağlandığını göstermiştir.

2014, 108 Sayfa

Anahtar Kelimeler: POSS, Schiff bazı, metal kompleksleri

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE (POSS) and THEIR SCHIFF BASES and Cu(II) and Ni(II) COMPLEXES

In this study, two different types of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were synthesized by using (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEPTMS). Schiff bases were synthesized by reacting the resulting POSS compounds with salicylaldehyde (2-hydroxybenzaldehyde) and 5-bromo salicylaldehyde (5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde). Structures of POSS and their ligands were enlightened by analytical and spectroscopic methods such as elemental analysis (C, H, N), ^1H -NMR, ^{29}Si NMR, FT-IR, TGA-DTA. Cu^{2+} and Ni^{2+} metal complexes of Schiff bases were synthesized and characterized by FT-IR, TGA-DTA, Magnetic Susceptibility and ICP-MS. Results showed that metallic ions were bonded to Schiff bases over phenolic oxygen and azomethine nitrogen atoms.

2014, 108 pages

Key Words: POSS, Schiff base, metal complexes

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada; araştırma konumun seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her aşamada çok yakın ilgisini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında FT-IR spektrumlarının alınmasında desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a, değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım sayın Arş. Gör. Dr. Süleyman YALÇINKAYA, Arş. Gör. Dr. Didem ÇAKMAK, Yrd. Doç. Dr. Neslihan BEYAZIT, Doç. Dr. Yusuf NUR, Yrd. Doç. Dr. Mahir TİMUR ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü ve Kimya Bölüm Başkanlığına,

Yüksek lisans öğrenimim süresince bana emeği geçen anabilim dalımızdaki tüm hocalarıma ve yüksek lisans arkadaşlarıma,

Yaşamım boyunca bana her konuda destek olan annem Nazike ATİK'e, babam Kadir ATİK'e,

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle destekleyen eşim Berrin ATİK'e ve bu çalışmalarım sırasında varlığıyla bizi ödüllendiren oğlum Atilla Alp ATİK'e,

Teşekkürü bir borç bilir ve en derin sevgi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER.....	IX
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Kimyası	1
1.1.1. Koordinasyon Bileşiklerin Kararlılığı	5
1.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	6
1.2. Schiff Bazları	8
1.2.1. Schiff Bazları Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
1.2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	11
1.2.3. Schiff Bazlarının Elde Edilme Yolları	11
1.2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	15
1.2.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	15
1.2.6. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları	19
1.3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan)	20
1.3.1. POSS Yapısı	20
1.3.2. Adlandırma	23
1.3.3. Özellikleri.....	24
1.3.4. POSS Sentezleri	26
1.3.4.1. POSS nin İlk Sentezleri	26
1.3.4.2. Hidroliz ve Kondenzasyon Yoluyla Oligosiloksan Elde Etme.....	27
1.3.4.3. Tek Fonksiyonel POSS Sentezleri	32
1.3.4.4. Çok Fonksiyonel POSS Sentezleri	35
1.3.5. Polihedralsilseskioksanların Kullanım Alanları.....	38
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM	47
3.1. Materyal	47
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	47
3.2. Yöntem	48
3.2.1. Polihedraloligomeriksiloksanların Sentezleri.....	48
3.2.1.1. Aminopropilizobütil POSS (PS-1)	48
3.2.1.2. Aminoetilaminopropilizobütil POSS (PS-2)	49
3.2.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	51
3.2.2.1. PS1 + Salisil aldehit (SB1-SA) Sentezi	51
3.2.2.2. PS1 + 5-bromo Salisil aldehit (SB1-Br) Sentezi	52
3.2.2.3. PS2 + Salisil aldehit (SB2-SA) Sentezi	53
3.2.2.4. PS2 + 5-bromo Salisil aldehit (SB2-Br) Sentezi	55
3.2.3. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi.....	57
3.2.3.1. SB1-SA'nın Cu(II) kompleksi; [Cu(SB1-SA)].....	57
3.2.3.2. SB1-SA'nın Ni(II) kompleksi; [Ni(SB1-SA)].....	58

3.2.3.3. SB1-Br'nin Cu(II) kompleksi; [Cu(SB1-Br)].....	59
3.2.3.4. SB1-Br'nin Ni(II) kompleksi; [Ni(SB1-Br)]	60
3.2.3.5. SB2-SA'nın Cu(II) kompleksi; [Cu(SB2-SA)].....	61
3.2.3.6. SB2-SA'nın Ni(II) kompleksi; [Ni(SB2-SA)].....	62
3.2.3.7. SB2-Br'nin Cu(II) kompleksi; [Cu(SB2-Br)].....	62
3.2.3.8. SB2-Br'nin Ni(II) kompleksi; [Ni(SB2-Br)]	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	65
4.1. Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	66
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	66
4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	68
4.4. ¹ H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	70
4.5. ²⁹ Si NMR (Katı) Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	73
4.6. Manyetik Süsseptibilite Bulgularının Değerlendirilmesi	73
4.7. TGA-DTA Bulgularının Değerlendirilmesi	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	81
EKLER.....	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. İlk koordinasyon bileşikleri ve renkleri	1
Çizelge 1.2. RSiX ₃ ' ün hidrolitik kondenzasyonu ile elde edilen POSS sentezleri (Hartmann-Thompson, 2011).....	31
Çizelge 1.3. XSiY ₃ tipli başlangıç maddelerinin yoğunlaşması ile elde edilen POSS sentezleri	35
Çizelge 1.3. (Devam) XSiY ₃ tipli başlangıç maddelerinin yoğunlaşması ile elde edilen POSS sentezleri	36
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük sonuçları	65
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin renkleri ve verim değerleri	66
Çizelge 4.3. Sentezlenen POSS bileşikleri ve ligandların elementel analiz sonuçları....	67
Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin elementel analiz (ICP-MS) sonuçları	68
Çizelge 4.5. Sentezlenen PS-1 bileşiği, ligandlarının ve komplekslerin FT-IR spektrumları.....	69
Çizelge 4.6. Sentezlenen PS-2 bileşiği, ligandlarının ve komplekslerin FT-IR spektrumları.....	70
Çizelge 4.7. PS-1 bileşiğinin ve ligandlarının ¹ H NMR spektrumları	71
Çizelge 4.8. PS-2 bileşiğinin ve ligandlarının ¹ H NMR spektrumları	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İlk koordinasyon bileşiklerinin molekül yapıları	2
Şekil 1.2. $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 'ün molekül yapısı	2
Şekil 1.3. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ kompleksi	3
Şekil 1.4. Bir kompleksbileşiğinin oluşum reaksiyonu	4
Şekil 1.5. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ kompleksi	4
Şekil 1.6. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksi	4
Şekil 1.7. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ yapıları	5
Şekil 1.8. Kanser tedavisinde kullanılan bazı platin bileşikleri	7
Şekil 1.9. HEM molekülü	7
Şekil 1.10. Klorofil molekülü	8
Şekil 1.11. Schiff bazı ve metal kompleksi elde edilme tepkimesi	9
Şekil 1.12. a) Aldimin yapısı b) Ketimin yapısı	9
Şekil 1.13. Stereoizomerlerin birbirine dönüşümü	10
Şekil 1.14. Nükleofilik katılma reaksiyonu	11
Şekil 1.15. Schiff bazlarının genel sentez reaksiyonu	12
Şekil 1.16. Diimin eldesi	12
Şekil 1.17. Hidrazon eldesi	12
Şekil 1.18. Azin eldesi	12
Şekil 1.19. (a) ve (b) semikarbazon eldesi	13
Şekil 1.20. Semikarbazonların oluşum mekanizması	13
Şekil 1.21. α -amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu	14
Şekil 1.22. Hidroksilaminden Schiff bazı eldesi	14
Şekil 1.23. Asetonun aromatik aminlerle reaksiyonu	14
Şekil 1.24. Aldehit veya ketonların amonyakla katılma-ayrılma reaksiyonu	15
Şekil 1.25. N-O tipli Schiff bazları	16
Şekil 1.26. O-N-O tipli Schiff bazları	16
Şekil 1.27. O-N-S tipli Schiff bazları	17
Şekil 1.28. N-N-O tipli Schiff bazları	17
Şekil 1.29. O-N-N-O tipli Schiff bazları	18
Şekil 1.30. N-N-N-N tipli Schiff bazları	18
Şekil 1.31. Compartmental tipli Schiff bazları	19
Şekil 1.32. POSS üç boyutlu yapı	21
Şekil 1.33. POSS yapıları (Kuo ve ark., 2011)	22
Şekil 1.34. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları	23
Şekil 1.35. Çeşitli POSS molekülleri (Hartmann-Thompson, 2011)	24
Şekil 1.36. POSS hibrid özellikleri (Anonymous, 2014)	24
Şekil 1.37. POSS 3 boyutlu yapı	25
Şekil 1.38. POSS oluşum reaksiyonu	27
Şekil 1.39. POSS sentezi	28
Şekil 1.40. Hidrolitik kondenzasyon	28
Şekil 1.41. HSiCl_3 'ün hidroliz mekanizması	29
Şekil 1.42. Tek fonksiyonel POSS sentezlerinde kullanılan üç temel metod.	33
Şekil 1.43. Tek fonksiyonel POSS sentezi	34
Şekil 1.44. Çok fonksiyonel POSS sentezleri	37
Şekil 1.45. Çok fonksiyonel POSS sentezleri	38

Şekil 1.46. Polimer/POSS nanokompozitleri (Kuo, 2011)	41
Şekil 2.1. Star-POSS hibrid materyallerinin sentezi	43
Şekil 2.2. POSS'nin selülozla türevlendirilmesi	44
Şekil 2.3. POSS-BGE sentezi.....	45
Şekil 2.4. POSS-mono imidlerinin sentezi.....	46
Şekil 2.5. Bis-POSS diimid sentezi.....	46
Şekil 3.1. Aminopropilizobütil POSS (PS-1) sentezi.....	49
Şekil 3.2. Aminoetilaminopropilizobütil POSS (PS-2) sentezi	50
Şekil 3.3. SB1-SA Schiff bazı sentezi.....	52
Şekil 3.4.SB1-Br Schiff bazı sentezi.....	53
Şekil 3.5.SB2-SA Schiff bazı sentezi.....	55
Şekil 3.6. SB2-Br Schiff bazı sentezi.....	57
Şekil 3.7. [Cu(SB1-SA)] kompleksi	58
Şekil 3.8. [Ni(SB1-SA)] kompleksi	59
Şekil 3.9. [Cu(SB1-Br)] kompleksi.....	60
Şekil 3.10.[Ni(SB1-Br)] kompleksi	61
Şekil 3.11.[Cu(SB2-SA)] kompleksi	61
Şekil 3.12.[Ni(SB2-SA)] kompleksi	62
Şekil 3.13.[Cu(SB2-Br)] kompleksi.....	63
Şekil 3.14.[Ni(SB2-Br)] kompleksi	64
Şekil 4.1. PS-1 bileşiği	71
Şekil 4.2. PS-2 bileşiği	72

SİMGELER

^oC: Santigrat Derece

g: Gram

mL: Mililitre

KISALTMALAR

AEPTMS: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan

APTES: 3-aminopropiltrioksisilan

DMF: Dimetil Formamid

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

¹H -NMR: Hidrojen-1-Nükleer Magnetik Rezonans

ICP-MS: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi

POSS: Polihedraloligomeriksilseskioksan

²⁹Si-NMR: Silisyum-29-Nükleer Magnetik Rezonans

TGA-DTA: Termo Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz

THF: Tetrahidrofur

UV-Vis: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşikleriyle ilgili temel çalışmaların Alfred Werner ve Spohus Mads Jorgensen tarafından başlatıldığı kabul edilir (Huheey, 1972).

Koordinasyon kimyası, elektron çifti veren ligand denilen moleküllerle metal iyonlarının oluşturduğu kompleksleri inceleyen bilim dalıdır. Koordinasyon kimyasının kurucusu Alfred Werner (1891)' dir. Bu teori sonucunda Werner 1913 yılında Nobel ödülünü kazanmıştır.

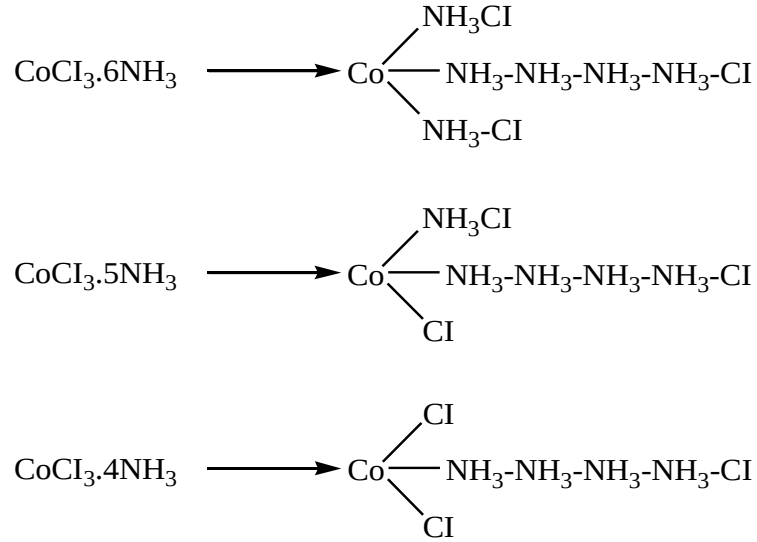
Daha önceleri “Valans Bağ Teorisi” kabul edilmekteydi. Bir katyonun valans sayısından başka birde koordinasyon sayısının olduğu Werner tarafından kanıtlanmıştır. Daha sonra G.N. Lewis valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamalarını yapmıştır. N.V. Sitgwick ise pek çok bileşiğin bağ türlerini açıklamıştır. Bundan sonraki süreçte ise koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Fakat teorik ve pratik olarak hızlı gelişim 1945 yılından sonra başlamıştır. Bunun başlıca sebepleri arasında L. Pauling' in “Bağlar Teorisi”, enstrümental metotların gelişimi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur (Serin, 1980). Bu bileşikler ilk defa A.B.D ve S.S.C.B tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyası esas olarak bu ülkelerde gelişmiştir. Bunlarda atom pillerini ilk gerçekleştiren ve uzaya ilk giden ülkeler olmuşlardır (Gündüz, 1994).

Bilinen ilk koordinasyon bileşiği Prusya mavisidir-(KFe[Fe(CN)₆]). Bu madde ressam boyası yapımında ün salmış Diesbach tarafından 18. yüzyıl başlarında elde edilmiştir. İlk koordinasyon bileşikler Çizelge 1.1.' de gösterilmiştir:

Çizelge 1.1. İlk koordinasyon bileşikler ve renkleri

Bileşik	Renk
CoCl ₃ .6NH ₃	Sarı
CoCl ₃ .5NH ₃	Mor
CoCl ₃ .4NH ₃	Yeşil
CoCl ₃ .5NH ₃ .H ₂ O	Mor
CoCl ₃ .3NH ₃	Pembe

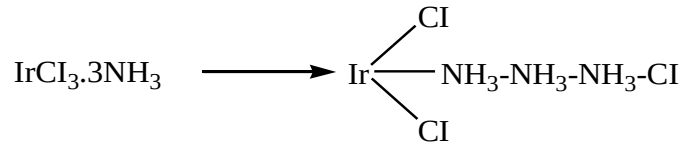
Bu bileşiklerin yapısını açıklamaya çalışan Blomstand ve Jorgensen “Zincir Teorisi” geliştirmişler ve yapılarını Şekil 1.1.’deki gibi açıklamışlardır:



Şekil 1.1. İlk koordinasyon bileşiklerinin molekül yapıları

Bu modele göre kobalta bağlı klorürler sulu ortama geçmezken, amonyağa bağlı klorürler sulu ortama geçerdi. AgNO_3 ile yapılan çöktürme işlemlerinde formül-gram başına birinci modelden 3 formül-gram, ikincisinden 2 formül-gram, üçüncüsünden bir formül gram AgCl çökmekteydi.

Jorgensen aynı işlemi $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ ile yapmak istemiş fakat gerçekleştirememiştir. Bu komplekse benzeyen $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksini elde etmiş (Şekil 1.2.) ve AgNO_3 ile yaptığı çöktürme çalışmalarında sulu ortam hiç klorür iyonunun geçmediğini tespit etmiştir. İridyumun valansı 3 idi ve ancak 3 bağ yapabilirdi.

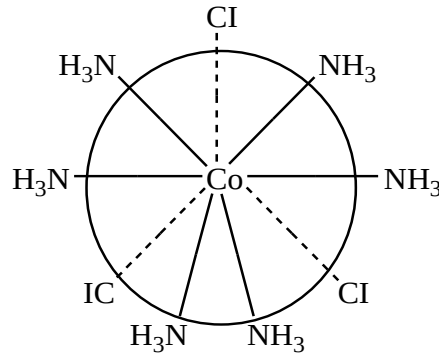


Şekil 1.2. $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ’ün molekül yapısı

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ deneysel formülüne sahip farklı özellikte bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerin farklı olduğu Werner tarafından belirlenmiştir.

Werner 1893 yılında adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. Yaklaşık 20 yıl bu

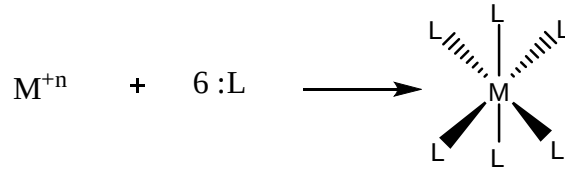
teori pek bir değer görmemiştir. Ancak Werner 1911 yılında bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını ispatlayınca bilim adamları bu alana ilgi duymaya başlamıştır. Werner teorisine göre atomlarda esas valans (iyonlaşabilen) ve yardımcı valans (iyonlaşamayan) olmak üzere iki türlü valans vardır. Esas valans doyurulsa bile yardımcı valanslarla yeni bağlar oluşabilir. Yardımcı valans sayısı kadar koordinasyon sayısı vardır. Esas valanslar, sadece negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde, yardımcı valanslar hem negatif hem nötral gruplar tarafından doyurulurlar. Ayrıca yardımcı valanslar eksen doğrultusunda yönelerek çeşitli geometrik şekiller meydana getirirler. Buna göre $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ bileşiğinin yapısı Şekil 1.3.'deki gibidir:



Şekil 1.3. $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ kompleksi

Ayrıca bileşiğin $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ değil de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ şeklinde gösterilmesi gerektiğini söylemiştir. Bağlı gruplara, “koordine edilmiş gruplar” veya ligandlar, koordine edilmiş grupların içinde bulunduğu hacme de “koordinasyon küresi” denir. Buna göre Co(III) iyonuna 6 tane NH_3 ligandı bağlanmıştır ve klorür iyonları daha uzakta kalırlar ve bağlanmazlar.

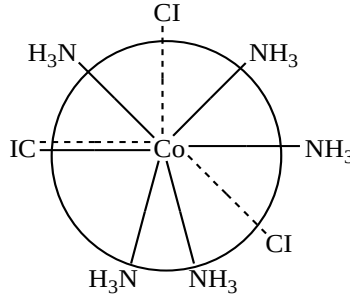
Bir koordinasyon bileşiğinin oluşum reaksiyonu, Lewis asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir. Elektronlar ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atom elektron çifti alıcı, ligandlar ise elektron çifti vericidir (Şekil 1.4.). Oluşan bağ koordine kovalent bağdır. Ligand atomlarının donör grupları genel olarak N, S, O atomlarıdır (Black, 1972; Basolo, 1998).



Şekil 1.4. Bir kompleksbileşiğinin oluşum reaksiyonu

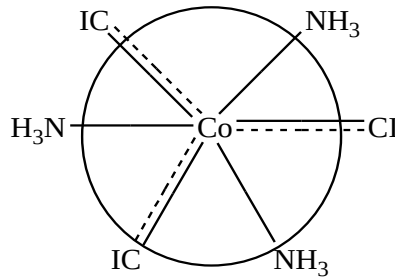
Koordinasyon kimyası, bir metal katyonunun organik veya inorganik gruplarla verdiği katılma ürünlerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Bu ürünlerin oluştuğu sistemde genel bir kompleks yapıdan bahsedilir. Burada metal katyonu merkez atom, etrafındaki yüklü ya da yüksüz gruplar ligand olarak adlandırılır. Cl^- ve CN^- gibi yüklü iyonlar, H_2O , NH_3 gibi yüksüz iyonlar olabilir (Tekeli ve ark., 2001; Gup, 2006; Purtaş, 2006).

Werner'e göre $CoCl_3.5NH_3$ kompleksi Şekil 1.5.'deki gibidir. Burada yardımcı valansı doyuran NH_3 moleküllerinden birisi çıkmış onun yerine Cl^- iyonu girmiştir. Bu kompleks $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ olarak gösterilmiştir.



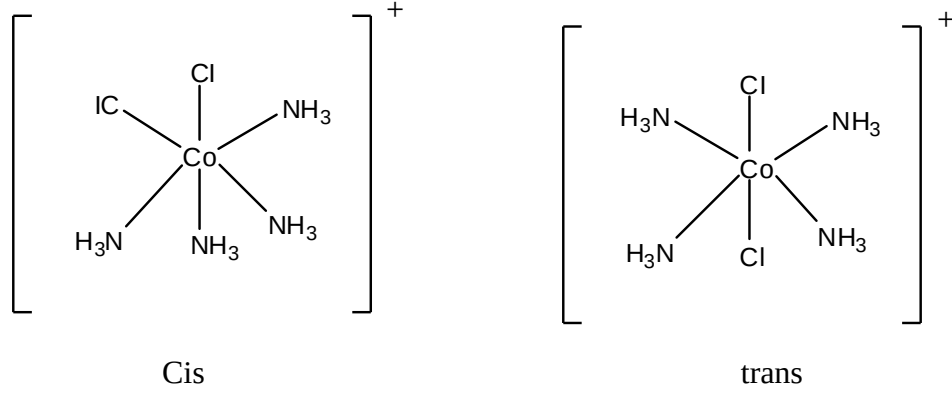
Şekil 1.5. $CoCl_3.5NH_3$ kompleksi

Benzer şekilde $[Co(NH_3)_3Cl_2]Cl$ 'ün yapısında Şekil 1.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. $CoCl_3.3NH_3$ kompleksi

Ayrıca Werner teorisi bileşiklerin stereokimyası ile de ilgilidir. Werner çalışmaları sonucu $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ bileşiği elde etmiş ve bunlara cis ve trans izomerleri demiştir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.7. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ yapıları

Koordinasyon bileşiklerinin yapı tayin metodları şunlardır:

1. X ışınları kristalografisi
2. NMR spektroskopisi
3. Kütle spektroskopisi
4. Titreşim spektroskopisi (IR)
5. Fotoelektron spektroskopisi
6. Elektronik spektroskopisi (UV)
7. Magnetik süseptibilite ölçülmesi (Gündüz, 2005).

1.1.1. Koordinasyon Bileşiklerin Kararlılığı

Komplekslerin oluşumunun araştırılmasına yönelik çalışmalar sonucunda bazı metal iyonlarının bazı ligandlara karşı olan ilgilerinin daha fazla olduğu ve bu ligandlarla oluşturdukları komplekslerin daha sağlam olduğu gözlenmiştir. Komplekslerin kararlılığını etkileyen çeşitli faktörler vardır.

Komplekslerin kararlılığı metal ve bağlı ligandların yapısına bağlıdır. Bileşiklerin kararlılığını etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyonun yükü

3. İyonlaşma gerilimi

4. Kristal alan kararlılık enerjisi

Kararlılık iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar. +1 ve +2 yüklü iyonlar için $Li > Na > K > Rb > Cs$; $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$ sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerinin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığa etkisinde daha belirgindir (Basalo,1998).

Komplekslerin kararlılığı kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir:

$$d0 > d1 > d2 > d3 \text{ --- } d4 > d5 > d6 > d7 > d8 \text{ --- } d10$$

Metal değeri ne kadar büyükse koordinasyon sayısında o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikler en kararlı ve en çok incelenenlerdir.

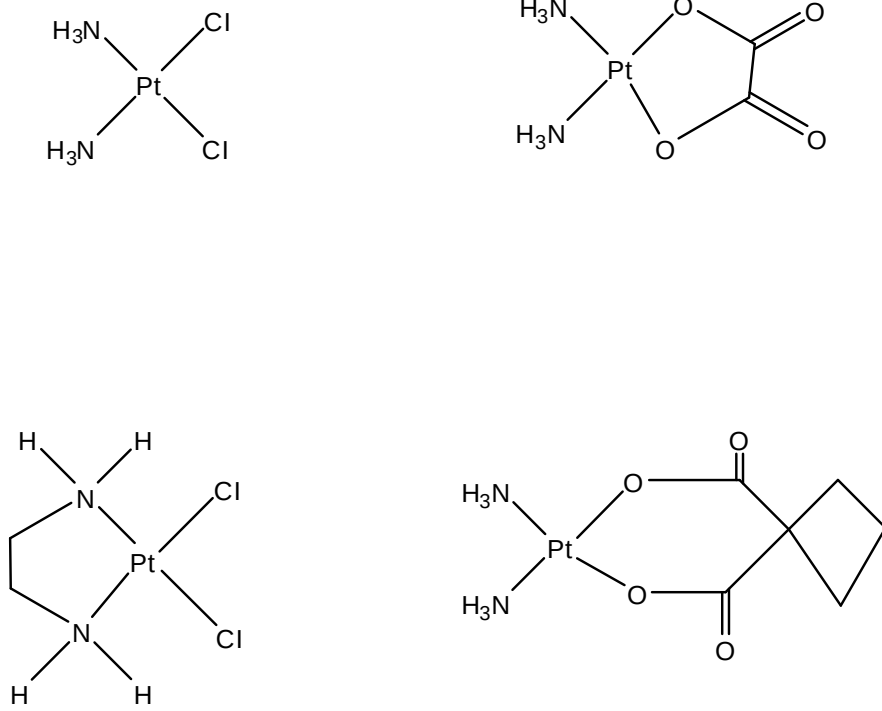
Ligand yapısının kompleks kararlılığına etkileri şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
4. Şelat halkalarının büyüklüğü
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler
6. Rezonans etkiler

1.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları

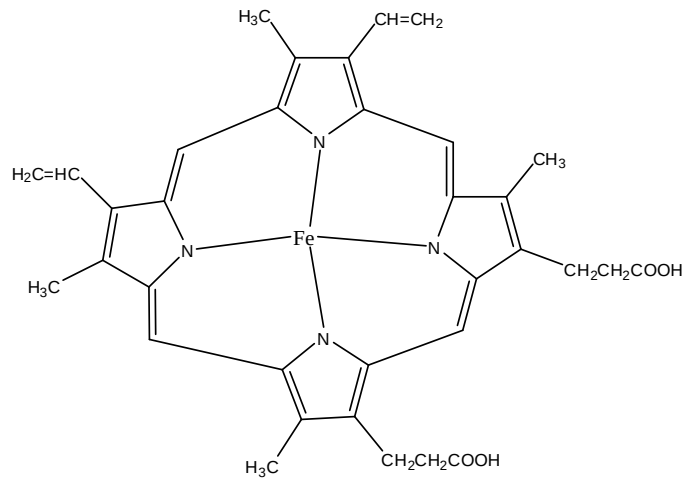
Dünyanın oluşumundan bu yana doğada kendiliğinden oluşan ve henüz mekanizmaları dahi tam olarak aydınlatılamamış, biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikler mevcuttur (Mukherjee, 2004).

Bazı platin komplekslerinin (Şekil 1.8.) kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgileri daha da artırmıştır. Cis-[PtCl₂(NH₃)₂] bileşiğinin kemoterapik özelliği, Rosenberg (1965) tarafından bulunmuştur. Cis-izomerindeki iki klor atomu şelat yapıcı DNA tarafından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları Pt(II)' ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybetmektedir (Çetinkaya, 1993).



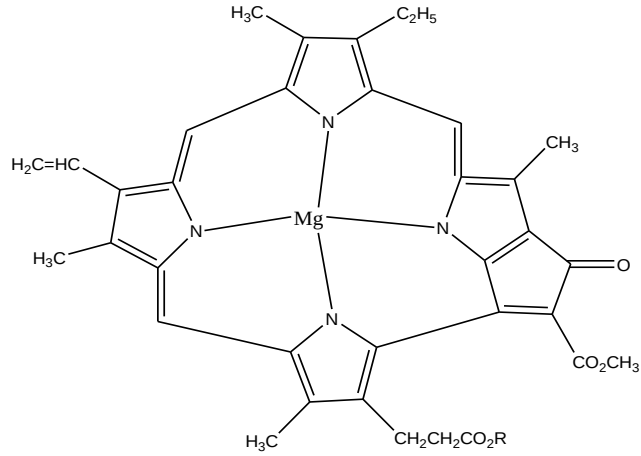
Şekil 1.8. Kanser tedavisinde kullanılan bazı platin bileşikleri

Oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin heminprostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir (Şekil 1.9.).



Şekil 1.9. HEM molekülü

Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofilde (Şekil 1.10.) bir magnezyum-pirol şelatıdır.



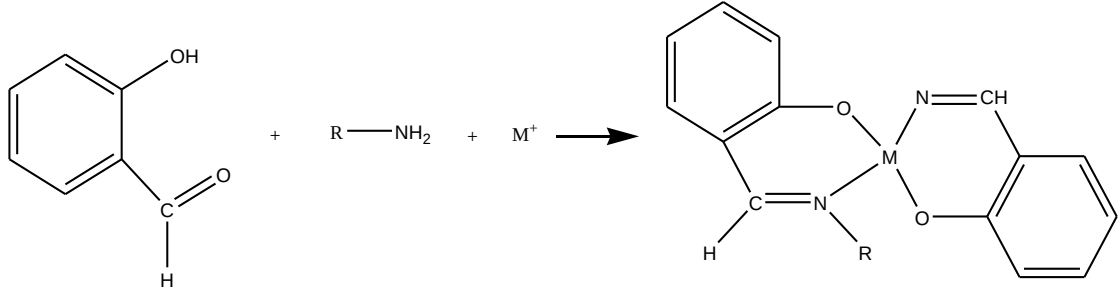
Şekil 1.10. Klorofil molekülü

Son yıllarda sentezleri artan birçok Cu(II) ve Co(II) kompleksleri tüberküloz (verem) tedavisinde kullanılmaktadır (Kai, 2003; Park, 2004). Antibakteriyel etkiye sahip birçok sülfonil ilaç etken maddelerinin Fe(III) ve diğer geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel etkisinin daha fazla olduğu literatürlerde kaydedilmiştir (El-bardicy, 1990). Son yıllarda yapılan çalışmalarda birçok Cd(II) ve Cu(II) komplekslerinin antimikrobik ve antifungal özelliklerinin olduğu kanıtlanmıştır (Tümer, 1997; Bafeltowska, 2002). Ru(III) geçiş metali ile sentezlenen birçok kompleks bileşiklerinin özellikle *Staphylococcus aureus* ve *E. Coli* bakterilerine karşı, yüksek derecede antibakteriyel etki gösterdiği literatürlerde mevcuttur (Cornard, 2001; Brown, 2004; Sangi, 2004). Yine son yıllardaki birçok çalışmada DNA' nın metal kompleksleri ile olan etkileşimleri incelenmiş ve DNA' nın kompleks bileşiklerle etkileştiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Ogorevc, 1991; Maccari, 2004).

1.2.Schiff Bazları

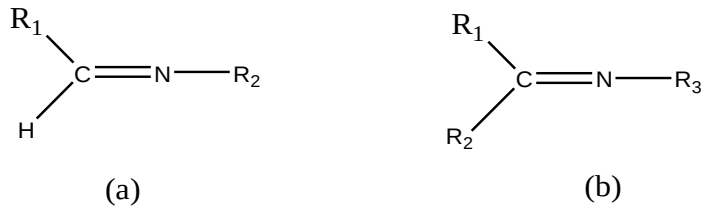
Schiff bazları belirli reaksiyon şartlarında aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilirler. Yapılarında C=N grubu bulunmaktadır. Genel olarak yapılarında C=N grubu bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “azometin grubu” denir. Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Salisilaldehit ile stokiometrik orandan

biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri (Şekil 1.11.) ilk kez Schiff (1869) tarafından elde edilmiştir.



Şekil 1.11. Schiff bazı ve metal kompleksi elde edilme tepkimesi

Schiff bazlarının genel formülü $RCH=NR'$ dir, bu formüldeki R ve R' grup alkil veya aril süstituentlerdir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin (aldimin), keton ise oluşan bağa imin (ketimin) denir (Şekil 1.12.). Schiff bazlarını belirtmek için literatürlerde iminler, azometinler, aldiminler, ketiminler, aniler gibi isimler kullanılır.



Şekil 1.12. a) Aldimin yapısı b) Ketimin yapısı

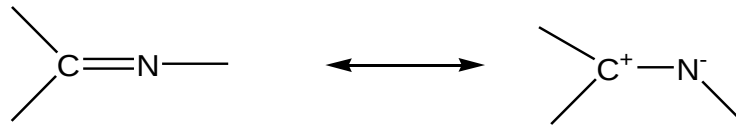
Schiff bazlarının yapısında bulunan ($-C=N-$) grubu iyi bir azot donör ligandıdır. Koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında bu ligandlar metal atomuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazları ligand olarak ilk kez 1930 yılında Pfeiffer (1932) tarafından kullanılmıştır. Daha önceleri sadece NH_3 , NH_2-NH_2 , $C_2O_4^{2-}$, CN^- gibi küçük molekül maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı (Gündüz, 1988). Schiff bazlarının 4, 5 veya 6 halkalı kararlı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubunun mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup tercihen hidroksil ($-OH$) grubudur (Patai 1970). Salisilaldehitin kullanıldığı ilk çalışmalar, etil p-

aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başlamıştır. Bogert, Beal ve Amend Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşikleri sentezlenmiştir (Bogert, 1910).

Schiff bazları günümüzde koordinasyon bileşikleri oluşturmak için oldukça sık kullanılmaktadır. Bu ligandların metal kompleksleri standart koşullarda sentezlenebilmektedir. Bağlı fonksiyonel grubun değişimi farklı özellikte schiff bazı ve metal komplekslerinin oluşumuna oldukça imkân kılar. Bu metal komplekslerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi teorik ve uygulamalı bilim dallarında ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

1.2.1. Schiff Bazları Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Karbon-azot arasındaki çift bağ etrafında dönme kolay olduğu için stereoizomerlerin birbirine dönüşümü kolaydır. Bunun nedeni, azotun daha elektronegatif olması ve bağda bir polarizasyona sebep olmasıdır (Şekil 1.13.).



Şekil 1.13. Stereoizomerlerin birbirine dönüşümü

Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olduğu için birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Azot atomu etrafında elektronegatif bir grup bulunursa azometin etrafındaki dönme kolaylığı azalır ve böyle stereoizomerler izole edilebilir (Öztürk, 1998). Bunun sebebi elektronegatif atom polarizasyonu azaltır ve kovalent çift bağ karakterini artırır (Aydoğan, 1993).

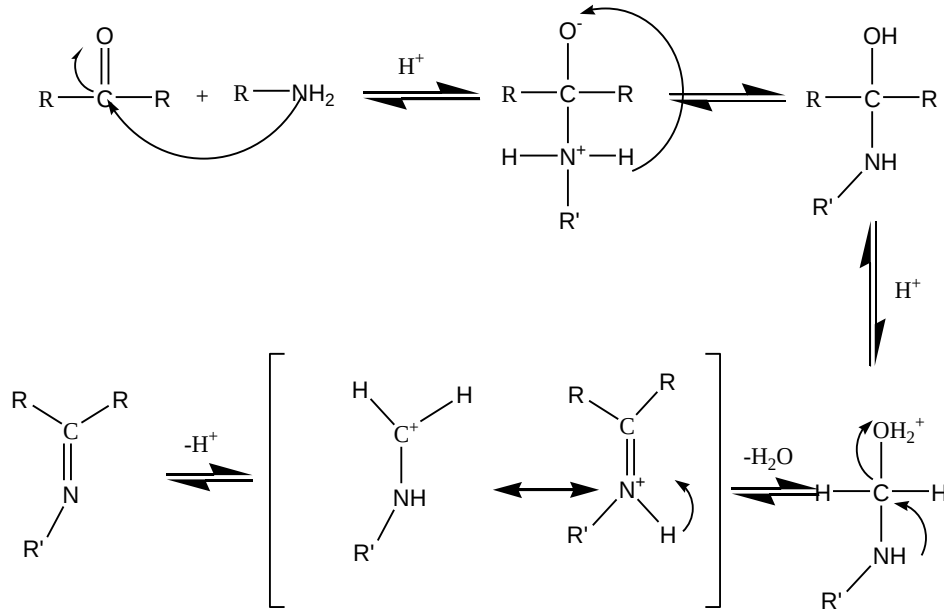
Schiff bazları azot atomunda hidrojen içermedikleri için kararlıdır. Azot atomunda elektronegatif bir substitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok dayanıklıdır. Schiff bazları hidrolize yakın olduğu için elde edilmeleri daha çok susuz ortamda olur. Bunlar zayıf bazik özellik gösterirler. Düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Hidrolize karşı

dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü bulunmaktadır. m- ve p- pozisyonlarında bulunan bir substitüent o- pozisyona karşı daha dayanıksızdır.

1.2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verirler, fakat bu işlem ketonlarda bu kadar kolay gerçekleşmez. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturacak bir çözücünün seçilmesi, uygun pH ve reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

İlk olarak nükleofilik özelliğe sahip amin, asidik ortamda karbonil grubuna katılır. Azot proton kaybeder, oksijene bir proton bağlanır ve protonlanmış olan –OH grubu su olarak ayrılır (Şekil 1.14.). Bu reaksiyon için en uygun pH 3-4' tür. Bu nükleofilik katılma tepkimesi ve standart hız için yeterlidir (Uyar, 1988).

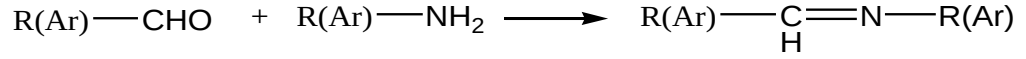


Şekil 1.14. Nükleofilik katılma reaksiyonu

1.2.3. Schiff Bazlarının Elde Edilme Yolları

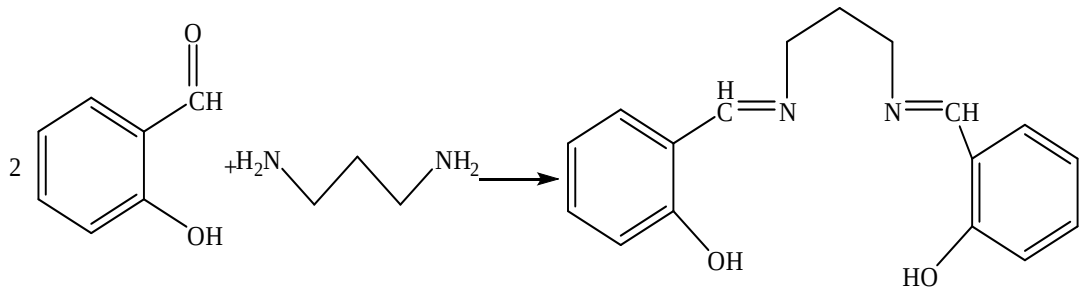
-Aldehit veya ketonların, aminlerle eliminasyon ve katılma reaksiyonları sonucunda elde edilebilir (Şekil 1.15.). Karbonil ve amin bileşiği alkolü ortamda

çözütölüp ısıtılmaktadır. Bu reaksiyonda aromatik aldehit kullanılırsa daha iyi sonuç alınır (Dede, 2007).



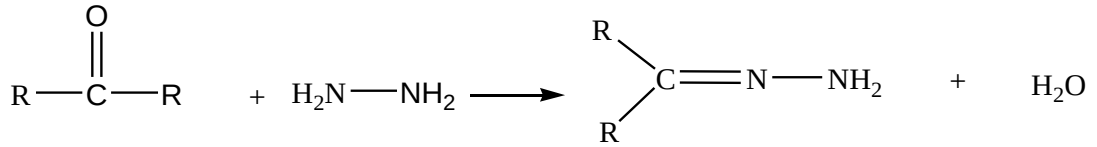
Şekil 1.15. Schiff bazlarının genel sentez reaksiyonu

-Aynı reaksiyonda diamin kullanılırsa diminler (Şekil 1.16.) elde edilir (Durmuş, 2001; Kurtaran, 2002).

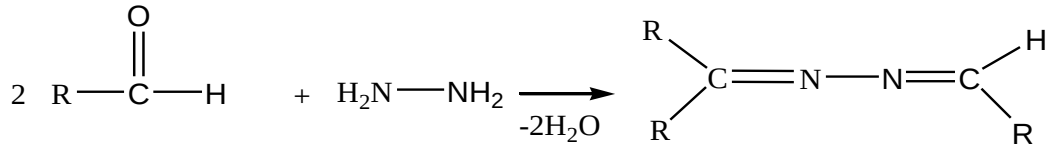


Şekil 1.16. Diimin eldesi

-Bir mol hidrazan bir mol aldehit veya ketonla tepkimeye girdiğinde hidrazon (Şekil 1.17.), iki mol aldehit veya ketonla tepkimeye girdiğinde azin (Şekil 1.18.) oluşmaktadır (Dede, 2007).

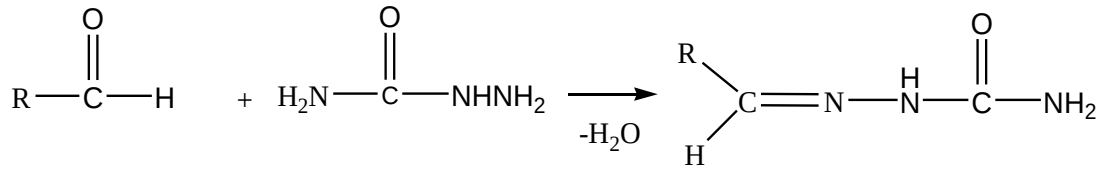


Şekil 1.17. Hidrazon eldesi

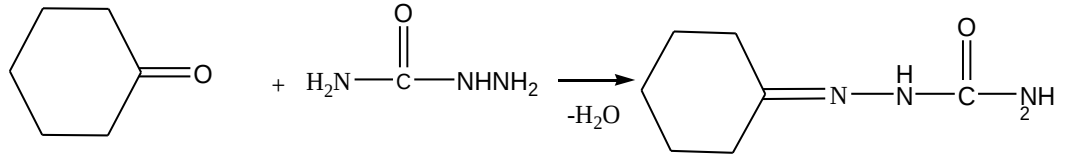


Şekil 1.18. Azin eldesi

-Semikarbazit veya tiyosemikarbazitlerin karbonil bileşikleriyle yaptığı reaksiyonlar sonucunda elde edilebilirler (Şekil 1.19.) (Dede, 2007).



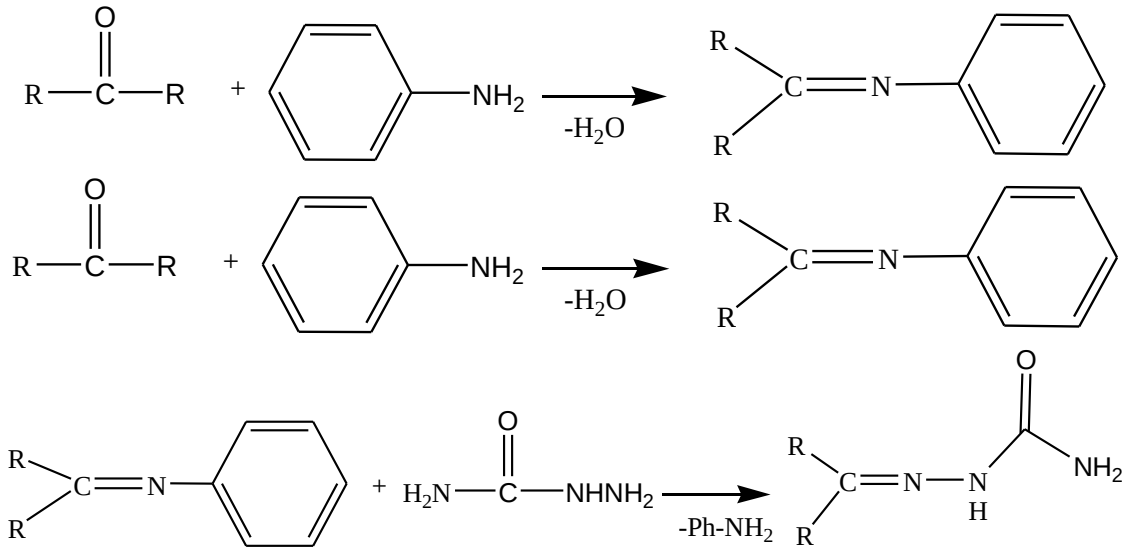
(a)



(b)

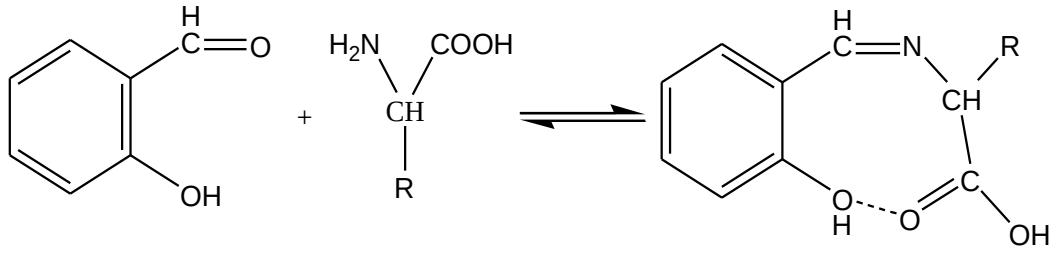
Şekil 1.19. (a) ve (b) semikarbazon eldesi

-Anilin katalizör olarak kullanıldığında keton ile semikarbazitlerin reaksiyonu normal genel asit katalizli oluşan mekanizmadan farklıdır (Şekil 1.20.) (Dede, 2007).



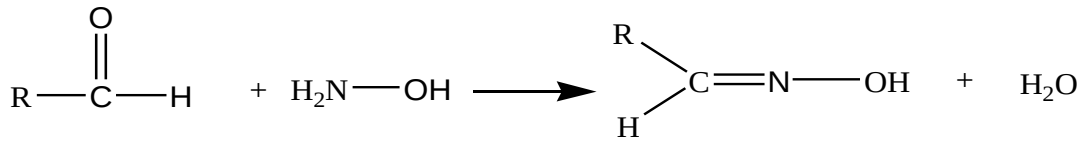
Şekil 1.20. Semikarbazonların oluşum mekanizması

-Alfa-amino asitlerle, o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehytlerin reaksiyonu sonucu sentezlenebilir (Şekil 1.21.) (Gerngros, 1963).



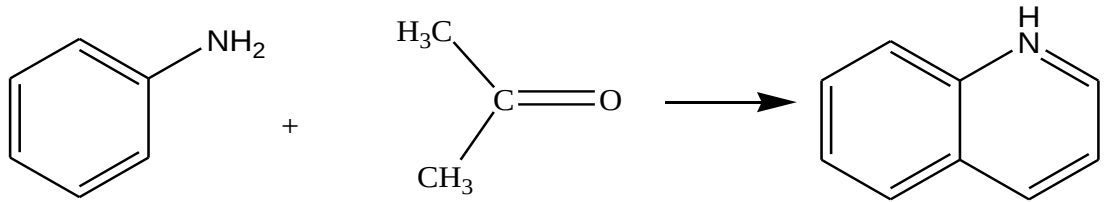
Şekil 1.21. α -amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu

-Aldehitlerin hidroksil amin ile reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir (Şekil 1.22.).



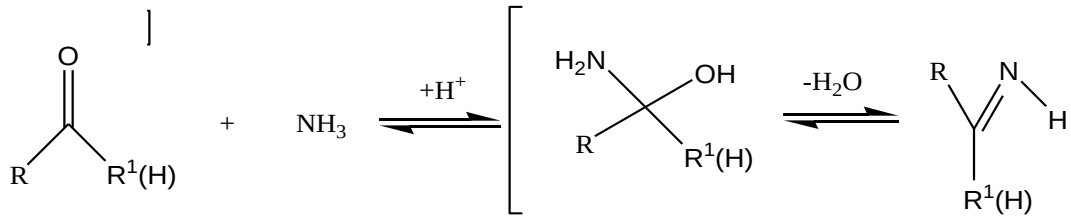
Şekil 1.22. Hidroksilaminden Schiff bazı eldesi

-Küçük moleküllü aldehit veya ketondan oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrarlar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler. Örneğin asetonun aromatik aminlerle sübstitue dihidrokinolin vermesidir (Şekil 1.23.).



Şekil 1.23. Asetonun aromatik aminlerle reaksiyonu

-Aldehit veya ketonların amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi sonucunda oluşabilirler (Şekil 1.24.).



Şekil 1.24. Aldehit veya ketonların amonyakla katılma-ayrılma reaksiyonu

1.2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

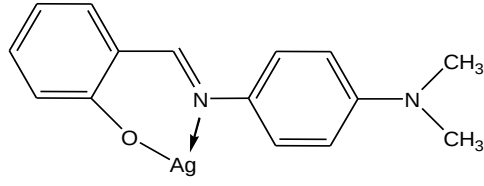
Schiff bazlarının en karakteristik özelliği C=N gruplarının metal iyonlarıyla kompleks oluşturmalarıdır. İmin bağındaki azot atomu eşleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron vericidir. Onun için zayıf bazik özelliklidirler. C=N bağındaki azot atomu Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azometin sistem, pi orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d grubu metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Yani bu azometin grup hem sigma-donör hem de pi-donör akseptör fonksiyonu göstermektedir. Böylece Schiff bazı metal kompleksleri yüksek kararlılık göstermektedirler (Canpolat, 2003). Ayrıca molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grup olursa daha kararlı bir kompleks oluşur. Bu da genelde hidroksil (-OH) grubudur. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ve bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998).

1.2.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Bu sınıflandırma bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Bunlar şu şekilde sınıflandırılabilir:

-N-O Tipli:

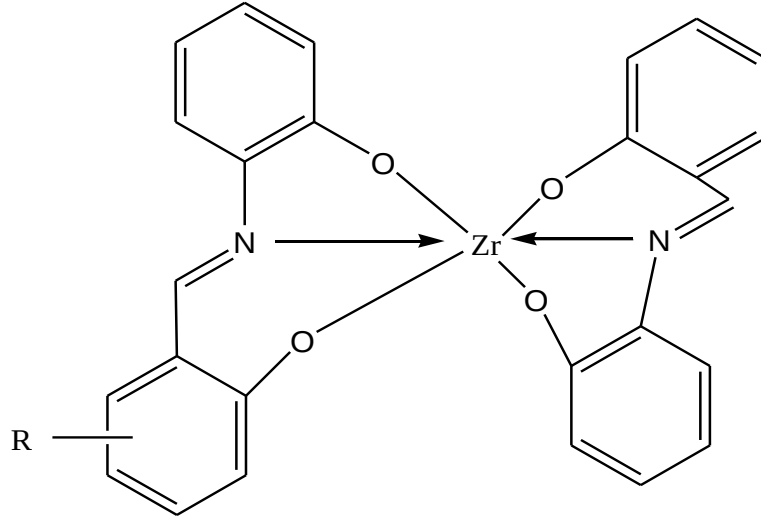
Salisil aldehit ile p-N,N'-dimetilanilinin oluşturduğu bu baz iki dişlidir ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşur (Şekil 1.25.) (Erk ve Baran, 1990).



Şekil 1.25. N-O tipli Schiffbazları

-O-N-O Tipli:

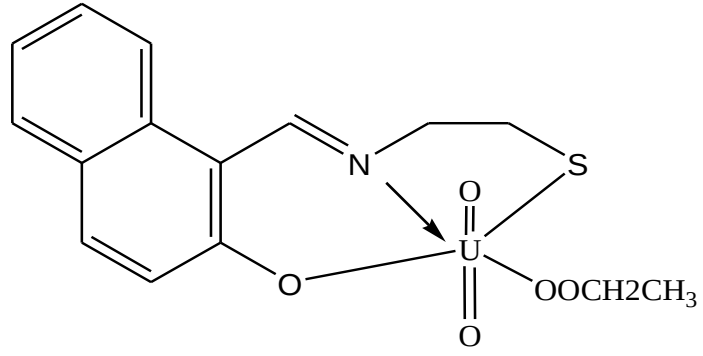
o-hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Şekil 1.26.) (Nath ve Yadav, 1995).



Şekil 1.26. O-N-O tipli Schiff bazları

-O-N-S Tipli:

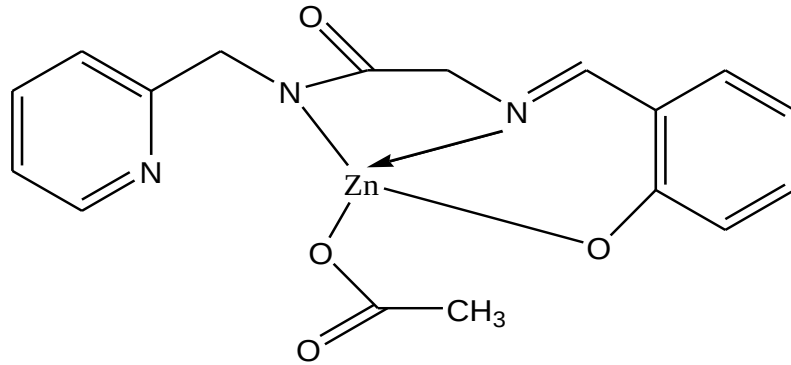
2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Şekil 1.27.) (Syamal ve Singhal, 1981).



Şekil 1.27. O-N-S tipli Schiff bazları

-N-N-O Tipli:

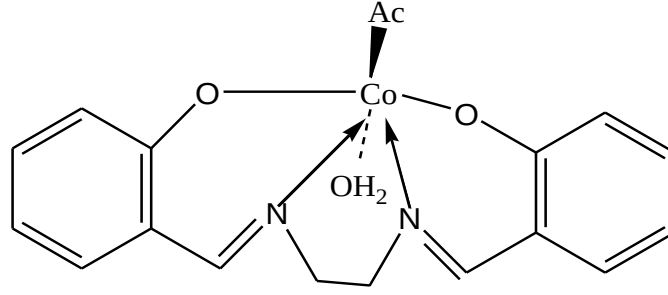
N-(glisil)-pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset) α -pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Şekil 1.28.) (Yüksel ve Bekaroğlu, 1982).



Şekil 1.28. N-N-O tipli Schiff bazları

-O-N-N-O Tipli:

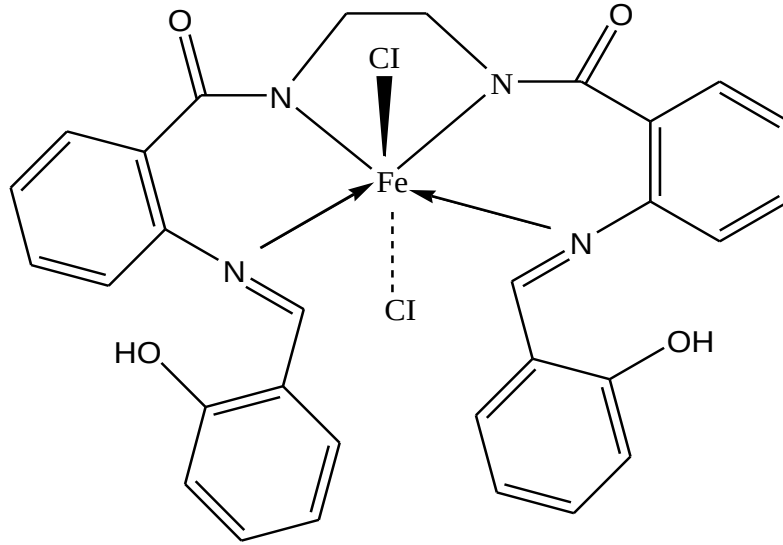
Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen' dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(II) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Şekil 1.29.) (Fontaine, 1994).



Şekil 1.29. O-N-N-O tipli Schiff bazları

-N-N-N-N Tipli:

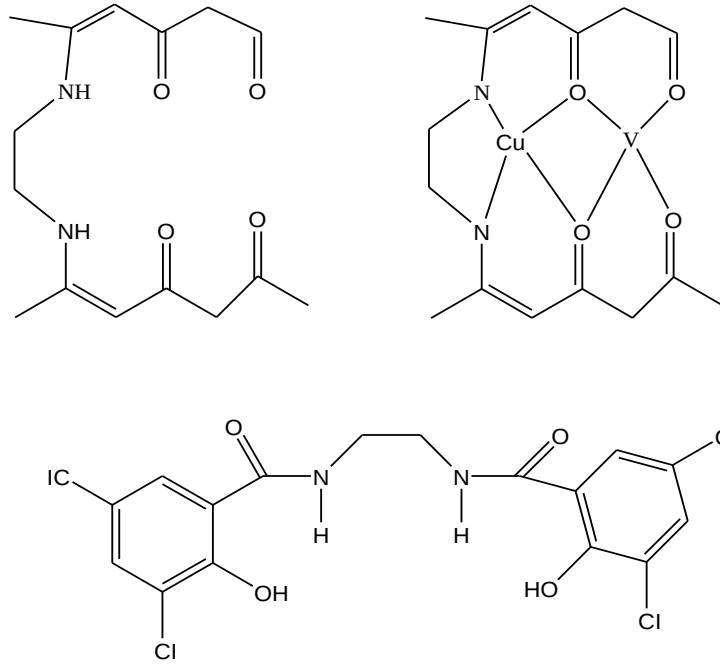
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir (Şekil 1.30.) (Okur ve Bekaroğlu, 1981).



Şekil 1.30.N-N-N-N tipli Schiff bazları

-Compartmental Türü:

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)- Mn(II) ya da Mn(II)- Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “compartmental” olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların etilendiaminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilebilir (Şekil 1.31.) (Koç, 2006).



Şekil 1.31. Compartmental tipli Schiff bazları

1.2.6. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunların metal kompleksleri renklidir ve boya endüstrisinde; özellikle de tekstil sektöründe kullanılmaktadırlar (Serin, 1980). Sübstitue o-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir (Orthmer, 1968). Schiff bazlarının silisyum komplekslerinin termal kararlılığı zirkonyumdan ve titanyumdan göre çok daha iyi derecede olduğu gözlemlenmiştir (Öztürk, 1998). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinde dolayı tıp biliminde önemi giderek artmaktadır (Scovill, 1982; West, 1989). Schiff bazları komplekslerinin oksijen taşıyıcı özelliklerinin saptanması, biyolojik oksidaz ve oksidasyon reaksiyonlarının incelenmesine öncülük etmiştir (Moskowitz, 1952). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri kemoterapide kullanılmaktadır (Singh, 1986; Tarafder, 1986). Ayrıca tarım alanında (Smith, 1990), polimer teknolojilerinde antistatik madde olarak (Allan,

1992), bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden dolayı uçak sanayinde, ekranlarda, dijital saat göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok alanda kullanılmaktadırlar.

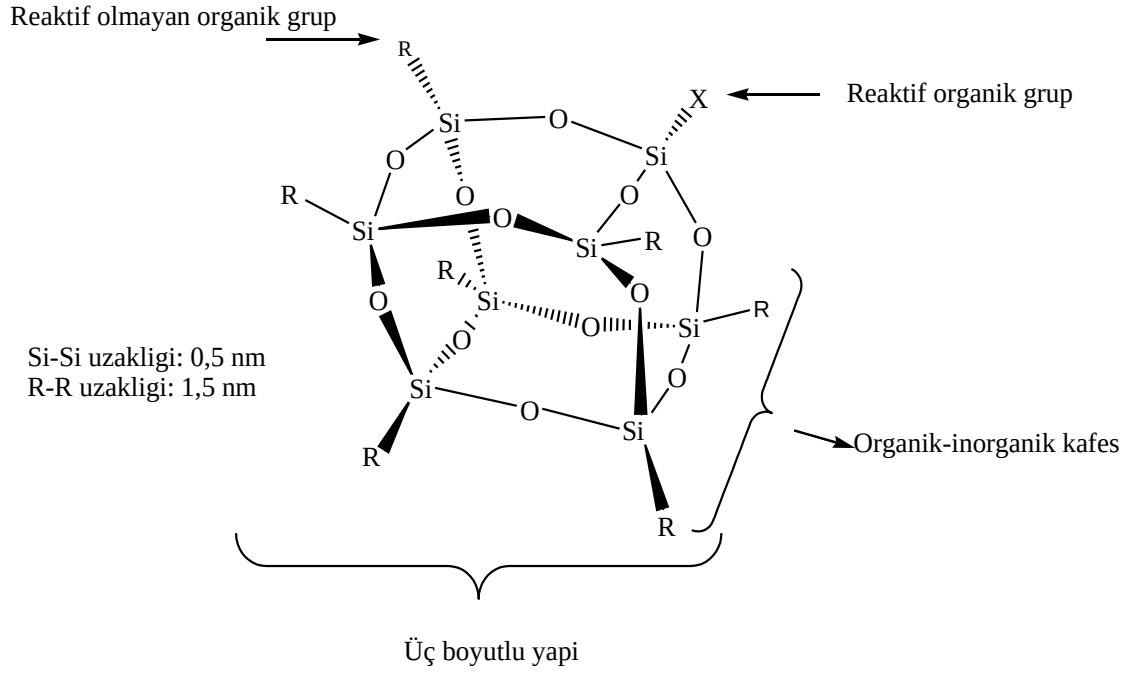
Cu(II) kompleksleri antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff bazı Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000). Ayrıca Ni(II) kompleksleri antibakteriyel etki göstermektedir.

1.3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan)

1.3.1. POSS Yapısı

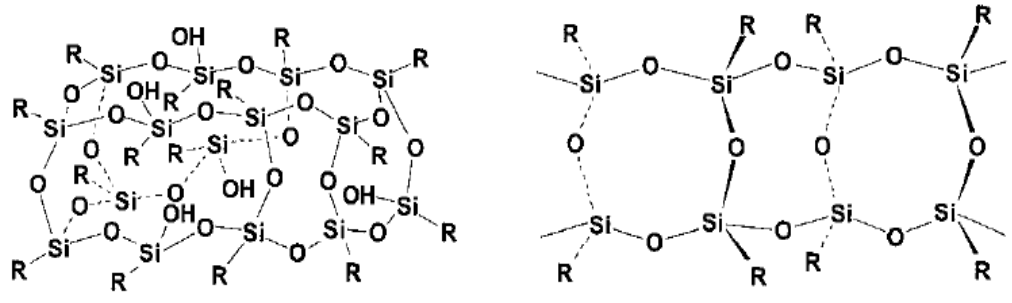
Organofonksiyonel silseskioksanların kimyası modern nanoteknolojide etkileyici yeni bir alanı ortaya çıkarmıştır. (Harrison, 1997). Nano yapılı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) bileşikleri, değişik yeni nanokompozitlerde ve değişik uygulamalarda kullanılmaktadır. (Xu, 2002; Constable, 2004). Polihedral oligomerik siloksanlar iyi tanımlanmış 3 boyutlu yapılardır (Sanches, 2001).

Silseskioksan terimi deneysel formülü $\text{RSiO}_{1.5}$ olan tüm yapıları ifade eder ve her bir silikon atomuna bağlı üç oksijen atomunu içerir (Şekil 1.32.). Genel formülü $(\text{RSiO}_{1.5})_{2n}$ ($n=4$ ve $R= \text{H}$, alkil, aril, halojen vs. ve bunların isimleri sırasıyla hidridosilseskioksanlar, alkil silseskioksanlar, arilsilseskioksonlar, halosilseskioksonlar) olan silikon bileşiklerini ifade eder.



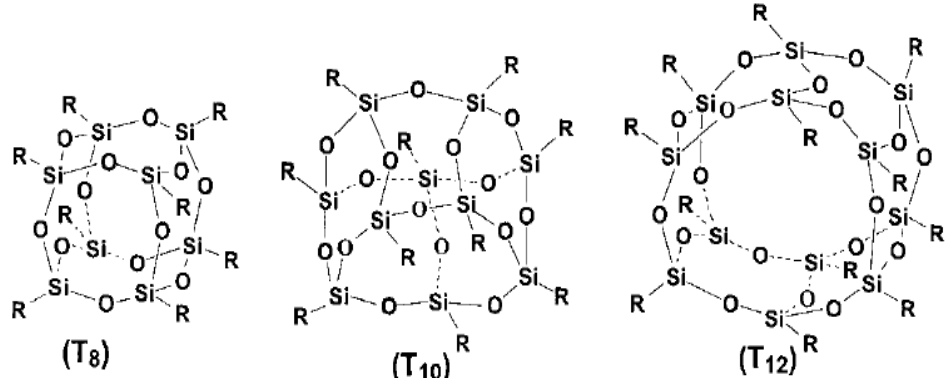
Şekil 1.32. POSS üç boyutlu yapı

Silseskioksanların yapıları; rastgele yapılar, merdiven yapılar, kafes yapılar veya kısmi kafes yapılar olabilir (Baney, 1995). Ayrıca kafes yapılar genellikle T_8 , T_{10} ve T_{12} formdadırlar (Şekil 1.33.).



Rastgele Yapı

Merdiven Yapı

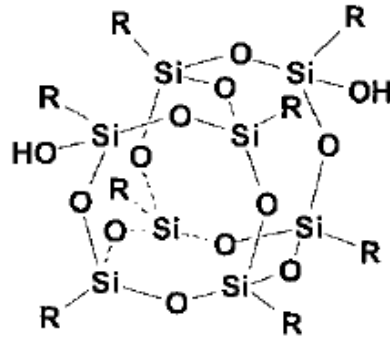


(T₈)

(T₁₀)

(T₁₂)

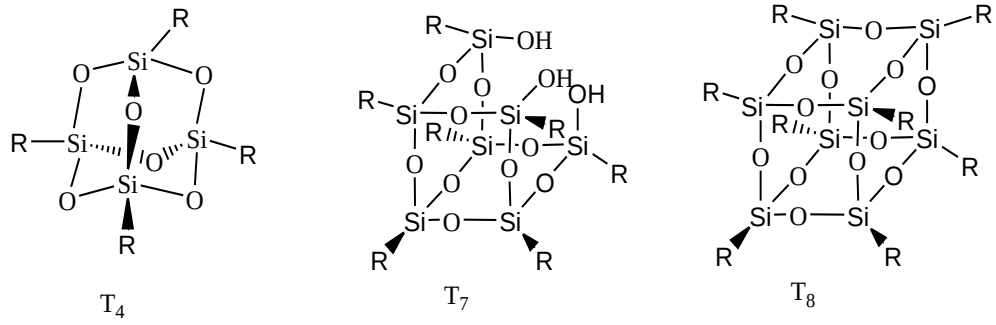
Kafes Yapılar



Kısmi Kafes Yapı

Şekil 1.33. POSS yapıları (Kuo ve ark., 2011)

Aynı zamanda POSS molekülleri çeşitli kafes yapılarında bulunabilirler (Şekil 1.34.).



Şekil 1.34. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları

Silikat kafesler, polihedral oligo silseskioksan olarak bilinir ve bunlar bir takım halkalara bağlı sınırlı, üç boyutlu moleküler yapıdadır. Oligo- öneki bileşiklerde silseskioksan birimlerinin az sayıda mevcut olduğu anlamına gelir; octa- öneki ise bağların numarasını içerir. Terminolojide bileşikle ilgili genelde şu anlamlar kullanılmaktadır:

- Sil— silikon
- seski—her bir silikon atomuna bağlı bir buçuk oksijen atomunu
- oksan—silikon atomuna bağlı bir hidrokarbon grubunu

Silikon-oksijen kümeleri kafes yapıdadır, küp yapıda değildir. Ayrıca Si-O-Si ve O-Si-O bağları 90 °C açıda değildir. Si-Si uzaklığı 0,5 nm ve R-R uzaklığı 1,5 nm değere yakındır.

Bazı diğer örnekler çoğunlukla hekza-, okta-, deka- gibi tekrarlanan birimlerin sayısını gösterir. Fakat en sık olarak oktahedral silseskioksanlar kullanılmaktadır.

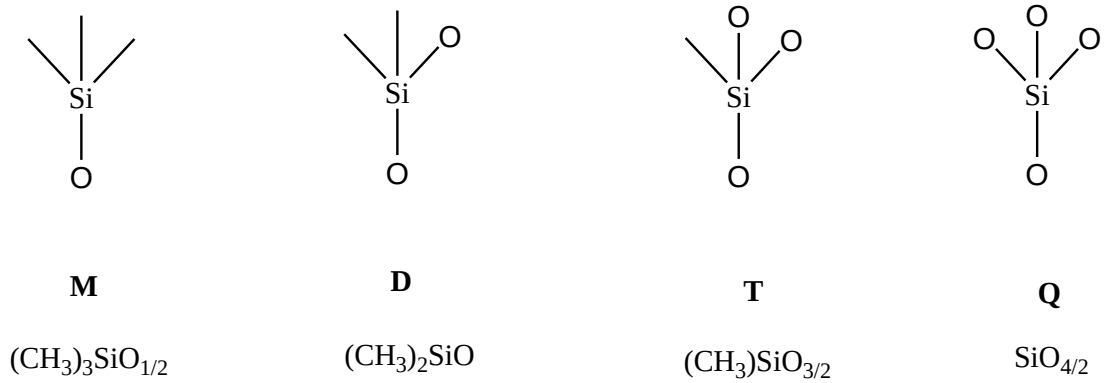
Silseskioksanlar küresel oksanları (siferosiloksanlar) ifade eder, çünkü polihedral yapıların topolojik karşılığı küre anlamına gelmektedir. Diğer ortak isimler; hidrido silseskioksanlar, oligo silseskioksanlar, organil silseskioksanlar ve POSS'yi içermektedir.

1.3.2. Adlandırma

POSS moleküllerinin 2 çeşit adlandırma yöntemleri vardır:

- IUPAC
- Genel Adlandırma

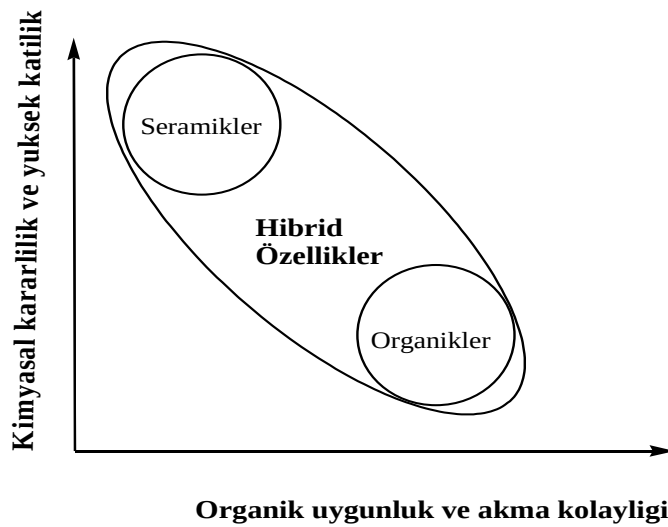
Daha çok genel adlandırma yöntemi kullanılmaktadır. Bunda silikon atomuna bağlı olan oksijen atomu sayısı dikkate alınır (Şekil 1.35.). Silikon atomuna bir oksijen atomu bağlı ise M (mono-tekdeğişkenli), iki oksijen atomu bağlı ise D (di-2 değişkenli), üç oksijen atomu bağlı ise T (tri-3 değişkenli), 4 oksijen atomu bağlı ise Q (quaternary-4 değişkenli) olarak adlandırılır (Voronkov, 1982).



Şekil 1.35. Çeşitli POSS molekülleri (Hartmann-Thompson, 2011)

1.3.3. Özellikleri

POSS bileşikleri silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında gerçek bir organik-inorganik hibrid yapıdır (Şekil 1.36.). İnorganik yapı silisyum ve oksijenden oluşmuştur ($\text{SiO}_{1.5}$).

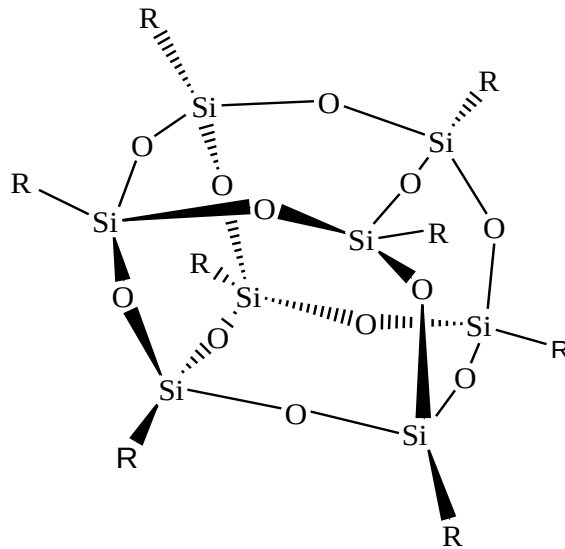


Şekil 1.36. POSS hibrid özellikleri (Anonymous, 2014)

Bu yapı dıştan organik değişkenlerle kaplıdır. Bu değişkenler tamamen hidrokarbon olabilir veya polar yapıli fonksiyonel gruplu bir dizi içerebilir. POSS nanoyapılı kimyasallar 1-3 nm çapındadırlar ve mümkün olabilir en küçük silika partikülleri olarak düşünülebilir. Bunlar moleküler silakalar olarak görülebilir. Ayrıca silikanın aksina, dış yüzeyinde her biri POSS molekülü içeren organik değişkenli silikonlar veya doldurucular, polimerlerle, biyolojik sistemlerle veya yüzeylerle uyumlu olarak üretilebilirler. Ayrıca bu gruplar özel olarak reaktif veya reaktif olmayan olarak dizayn edilebilirler. POSS' nin inorganik iskeletinde bulunan R grubu çözünürlülüğü ve uyumluluğunu belirlerken, X grubu da malzemenin reaktivitesini belirler.

POSS nanoyapıları değişik olarak bir veya daha fazla kovalent bağ içeren reaktif gruplar olarak da hazırlanabilir ve bunlar polimerizasyon, aşılama, yüzey bağlama veya diğer transformasyonlar için uygundur (Lichtenhan, 1999). Geleneksel organik bileşiklerin aksine, POSS kimyasalları uçucu organik bileşenler bırakmaz ve bunlar kokusuz ve çevreyle dostturlar.

Harrison (1997), polihedral silseskioksanları her bir tepede bir silikon atomu ihtiva eden kafes formunda bir takım Si-O bağ merkezli bileşikler olarak tanımlar. Moleküle bağlı olan değişkenler yapının köşelerindeki silikon atomlarının etrafında koordine olmuşlardır (Şekil 1.37.). Bağlı olan bu değişkenler kafes molekülünün fiziksel özelliklerini çoğunu belirlemede önemli bir role sahiptir.



Şekil 1.37. POSS 3 boyutlu yapı

1.3.4. POSS Sentezleri

1.3.4.1. POSS nin İlk Sentezleri

Polihedral oligosilseskioksanlar faydalı blok yapılardır. Bununla birlikte silseskioksanların kimyası, sentezlerinin basit metodlarının eksikliği nedeniyle yıllardır az gelişmiş kalmıştır.

Andrianov (1938), 1930' lu yıllarda su içerisinde alkiltrietoksisilanın hidrolizi ile silseskioksan yapılarını oluşturmuştur. Fakat bu, İngilizce olarak yayınlanmadı. Batı, doğunun bilim verilerine güvenmiyordu ve uygun karakterizasyon teknikleri eksikliği bu ilk çalışmayı kabul etmedi.

İlk oligomerik silseskioksan ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$)_n, çok düşük verimle de olsa Scott (1946) tarafından, metiltriklorosilan ve dimetiltriklorosilanın ko-hidrolizinden elde edilmiştir. Scott, bu reaksiyonla yüksek sıcaklıkta polimer ürünler buldu ve siklik yapılarla bağladı. Bu, metiltriklorosilanın hidroliz ürünlerinin polimerik termolizinden elde edilen ve formülü ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$)_n olan üründür. İki basamaklı sentetik proses trisilanol türevi biçimine metiltriklorosilanın hidroliziyle başlar ve daha sonra silseskioksanın oligomer formuna yoğunlaşmayla son bulur. Her ne kadar, bu metod triklorosilandaki alkil ve aril gibi organofonksiyonel grupların termal dayanıklılığıyla sınırlı olsa da katalizör olarak alkali hidroksitler veya trietilamin kullanılırsa verim artacaktır (Brown, 1964).

Barry ve Gilkey (1949), deneysel formüllerle ilk olarak patent aldı ve düşük moleküler ağırlıkta olan, polisiklik hidroliz ürünleri ($\text{n-C}_3\text{H}_7\text{SiO}_{1.5}$), ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$) ve ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SiO}_{1.5}$) toz halindeki alkali tuzlu alkiltriklorosilandan uygun sıcaklıkta elde etti. Nispeten birkaç örnek siklik ürünler, trifonksiyonel silikon bileşiklerinin hidrolizinden izole edildi ve bu polisiklik yapılar oldukça belirgin yapılar olsa da, genel olarak karakterize edilemedi.

Sprung ve Guenter (1955), yapısı ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$)₈OSiCH₃(OC₄H₉) olan ürünleri aynı metodla izole etmiştir. Bu silikon kimyasını bu alanda başlatan gelişmedir.

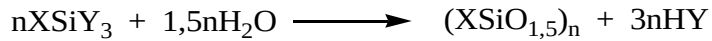
Diğer taraftan, demir perde ülkesi Rusya' da araştırmacılar POSS yapılarını oligo organik siklosilanların kondenzasyonu ile elde edilebilmesini sağlayan önemli yollar buldular (Andrianov, 1973). Bunların sentezleri 1,3,5,7-tetrametilsiklotetrasiloksan ve

1,3,4,7-tetrafenilsiklotetra-1,3,5,7-siloksanol olan iki siklik siloksanların baz katalizörlüğünde dehidrokondenzasyonu içerir.

1.3.4.2. Hidroliz ve Kondenzasyon Yoluyla Oligosiloksan Elde Etme

Voronkov ve ark. (1982), POSS bileşiklerinin sentez metodlarını içeren derleme yayınlanmıştır. Feher ve ark. (2000), POSS bileşiklerinin son geliştirilen sentez metodlarını derlemişlerdir.

POSS ve türevlerinin oluşumunu sağlayan birçok reaksiyon vardır (Sprung, 1955; Frye, 1970). Bu reaksiyonlar kullanılan başlangıç maddelerinin doğasına bağlı olarak iki önemli gruba ayrılırlar. İlk grup polihedral kafes iskeletinin oluşumuyla birlikte yeni Si-O-Si bağlarının oluşumunu sağlayan reaksiyonları içerir. Bu reaksiyonlar oligo silseskioksanlar ve türevlerini içeren polimer ve oligomer oluşumuna sebep olan çok basamaklı kompleks reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar kararlı kimyasal olan X (metil, fenil, vinil ...) ve oldukça reaktif olan Y (Cl, OH, OR...) içeren XSiY_3 tipli monomerlerden polihedral siloksanları oluşturur (Şekil 1.38.). XSiY_3 tipli monomerlerden türemiş olan POSS doğrusal, siklik veya polisiklik siloksanlardan elde edilebilir.

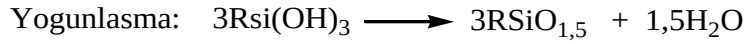
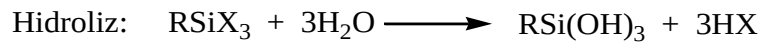


Şekil 1.38. POSS oluşum reaksiyonu

Reaksiyonların ikinci önemli sınıfı, molekülün Si-O-Si iskeletini etkilemeksizin silikon atomlarındaki değişkenlerin değiştirilmesini içerir. POSS türevleriyle ilgili artış olduğu gibi, hem reaktif hem de inert değişkenlerin artışındaki çeşitlilik POSS sentezlerini etkiler. Değişkenlerin büyük bir bölümü Hybrid Plastic Co. tarafından $((\text{RSiO}_{1,5})_n, n=8, 10, 12 \text{ veya daha büyük})$ Si-O-Si kafeslerine eklenmektedir. Bu tip değişkenler alkol, fenol, alkoksisilan, klorosilan, epoksiler, esterler, floroalkiller, halojen tuzları, metaktilitler, alkiler, sikloalkil grupları, nitriller, norborinler, olefinler, fosfinler, silanlar, silanollar, sitrinleri içerir. Reaksiyonların çoğu diğer monomerler ile belirgin POSS türevlerinin kopolimerazasyonu ya da polimerizasyonu için uygundur. Ek olarak değişkenlerin biyolojik sistemlerle, biyolojik yüzeylerle veya polimerlerle

uyumu sonucunda bunlar reaktif veya reaktif olmayan olarak çeşitlendirilebilir (Lichtenhan, 1995; Voigt, 1996).

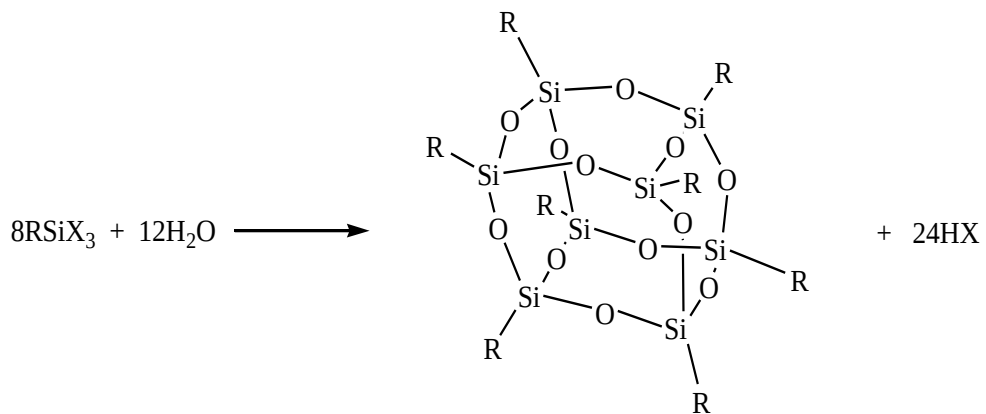
POSS sentezlerindeki ortak metodu ilk çalışmalar ortaya koyar ve biri hala polihedral oligomerik siloksanların sentezinde kullanılmaktadır ve bu, R'nin kimyasal kararlı organik değişken ve X' in Cl, alkoksi ve etoksi gibi oldukça reaktif değişken olduğu RSiX_3 tipli trifonksiyonel monomerlerin hidrolitik kondenzasyonudur (Şekil 1.39.). Böyle bir sentezde silan monomeri, üç hidroliz edilebilir ve bir hidroliz edilemeyen organil gruba sahiptir.



Şekil 1.39. POSS sentezi

Reaksiyon koşulları hidrolitik polikondenzasyonu içerir ve polihedral oligo silseskioksanların sonraki formasyonu zordur. Çünkü her bir reaksiyon, deneysel faktörlerin birleşiminin bağımlılığına duyarlıdır.

POSS bileşiklerini elde etmede en çok kullanılan ortak metot silan fonksiyonlu trialkoksimonomerlerin (XSiY_3) hidrolitik kondenzasyonudur. Genel şema Şekil 1.40.' da gösterilmiştir (Voronkov, 1982).

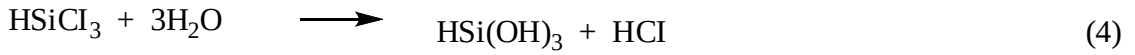
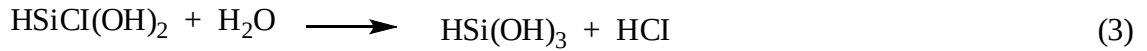
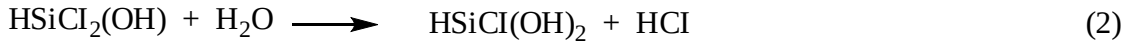
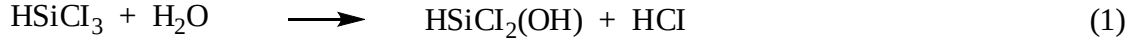


Şekil 1.40. Hidrolitik kondenzasyon

Hidrolitik kondenzasyon reaksiyonunun ilk basamağı, her zaman monosilan

hidrolizidir ve bu, trisilanol verir. Reaksiyon oranı şu fonksiyonel gruplara göre azalır: $\text{Cl} > \text{OH} > \text{OCOR} > \text{OR}$ (Voronkov, 1982).

Kudo ve Gordon (1998), trihidroksisilan'a ($\text{HSi}(\text{OH})_3$) biçimlenen triklorosilan (HSiCl_3) hidroliz mekanizmasını teorik çalışmasını gerçekleştirmiştir. Başlangıçtan itibaren mekanik metotları kullanarak, reaksiyonların adım adım gerçekleşme yollarını açıklamışlardır (Şekil 1.41.).



Şekil 1.41. HSiCl_3 ' ün hidroliz mekanizması

İlk basamak için enerji engelini daha yüksek olacağı tahmin edilmiş ve hem de değişkenlerin kondenzasyon adımlarının engellerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur (Kudo, 2000). Düşündüren reaksiyon (1. reaksiyon) oran belirlenmesidir. Sonraki çalışmada $\text{X}=\text{OMe}$, teorik basamakların korelasyonu tahmin edilmiş ve aslında basamaktan basamağa enerjide hiçbir değişiklik olmadığı görülmüştür (Kudo, 2002). $\text{X}=\text{Cl}$ için, ikinci ve üçüncü basamakta intermoleküler hidrojen bağları geçiş durumunda kararlıdır; bununla birlikte $\text{X}=\text{OMe}$ için durum böyle değildir.

Edwards Air Force Base, CA tarafından son yıllarda POSS monomer sentezlerini geniş bir skalası geliştirilmiştir. Ayrıca, POSS monomerleri Hybrid Plastics Company (<http://www.hybridplastics.com/>), FountainValley, CA. tarafından katı veya sıvı formda ticari marka olarak tescil edilmiştir.

Polihedral oligo silseskioksanların sentezi esnasında oluşan kesin mekanizma karmaşıktır ve halen araştırılmaktadır. POSS moleküllerinin sentezlerini etkileyen bir dizi faktör şunlardır:

- Başlangıç monomerinin çeşidi ve konsantrasyonu
- Çözücü doğası
- Başlangıç monomeri X ve R değişkenlerinin doğası
- Kullanılan katalizör karakteri

-Sıcaklık

-Su eklenme oranı ve miktarı

Silan başlangıç grubu RSiX_3 teki R' nin doğası, tamamen yoğunlaşmış veya eksik olarak yoğunlaşmış silseskioksanların izole edilebileceğini belirler. Silanlar, tert-butil, fenil ve sikloheksil gibi büyük R grupları içerirse eksik olarak yoğunlaşmış silseskioksanlar ilk olarak izole olabilir, metil veya hidrojen gibi daha küçük gruplu silanlarda ise sadece izole edilmiş ürünler olarak tamamen yoğunlaşmış silseskioksan kafesleri verir (Ishida, 1979; Winkhofer, 1992).

Çözücü molekülleri, çözeltideki reaksiyon türleriyle etkileşime girer. Silseskioksan sentezlerinde çözücüler güçlü bir rol oynarlar (Pescarmona, 2001). Polar çözücüler, eksik olarak yoğunlaşmış silseskioksan bileşiklerini -OH gruplarındaki hidrojen bağları etkileşimleri sayesinde stabilize edebilir. Benzer şekilde daha yüksek dielektrik sabitli ve dipol momentli çözücüler -OH fonksiyoneliyesini içeren silseskioksanları stabilize edebilir. Organitriklorosilanlar ve organitrialkoksisilanlar daha yüksek aktivitede olan türlerdir, bu nedenle onların oligomerlerinin sentezlerinde organik çözücüler kullanılır. Ek olarak, birçok alkoksilanlar suyla karıştırılamaz, bu sebeple buradaki alkoller reaksiyon karışımını homojenize etmek için kullanılır (Brown, 1964).

Hidroliz edilebilir X grubunun doğası, tüm yoğunlaşma proseslerinde önemlidir. Örneğin, hidrolize CI grupları, OEt veya OMe gruplarının her birinden daha hızlıdır. X=CI ve hidroliz ürünü HCl, hidroliz ve kondenzasyonu artırır (Harrison, 1997).

Silseskioksanların hidroliz ve kondenzasyonu ya asidik ya da bazik ortamda katalizlenir. Büyük R değişkenlerinin baz katalizli hidrolitik kondenzasyonu, asidik katalizli reaksiyonlardan daha yüksek verimle gerçekleşir (Bassindale, 2003). Bununla birlikte, C_2H_5 ve $\text{CH}_2=\text{CH}'\text{li}$ oktamerler herhangi bir katalizör eklenmeden alkollü ortamda oluşturulmuştur. (Voronkov, 1982). Katalizör olarak en çok HCl, FeCl_3 , FeCl_2 ve AlCl_3 kullanılmıştır. Asidik katalizörlerle sentezlenen $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ gibi basit fonksiyonel gruplu POSS bileşikleri hakkında değişik raporlar vardır (Martynova, 1983). Ek olarak, $(\text{n-Bu})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ve $(\text{m-MeC}_6\text{H}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ gibi büyük çevresel gruplu POSS asidik katalizörler kullanılarak sentezlenmiştir (Feher, 1989). POSS bileşikleri ayrıca baz katalizli metotlarla da sentezlenebilir, bazı faktörlere rağmen reaksiyon ürünleri genellikle polimerik materyal karışımları da içerir. Reaksiyon koşullarının

kesin kontrolüyle beraber $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ve $(\text{o-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ gibi fonksiyonel gruplara sahip olan POSS bileşiklerini izole etmek mümkündür (Brown, 1964).

Hidroliz ve kondenzasyon oranları reaksiyonun gerçekleştiği her iki sıcaklıktan etkilenir. Daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda polihedral oligo silseskioksan elde edilmiş, daha yüksek sıcaklıklarda ise çoğu zaman sadece tek ürün olarak silseskioksan polimerleri elde edilmiştir (Harrison, 1997).

Su eklenme oran ve miktarının, silan hidrolizini kapsayan etkisi Harrison (1997) tarafından rapor edilmiştir. Bu, karışımda mevcut olan silanol gruplarının konsantrasyonunu değiştirir. Yüksek seyreltme silseskioksanın kafes formasyonunu destekler, oysa oligomerik ve merdiven türler daha yüksek konsantrasyonlarda oluşur. Hidridosilseskioksan sentez mekanizmaları üzerine yapılan teorik bir çalışmayla, reaksiyona sadece bir su molekülünün eklenmesi enerji seviyelerini azaltarak prosesteki hidrolizi ya da kondenzasyonu artırdığı Kudo (1998) tarafından rapor edilmiştir.

Daha yakın zamanlarda ise, tetrabütilamonyumfloridli THF çözeltisinde trietoksisilan %95 verimle, ılıman metodlu yapılan hidrolizle T_8 kafes yapıları başarılı olarak elde edilmiştir (Bassindale, 2003). Elde edilen verimlere göre T_8 kafesler, silikona bağlı karbonların doğasının üzerinde etkenlere bağlıdır. Örneğin, R=siklopentil %95, sikloheksil %84, oktil %65, 2-bisikloheptil %56, fenil %49, hekzil %44, allil %3, vinil %1 ve metil %0 verim verir. Alkil gruplarının sterik etkisi azalırken T_8 kafes verimi de azalmıştır. Polikondenzasyonun birkaç temsili örneği, hem asidik hem de bazik koşullar altında çeşitli POSS yapılarının miktarları Çizelge 1.2.' de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. RSiX_3 ' ün hidrolitik kondenzasyonu ile elde edilen POSS sentezleri (Hartmann-Thompson, 2011)

RSiX₃	Ürün	Verim (%)	Katalizör
$\text{HSi}(\text{OMe})_3$	$\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	13	Asit
HSiCl_3	$\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	23	Asit
$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	$\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	89	Baz
$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	$(\text{CH}_2=\text{CH})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	20	***
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	88-89	Baz
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OEt})_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	49	Baz

1.3.4.3. Tek Fonksiyonel POSS Sentezleri

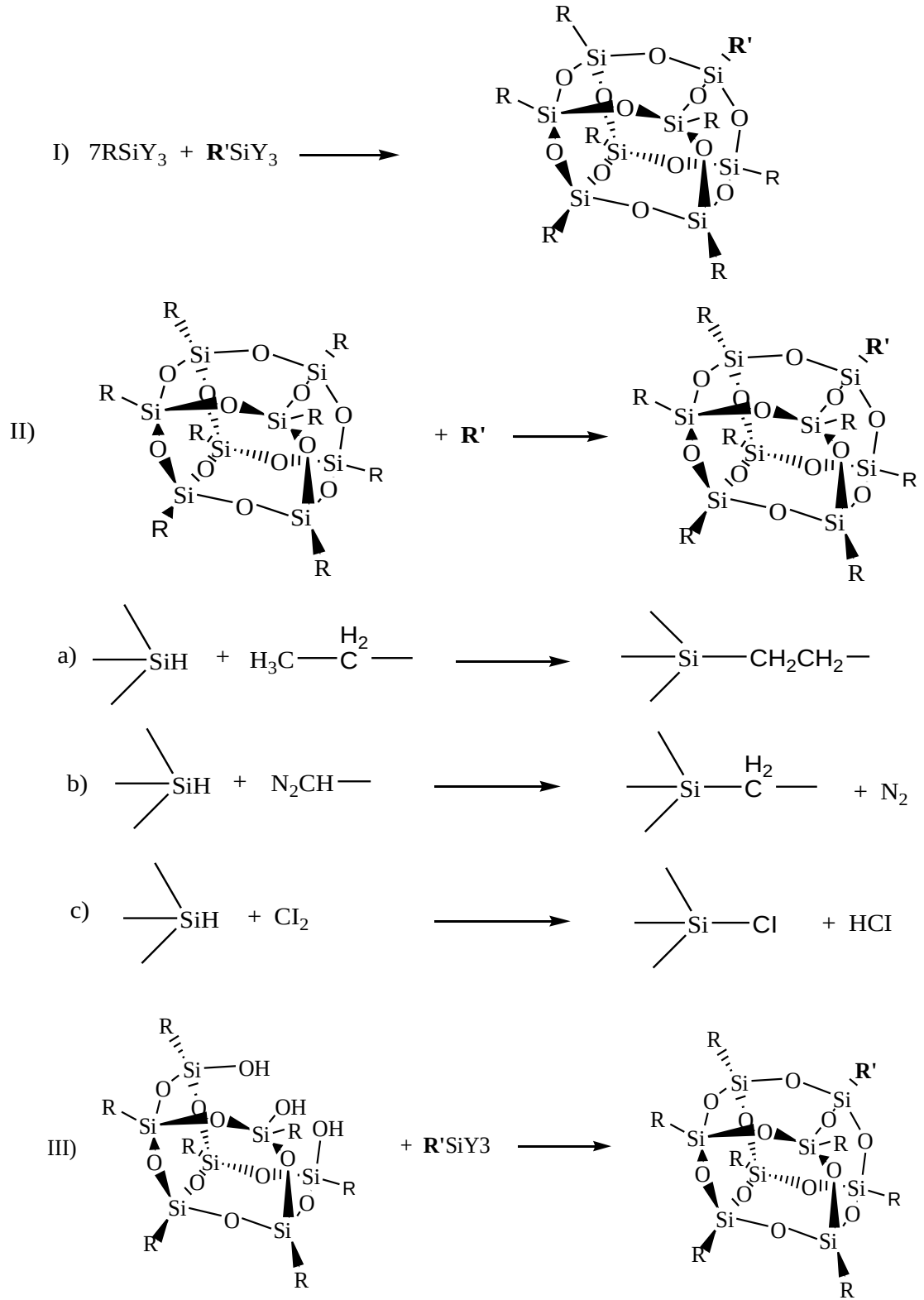
Tek fonksiyonel POSS türevleri, diğer monomerlerle kopolimerizasyon ya da polimerizasyon için en yararlı bileşikler arasındadır. Şekil 1.42.' de $R'R_7Si_8O_{12}$ formdaki tek fonksiyonel POSS türevlerinin sentezini gösteren 3 genel yaklaşım gösterilmektedir (Marcolli, 1999).

Metod 1: Üç fonksiyonel organo- gruplu bileşiklerin kohidrolizi veya hidrolizasyonu:

Monomerlerin polikondenzasyonu siloksan sentezlerinde klasik bir yoldur. Bu reaksiyon çeşitli R gruplarına sahip monomerlerin varlığında yapıldığı zaman hetero değişkenli bileşik karışımları elde edilir ve istenilen tek fonksiyonlu ürünleri içerir. Ortalama %48 üzerinde verimle elde edilir.

Metod 2: Siloksan kafeslerdeki değişkenlerin reaksiyonu: Başlangıç maddesi olarak oktahidro-siloksan kullanılan değişken reaksiyonlardır. Tek değişkenli siloksanların hazırlanmasında başarılı olarak uygulanmıştır (Agaskar, 1991). Reaktant oranları ayarlanırsa önemli bir verim %18,6-43,6 elde edilir.

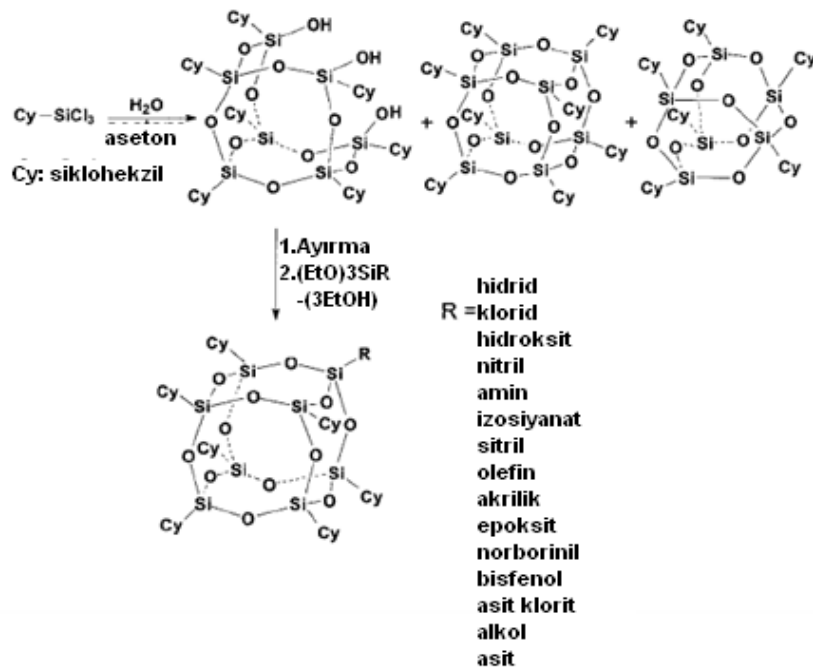
Metod 3: Köşe kapatmalı reaksiyonlar: Feher ve ark. (1989), tam olarak yoğunlaşmamış $R_7Si_7O_9(OH)_3$ (T_7) tipli moleküllerden başlayan bir reaksiyon metodu geliştirmişlerdir. Uçsilanol grubu $R'SiCl_3$ 'e göre çok reaktiftir ve tamamen yoğunlaşmış ürünler verirler. Silandaki R' gruplarının değişimi tek fonksiyonel çeşitli siloksan kafeslerinin sentezine olanak sağlar (Ruffieux, 1997). İstenen fonksiyonellik elde edilinceye kadar sonraki transformasyonların oluşumu sağlanabilir. Ayrıca, tam olarak yoğunlaşmamış siloksanlar Si-O iskeletinde hetero- ve metal siloksanların oluşumu için bir yol sunar (Murugavel, 1996).



Şekil 1.42. Tek fonksiyonel POSS sentezlerinde kullanılan üç temel metod.

Başka bir örnek silseskioksanların ticari olarak mevcut olan

organotriklorosilanların kontrollü olarak yapılan kondenzasyonu ve hidrolizi sonucu sentezlenmesidir (Fesh, 1989). Baskın olarak elde edilen reaksiyon ürünleri iki veya üç kalıntı silikon-hidroksil fonksiyonel grupları içeren kısmen biçimlenmiş kafesli heptamerik siloksanlardır. Sikloheksiltriklorosilanın kontrollü hidrolizi ve kondenzasyonu Şekil 1.43.' de gösterilmiştir. Ham ürünler reaksiyon koşulları ve zamanla değişir. Yayınlanan bir örnek, üç SiOH fonksiyonu içeren %45 heptameriksiloksan, kapalı formda %40 hekzamer ve %15 oktamer içermektedir (Fesh, 1989).



Şekil 1.43. Tek fonksiyonel POSS sentezi

Bunların çözünürlüğü farkı sebebiyle eksik olarak kapanan heptameriksiloksan diğer iki bileşikten kolayca ayrılmaktadır. Heptamerin üç kalıntı hidroksil grupları daha sonra POSS molekülüne trietoksisilanlar [RSi(OEt)₃] gibi reaktif organo silikon monomerlerine eklenir. Bu yoğunlaşma ürünleri, POSS kafesine yedi sikloheksil değişkenler ve tekli özel reaktif özellik olarak yerine geçer ve kapanır. Gerçekte, RSi(OEt)₃ veya ilgili trialkoksisilanlar gibi reaktif tipler sentetik yollar kullanılarak kapatma için kullanılabilir. Örneğin spesifik reaktif köşe gruplarına bu yolla hidrid, klorit, hidroksit, nitriller, aminler, izosiyanatlar, sitriller, olefinler, akrilikler, epoksitler,

norborinler, bisfenoller, asit kloritler, alkoller ve asitler eklenir (Şekil 1.43) (Lichtenhan, 1993; 1995). Bu tek fonksiyonel POSS molekülleri nanoyapılı polimerler ve kompozitlerin kopolimerizasyondan veya aşılmasından sonraki sentezlerinde kullanılır.

1.3.4.4. Çok Fonksiyonel POSS Sentezleri

POSS (RSiO_{1.5})_n, R=H ve n=8, 10, 12, 14 veya 16 olan, genel olarak trialkoksisilanların (HSi(OR)₃) veya triklorosilanların (HSiCl₃) yoğunlaşması veya hidroliziyle elde edilir (Voronkov, 1982). Örneğin, n=8, 10, 12, 14 veya 16 olan (HSiO_{1.5})_n, benzen ve SO₃' le zenginleştirilmiş sülfirik asit karışımına, HSiCl₃' ün benzen çözeltisinin eklenmesini içeren ve sonuçta HSiCl₃' ün hidroliziyle hazırlanmıştır (Frye, 1970). Trimetoksisilanın hidrolizi konsantre HCl içeren sikloheksan-asetik asit karışımında gerçekleştirilmiş ve düşük verimle oktemer oluşumuna (%13) yol açmıştır. XSiY₃ tipli trifonksiyonel monomerlerin hidrolitik polikondenzasyonu çapraz bağlı üç boyutlu ağlara ve cis-sindiotaktik (merdiven yapılı) polimerlere (XSiO_{1.5})_n yol açar. Bununla birlikte çözücü miktarındaki artışla birlikte, uygun olarak yoğunlaşan polisiloksanlar, POSS ve türevleri oluşturulabilir (Voronkov, 1982). POSS türevlerinin formasyonuna izin veren birkaç tipik polikondenzasyon örnekleri Çizelge 1.3.' de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. XSiY₃ tipli başlangıç maddelerinin yoğunlaşmasıyla elde edilen POSS sentezleri

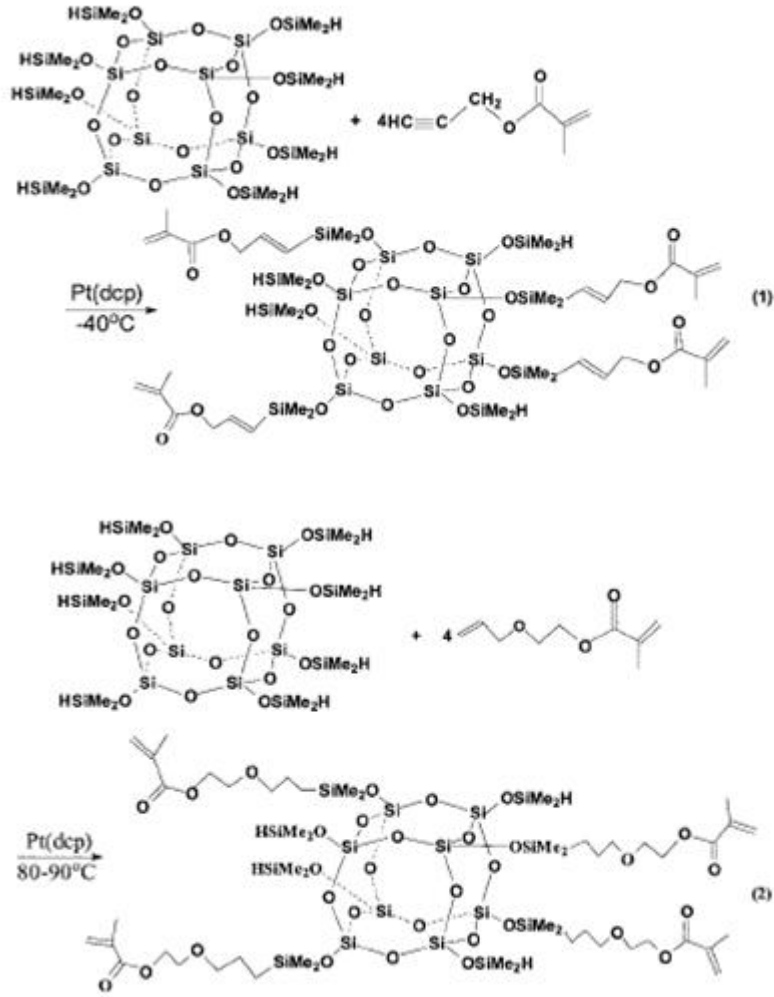
X	n	Y	Çözücü	Katalizör	Verim(%)
H	8	OCH ₃	Sikloheksan	HCl+CH ₃ COOH	13
H	10,12,14,16	Cl	Benzen	H ₂ SO ₄ +SO ₃	15-35
CH ₃	6	OC ₂ H ₅	Benzen	HCl	-
CH ₃	8	Cl	Metanol	HCl	37
CH ₃	10,12	OC ₂ H ₅	Benzen	KOH	-
C ₂ H ₅	6	OC ₂ H ₅	Benzen	HCl	-
C ₂ H ₅	8	Cl	Metanol	HCl	37
C ₂ H ₅	10	Cl	Bütanol	HCl	16
C ₆ H ₁₁	6	Cl	Aseton	HCl	7

Çizelge 1.3. (Devam) XSiY₃ tipli başlangıç maddelerinin yoğunlaşmasıyla elde edilen POSS sentezleri

X	n	Y	Çözücü	Katalizör	Verim(%)
C ₆ H ₁₁	8	OCH ₃	Nitrobenzen	OH	-
CH=CH ₂	8	OCH ₃	Metanol	HCl	20
CH=CH ₂	10	OCH ₃	Bütanol	HCl	-
C ₆ H ₅	8	OCH ₃	Benzen	PhCH ₂ (CH ₃) ₃ NOH	88
C ₆ H ₅	10	OC ₂ H ₅	THF	Me ₄ NOH	-
C ₆ H ₅	12,22,24	OC ₂ H ₅	THF	Me ₄ NOH	-

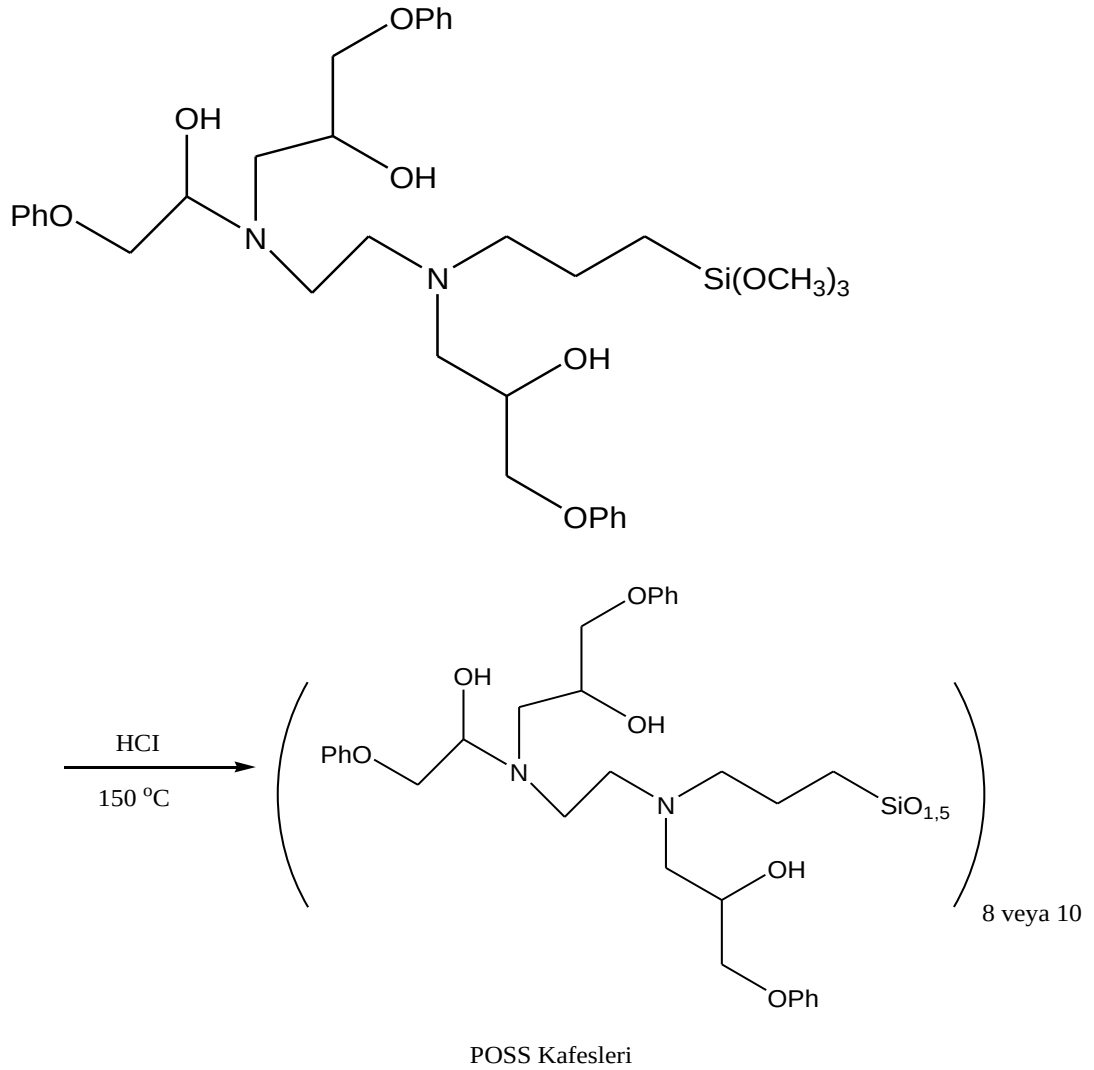
Reaksiyon oranı, oligomerizasyon sıcaklığı ve polihedral bileşiklerin verimi kuvvetlice birkaç faktöre bağlı olarak değişir. İlk olarak, çözeltideki başlangıç monomerinin konsantrasyonu önemli değişkendir. Diğer önemli değişkenler, çözücü doğası, başlangıç monomerindeki X değişkeni, monomerdeki Y fonksiyonel grupların doğası, kataliz tipi, reaksiyon sıcaklığı, su eklenme oranı ve polihedral oligomerlerin çözünürlüğünü içerir (Voronkov, 1982). Örneğin, n=4 ve 6 olan POSS kafesleri, alkolsüz ortamda 0 veya 20 °C’ de, sadece apolar veya zayıf polar çözücülerde elde edilebilir. Bununla birlikte oktafenilsilseskioksan(Ph₈(SiO_{1.5})₈, yüksek sıcaklıklarda (örneğin 100 °C), benzen, nitrobenzen, benzil alkol, piridin veya etilen glikol dimetil eterde kolayca oluşturulabilir. POSS sentezlerinde tüm bu faktörlerin etkileri ilgili derlemede daha fazla olarak özetlenmiştir (Voronkov, 1982).

Çok fonksiyonel POSS türevleri, R’ reaktif bir grup olmak koşuluyla R’Si(OEt)₃ ün yoğunlaşmasıyla yapılmıştır ve yukarıda tarif edilmiştir. Bu reaksiyon ürünleri bir okta-fonksiyonel POSS olan R’(SiO_{1.5})₈’ dir. Diğer yaklaşım fonksiyonel POSS kafeslerini içerir ve önceden oluşturulmuştur. Örneğin, bu Pt katalizörlüğünde (HSiO_{1.5})₈ ve (HMe₂SiOSiO_{1.5})₈ kafesli alken veya alkinlerin hidrosilasyonu ile başarılı bir şekilde elde edilebilir (Şekil 1.44.) (Sellinger, 1996; Zhang, 2000). Bu durumda, (HMe₂SiOSiO_{1.5})₈, literatürdeki yollar izlenerek sentezlenmektedir (Hasegawa, 1993).



Şekil 1.44. Çok fonksiyonel POSS sentezleri

Çok fonksiyonel POSS türevlerinin sentezlerine diğer örnek değiştirilmiş aminosilanların basit hidrolitik kondenzasyonudur ve Fasce tarafından (1999) raporlanmıştır. Bir trifonksiyonel aminosilan olan N-(B-aminoetil)-y-aminopropiltrimetoksisilan, 24 saat, 50°C ' de kapalı küçük cam balonda stikiyometrik oranda fenilglisidil eterle reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon, epoksi ve amin reaksiyonundan oluşturulan metoksisilan grupları ve ikincil hidroksiler arasındaki moleküllerden oluşan oligomerlerin üç değişkenli daha fazla ürünün oluşumuna izin verir. Bu ürün hidrolitik kondenzasyona bağlı olduğu zaman çeşitli katalizörler kullanılmalı (HCl , NaOH , HCOOH) ve sıcaklık 150°C ' ye ulaşmalıdır ve bunun sonucunda $n=8$ ve 10 olan POSS türevleri elde edilir (Şekil 1.45.).



Şekil 1.45. Çok fonksiyonel POSS sentezleri

Sentetik aktivitenin kilit alanı POSS türevlerinin çeşitli üretimlerinde daha düşük maliyetli olması çabasına sahip olmuştur. Böylece kafes formasyonundaki daha hızlı oranlar, daha yüksek ürün seçiciliğine ihtiyaç duymuştur. Son yıllarda bazı POSS sistemlerinin fiyatları 1000 kat üzerinde azalmıştır. Ticari potansiyel değerlere ulaşmak için bu alanda daha fazla programlara ihtiyaç vardır.

1.3.5. Polihedralsilseskioksanların Kullanım Alanları

Baney ve ark. (1995), silseskioksanların özellikle de merdiven yapılı

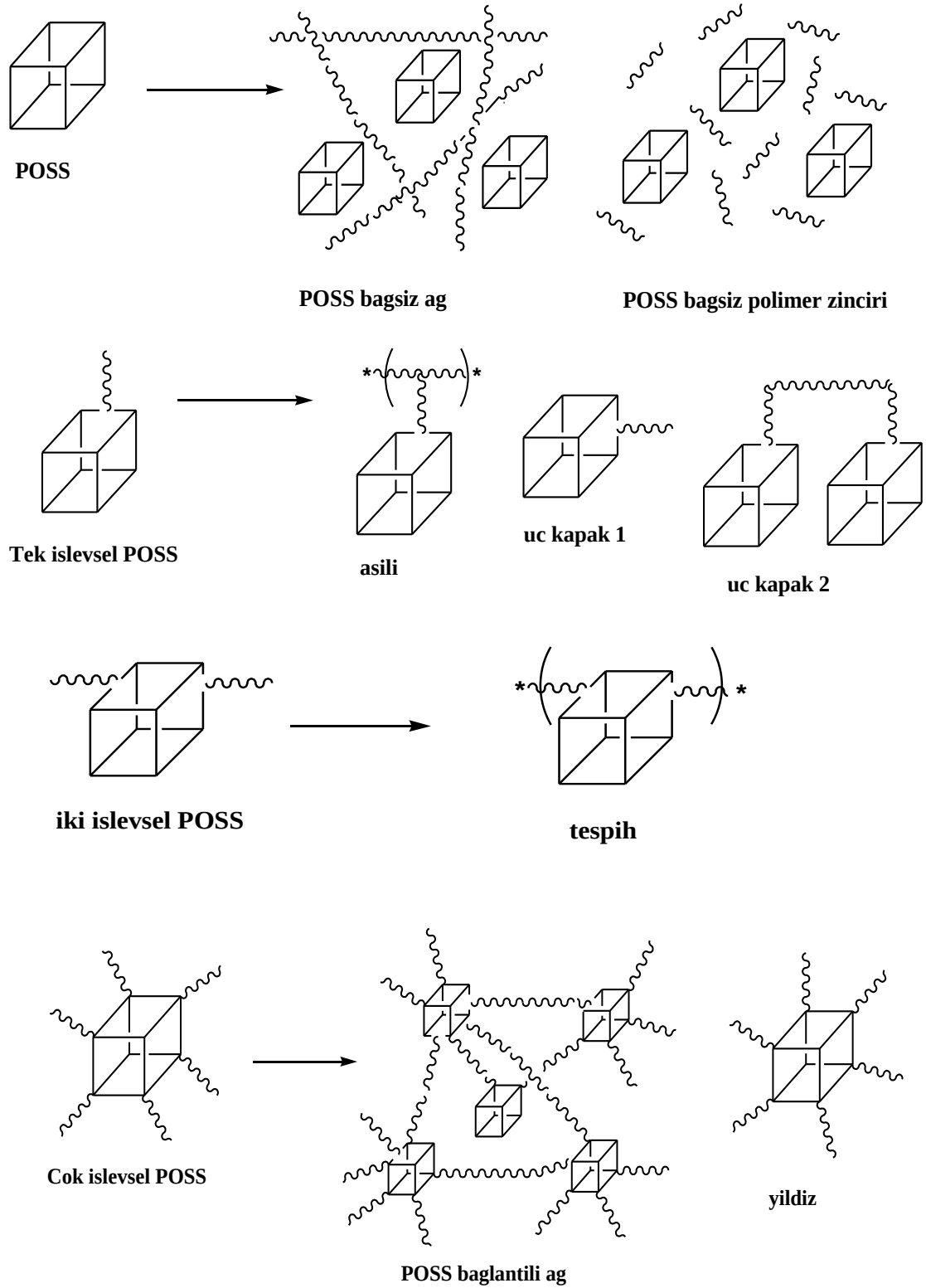
silseskioksanların yapıları, hazırlanmaları, özellikleri ve uygulamalarını derlemişlerdir. Bu araştırmada polifenilsilseskioksan (PPSQ), polimetilsilseskioksan (PMSQ), polihidridosilseskioksan (PHSQ) yapıları vardır. Bu merdiven yapılı polimerlerin termal dayanıklılığı ve 500 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda bile oksidatif dayanıklılığı vardır. Ayrıca bunların yalıtım özellikleri ve gaz geçirgenlik özellikleri de vardır. Bu özelliklerinden dolayı bu merdiven yapılı siloksanların geniş bir kullanım alanı vardır; fotodirenç kaplamalarda, elektroniklerde, optik cihazlarda, koruyucu filmlerde, yarıiletken cihazlarda, sıvı kristal görüntüleme elementlerinde, manyetik medya kayıt cihazlarında, optik fiber kaplamalarda, gaz ayırım membranlarında, seramik bağlayıcılarda, karsinostatik ilaçlarda kullanılmaktadırlar.

Silseskioksan kimyası yarım yüzyıldan daha fazladır çalışmakta olunmasına rağmen, son yıllarda bu alanda dramatik artışlar olmuştur. Çoğu silikonların ve doldurucuların aksine, POSS molekülleri dış yüzeyde organik değişkenler içerir ve çoğu polimerle uyumludur veya karışabilir. POSS moleküllerinin yaklaşık olarak 1-3 nm çapında olması çok büyük bir avantajdır. Bu büyüklükteki POSS molekülleri, moleküler boyutta tüm polimerik yapıların ve zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir (Feher, 1999). POSS kimyasalları seçimli olarak değişik kombinasyonlarda; reaktif olmayan değişkenler veya reaktif fonksiyoneller olarak yapılabilir. Böylece POSS nanoyapılı kimyasallar kopolimerizasyon, aşılama veya karıştırma ile ortak plastiklerin içerisine kolayca birleştirilebilir (Haddad, 1999).

Çoğu geleneksel organik bileşiklerin aksine POSS türevleri kalıcı (uçucu olmayan), kokusuz ve çevreyle dosttur. Polimerik madde içine birleşen POSS parçaları, polimerlere dayanıklılık, katılık gibi mekanik özellikler ve ayrıca yanıcılıkta azalma, ısı evrimi, vizkozluk verir. Bu artışlar termoplastik ve termoset polimerlerde genişçe uygulanabilir (Wang, 2001). Özellikle polimerler içine POSS parçalarının birleşiminin uyumu basit karıştırma ve kopolimerizasyon sayesinde. Ek olarak POSS monomerleri, monomer karışımlarında çözünür ve polimer içine gerçek bir moleküler dağılmayla birleşir. POSS nanoyapıları katalizör desteklerinde, biyomedikal uygulamalarda, ilaç dağıtım iskelelerinde, görüntüleme reaktiflerinde ve kombinatoriyal ilaç geliştirmelerinde önemli ümitler vermektedir (Wu, 2009; Kawakami, 2010).

POSS ile fonksiyonelize edilmiş reaktif organik gruplar fiilen herhangi mevcut

polimer sistemlerine aşılama, kopolimerizasyon veya karıştırma ile birleştirilebilir. Polimerik maddeler içine POSS nanokümüli kafeslerin birleşimi polimer özelliklerinde yüksek sıcaklıklara ve oksidasyona direnç, yüzey sertleştirme ve tutuşmada azalma gibi dramatik iyileştirmelerle sonuçlanabilir. Bu yüzden POSS bağlı polimerlerin ve kopolimerlerin araştırılmaları son yıllarda oldukça hızlanmıştır. POSS fonksiyonel gruplarının sayısına bağlı olarak çeşitli yapılarda polimer/ POSS nanokompozitleri elde edilebilir (Şekil 1.46.) (Pan, 2007). POSS ayrıca klik kimyasında da önemli yer tutmaktadır (Hussain, 2010).



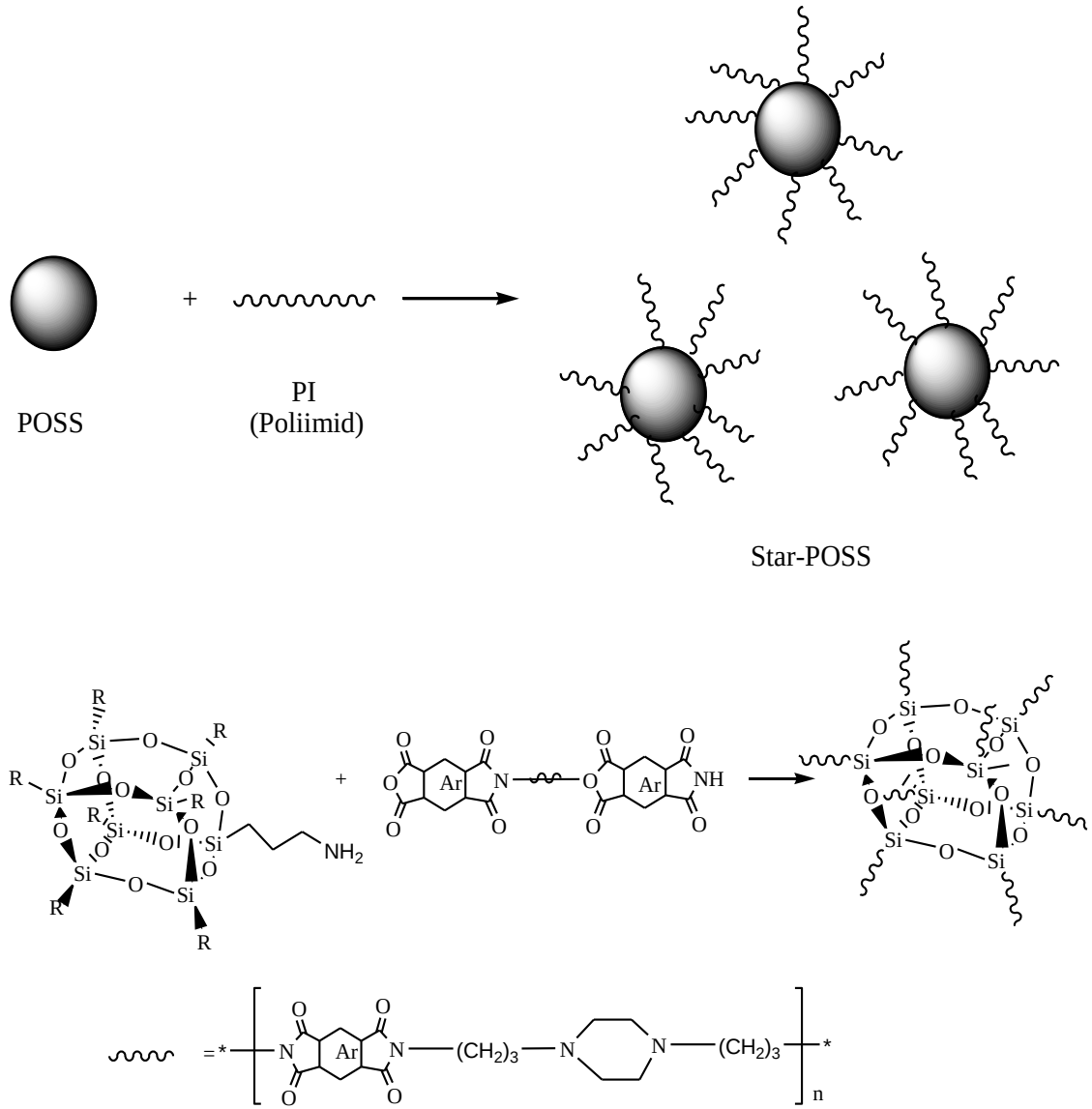
Şekil 1.46. Polimer/POSS nanokompozitleri (Kuo, 2011)

Hibrit plastikler kolayca erimeyen ve yanmayan plastiklerdir. Geleneksel plastiklere göre kırılması daha zordur yani yüksek performanslı plastiklerdir. Bu yeni

plastikler hampetrolden çok, kumdan elde edilir ve POSS kimyasalları içerir. Kum gibi POSS' de silisyum ve oksijenden oluşur. Aralarındaki fark moleküler yapıdan kaynaklanmaktadır. Her bir silisyum atomuna etil, metil, izobütil gibi bağlı çeşitli gruplar içerir. Silisyuma bağlanmış bu organik gruplara bağlı olarak plastiklerin özellikleri çok farklı olarak değişir. Bazı gruplar sertliği daha iyi geliştirdiği gibi bazı gruplar ise termal kararlılığı artırır. Normal plastiklerde polimer zincirleri birbiri üzerinde serbestçe hareket ederler, düşük sıcaklıklarda erimelerinin sebebi budur. Ancak POSS moleküllerinin yapıya eklenmesi ile polimer zincirlerinin hareketi engellenir, bunun sonucu olarak da yapıyı bozmak zorlaşır ve erime sıcaklığı artar. Saf POSS' den yapılan plastikler sıcaklığa en dayanıklı plastiklerdir (Kıvılcım, 2008).

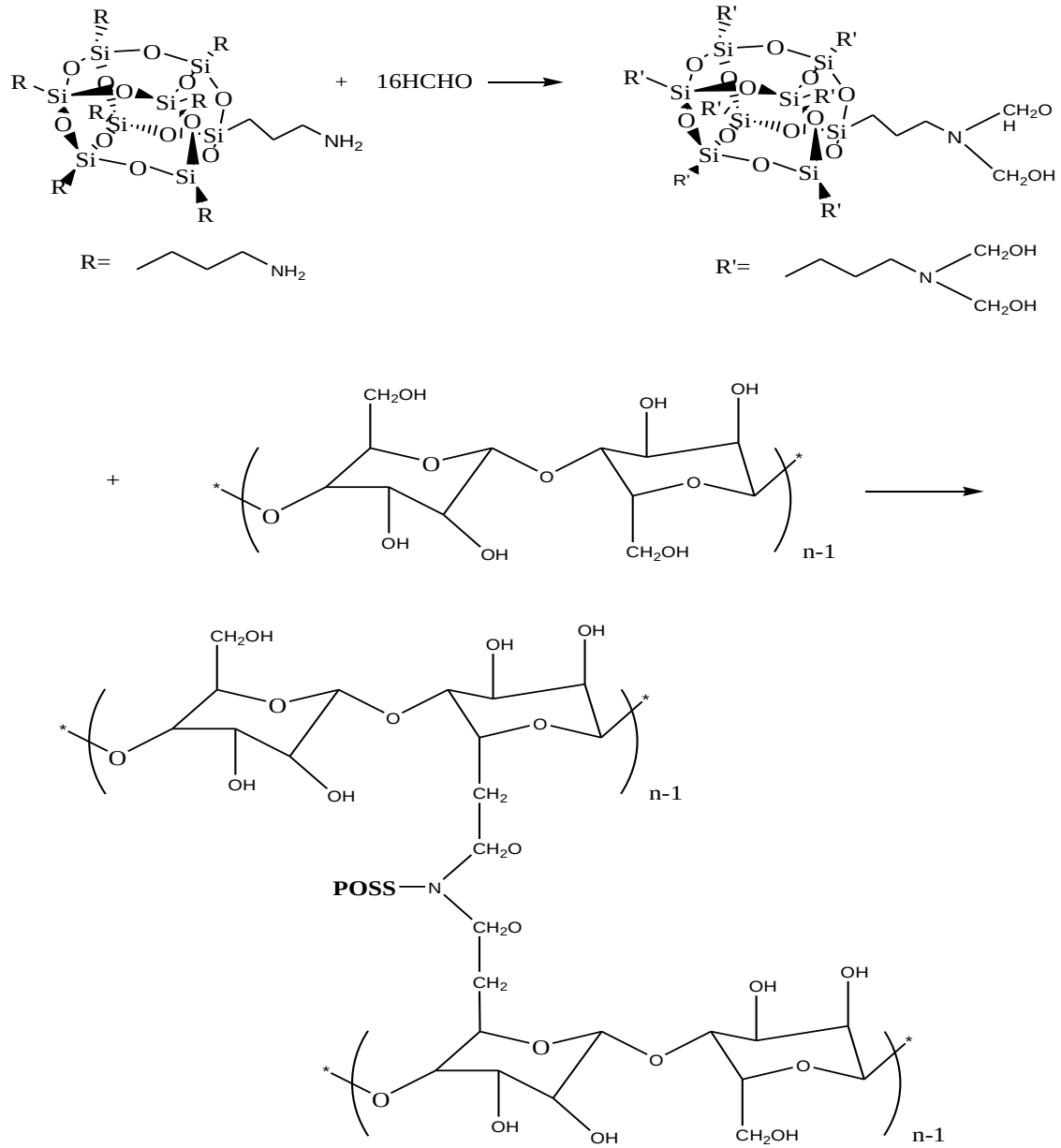
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Seçkin ve ark. (2008), anhidritle sonlanan poliimid sentezlemiş daha sonra 3-aminopropiltrietoksisilan'ı (APTES) kullanarak aminopropilizobütil POSS' yi (PS-1) sentezlemiş ve poliimidle türevlenen star-POSS sentezlemiştir (Şekil 2.1.). Bunların özelliklerini incelemiş ve düşük su absorbe ettiğini ve yüksek termal kararlılıkta olduğunu raporlamışlardır.



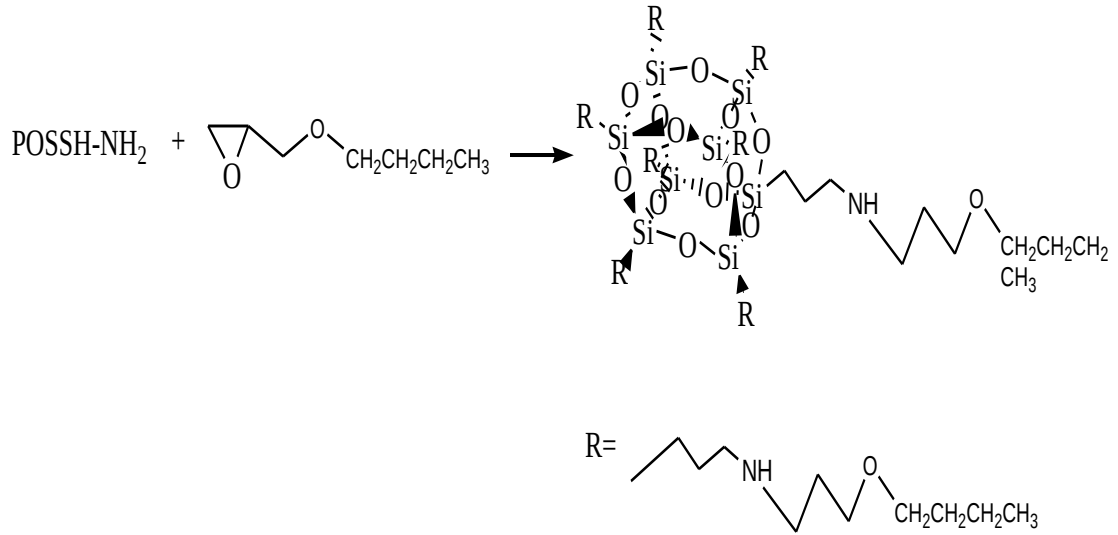
Şekil 2.1. Star-POSS hibrid materyallerinin sentezi

Xie ve ark. (2009), 3-aminopropiltrietoksilan'ı (APTES) kullanarak aminopropilizobütil POSS' yi (PS-1) sentezlemiş ve daha sonra bunu türevlendirmek için formaldehitte tepkimeye girdirerek çoklu N-metilol grupları içeren POSS sentezlemişlerdir (Şekil 2.2.). FT-IR, ^1H NMR, ^{29}Si NMR yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır. Ayrıca türevlendirilmiş POSS' nin selüloz polimeriyle kolayca çapraz bağlanabileceğini ve bununla selüloz maddelerinin elastik özelliklerini artırdığını raporlamışlardır.



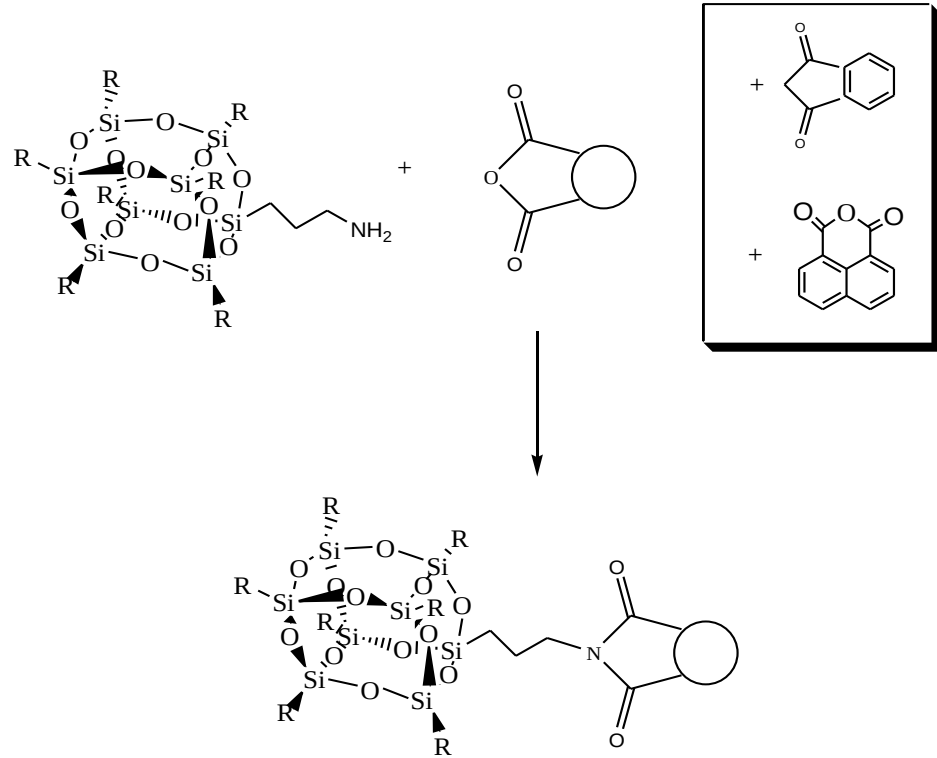
Şekil 2.2. POSS' nin selülozla türevlendirilmesi

Ni ve ark. (2009), 3-aminopropiltrietoksisilan'ı (APTES) kullanarak aminopropilizobütil POSS' yi (PS-1) sentezlemiş ve n-bütil glisidil eter ile türevlendirmişlerdir (Şekil 2.3.). ^{29}Si NMR, ^1H NMR ve kütle spektrumu yardımıyla yapıyı aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen bileşiği epoksi reçinelere eklemişler ve reçinelerin mekanik ve termal özelliklerinin artırdığını raporlamışlardır.



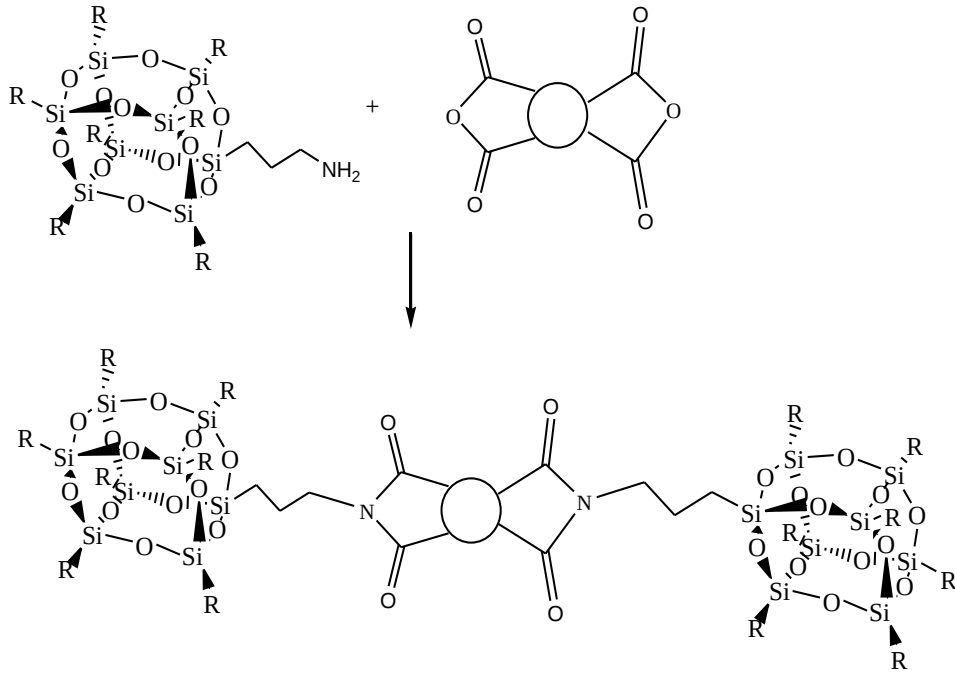
Şekil 2.3. POSS-BGE sentezi

Clarke ve ark. (2011), aminopropilizobütil POSS' yi bis-anhidridle türevlendirmiş, Uv-Vis ve floresan spektrumlarıyla karakterize etmişlerdir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. POSS-mono imidlerin sentezi

Ayrıca farklı imidlerle POSS molekülleri birbirine bağlamışlardır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Bis-POSS diimid sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Metanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Bütanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Asetonitril: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Trietilamin: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- THF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- İzopropilalkol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Toluen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Ksilen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Kloroform: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Dimetilformamid: Merck firmasından temin edilmiştir.
- 3-aminopropiltrioksolan (APTES): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksilan(AEPTMS): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit): Merck firmasından temin edilmiştir.
- 5-bromo salisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzaldehit): Merck firmasından temin edilmiştir.
- Cu(CH₃COO)₂·H₂O: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Ni(NO₃)₂·6H₂O: Merck firmasından temin edilmiştir.
- KCl: Merck firmasından temin edilmiştir.
- NaOH: Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıticılı Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Vakumlu Etüv: Nüve EV018 marka cihaz.

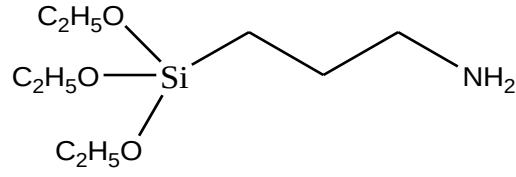
- İnfrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR).
- NMR Cihazı: Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA.
- Elementel Analiz Cihazı: LECO-CHNS-932.
- ICP-MS: Agilent 4000 marka cihaz.
- TGA-DTA Cihazı: Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT).
- Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı: Sherwood Model MK1.

3.2. Yöntem

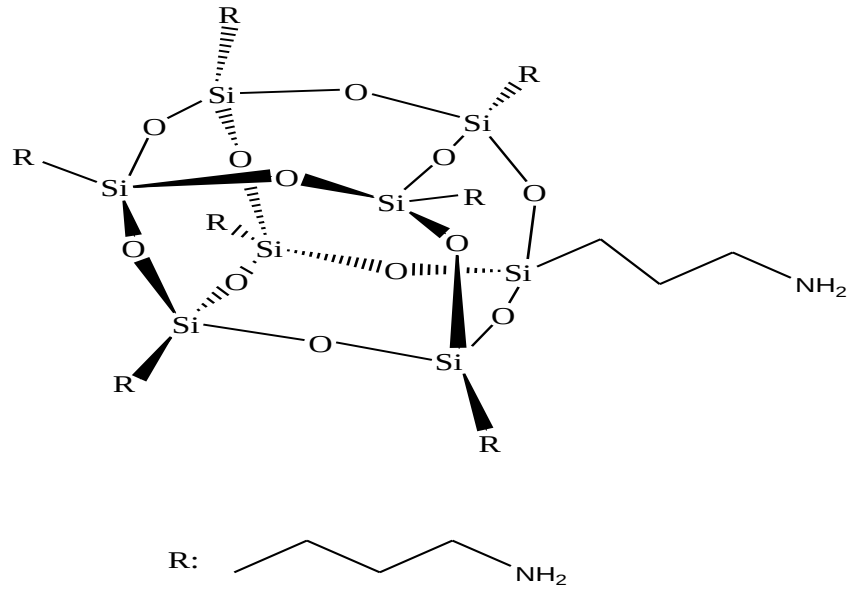
3.2.1. Polihedraloligomeriksiloksanların Sentezleri

3.2.1.1. Aminopropilizobütil POSS (PS-1)

Literatürde belirtildiği gibi (Zhang, 2007) 6 mL su, 3 mL bütanol, 0,7 mL asetonitril ve 0,15 mL trietilamin çift boyunlu, düz dipli balon içine aktarıldı ve ısıtılarak 15 dk. boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra 15 mL 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) karışım üzerine 10 dk. boyunca damla damla eklendi. 2 gün karıştırıldıktan sonra karışım behere alındı ve 1 saat boyunca ısıtıldı. Çözücüsü uçurulan madde kazınarak 3 defa THF ile yıkandı. Beyaz renkli ve jölemsi kıvamda madde elde edildi. Süzelen madde 100 °C’ de etüve konularak 24 saat boyunca kurutuldu. Renksiz, şeffaf ve parlak olan madde %40 verimle elde edildi (Şekil 3.1.).



3-aminopropiltrietoksisilan (APTES)

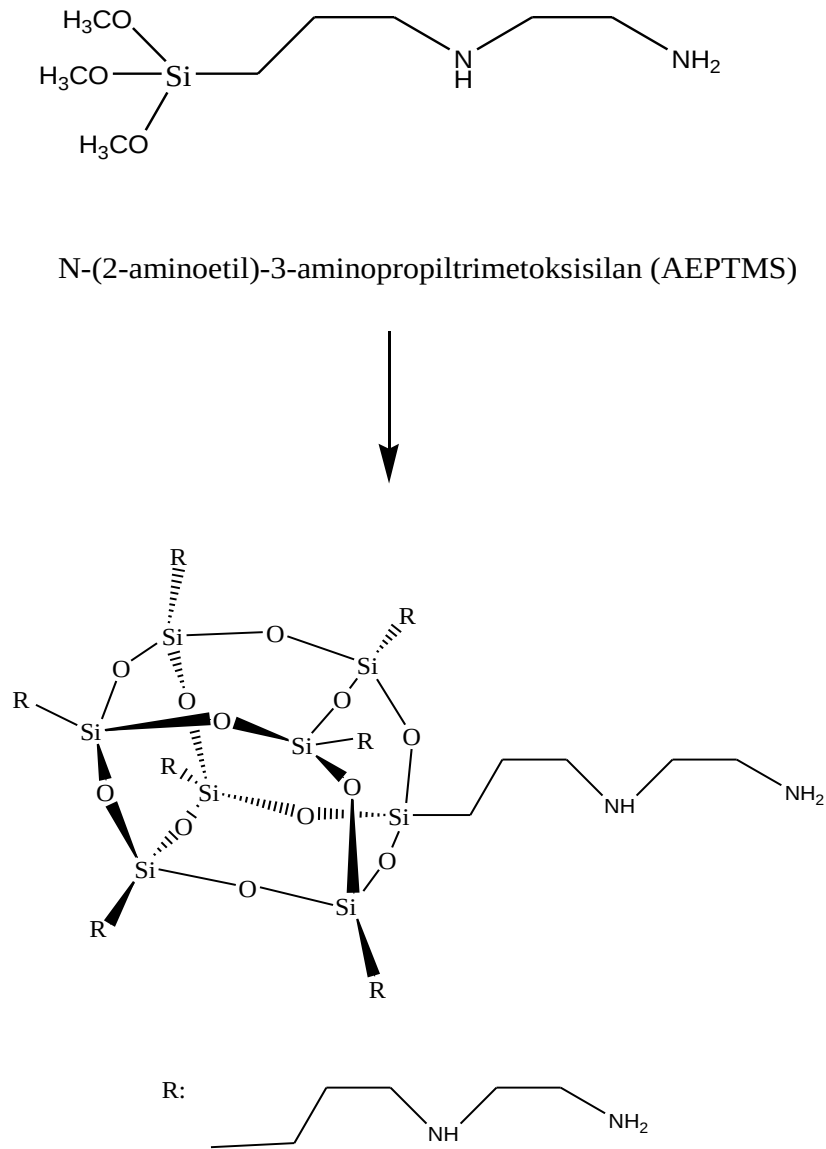


Şekil 3.1. Aminopropilizobütül POSS (PS-1) sentezi

3.2.1.2. Aminoetilaminopropilizobütül POSS (PS-2)

Literatürde belirtildiği gibi (Gao ve ark., 2007) 60 mL izopropilalkol (IPA), 0,17 g trietilamin, 3,5 mL su çift boyunlu, düz dipli balon içine aktarıldı ve oda sıcaklığında 15 dk. boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 17 mL N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan(AEPTMS) ve 22,5 mL IPA karışımı 30 dk. boyunca damla damla balondaki karışım üzerine eklendi. 30 dk. boyunca karışım ısıtıldı. 1 gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Karışım ısıtılarak su ve IPA vakum altında alınmaya çalışıldı. Fakat sadece 15 mL alınabildi. Çözücü gelmediği için karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüler uçuruldu. Oda sıcaklığında 2

gün boyunca bekletildi. Gözenekli, sarımsak renkte, yumuşak kıvamlı madde elde edildi. Madde beherden alınarak tek boyunlu balona aktarıldı ve üzerine 60 mL toluen eklendi. Isıtılarak geri soğutucu altında, 3 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra 3 gün boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışım süzüldü. 60 mL ksilen tek boyunlu balona aktarıldı ve üzerine süzölmüş olan madde eklenerek geri soğutucu altında, oda sıcaklığında 1 gece boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ertesi gün madde süzülerek 100 °C’ de etüve kondu ve 1 gün boyunca kurutuldu, %70 verimle madde elde edildi (Şekil 3.2.).

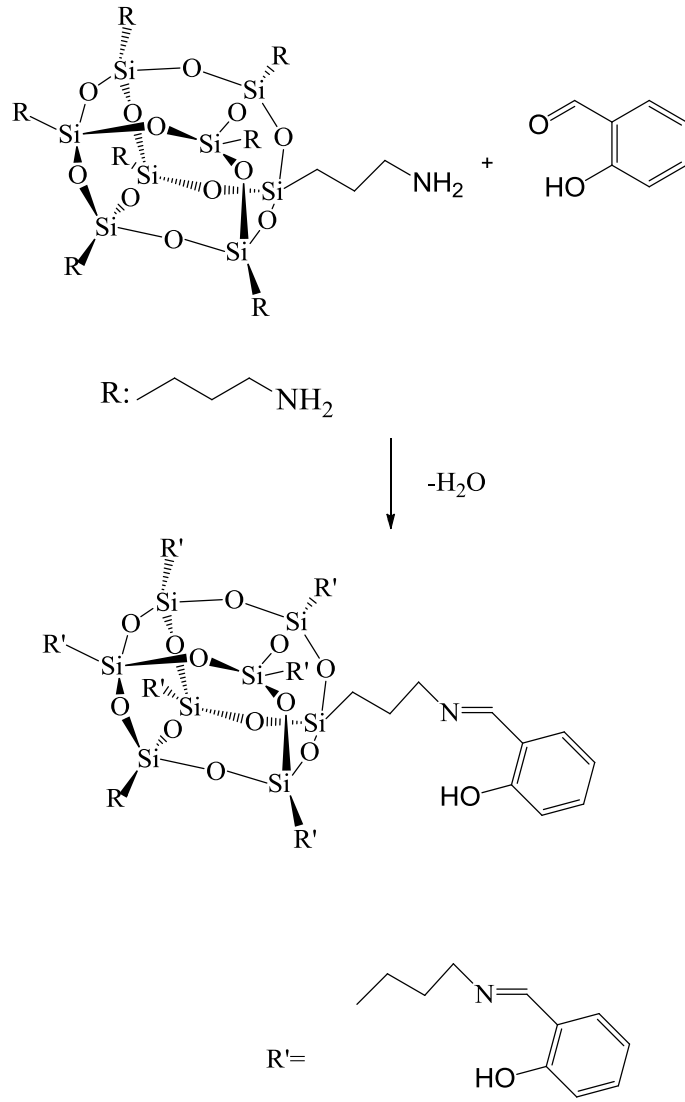


Şekil 3.2. Aminoetilaminopropilizobütül POSS (PS-2) sentezi

3.2.2. Schiff Bazlarının Sentezi

3.2.2.1. PS1 + Salisil aldehit (SB1-SA) Sentezi

1,5 g PS-1 (0.0017 mol) tartılarak çift boyunlu, düz dipli balon içerisine aktarıldı ve 45 mL metanol ve 45 mL su karışımında, magnetik karıştırıcıda ısıtılarak 45 dk. boyunca geri soğutucu altında çözüldü. 0,0136 mol salisil aldehit (2-hidroksibenzaldehit) alındı ve 30 mL metanol içinde çözünerek damlatma hunisine alındı. Geri soğutucu altında 30 dk. süre zarfında damla damla ilave edildi. Sarı renkli ve yapışkan kıvamda madde elde edildi. Sıcaklık daha sonra artırıldı ve 1 gün boyunca geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcıda bırakıldı. 1 gün sonunda karışımın çözücüsü behere alındı ve balona yapışmış sarı madde elde edildi. Madde su banyosunda yumuşatıldı. Daha sonra içerisine THF eklenip çözüldü ve petri kabına aktarılarak 2 gün boyunca oda sıcaklığında bırakıldı. Maddenin tam olarak kuruması için 100 °C' lik etüvde 5 saat kurutuldu. Bu süre sonunda elde edilen sarı ve yapışkan madde kazınarak behere alındı ve kloroformda birkaç defa yıkandı. Süzme işlemi bittikten sonra madde 100 °C' lik etüvde 6 saat boyunca kurutuldu ve %55 verimle elde edildi (Şekil 3.3.).

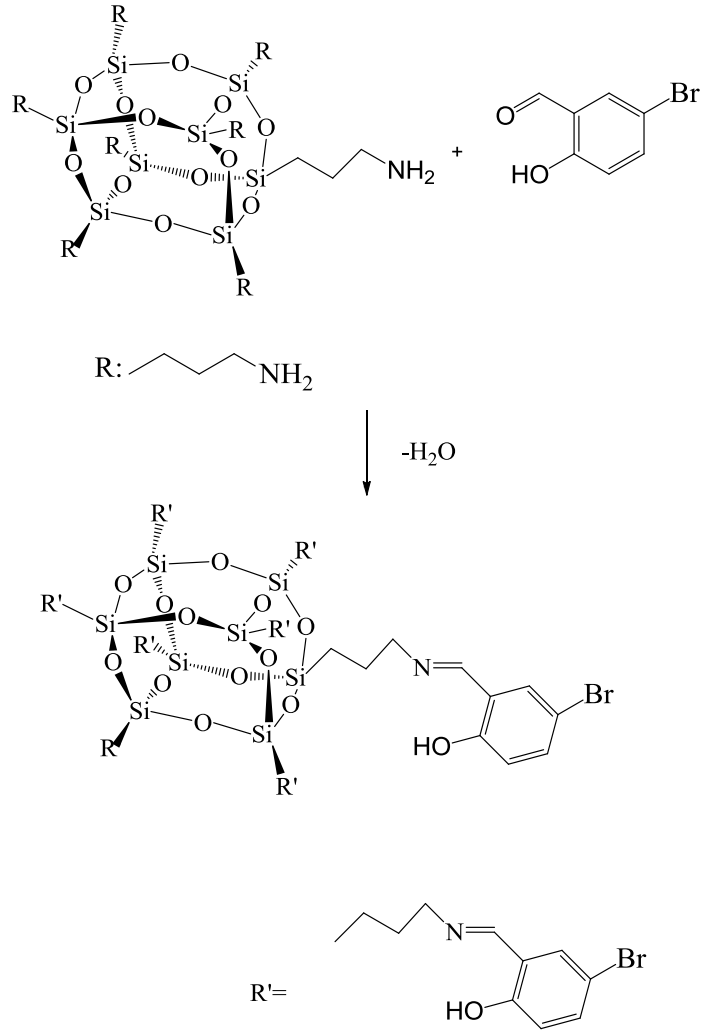


Şekil 3.3. SB1-SA Schiff bazı sentezi

3.2.2.2. PS1 + 5-bromo Salisil aldehit (SB1-Br) Sentezi

1,5 g PS-1 (0.0017 mol) tartılarak çift boyunlu, düz dipli balon içerisine aktarıldı ve 45 mL metanol ve 45 mL su karışımında, magnetik karıştırıcıda ısıtılarak 45 dk. boyunca geri soğutucu altında çözüldü. 0,0136 mol 5-bromo salisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzaldehit) alındı ve 80 mL metanol içinde çözünerek damlatma hunisine alındı. Geri soğutucu altında damlatma hunisi yerleştirildi ve 30 dk. süre zarfında damla damla ilave edildi. Sarı renkli ve yapışkan kıvamda madde elde edildi. Sıcaklık daha sonra artırıldı ve 1 gün boyunca geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcıda bırakıldı. 1 gün sonunda karışımın çözücüsü behere alındı ve balona yapışmış sarı madde elde

edildi. Madde su banyosunda yumuşatıldı. Daha sonra içerisine THF eklenip çözündü ve petri kabına aktararak 2 gün boyunca oda sıcaklığında bırakıldı. Maddenin tam olarak kuruması için 100 °C' lik etüvde 5 saat kurutuldu. Bu süre sonunda elde edilen sarı renkli, camsı görünümlü ve kazındıkça sıçrayan madde behere alındı ve kloroformda birkaç defa yıkandı. Süzme işlemi bittikten sonra madde 100 °C' lik etüvde 6 saat boyunca kurutuldu ve %53 verimle elde edildi (Şekil 3.4.).

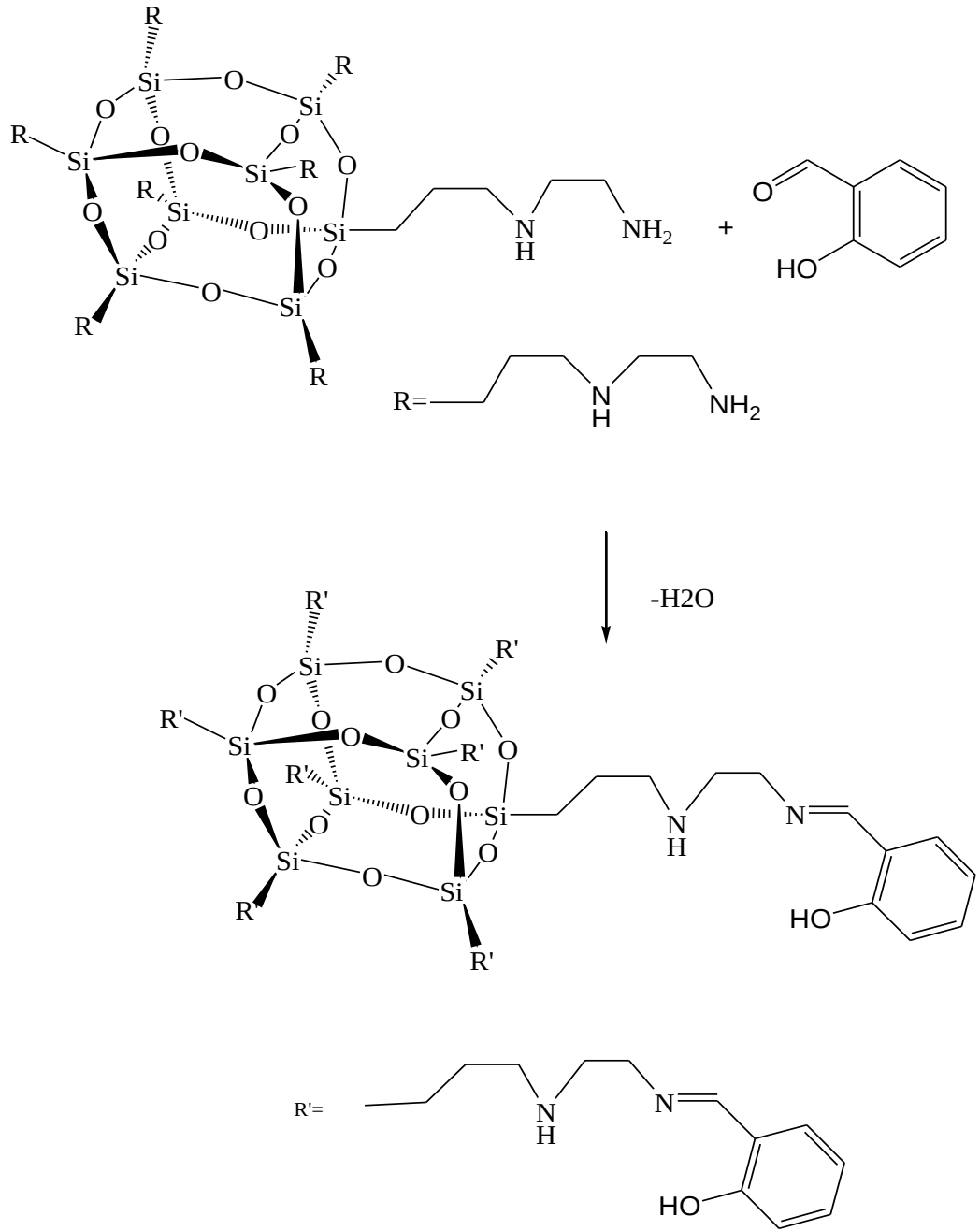


Şekil 3.4.SB1-Br Schiff bazı sentezi

3.2.2.3. PS2 + Salisil aldehit (SB2-SA) Sentezi

1,4 g PS-2 (0.0011 mol) tartılarak çift boyunlu, düz dipli balon içerisine aktarıldı ve 50 mL metanol ve 25 mL su karışımında, magnetik karıştırıcıda ısıtılarak 45 dk.

boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. 0,009 mol salisil aldehit (2-hidroksibenzaldehit) alındı ve 30 mL metanolde çözüldükten sonra karışım üzerine damla damla ilave edildi. Koyu sarı renkli ve yapışkan kıvamda madde elde edildi. Sıcaklık daha sonra artırıldı ve 1 gün boyunca geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcıda bırakıldı. 1 gün sonunda karışımın çözücüsü behere alındı ve balona yapışmış sarı madde kirliliklerini alınması için metanolde yıkandı. Daha sonra madde su banyosunda yumuşatıldı, içerisine THF eklenip çözüldü ve petri kabına aktararak 2 gün boyunca oda sıcaklığında bırakıldı. Bu süre sonunda elde edilen sarı ve yapışkan madde kazınarak behere alındı ve kloroformda birkaç defa yıkandı. Süzme işlemi bittikten sonra madde 100 °C' lik etüvde 6 saat boyunca kurutuldu ve %50 verimle elde edildi (Şekil 3.5.).

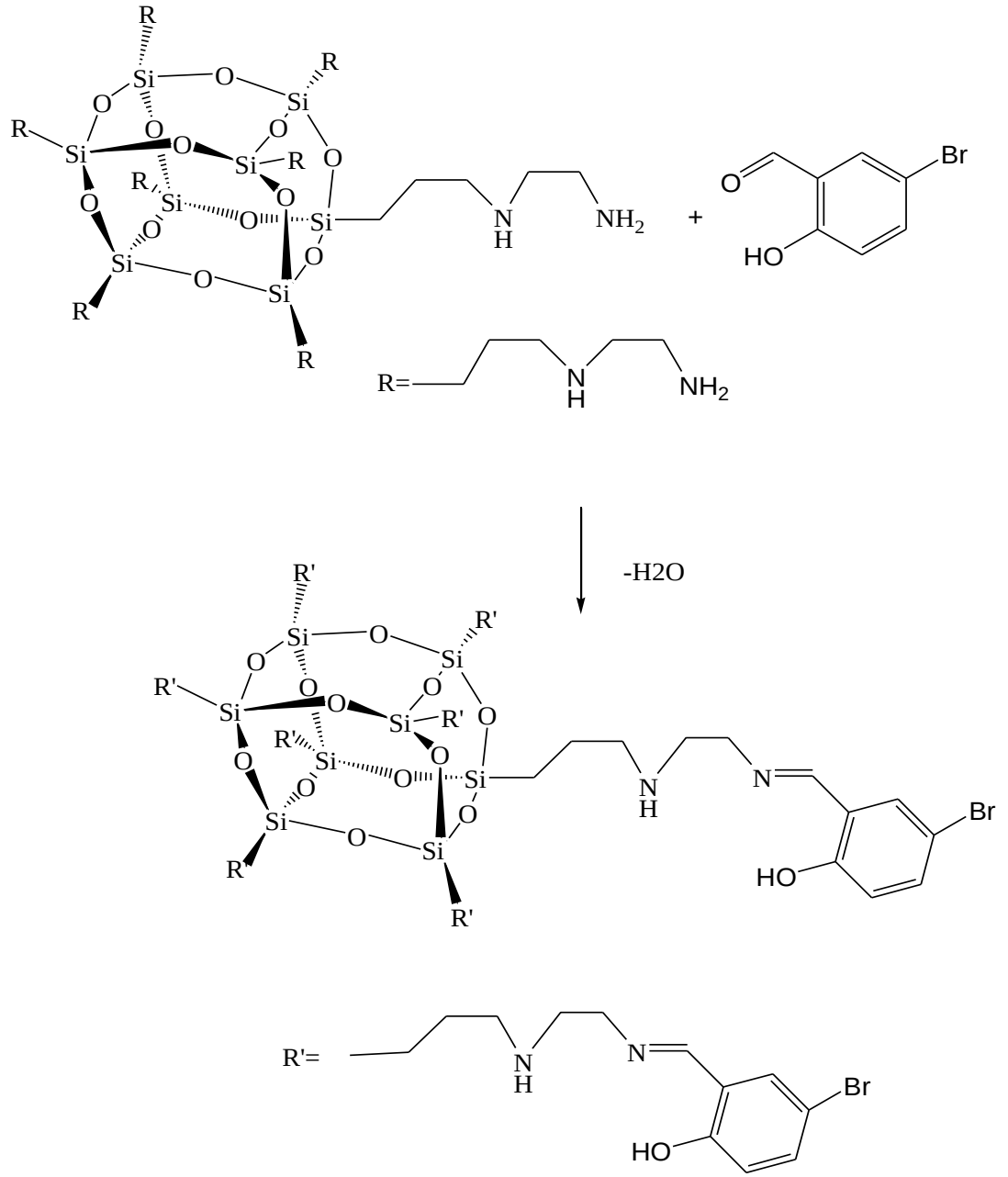


Şekil 3.5.SB2-SA Schiff bazı sentezi

3.2.2.4. PS2 + 5-bromo Salisil aldehit (SB2-Br) Sentezi

1,4 g PS-2 (0.0011 mol) tartılarak çift boyunlu, düz dipli balon içerisine aktarıldı ve 50 mL metanol ve 25 mL su karışımında, magnetik karıştırıcıda ısıtılarak 45 dk. boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. 0,009 mol 5-bromo salisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzenaldehyd) alındı ve 80 mL metanol içerisinde çözünerek

damlatma hunisine alındı. Çift boyunlu geri soğutucu altında damlatma hunisi yerleştirildi ve 30 dk. süre zarfında damla damla ilave edildi. Koyu sarı renkli ve yapışkan kıvamda madde elde edildi. Sıcaklık daha sonra artırıldı ve 1 gün boyunca geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcıda bırakıldı. 1 gün sonunda karışımın çözücüsü behere alındı. Daha sonra madde su banyosunda yumuşatıldı, içerisine THF eklenip çözüldü ve petri kabına aktarılarak 2 gün boyunca oda sıcaklığında bırakıldı. Bu süre sonunda elde edilen sarı ve yapışkan madde kazınarak behere alındı ve kloroformda birkaç defa yıkandı. Süzme işlemi bittikten sonra madde 100 °C' lik etüvde 6 saat boyunca kurutuldu ve %55 verimle elde edildi (Şekil 3.6.).



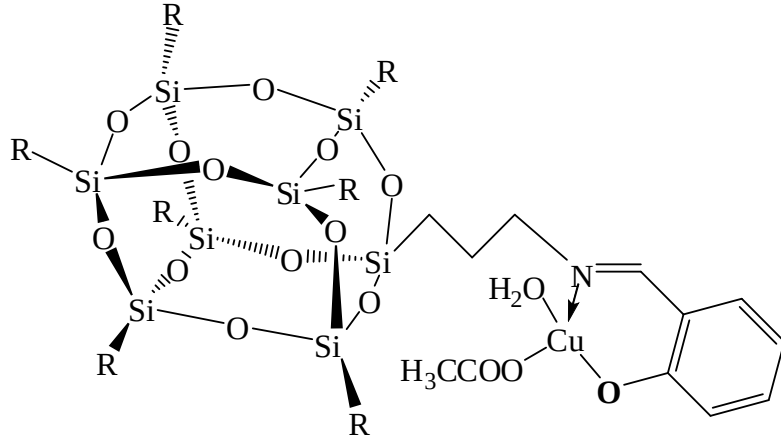
Şekil 3.6. SB2-Br Schiff bazı sentezi

3.2.3. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal komplekslerin sentezi, ligandların Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri; metal tuzları ile ligandların 1:8 oranında geri soğutucu altında karıştırılması sonucu elde edilmiştir.

3.2.3.1. SB1-SA'nın Cu(II) kompleksi; [Cu(SB1-SA)]

0.5g (0.0003 mol) SB1-SA ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözüldü. Aynı bir beher içerisinde 0,43 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 130 mL metanol yardımıyla çözüldü. Bakır çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Koyu yeşil renkli karışım elde edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsünün bir kısmı uçuruldu. Karışımın hacmi 80 mL olunca, 120 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 3 gün sonunda koyu yeşil renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek süzüldü ve petri kabına alınarak oda sıcaklığında bırakıldı. 2 gün sonunda madde kloroformda birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 110°C ' de etüvde kurutuldu ve %62 verimle elde edildi (Şekil 3.7.).

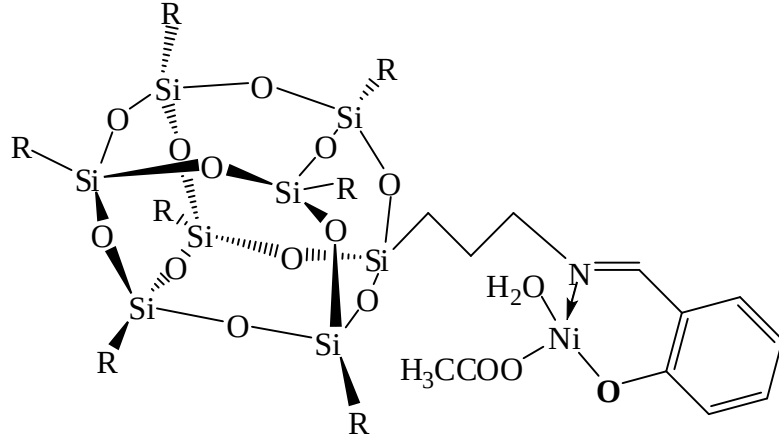


Şekil 3.7. $[\text{Cu}(\text{SB1-SA})]$ kompleksi

3.2.3.2. SB1-SA'nın Ni(II) kompleksi; $[\text{Ni}(\text{SB1-SA})]$

0.5g (0.0003 mol) SB1-SA ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözüldü. Aynı bir beher içerisinde 0,67 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 mL su yardımıyla çözüldü. Nikel çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Koyu yeşil renkli karışım elde edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsünün bir kısmı uçuruldu. Karışımın hacmi 120 mL olunca çökelekler oluşmaya başladı, üzerine 130 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 3 gün sonunda koyu yeşil renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi.

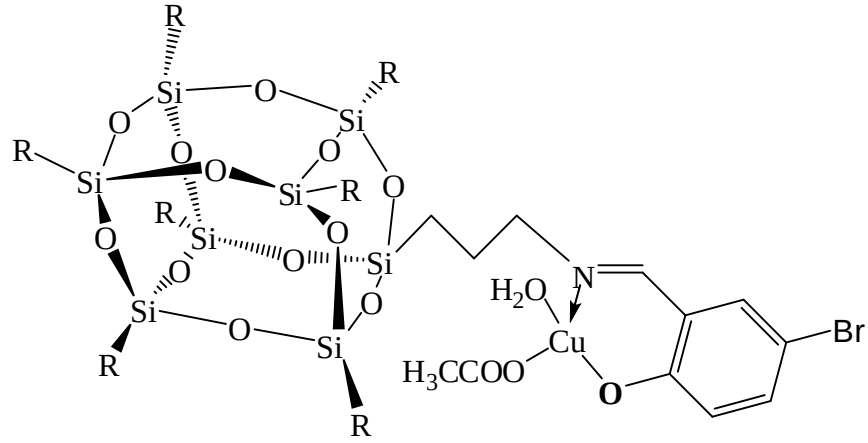
Oluşan çökelek süzüldü ve petri kabına alınarak oda sıcaklığında bırakıldı. 2 gün sonunda madde kloroformda birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 110 °C’ de etüvde kurutuldu ve %60 verimle elde edildi (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. [Ni(SB1-SA)] kompleksi

3.2.3.3. SB1-Br’nin Cu(II) kompleksi; [Cu(SB1-Br)]

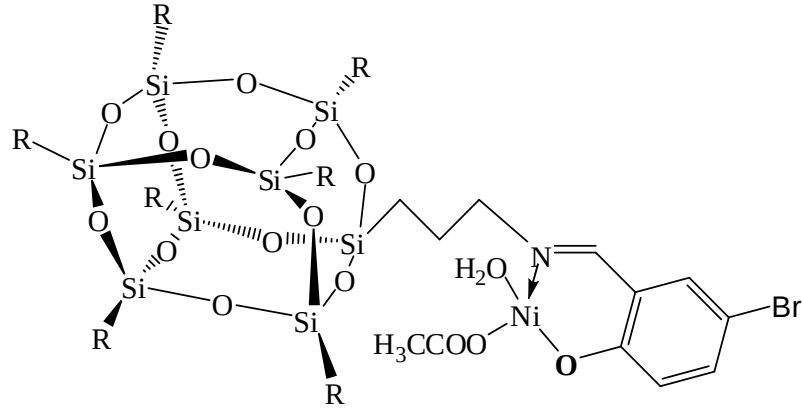
0.5g (0.0002 mol) SB1-Br ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözüldü. Ayrı bir beher içerisinde 0,34 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 100 mL metanol yardımıyla çözüldü. Bakır çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Koyu yeşil renkli karışım elde edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsünün bir kısmı uçuruldu. Karışımın hacmi 100 mL olunca, 100 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 3 gün sonunda koyu yeşil renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek süzüldü ve petri kabına alınarak oda sıcaklığında bırakıldı. 2 gün sonunda madde kloroformda birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 110 °C’ de etüvde kurutuldu ve %65 verimle elde edildi (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. [Cu(SB1-Br)] kompleksi

3.2.3.4. SB1-Br'nin Ni(II) kompleksi; [Ni(SB1-Br)]

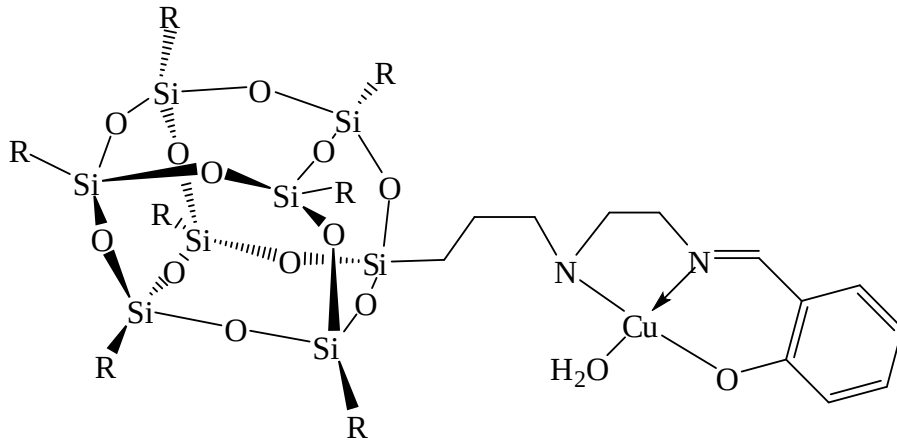
0.5g (0.0002mol) SB1-Br ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözüldü. Aynı bir beher içerisinde 0,49 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 mL su yardımıyla çözüldü. Nikel çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Açık yeşil renkli karışım elde edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsünün bir kısmı uçuruldu. Karışımın hacmi 75 mL olunca üzerine 75 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 3 gün sonunda koyu yeşil renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek süzüldü ve petri kabına alınarak oda sıcaklığında bırakıldı. 2 gün sonunda madde kloroformda birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 110°C de etüvde kurutuldu ve %55 verimle elde edildi (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10.[Ni(SB1-Br)] kompleksi

3.2.3.5. SB2-SA'nın Cu(II) kompleksi; [Cu(SB2-SA)]

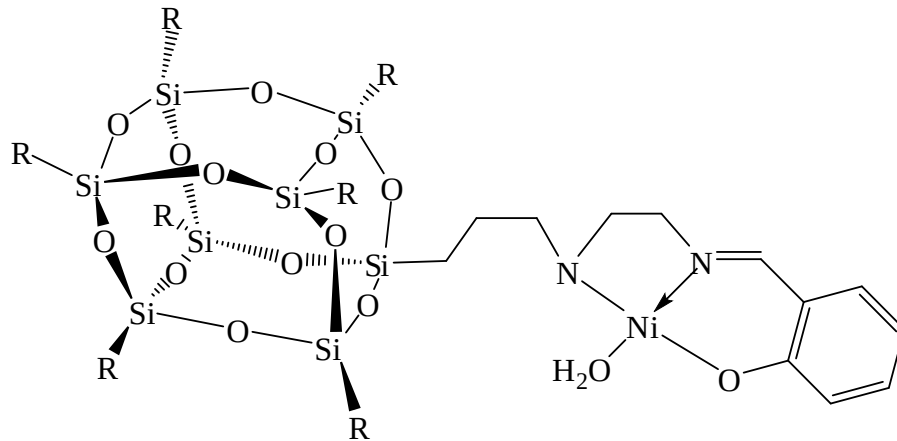
0.5g (0.00025 mol) SB2-SA ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 150 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözüldü. Aynı bir beher içerisinde 0,38 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 100 mL metanol yardımıyla çözüldü. Bakır çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Koyu yeşil renkli karışım elde edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsü uçurulmaya başlandı. Karışımın hacmi 15 mL olunca, 85 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 1 gün sonunda koyu yeşil renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek süzüldü, etanolde birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 100°C ' de etüvde kurutuldu ve %63 verimle elde edildi (Şekil 3.11.).



Şekil 3.11.[Cu(SB2-SA)] kompleksi

3.2.3.6. SB2-SA'nın Ni(II) kompleksi; [Ni(SB2-SA)]

0.3g (0.00015 mol) SB2-SA ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 120 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında ısıtılarak çözündü. Ayrı bir beher içerisinde 0,33 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mL su yardımıyla çözöldü. Nikel çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda sıvıda askılı katı tanecikler olduğu için karışım süzöldü ve sıvı faz behere alındı ve ısıtılarak çözöcüsü uçurulmaya başlandı. Karışımın hacmi 20 mL olunca, kızıl renkli bir renk aldı. Üzerine 50 mL su ve çözelti doymun oluncaya kadar çöktürme için KCl eklendi. Sarı çökeleli karışım elde edildi, daha sonra karışım süzöldü ve oda sıcaklığında bırakıldı. 1 gün sonunda çökelek kloroformda birkaç defa yıkandıktan sonra süzöldü, 5 saat 110 °C' de etüvde kurutuldu ve %68 verimle elde edildi (Şekil 3.12.).

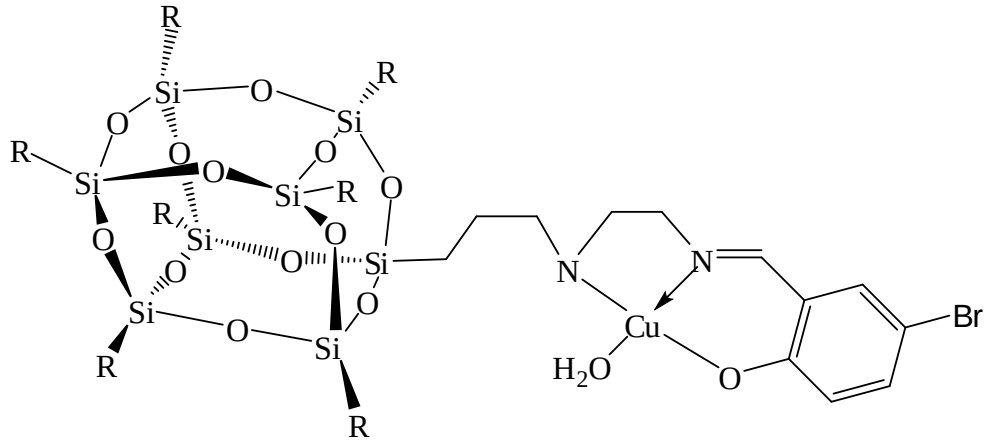


Şekil 3.12.[Ni(SB2-SA)] kompleksi

3.2.3.7. SB2-Br'nin Cu(II) kompleksi; [Cu(SB2-Br)]

0.5g (0.00018mol) SB2-Br ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözöndü. Çok az çözönmeyen madde olduğu için sarı renkli karışım süzölerek tekrar geri soğutucuya bağlandı. Ayrı bir beher içerisinde 0,3 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 100 mL metanol yardımıyla çözöldü. Bakır çözeltisi balon içerisine aktarıldı. Koyu yeşil renkli karışım elde edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı.

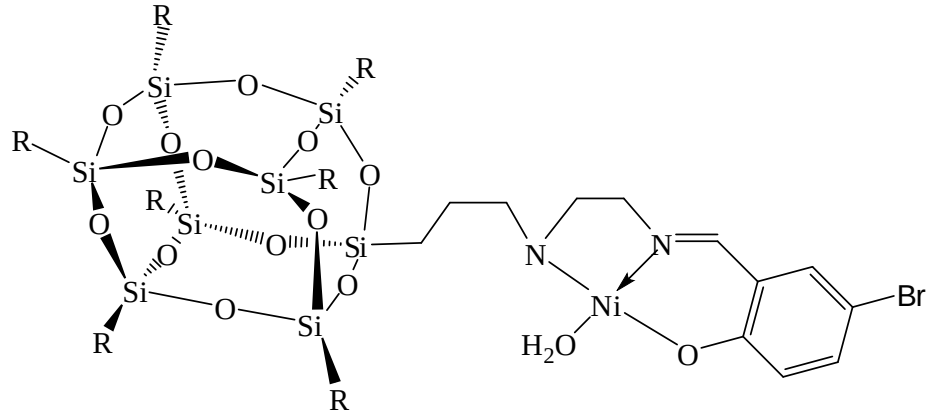
Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsü uçurulmaya başlandı. Karışımın hacmi 25 mL olunca, 55 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 1 gün sonunda koyu yeşil renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek süzüldü, etanolde birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 100 °C’ de etüvde kurutuldu ve %52 verimle elde edildi (Şekil 3.13.).



Şekil 3.13.[Cu(SB2-Br)] kompleksi

3.2.3.8. SB2-Br’nin Ni(II) kompleksi; [Ni(SB2-Br)]

0.3g (0.0001 mol) SB2-Br ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 120 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında çözüldü. Aynı bir beher içerisinde 0,25 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mL su yardımıyla çözüldü. Nikel çözeltisi balon içerisine aktarıldı ve renkte pek bir değişimin olmadığı gözlemlendi. Karışım üzerine 1-2 damla seyreltik NaOH çözeltisi damlatıldı ve geri soğutucu altında 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alındı ve ısıtılarak çözücüsü uçurulmaya başlandı. Karışımın hacmi 10 mL olunca, 40 mL su eklendi ve oda sıcaklığında bırakıldı. 1 gün sonunda koyu sarı renkli çökeleklerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan çökelek süzüldü, etanolde birkaç defa yıkandıktan sonra süzüldü, 5 saat 100 °C’ de etüvde kurutuldu ve %48 verimle elde edildi (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14.[Ni(SB2-Br)] kompleksi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde pek rastlanmayan orijinal nitelikte 4 yeni Schiff bazı ve 8 yeni metal kompleksi olmak üzere 12 yeni sentez gerçekleştirilmiştir.

3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS) ayrı ayrı kullanılarak POSS sentezlenmiş ve bu bileşikler, 2-hidroksibenzaldehit ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit bileşikleri kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Elde edilen Schiff bazları kullanılarak Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir

Sentezlenen POSS bileşikleri ve Schiff bazı ligandlarının yapıları; FT-IR, TGA-DTA, ¹H-NMR, ²⁹Si-katı NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile komplekslerin yapıları ise FT-IR, TGA-DTA ve ICP-MS ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Ayrıca bu bileşiklere ait çözünürlük sonuçları Çizelge 4.1.' de gösterilmiştir:

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük sonuçları

Madde	Su	Etanol	Aseton	THF	DMF
PS-1	+	+	-	-	+
PS-2	+	-	-	-	±
SB1-SA	-	-	-	-	+
SB1-Br	-	-	-	±	+
SB2-SA	-	-	-	-	+
SB2-Br	-	-	-	-	+
[Cu(SB1-SA)]	-	-	-	-	+
[Ni(SB1-SA)]	-	-	-	-	-
[Cu(SB1-Br)]	-	-	-	+	+
[Ni(SB1-Br)]	-	-	-	+	+
[Cu(SB2-SA)]	-	±	±	±	±
[Ni(SB2-SA)]	-	-	-	-	-
[Cu(SB2-Br)]	-	-	-	-	-
[Ni(SB2-Br)]	-	-	-	-	±

4.1. Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 14 bileşiğin renkleri ve verim değerleri Çizelge 4.2.' de verilmiştir. Sentezlenen PS-1 bileşiğinin beyaz renkli olması ve bu POSS bileşiğinden sentezlenen Schiff bazlarındaki rengin sarı renkli olması burada Schiff bazı ligandı oluştuğuna dair bir göstergedir. PS-1 ligandlarının metal komplekslerine bakıldığında ise yine renk değişimi gözlenmektedir. Ligandların metali tutması renk değişikliğine sebep olabilmektedir. Aynı şekilde PS-2 bileşiğinin Schiff bazlarının turuncu renkte olması ve bu liganların metal atomuyla bağ yapınca renklerinin değişmesi bir kompleks oluştuğuna belirtidir. Ayrıca Çizelge 4.2.' de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı; % 40-70'dir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin renkleri ve verim değerleri

Bileşik	Renk	Verim
PS-1	Beyaz	40%
SB1-SA	Sarı	55%
SB1-Br	Sarı	53%
[Cu(SB1-SA)]	Koyu yeşil	62%
[Ni(SB1-SA)]	Koyu yeşil	60%
[Cu(SB1-Br)]	Siyah	65%
[Ni(SB1-Br)]	Koyu yeşil	55%
PS-2	Turuncu	70%
SB2-SA	Turuncu	50%
SB2-Br	Turuncu	55%
[Cu(SB2-SA)]	Koyu yeşil	63%
[Ni(SB2-SA)]	Toprak rengi	68%
[Cu(SB2-Br)]	Koyu yeşil	52%
[Ni(SB2-Br)]	Kiremit	48%

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen POSS bileşikleri ve bunların Schiff bazı ligandlarının C, H ve N miktarlarının sentezlenen ve teorik değerleri Çizelge 4.3.' de verilmiştir. Bileşiklerde

bulunan atomların dağılım aralıkları; C; %29,68-55,40, H; %3,83-7,29, N; %4,51-12,78 arasında bulunmuştur.

PS-1 bileşiğine bakılırsa sentezlenen POSS bileşiği ile teorik değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin hidrojen ve azot yüzdesinin Schiff bazı oluşumunda düştüğü, karbon yüzdesinin arttığı görülmektedir. Siloksan kafese benzen halkası taşıyan bir grubun bağlanması karbon yüzdesini artıracaktır. SB1-SA ligandaki karbon yüzdesi artışının SB1-Br ligandındaki artışa göre daha fazla olmasının sebebi brom atomunun bu ligandda olmamasıdır. Yine aynı şekilde SB1-Br ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesinin SB1-SA ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesine göre daha düşük olması SB1-Br ligandında benzen halkasına bağlı bulunan ve kütle numarası 79,9 g/ mol olan brom atomudur.

PS-2 bileşiğinde ise elementel analiz değerleri beklenenden daha düşük gelmiştir. Fakat bu bileşiğin azot yüzdesine bakılırsa Schiff bazı oluşumunda düştüğü, karbon yüzdesinin arttığı gözlemlenmektedir. Siloksan kafese benzen halkası taşıyan grubun bağlanması sonucu karbon yüzdesi artmıştır. SB2-SA ligandındaki karbon yüzdesinin artışının SB2-Br ligandındaki artışa göre daha fazla olmasının sebebi brom atomudur. SB2-SA ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesinin SB2-Br ligandına göre daha fazla olmasının sebebi bu ligandda brom atomunun olmamasıdır.

Bu değerlerdeki görünen sapmalar teorik olarak düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğine dair karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen POSS bileşikleri ve ligandların elementel analiz sonuçları

Bileşik	SENTEZLENEN (%)			TEORİK (%)		
	C	H	N	C	H	N
PS-1	29,7	7,3	10,1	32,7	7,3	12,7
SB1-SA	55,2	6,2	6,3	56,0	5,6	6,5
SB1-Br	31,9	3,8	4,5	40,9	3,8	4,7
PS-2	33,0	7,0	12,8	39,1	8,5	18,2
SB2-SA	55,4	7,2	10,1	56,0	6,7	10,8
SB2-Br	36,7	5,1	7,6	42,8	4,8	8,3

Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-MS sonuçları Çizelge 4.4.' de verilmiştir. Metal komplekslerinin muhtemel yapıları ICP-MS sonuçları dikkate alınarak önerilmiştir. Kompleks yapılarının hesaplanan metal içeriği analiz sonucunda bulunan

değerler ile uyum göstermiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin elementel analiz (ICP-MS) sonuçları

Bileşik	Sentezlenen metal (%)	Teorik metal (%)
[Cu(SB1-SA)]	11,0	12,9
[Ni(SB1-SA)]	6,1	12,1
[Cu(SB1-Br)]	9,2	9,8
[Ni(SB1-Br)]	3,7	9,1
[Cu(SB2-SA)]	10,1	11,0
[Ni(SB2-SA)]	7,4	10,3
[Cu(SB2-Br)]	7,2	8,6
[Ni(SB2-Br)]	6,5	8,0

4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 14 bileşiğin IR spektrumu değerlendirilerek, PS-1, ligand ve metal kompleksleri Çizelge 4.5.' de, PS-2, ligand ve metal kompleksleri Çizelge 4.6.' da verilmiştir.

PS-1 için; Si-O-Si gerilmesi 1001 cm^{-1} , alifatik amin 3290 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2929 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir.

SB1-SA Schiff bazı için; alifatik $-\text{NH}_2$ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi 1007 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2923 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1630 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Aynı şekilde SB1-Br ligandı içinde alifatik $-\text{NH}_2$ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi 1011 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2926 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1632 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir.

[Cu(SB1-SA)] metal kompleksi için farklı pikler çıktığı gözlemlenmektedir. Bu pikler bakıra veya komplekse bağlanmış su moleküllerinin varlığını göstermektedir. Si-O-Si gerilmesi 1123 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2924 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1620 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. [Ni(SB1-SA)] metal kompleksi için en başta görünen pikler nem olabileceğini göstermektedir. Si-O-Si gerilmesi 1120 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2923 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1612 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. [Cu(SB1-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1101 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2922 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1620 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. [Ni(SB1-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1099 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2924 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1614 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen PS-1 bileşiği, ligandlarının ve komplekslerin FT-IR spektrumları

Bileşik	Si-O-Si (cm ⁻¹)	Alifatik NH ₂ (cm ⁻¹)	C-H (cm ⁻¹)	C=N (cm ⁻¹)
PS-1	1001	3290	2929	---
SB1-SA	1007	---	2923	1630
SB1-Br	1011	---	2926	1632
[Cu(SB1-SA)]	1123	---	2924	1620
[Ni(SB1-SA)]	1120	---	2923	1612
[Cu(SB1-Br)]	1101	---	2922	1620
[Ni(SB1-Br)]	1099	---	2924	1614

SB1-SA ve SB1-Br Schiff bazlarındaki C=N gerilmesi 1630 cm⁻¹ ve 1632 cm⁻¹ arasında görülmüştür. Metal komplekslerinde ise C=N gerilmesinde bir kayma olduğu görülmektedir. Bu durum N atomlarının metal iyonlarıyla koordinasyona girdiğine dair bir veri olarak kaydedilmiştir.

PS-2 için; Si-O-Si gerilmesi 1013 cm⁻¹, NH₂ gerilmesi 3250 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2926 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir.

SB2-SA Schiff bazı için; alifatik -NH₂ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Schiff bazı olduğu için piklerin arttığı görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi 1102 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2928 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1630 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. Aynı şekilde SB2-Br ligandı içinde alifatik -NH₂ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi 1102 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2924 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1633 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar benzen halkasına sahip salisil aldehytlerin Schiff bazını oluşturduğunun bir göstergesidir.

[Cu(SB2-SA)] metal kompleksi için farklı pikler çıktığı gözlemlenmektedir. Bu pikler bakıra veya komplekse bağlanmış su moleküllerinin varlığını göstermektedir. Si-O-Si gerilmesi 1088 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2925 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1626 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. [Ni(SB2-SA)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1077 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2931 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1642 cm⁻¹ gerilmesi aralığında gözlemlenmiştir.

[Cu(SB2-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1051 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2926 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1631 cm⁻¹ gerilmesi aralığında gözlemlenmiştir. [Ni(SB2-

Br)] metal kompleksi için ise Si-O-Si gerilmesi 1086 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2925 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1642 cm^{-1} gerilmesi aralığında gözlemlenmiştir.

FT-IR sonuçları istenilen bileşiklerin sentezlendiğine dair bir veri olarak kaydedilmiştir.

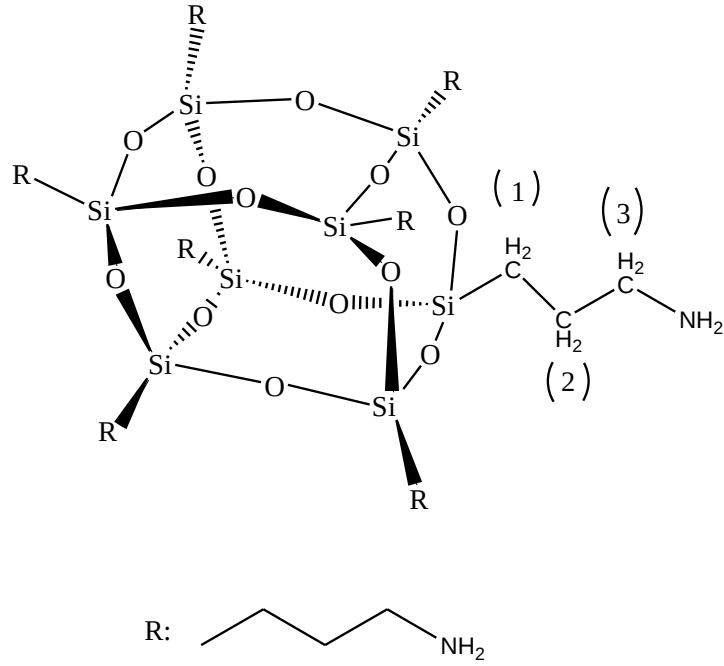
Çizelge 4.6. Sentezlenen PS-2 bileşiği, ligandlarının ve komplekslerin FT-IR spektrumları

Bileşik	Si-O-Si (cm^{-1})	Alifatik NH ₂ (cm^{-1})	C-H (cm^{-1})	C=N (cm^{-1})
PS-2	1013	3250	2926	---
SB2-SA	1102	---	2928	1630
SB2-Br	1102	---	2924	1633
[Cu(SB2-SA)]	1088	---	2925	1626
[Ni(SB2-SA)]	1077	---	2931	1642
[Cu(SB2-Br)]	1051	---	2926	1631
[Ni(SB2-Br)]	1086	---	2925	1642

4.4. ¹H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

PS-1 bileşiğinin ve ligandların ¹H NMR spektrumları Çizelge 4.7.' de, PS-2 bileşiğinin ve ligandların ¹H NMR spektrumları Çizelge 4.8.' de DMSO'da çözülerek alınmış ve sonuçlar verilmiştir.

PS-1 için beklenildiği gibi 3 tane -CH₂ ve 1 tane -NH₂ piki olmak üzere 4 tane pik görülmüştür.



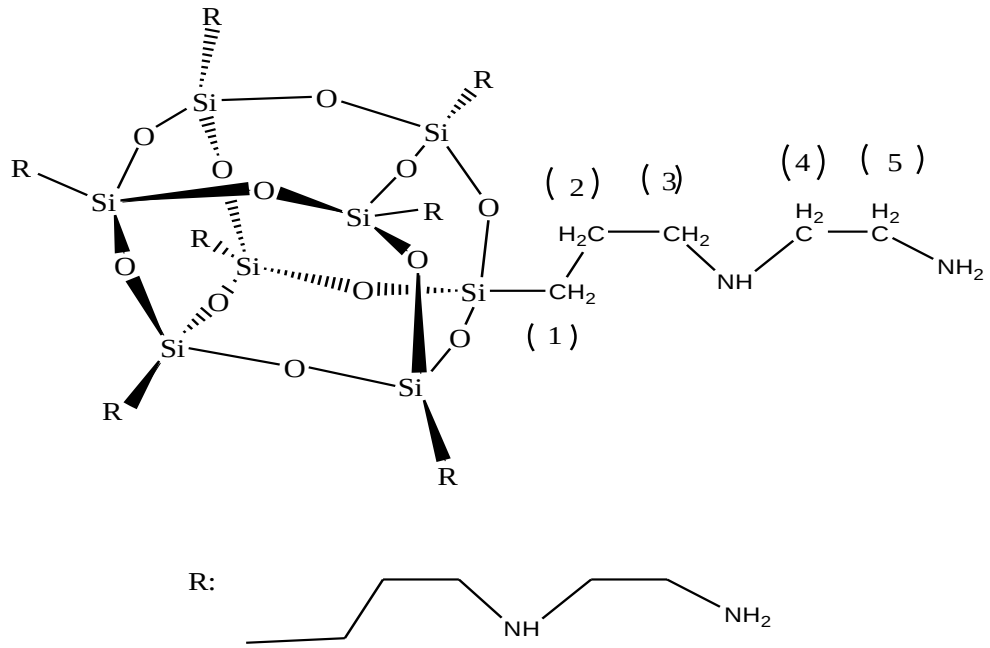
Şekil 4.1. PS-1 bileşiği

SB1-SA ve SB1-Br ligandlarında ise 2,5 ppm’ de görünen pik çözücü piki olduğu düşünülmektedir. Diğer piklerde başlangıç maddesiyle paralellik göstermektedir. ¹H NMR sonuçları sentezlenmeye çalışılan bileşiklerin oluştuğunu destekleyen bir veri olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.7. PS-1 bileşiğinin ve ligandlarının ¹H NMR spektrumları

Bileşik	NH ₂ (ppm)	CH ₂ (1) (ppm)	CH ₂ (2) (ppm)	CH ₂ (3) (ppm)	Ar-H	CH=N	-OH
PS-1	8,2	0,5	1,5	2,5	---	---	---
SB1-SA	---	0,5	1,5	3,5	6,5-7,5	8,5	13,5
SB1-Br	---	0,5	1,5	3,5	6,5-7,5	8,5	13,5

PS-2 bileşiğinin DMSO’ da çözünürlüğünün çok iyi olmaması düşük şiddette piklerin oluşmasına neden olmuştur. Buna rağmen pikler incelendiğinde yapının oluştuğuna dair bir veri olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.2. PS-2 bileşiği

SB2-SA ligandında 2,5 ve 3 ppm noktasına bakıldığında bir pikin diğerine omuz verdiği görülmektedir. Buda 5 tane pikin olduğunu göstermektedir. Aromatik halkaya ve $-\text{CH}=\text{N}'$ e ait pikler net bir şekilde görülmektedir. 6,5-7,5 ppm arasındaki piklere bakılınca integrallerinin eşit büyüklükte olduğu (2H-2H) ve buda benzen halkasının yapıya bağlandığını göstermektedir. SB2-Br ligandında ise 5 tane karbon atomuna bağlı hidrojenlere ait pikler görülmektedir. 6,5-7,5 ppm değerlerine bakılınca integrallerin eşit büyüklükte olmadığı (2H-1H) görülmektedir. Bunun sebebi ise yapısında Br bulunan benzen halkasıdır. Bu ligandda yine $-\text{CH}=\text{N}'$ e ait pikler net bir şekilde görülmektedir. ^1H NMR sonuçları sentezlenmeye çalışılan bileşiklerin oluştuğunu destekleyen bir veri olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.8. PS-2 bileşiğinin ve ligandlarının ^1H NMR spektrumları

Bileşik	CH ₂ (1) (ppm)	CH ₂ (2) (ppm)	CH ₂ (3) (ppm)	CH ₂ (4) (ppm)	CH ₂ (5) (ppm)	NH ₂ (ppm)	Ar-H (ppm)	CH=N (ppm)
PS-2	0,8	1,3	2,2	3,2	4,1	7,7	---	---
SB2-SA	0,5	1,5	2,5	3,2	3,5	---	6,5-7,5	8,5
SB2-Br	0,5	1,5	2,5	3,2	3,5	---	6,5-7,5	8,5

4.5. ²⁹Si NMR (Kati) Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

SB1-Br ligandı için katı faz ²⁹Si NMR'ı alınmıştır. NMR sonuçlarında -80 ppm değerlerinde tek bir pikin olduğu görülmektedir. Kafes formun birbiriyle tam olarak kapandığı ve açıkta bir Si ucunun kalmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç ayrıca POSS türevli bir bileşik sentezlendiğini gösteren önemli bir sonuç olmuştur.

4.6. Manyetik Süsseptibilite Bulgularının Değerlendirilmesi

Metal komplekslerin geometrik yapıları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilen manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu Çizelge 4.9.' da verilmiştir.

Çizelge 4. 9. Sentezlenen metal komplekslerinin manyetik süsseptibilite verileri

Bileşik	Magnetik Suss. BM
[Cu(SB1-SA)]	1,75
[Ni(SB1-SA)]	2,79
[Cu(SB1-Br)]	1,88
[Ni(SB1-Br)]	2,79
[Cu(SB2-SA)]	1,40
[Ni(SB2-SA)]	2,75
[Cu(SB2-Br)]	2,39
[Ni(SB2-Br)]	2,76

Manyetik süsseptibilite sonuçları göz önüne alındığında elde edilen Cu bileşiklerinin tetrahedral olduğu, Ni komplekslerinin de tetrahedral olma olasılığının yüksek olduğu söylenebilir (Tümer ve ark., 1997).

4.7. TGA-DTA Bulgularının Değerlendirilmesi

PS-1 bileşiğinin TGA grafikleri incelendiğinde 100-120 °C' ye kadar bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu, yapının nemli olduğunun belirtisidir. Bu sıcaklıktan sonra madde 450 °C' ye kadar bozunmamakta ve daha sonra birden kütle kaybının olduğu görülmektedir. 450 °C' den sonra bileşikte erime ve bozunmalar başlamakta maddede kalıntı oluştuğu görülmektedir. SB1-Br ligandında ise bileşiğin 300 °C' ye

kadar herhangi bir bozunmaya uğramadığı görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra ise madde de kütle kayıpları ve bozunmalar görülmektedir. PS-1 bileşiğine göre daha düşük sıcaklıkta bozunmasının sebebi C=N bağının kırılması olabilir. [Cu(SB1-Br)] kompleksinde ise kalıntı miktarının fazla olduğu görülmektedir.

PS-2 bileşğinde ise önemli miktarda su kayıplarının yaşandığı görülmektedir. PS-1 bileşiğine göre daha düşük sıcaklıkta bozunmasının sebebi olarak yapısında bulunan NH ve NH₂ grupları olduğu düşünülmektedir. Kalıntı oranının miktarının ise oldukça fazla olduğu görülmektedir. SB2-SA ligandında C=N ve aromatik yapının parçalanması sonucu POSS bileşiklerinde gözlemlenmeyen kütle kayıpları ve bozunmalar görülmektedir. Organik yapı arttıkça kalıntı yüzdesinin azaldığıda görülmektedir. [Ni(SB2-SA)] kompleksinin TGA-DT diyagramı incelendiğinde ise maddenin az da olsa nem tuttuğu görülmektedir. Kompleks 400 °C' ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramamıştır. Fakat bu sıcaklıktan sonra kademeli olarak bozunmaya uğramıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-amino propiltrimetoksisilan(AEPTMS) bileşikleri kullanılarak iki farklı çok yüzlü oligomerik bileşik elde edilmiştir. Çok yüzlü yapıda bulunan ve her bir molekülünde 8 mol amin bulunduran polihedral oligomerik silseskioksanlar salisilaldehit (2-hidroksi benzaldehit) ve 5-bromo salisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzaldehit) ile reaksiyona girdirilerek 4 yeni tip Schiff bazları sentezlenmiştir. Bu ligandların yapıları elementel analiz, FT-IR, TGA-DTA, ^1H -NMR, ^{29}Si NMR (katı) gibi analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bir sonraki aşamada ise Schiff bazlarının Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları elementel analiz, FT-IR, manyetik süsseptibilite, TGA-DTA ve ICP-MS gibi çeşitli analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Schiff bazlarıve geçiş metal komplekslerinin sentezi yapılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1.Schiff Bazlarının sentezi, yüksek verim ve saflıkta gerçekleştirilmiştir.

2.Belirtilen yöntemlerle sentezlenmiş Schiff Bazlarının Cu^{+2} , Ni^{+2} geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiş, yapı ve özellikleri belirlenmiştir. Yapısında POSS bulunduran Schiff bazları bağlı bulunduğu polimere oksidatif direnç, yanma direnci, mekanik direnç gibi birçok fiziksel özellik katabilir. Ayrıca bu ligandlar şelat eldesinde, metallerin ve diğer maddelerin ayrılmasında kullanılır. Ayrıca sentezlenen Schiff bazlarıve metal komplekslerinin antimikrobiyal etkilerinden dolayı biyoloji ve mikrobiyoloji alanında kullanılabilirler.

Schiff bazları ve metal komplekslerini katalitik aktivitelerinden dolayı birçok çalışmada katalizör olarak kullanılabilirler. Katalizörler, hammaddenin korunmasını, safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve üretimde yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar. Kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin yukarıda sözü edilen yararlı özellikleri ve sentez yöntemlerinin bir takım avantajlarından (basit, teknolojikv.b.) dolayı laboratuvar ve endüstri üretiminde uygulamaya sunulabilirler.

KAYNAKLAR

- Agaskar PA., 1991. New synthetic route to the hydrido sphero siloxanes Oh-H8Si8O12 and D5h-H10Si10O15. **Inorg Chem.**, 30:2707.
- Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B., Smith, W.E., 1992. **Thermoch.**
- Andrianov KA., 1938. **J Gen Chem.** (USSR) 8:1255.
- Andrianov KA, Tikhonov VS, Makhneva GP., 1973. Izv. **Akad Nauk SSSR Ser K**:956
- Anonymous, 2014. <http://www.hybridplastics.com/about/tech.htm>. Erişim tarihi: 03.07.2014
- Aydoğan F., 1993. Yüksek Lisans Tezi, **YTÜ. Fen Bilimler Enstitüsü.**
- Bafeltowska J.J., Buszman E., Mandat K. ve Hawranek J., 2002. Determination Of Cefotaxime And Desacetylcefotaxime In Cerebrospinal Fluid By Solid-Phase Extraction And High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Chromatography**, 976:249-254.
- Baney R. H., M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki., 1995. **Chem. Rev.** 95, 1409.
- Barry AJ, Gilkey GW., 1949. **US Pat.**, 2465188.
- Basolo, F., 1998. **XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry**, 19.
- Bassindale AR, Liu Z, MacKinnon IA, Taylor PG, Yang Y, Light ME, Horton PN, Hursthouse MB., 2003. **Dalton Trans**: 2945.
- Black, D.S.C., Hartshorn, A.J., (1972-1973). **Coord. Chem. Rev.**, 9, 219.
- Bogert, M.T., Beal, G.D., Amend, C.G., 1910. **J. of Am. Chem. Soc.**, 32, 1654-1664.
- Brown M.J. ve Corrigan J.F. 2004. Synthesis, Characterization And Electrochemistry of Ferrocenylselenolate Bridged Palladium(II) And Platinum(II) Complexes. **Journal of Organic Chemistry**, 689: 2872-2879.
- Brown Jr JF, Vogt Jr LH, Prescott PI., 1964. **J Am Chem. Soc.**, 86:1120.
- Canpolat, E., 2003. İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. **Fırat Üni.**, Doktora Tezi, Elazığ.
- Clarke D., Simon Mathew, Janis Matisons , George Simon , Brian W. Skelton, 2011. Synthesis and characterization of a range of POSS imides. **Dyes and Pigments**.
- Constable GS, Lesser AJ, Coughlin EB., 2004. **Macromolecules** 37.
- Cornard J.P., Boudet A.C. ve Merlin J.C. 2001. Complexes Of Al(III) with 3',4'-Dihydroxy-Flavone: Characterization, Theoretical And Spectroscopic Study. **Spectrochimica Acta Part A**, 57: 591-602.
- Çetinkaya B., 1993. Kavramlar ve Anorganik Kimya, **İnönü Üniversitesi Basımevi**, 305: 366-367.
- Dede B., 2007. Çok Disli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu Doktora tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi**.
- Durmus, S., 2001. Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, **A.Ü. Kimya Bölümü**, Ankara.
- El-Bardicy M.G., Mohamed M.Y. ve Tawakkol M.S., 1990. Analysis of Thiabendazole Via Its Metal-Complexes. **Analytical Letters**, 23: 1385-1416.
- Erk B. ve Baran Y., 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. **Chimica Acta Turcica**, 18.
- Fasce D. P., R. J. J. Williams, F. Mechin, J. P. Pascault, M. F. Llauro, and R. Petiaud., 1999. **Macromolecules** 32, 4757.
- Feher FJ, Budzichowski TA., 1989. **J Organomet. Chem.**, 379:33.

- Feher, F. J., Weller, K. J., 1999. **Inorg. Chem.**, 30, 880.
- Feher F. J., R. Terroba, R. Jin, K. O. Wyndham, S. Lucke, R. Brutchey, and F. Nguyen, 2000. **Polym. Mater. Sci. Eng.**, 82, 301.
- Fesh F. J., D. A. Newman, and J. F. Walzer, 1989. **J. Am. Chem. Soc.**, 111, 1741.
- Fontaine B., Danielle F. ve Christen G., 1994. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14), **USA**.
- Frye CJ, Collins WT., 1970. **J Am Chem. Soc.**, 92:5586.
- Gao J., C. Jiang, X. Zhang., 2007. **Int. J. Polym. Mater.**, 56, 1–13.
- Gerngros, O. Olcay, A., 1963. **Chemische Berichte.**, 96(10), 2550.
- Gup, R., 2006. New Unsymmetrical vic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Amino benzoylhydrazone and Its Homo- and Hetero trinuclear Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, 32,2, 99–108.
- Gündüz, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, **Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü**, Ankara.
- Gündüz, T., 1988. Enstrümantal Analiz, **Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları**.
- Gündüz T., 2005. **Koordinasyon Kimyası** (3. Baskı), Gazi, Ankara.
- Haddad T. S., R. Stapleton, H. G. Jeon, P. T. Mather, J. D. Lichtenhan, and S. Phillips, 1999. **Polym. Prepr.**, 40(1), 496.
- Harrison PG, Hall C., 1997. Main Group **Metal Chemistry**, 20:515.
- Harrison, PG., 1997. **J Organomet. Chem.**, 542:141.
- Hasegawa I., 1993. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 1, 57.
- Hartmann-Thompson C., 2011. Michigan Molecular Institute, Midland, MI, **Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes**.
- Huheey J., Keiter J.A. ve Keiter R.L., 1972. Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity. **Harper Collins**, New York.
- Hussain H, Tan BH, Seah GL, Liu Y, He CB, Davis TP., 2010. **Langmuir**, 26:11763–73.
- Ishida H, Koenig JL., 1979. **J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.**, 17:1807.
- Kai M., Kinoshita H., Ohta K., Hara S., Lee M.K. ve Lu J. 2003. Sensitive Determination of A Beta-Lactam Antibiotic, Cefaclor By Liquid Chromatography With Chemiluminescence Detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** 30: 1765-1771.
- Kawakami Y, Kakihana Y, Miyazato A, Tateyama S, Hoque MA., 2010. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes with controlled structure: formation and application in new Si-based polymer systems. **Adv. Polym. Sci.**, 55:1–44.
- Kıvılcım, N., 2008. Hibrid Poliamid Nanokompozitlerin POSS Temelli Nano malzemelerde Hazırlanması ve Fizikokimyasal Tanımlaması. Doktora Tezi. **Malatya**.
- Koç, Z.E., 2006. Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. **S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, 196s, Konya.
- Kudo T, Gordon MS., 1998. **J Am Chem. Soc.**, 120:11432.
- Kudo T, Gordon MS., 2000. **J Phys. Chem A.**, 104:4058.
- Kudo T, Gordon MS., 2002. **J Phys. Chem A.**, 106:11347.
- Kuo S.-W., F.-C. Chang., 2011. **Progress in Polymer Science** 36: 1649–1696.
- Kurtaran, R., 2002. Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi**.

- Lichtenhan J. D., N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman, and F. J. Feher, 1993. **Macromolecules** 26, 2141.
- Lichtenhan J. D., 1995. **Comments Inorg. Chem.** 17, 115.
- Lichtenhan, J. D. J. Schwab, F. J. Feher, and D. Soulivong, 1999. **U.S. Patent** 5942638.
- Marcolli C, Calzaferri G. Review mono substituted octa silsesquioxanes Appl **Organometal Chem.**, 13:213–26.
- Maccari R., Ottana R., Bottari B., Rotondo E. ve Vigorita M.G. 2004. In Vitro Advanced Antimycobacterial Screening Of Cobalt(II) And Copper(II) Complexes Of Fluorinated Isonicotinoyl hydrazones. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.**, 14: 5731-5733.
- Martynova TN, Korchkov VP, Semyannikov PP., 1983. **J Organomet. Chem.**, 258:277.
- Moskowitz M. ve Calvin M., 1952. On the Components and Structure of the Human Red Cell Membrane. **Experimental Cell Research**, (1): 33-46.
- Mukherjee A., Manas K.S., Rudra I., Ramasesha S., Nethaji M., Chakravarty A.R. 2004. Synthesis, Crystal Structure And Magnetic Properties Of Quasi-Linear Tetranuclear Copper(II) Schiff Base Complexes Formed By Covalent Linkage Of Asymmetrically Dibridged Dicopper(II). **Units, Inorganic Chimica Acta**, 357:1077-1082.
- Murugavel R, Voigt A, Walawalkar MG, Roesky HW., 1996. Hetero- and metalla siloxanes derived from silane diols, disilanols, silane triols and trisilanols. **Chem. Rev.**, 96: 2205–36.
- Nath M. ve Yadav R., 1995. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol. Synt. React. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 25(9): 1529-1547.
- Ni C., Guifeng Ni, Shengwen Zhang, Xiaoya Liu, Mingqing Chen, Lihua Liu .2010. The preparation of inorganic/organic hybrid nanomaterials containing silsesquioxane and its reinforcement for an epoxy resin network. **Colloid Polym Sci.**, 288: 469–477 16.
- Ogorevc B., Gomiscek S. 1991. Electrochemical Analysis Of Cephalosporin Antibiotics **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.**, 9:225-236.
- Okur A.İ., Bekaroglu Ö., 1981. **İstanbul Tech. Univ**, 34(2). 34 (C.A.96:14544z), İstanbul.
- Orthmer, K., 1968. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 16, 795-804.
- Öztürk, N.S., 1998. Doktora Tezi. **İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**.
- Pan C., 2007. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). In: Mark J, editor. Physical properties of polymer shandbook, vol. 6. New York: **Springer**; 2007. p. 577–84.
- Park T. H., Ki J. K., Jee J. P., Park J.S. ve Kim C.K. 2004. HPLC Method for Simultaneous Determination of Cefprozil Diastereomers in Human Plasma. **Journal Of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.**, 36:243-248.
- Patai, S. 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. **Wiley**, s 47,238, New York.
- Pescarmona PP, van der Waal JC, Maxwell IE, Maschmeyer T., 2001. **Angew Chem Int Ed.** 40: 740.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E. ve Tsumaki, T., 1932. Thcylische orthokondesierte

- Neben-valenzringe, **Annalen Der Chemie**, 492, 81-127.
- Purtas, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Kahramanmaraş**.
- Reddy K.H. ve Reddy P.S., 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Hetero aromatic Derivatives and Picoline. **Transition Metals Chemistry**., 25(5): 505-510.
- Rosenberg, B.,Camp, L. ve Krigas, T. 1965. Inhibition of Cell Division in Escherichiacoliby Electrolysis Products from a Platinum Electrode, **Nature**, 205: 698-699.
- Ruffieux V, Schmid G, Braunstein P, Rose J., 2001. Oligosilsesquioxane POSS-ethyl diphenyl phosphine: a new functional oligosilsesquioxane ligand. **Chem. Eur.**, 3: 900-3.
- Sanches C, Soller-Ilia GJ, Ribot F, Lalot T, Mayer CR, Cabuil V., 2001. **Chem Mater**. 13: 3061.
- Sangi M.R.,Jayatissa D., Kim J.P. ve Hunter K.A. 2004. Determination of Labile Cu²⁺ in Fresh Waters by Chem iluminescence. İnterference by ronand Othercations, **Talanta**, 62: 924-930.
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen über Salicinderivate. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, 150 (2) :193-200.
- Scott DW., 1946. **J Am Chem. Soc.**, 68:356.
- Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F. 1982. **J. Med. Chem.**, 25 (10), 1261-1264.
- Seckin T.,Köytepe S., Adıgüzel H.İ., 2008. Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low dielectric materials. **Materials Chemistry and Physics**.
- Sellinger A. and R. M. Laine, 1996. **Macromolecules**, 29, 2327.
- Serin S., 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. **K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Trabzon.
- Singh, D.P., Rana, V.B., 1986. **Trans. Metal Chem.**, 11 (1), 23-26.
- Smith, K., Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, L.J., Hutchings, M.G., 1990. **Chem. Lett.**, 3, 351-354.
- Sprung MM, Guenther FO., 1955. **J Am Chem Soc.**, 77:3996.
- Syamal A. ve Singhal O.P., 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, 43(11): 2821-2825.
- Tarafder, M.T.H.; Miah, M.A.L., 1986. **Inorg. Chem.**, 25 (13), 2265-2268.
- Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001. Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi, **Ankara**.
- Tümer M., Köksal H., Şener M. K., Serin S. 1999. Antimicrobial Activity Studies Of The Binuclear Metal Complexes Derived From Tridentate Schiff Base Ligands. **Transition Metals Chemistry**, 24: 414-420.
- Tümer, M., Köksal, H., Serin, S., Ş., 1997. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 27(1), 59-68.
- Uyar, T., 1988. Organik Tepkimeler, **Okan Yayıncılık, Ankara**, 262s.
- Voigt A., 1996. **Orgametallics**, 15, 5097.
- Voronkov MG, Lavrent'yev VI., 1982. **Topics Curr Chem**. 102:199.

- Wang L., Li G., Ni H, Pittman, Jr C.U., 2001. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **J Inorg. Organomet. Polym.**, 11:123–54.
- West, D.X., Pannell, L.K., 1989. **Trans. Metal Chem.**, 14 (6), 457-462.
- Winkhofer N, Roeski HW, Noltemeyer M, Robinson WT., 1992. **Angew Chem Int Ed.** 31: 99.
- Wu J, Mather PT., 2009. POSS polymers: physical properties and biomaterials applications, **Poly.Rev.**, 49:25–63.
- Xie K., Zhang Y., Si Chen, 2009. Synthesis and characterization of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes (R-POSS) containing multi-N-methylol groups **Journal of Organometallic Chemistry**.
- Xu H, Kuo SW, Lee JL, Chang FC., 2002. **Macromolecules**, 35:8788.
- Yüksel M., Bekaroğlu Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- α -Picolyamine and its Schiff-Base. Synthesis and Reactivity in Inorganic and **Metal-Organic Chemistry**, 12(7), 911-922.
- Zhang C. and R. M. Laine., 2000. **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 6979.
- Zhang Z., G. Liang, T. Lu, J., 2007. **Appl. Polym. Sci.**, 103, 2608.

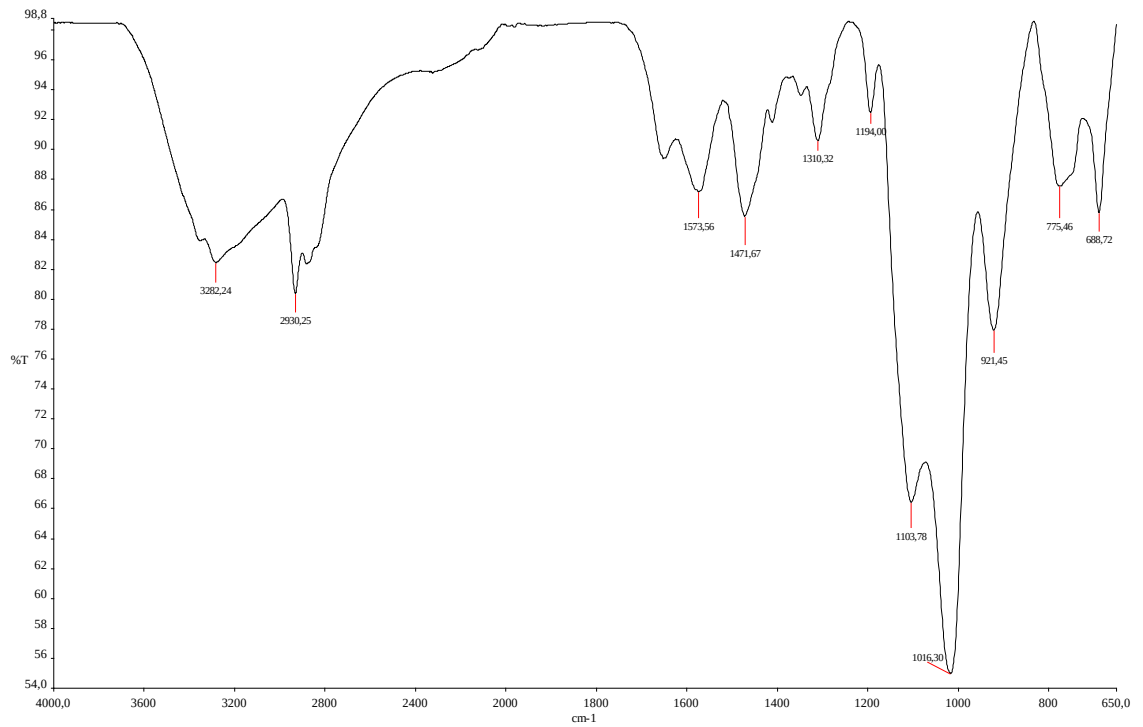
ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1980 yılında Kırıkhan/Hatay’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. 2012 yılı bahar döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. Halen Milli Eğitim Bakanlığı’nda kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

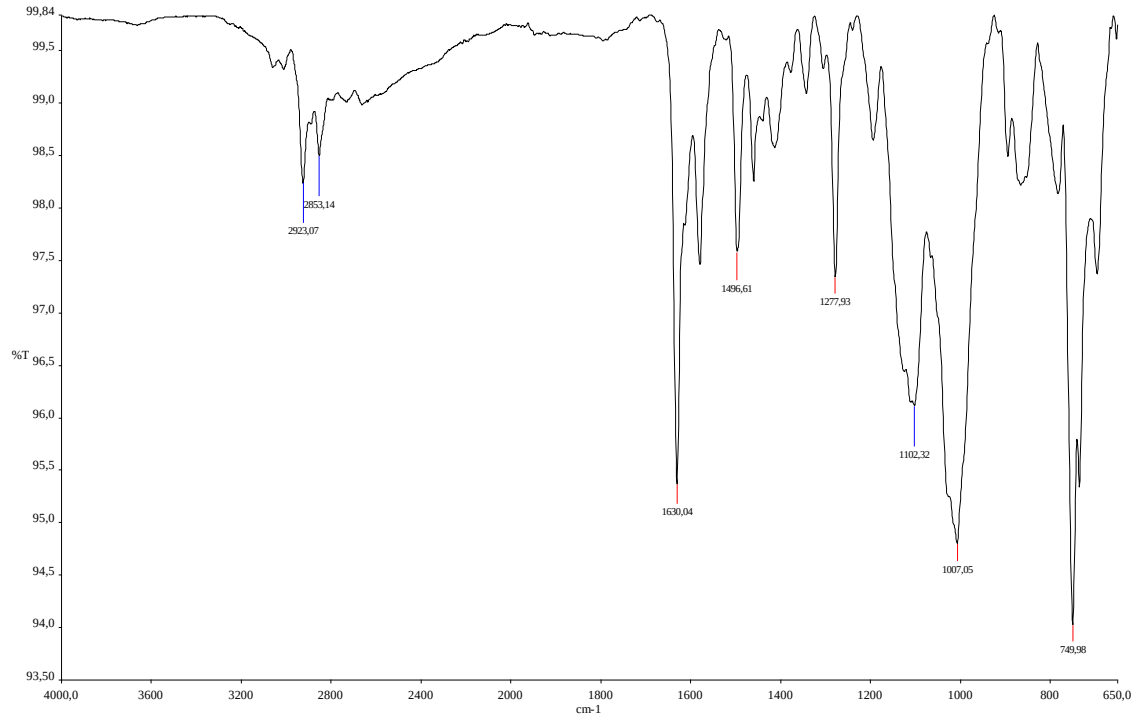
EKLER



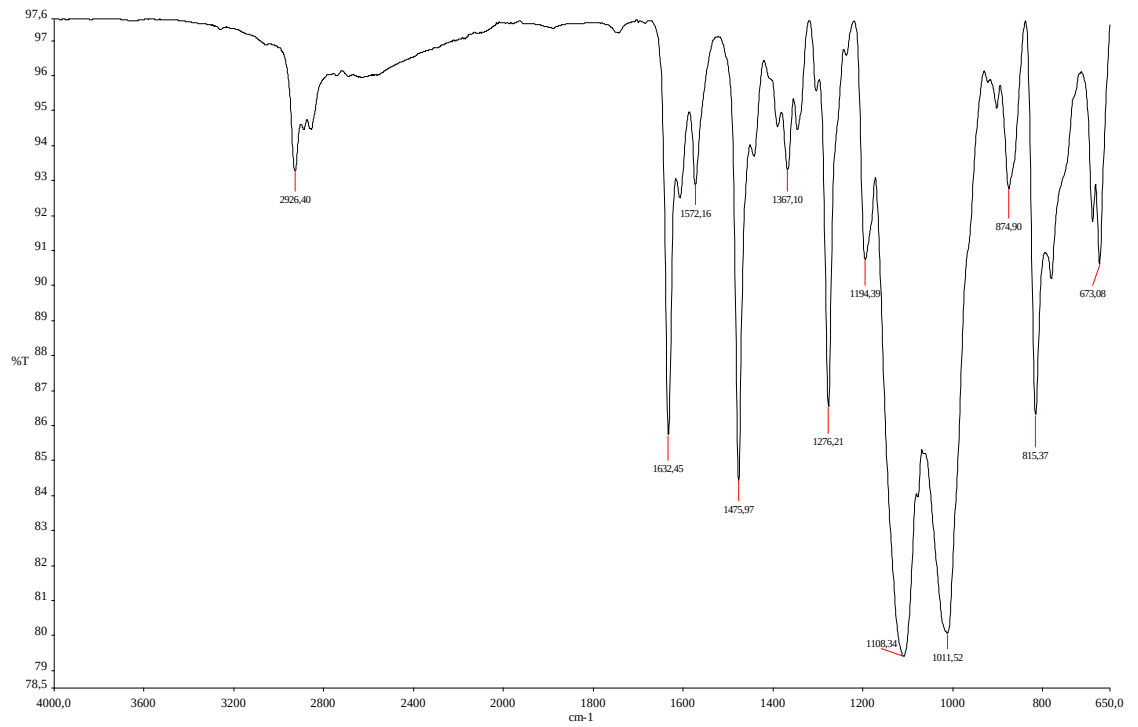
Ek 1. PS-1' in FT-IR Spektrumu



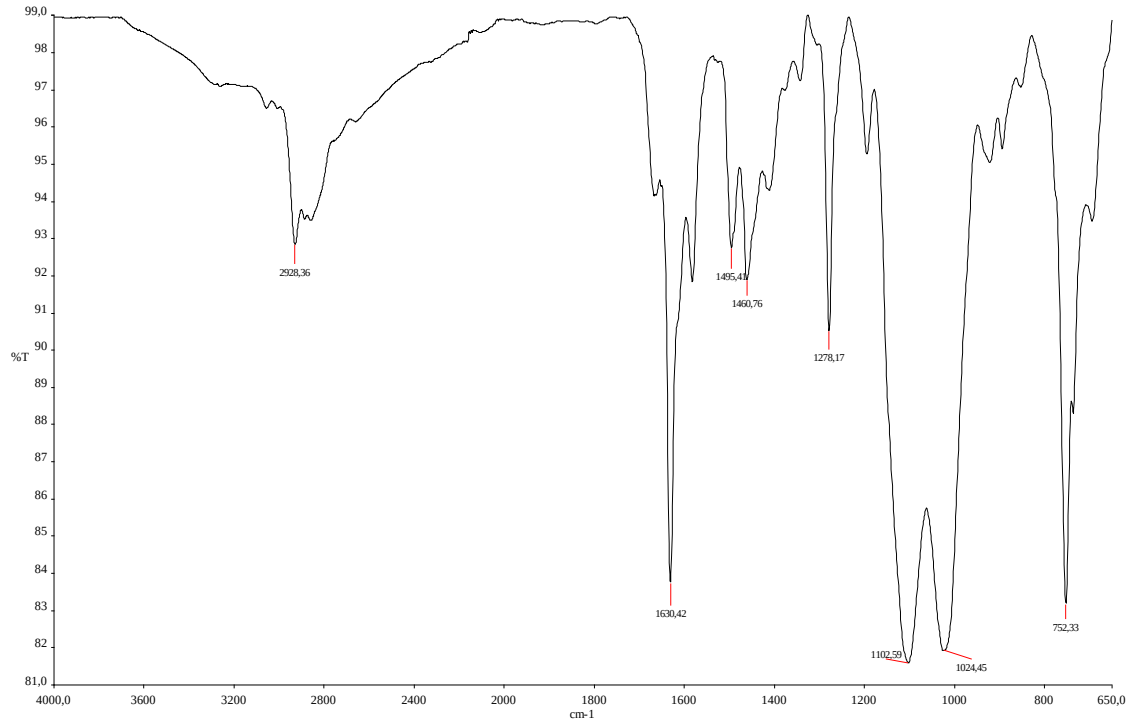
Ek 2. PS-2'nin FT-IR Spektrumu



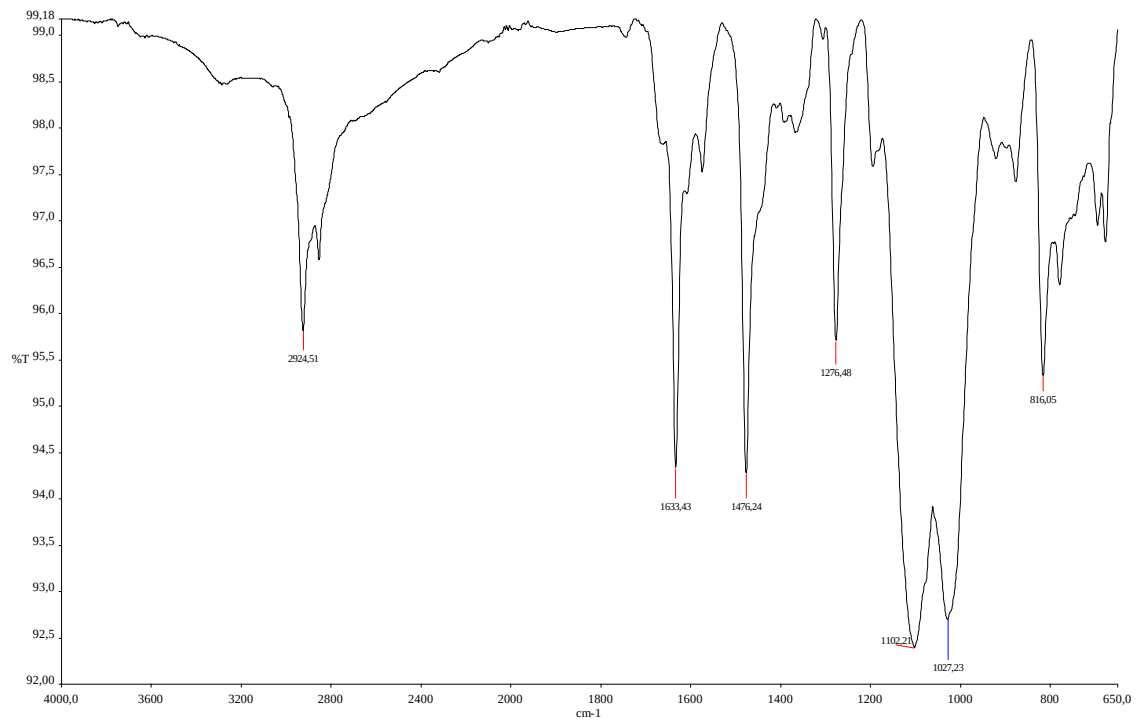
Ek 3. SB1-SA Ligandının FT-IR Spektrumu



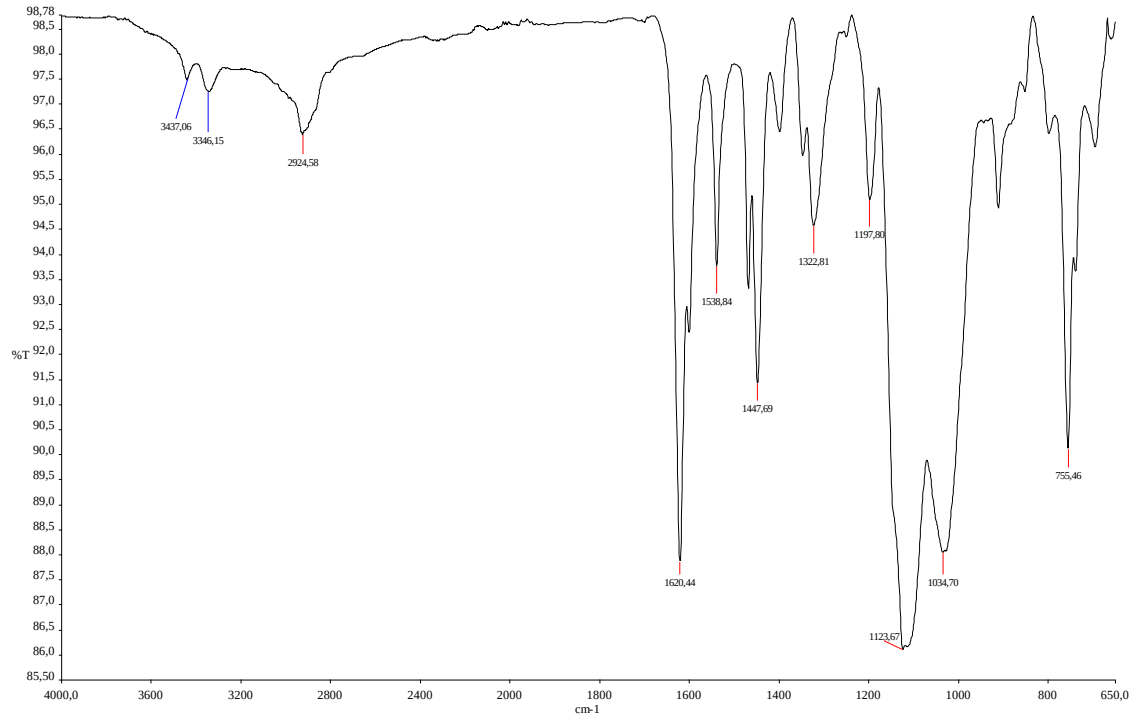
Ek 4. SB1-Br Ligandının FT-IR Spektrumu



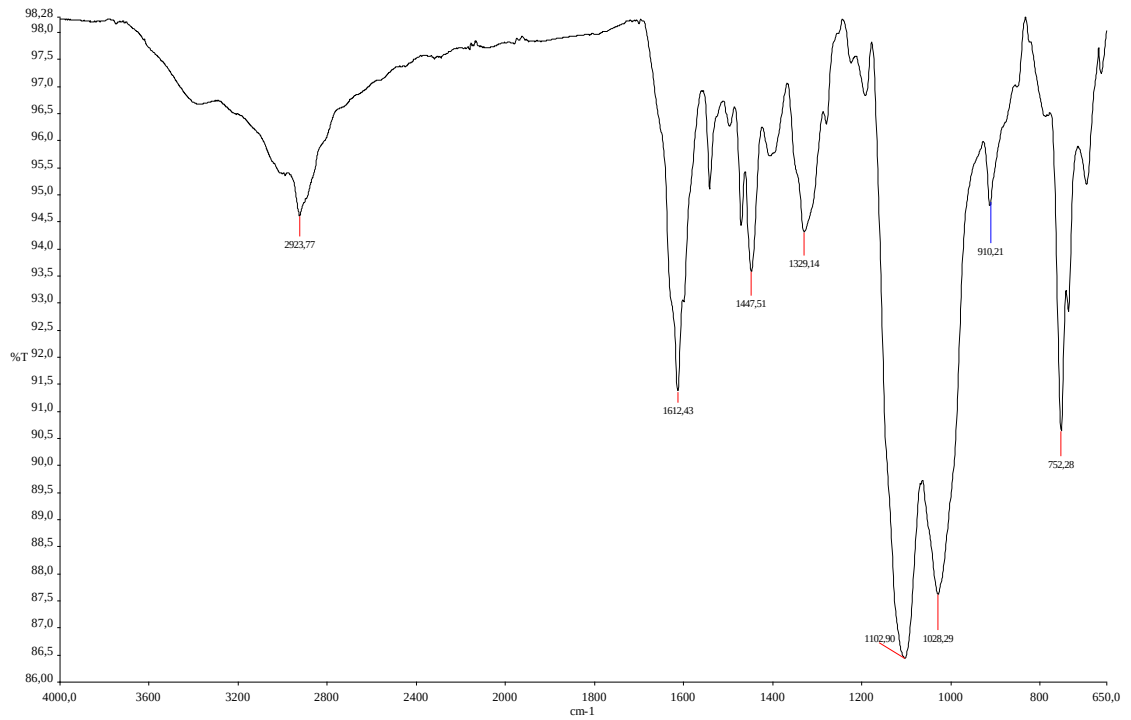
Ek 5. SB2-SA Ligandının FT-IR Spektrumu



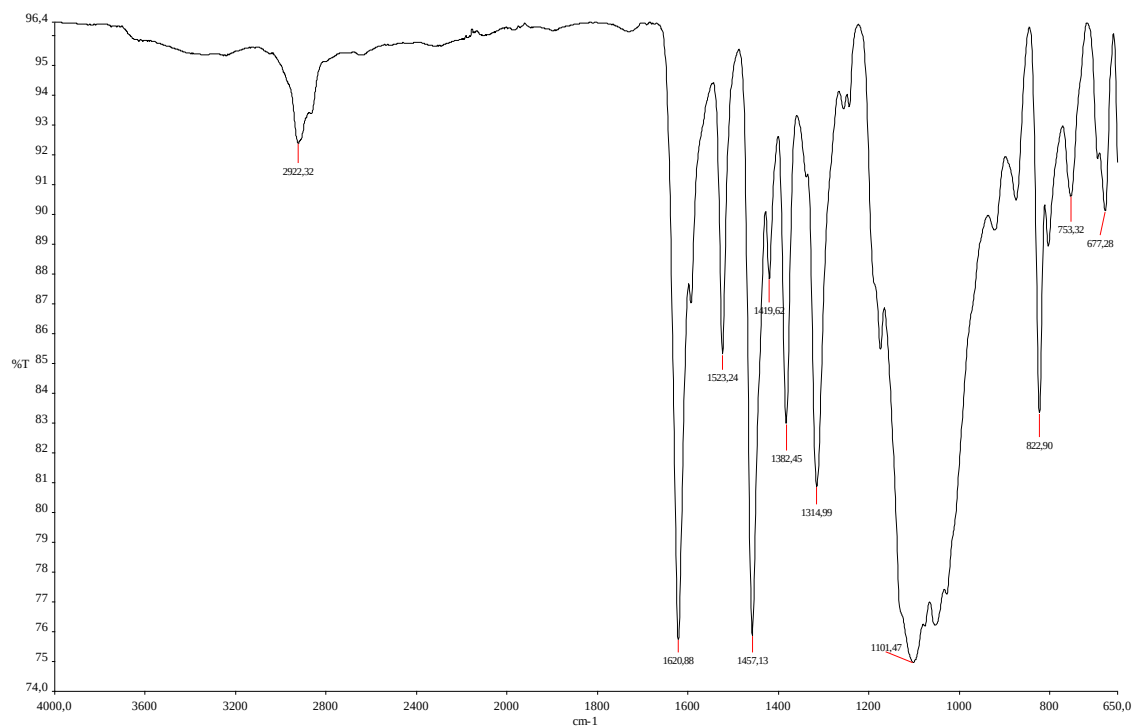
Ek 6. SB2-Br Ligandının FT-IR Spektrumu



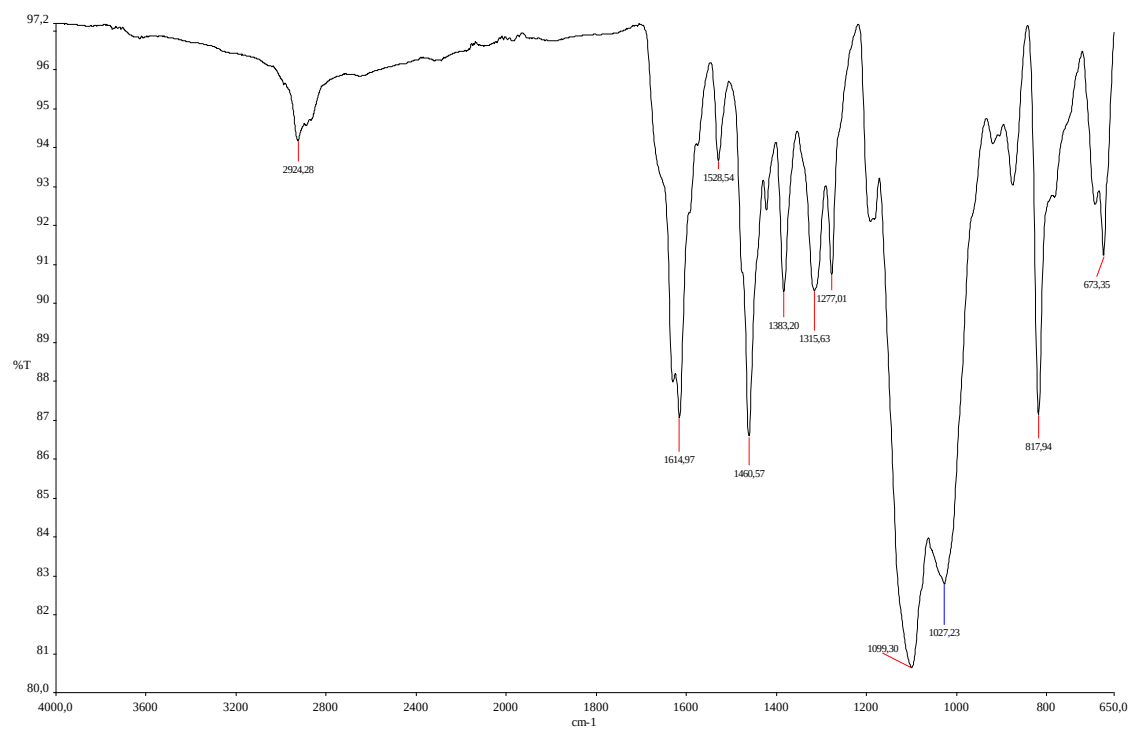
Ek 7. [Cu(SB1-SA)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek 8. [Ni(SB1-SA)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



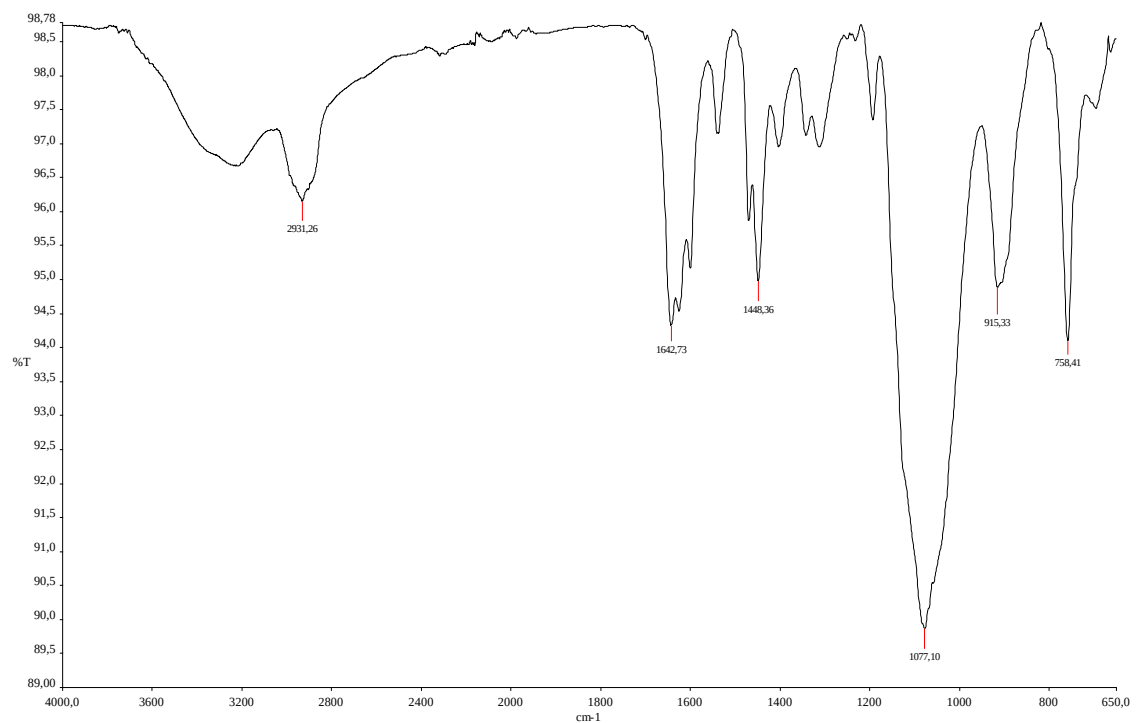
Ek 9. [Cu(SB1-Br)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



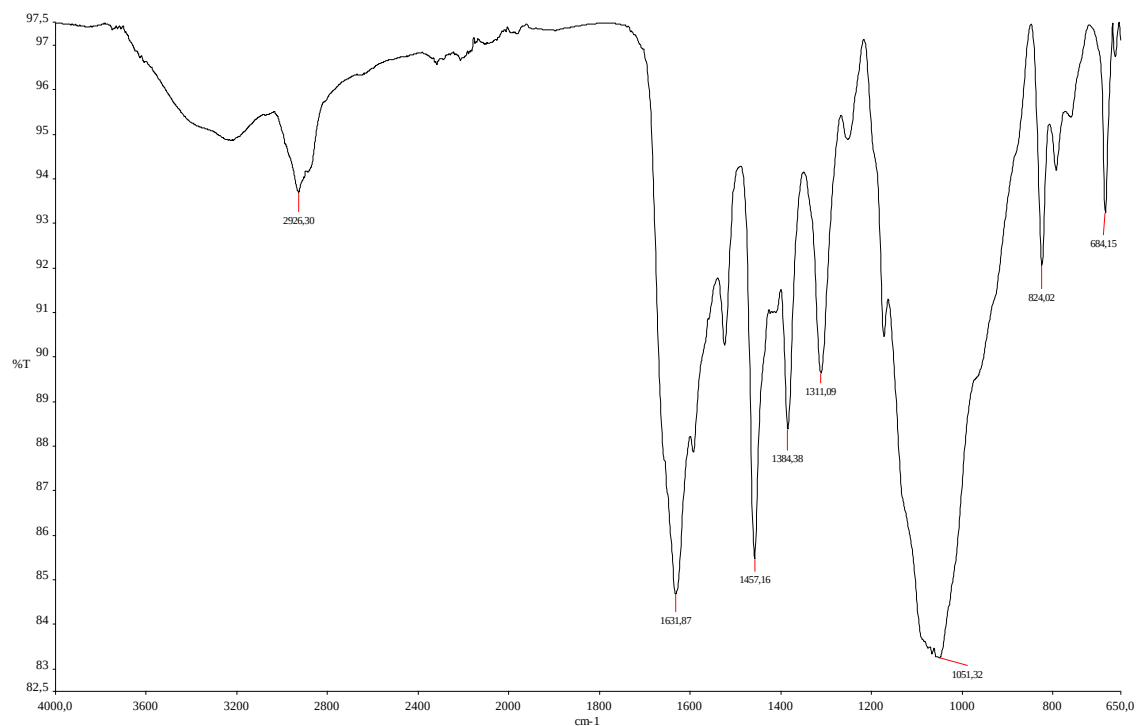
Ek 10. [Ni(SB1-Br)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



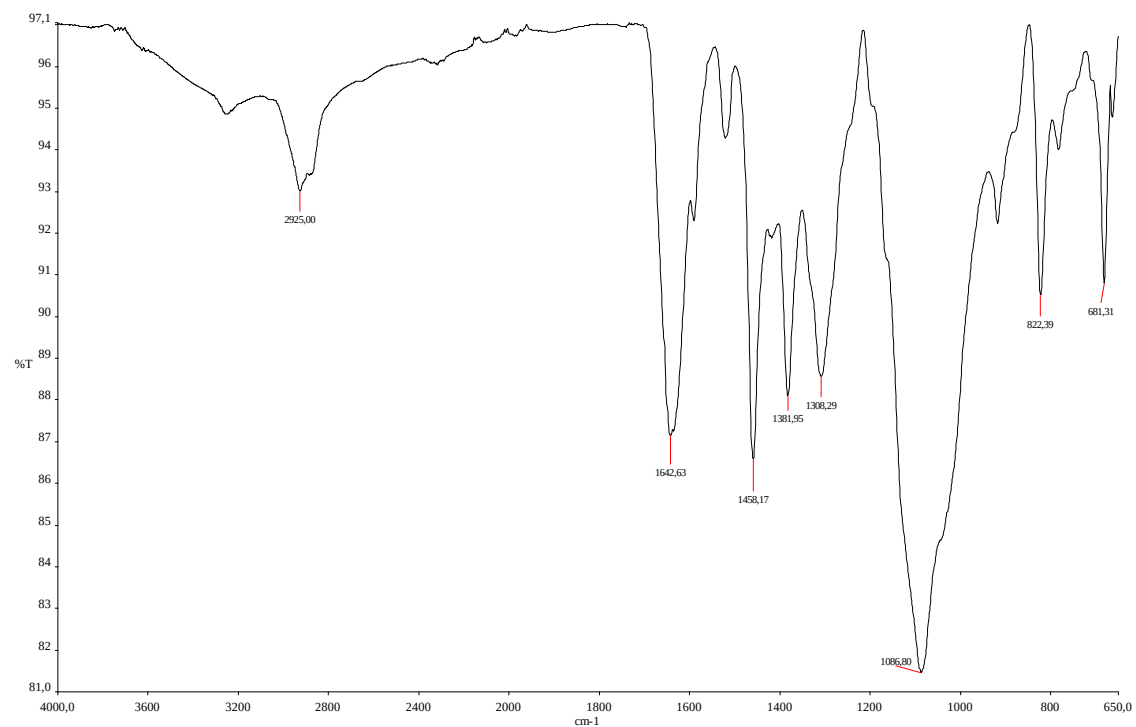
Ek 11. [Cu(SB2-SA)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



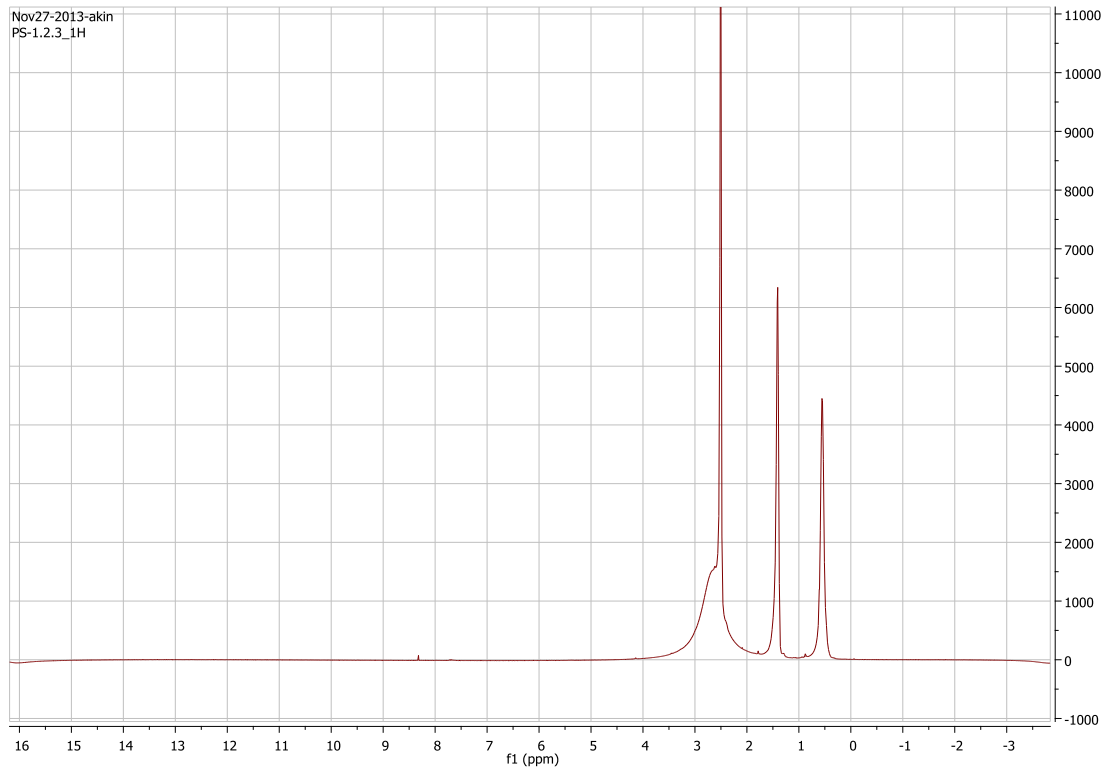
Ek 12. [Ni(SB2-SA)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



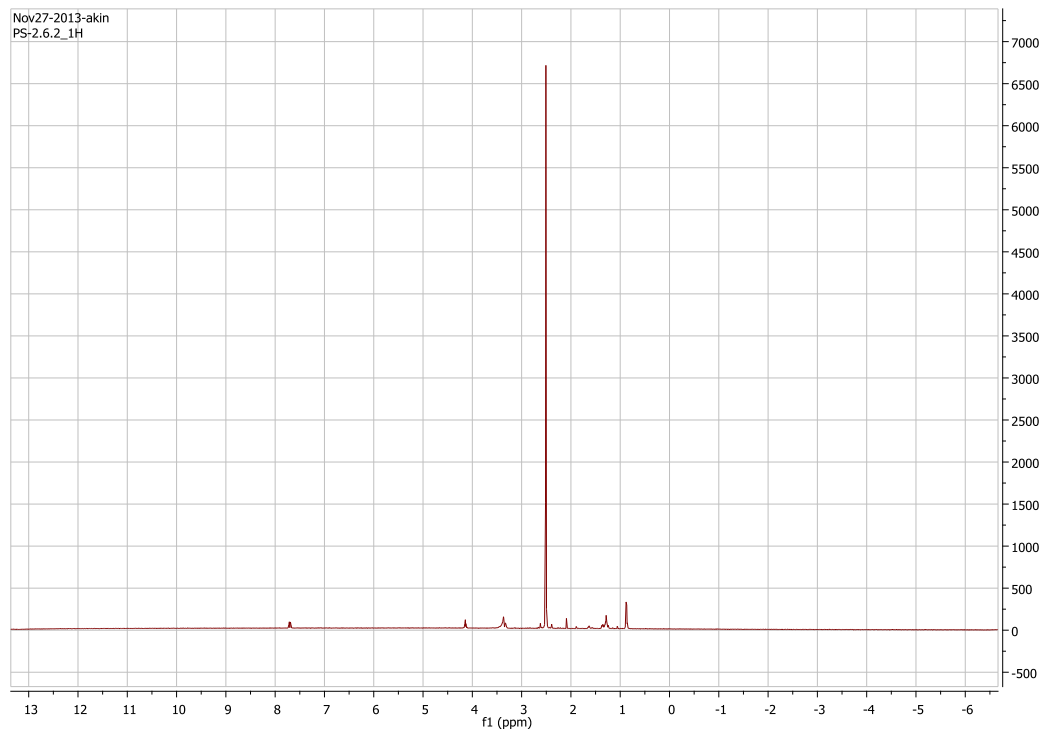
Ek 13. [Cu(SB2-Br)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



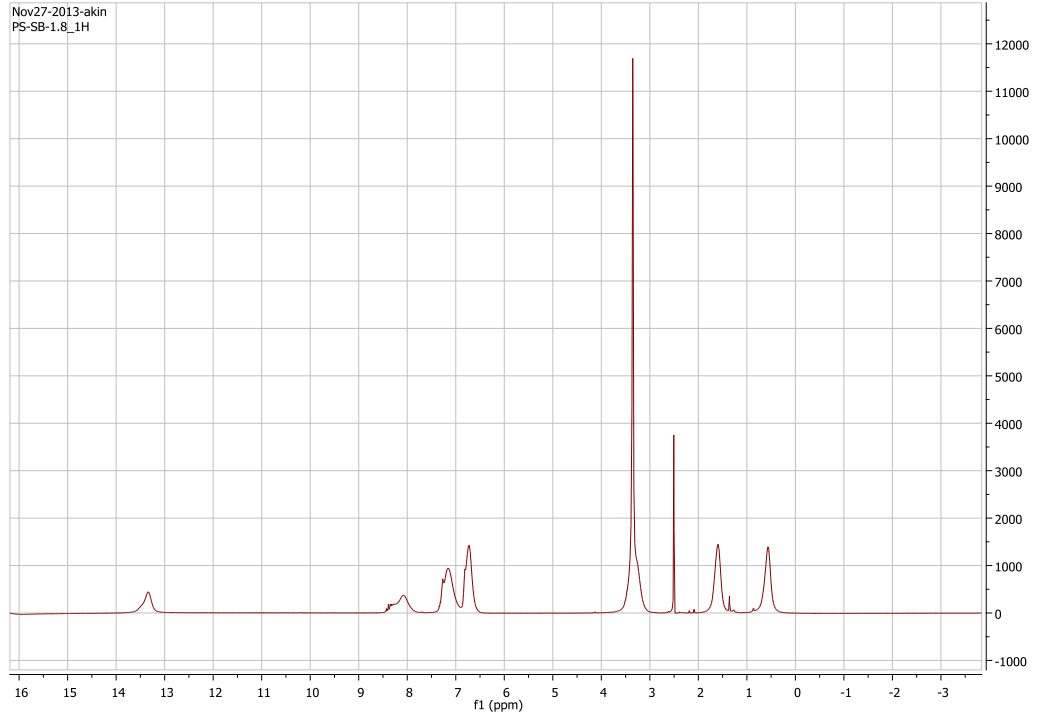
Ek 14. [Ni(SB2-Br)] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



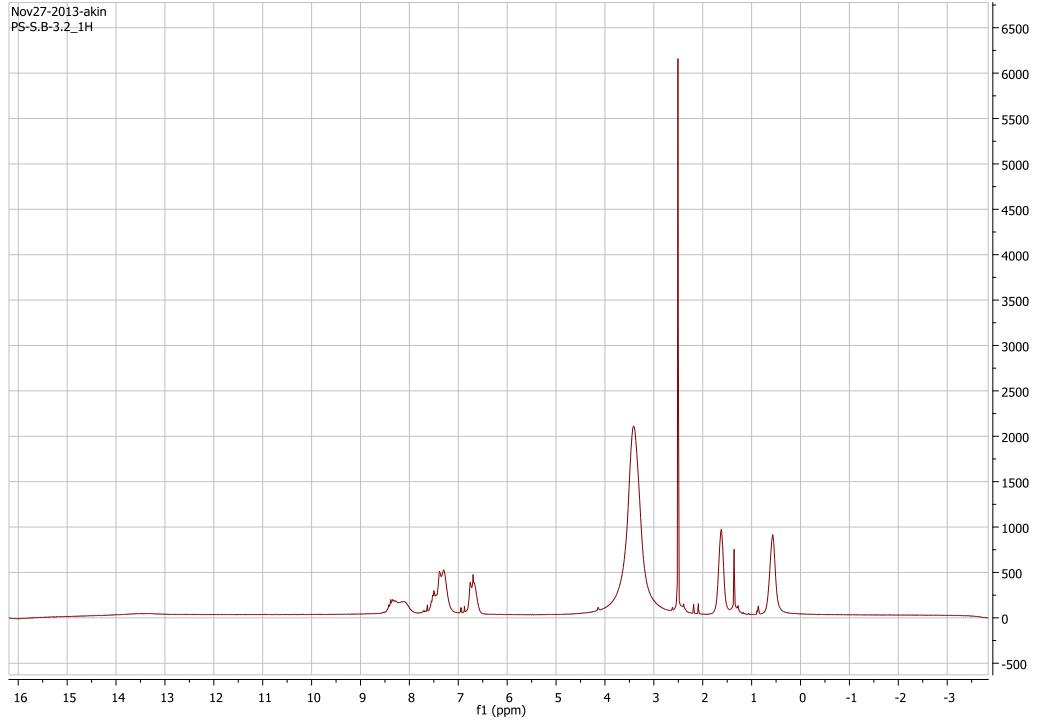
Ek 15. PS-1'in ^1H -NMR Spektrumu



Ek 16. PS-2'nin ^1H -NMR Spektrumu

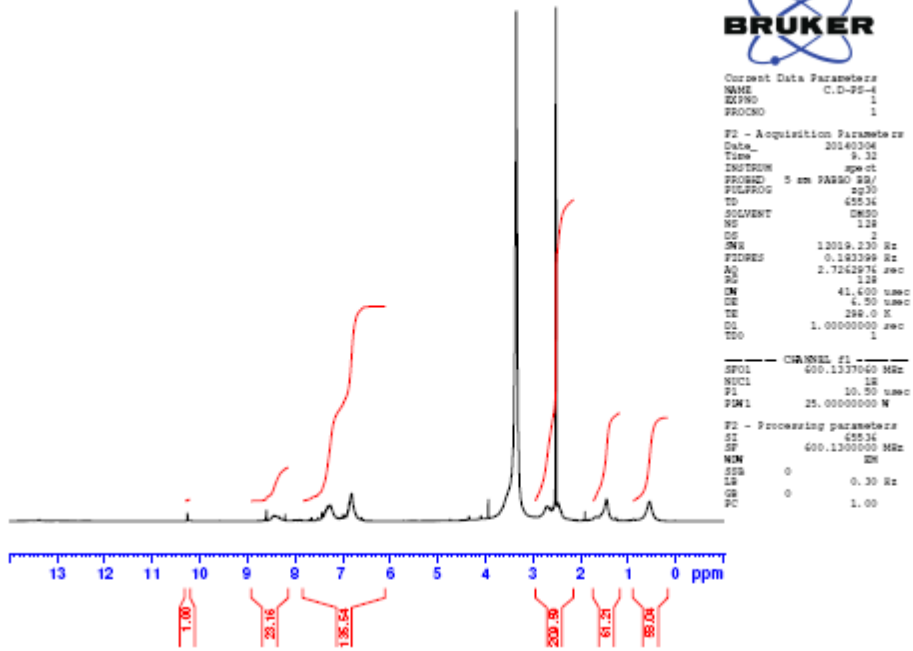


Ek 17. SB1-SA Ligandının ^1H -NMR Spektrumu



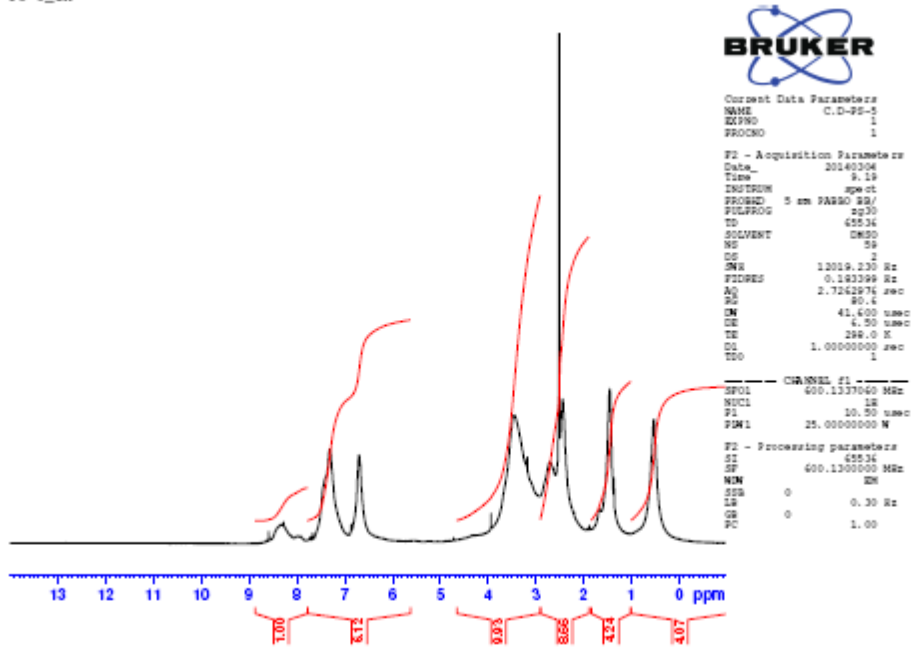
Ek 18. SB1-Br Ligandının ^1H -NMR Spektrumu

DS-4_1H



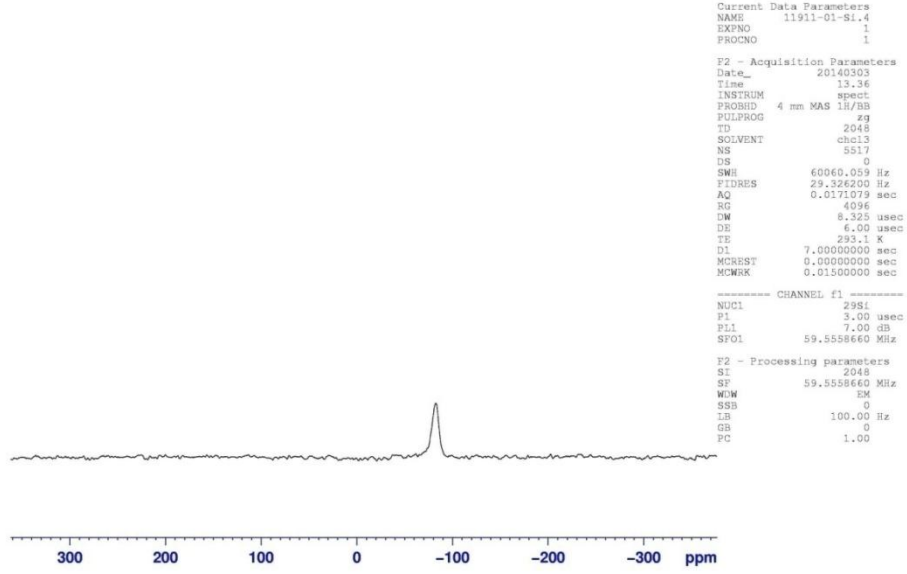
Ek 19. SB2-SA Ligandının ^1H -NMR Spektrumu

DS-5_1H

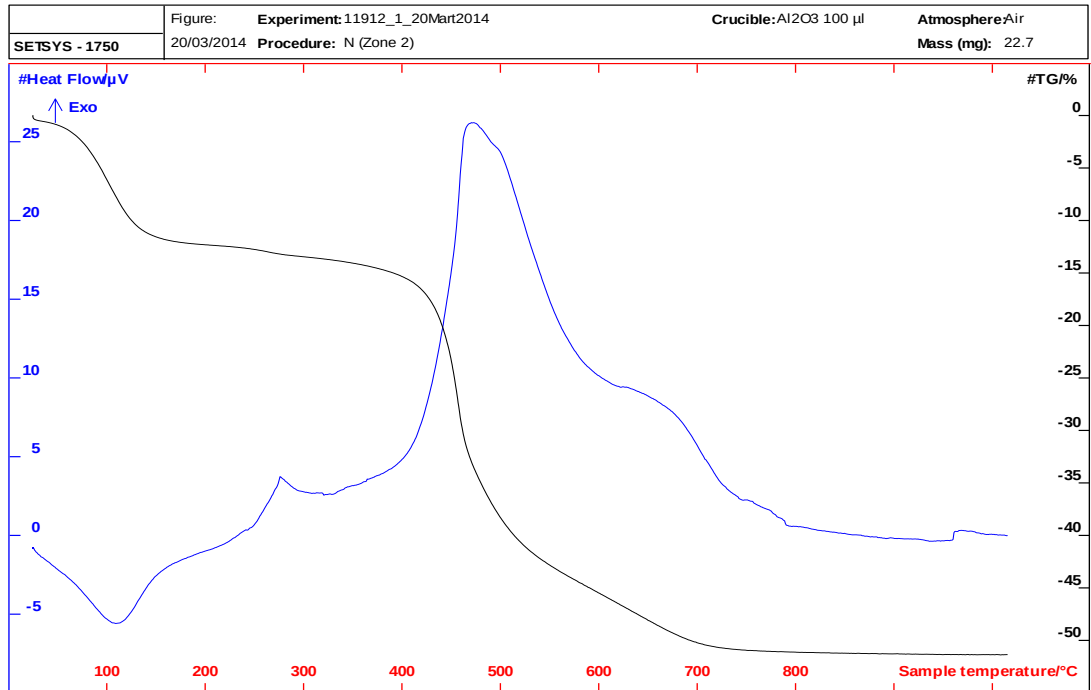


Ek 20. SB2-Br Ligandının ^1H -NMR Spektrumu

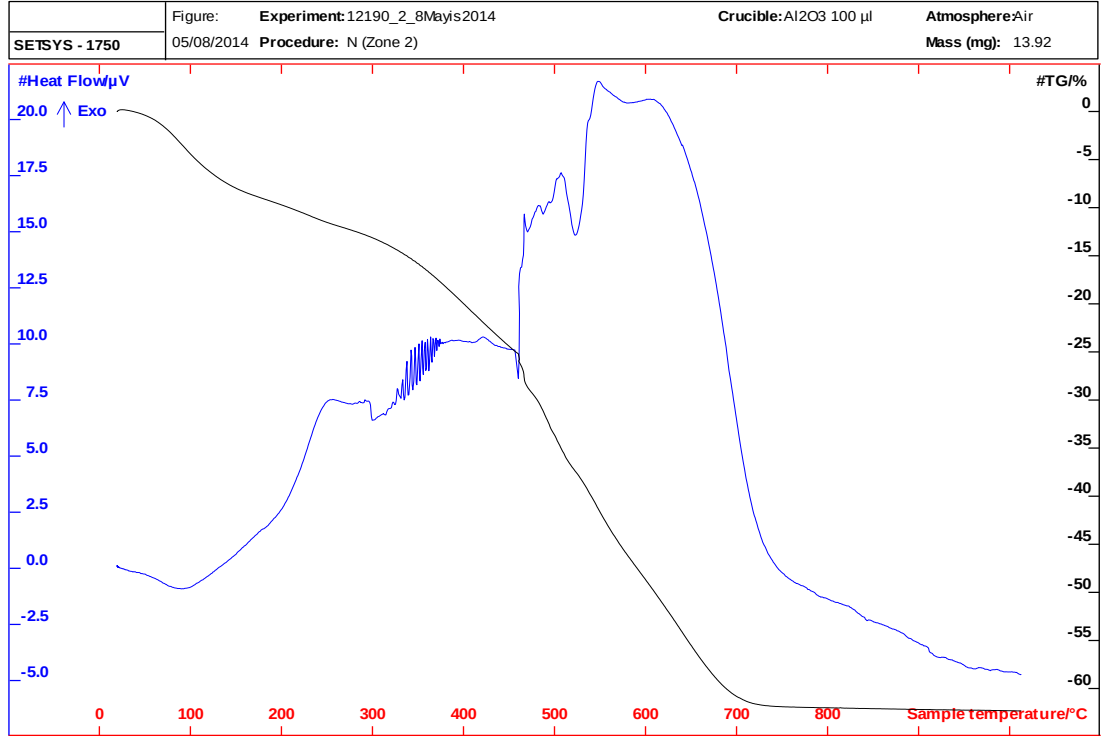
11911-01 29Si MAS NMR SPECTRUM
Spin Rate 8500 Hz
4mm MAS probe



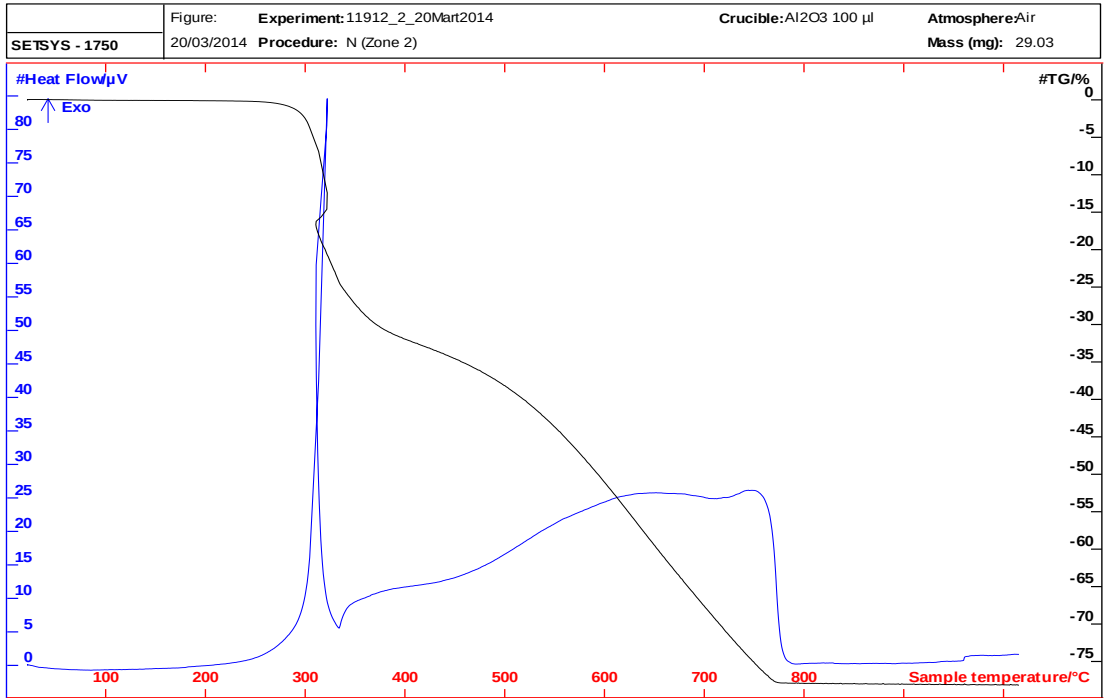
Ek 21. SB1-Br Ligandının ^{29}Si -NMR (Katı) Spektrumu



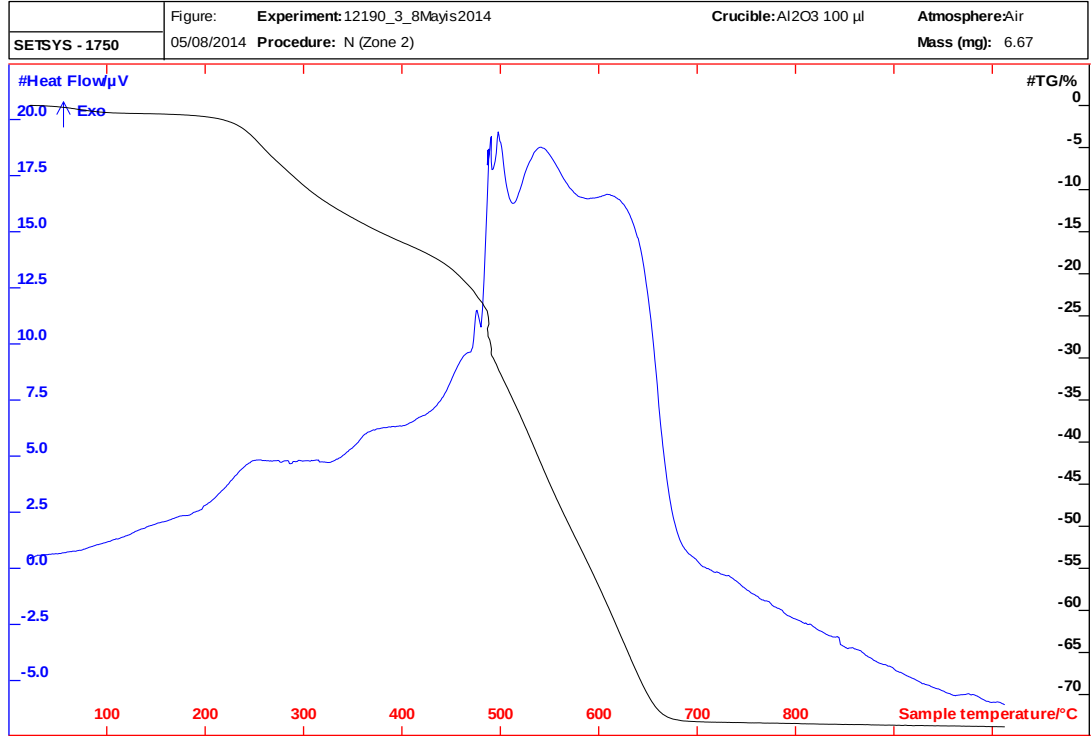
Ek 22. PS-1'in TGA-DTA Sonuçları



Ek 23. PS-2'in TGA-DTA Sonuçları



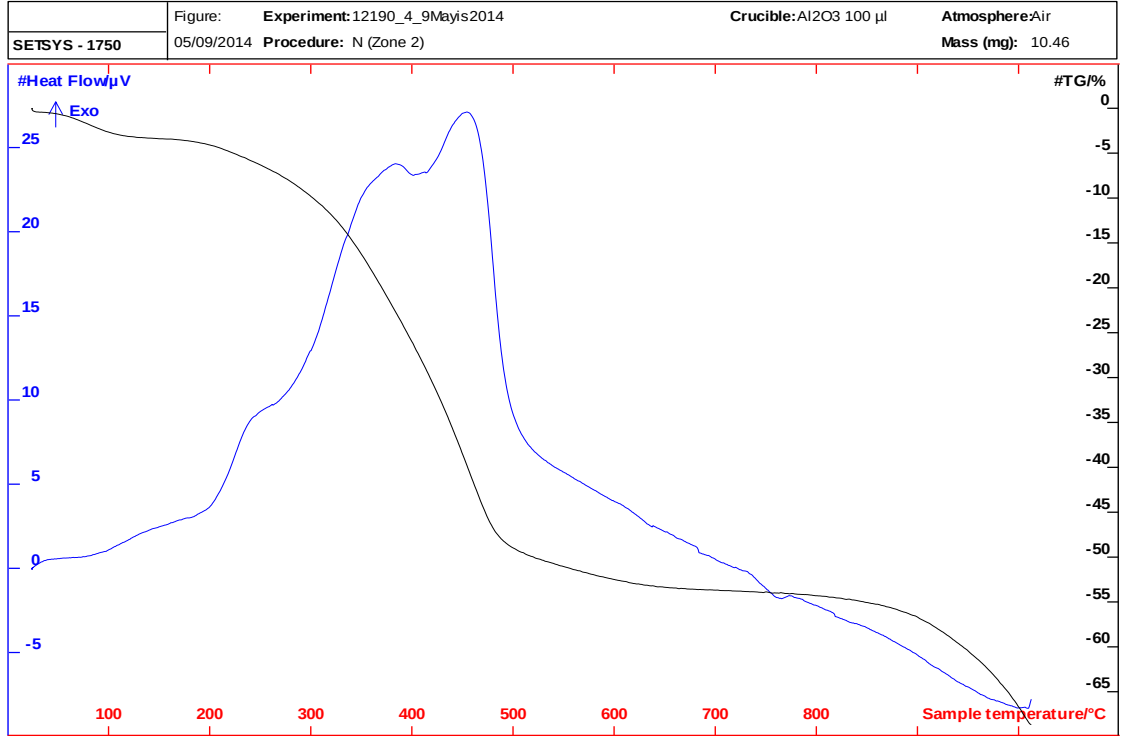
Ek 24. SB1-Br Ligandının TGA-DTA Sonuçları



Ek 25. SB2-SA Ligandının TGA-DTA Sonuçları



Ek 26. [Cu(SB1-Br)] Kompleksinin TGA-DTA Sonuçları



Ek 27. [Ni(SB2-SA)] Kompleksinin TGA-DTA Sonuçları