

T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Halil İbrahim ÖNAL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2007**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1 Schiff Bazları ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri Hakkında Genel Bilgiler.....	4
2.1.1. İki dişli Schiff bazları ve metal kompleksleri.....	4
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	5
2.1.3. Schiff bazlarında tautomerizasyon.....	6
2.2. Cu(II) Schiff Bazı Kompleksleri.....	9
2.3. Sterik Engelli Redoks Aktif Schiff Bazı Ligantlar ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	17
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	17
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	18
3.2. Yöntem.....	19
3.2.1. Bis (N-salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantlarının sentezi (L <sub>x</sub> H).....	19
3.2.1.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantının sentezi (L <sub>1</sub> H).....	19
3.2.1.2. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantının sentezi (L <sub>2</sub> H).....	19
3.2.1.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantının sentezi (L <sub>2</sub> H).....	20
3.2.2. di-μ-asetato-N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) komplekslerinin sentezi (CuL <sub>x</sub> ).....	21
3.2.2.1. di-μ-asetato-N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) komplekslerinin sentezi (CuL <sub>1</sub> ).....	21
3.2.2.2. di-μ-asetato-N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) komplekslerinin sentezi (CuL <sub>2</sub> ).....	21
3.2.2.3. di-μ-asetato-N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) komplekslerinin sentezi (CuL <sub>3</sub> ).....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	23
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması.....	23
4.1.1. Sentezlenen ligandların spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	23
4.1.2. Sentezlenen komplekslerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	25
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	31
KAYNAKLAR.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	36
EKLER.....	37
ÖZET.....	47
SUMMARY.....	48

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKATERİZASYONU

Halil İbrahim ÖNAL

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ  
Yıl: 2007, Sayfa : 48

Bu çalışmada 2-amino-8-hidroksi kinolin ve salisilaldehit ve türevleri (5-H, 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>) temelinde bazı yeni N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Schiff bazları ve onların Cu(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis) ve manyetik süsseptibilite teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)'nin ligantların tümüyle kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Komplekslerin manyetik momentum değerlerinin Cu(II) (1.12-1.28 B.M), bu iyonların spin momentum değerlerinde oldukları saptanmıştır. Bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışları DMSO'da incelendiğinde negatif-pozitif potansiyel bölgesinde tüm Cu(II) komplekslerinde metal merkezli indirgenme prosesleri gözlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** N-(salisiliden)- 2-amino-8-hidroksi kinolin ligantları, Cu(II) kompleksleri, Spektroskopi, Elektrokimya

## ABSTRACT

MSc Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu(II) COMPLEXES OF SALCYLALDIMINES

Halil İbrahim ÖNAL

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Eşref TAŞ

Year: 2007, Page: 48

In this study a several new N-(salicylidene)-2-amino-8-hidroxy kinoline Schiff bases derived on the basis of 2-amino-8-hidroxy kinoline and salicylaldehydes (5-H, 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>) and their Cu(II) complexes have been prepared. The compounds have been characterized by elemental analysis, spectroscopic (IR, UV/Visble) and magnetic susceptibility techniques. It has been found that all ligands formed Cu(II) complexes. The obtained magnetic moments of Cu(II) (1.12-1.28 B.M) complexes were those expected for spin moments for these ions. The study of the electrochemical behaviours of these komplekses in DMSO revealed that only all complexes exhibit metal centered reduction processes in the negative-positive potentials.

**KEY WORDS:** N-(salicylidene)-2-amino-8-hidroxy kinoline, Cu(II) complexes, Spectroscopy, Electrochemistry

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. EŞref TAŞ' a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Veli KASUMOV' a teŐekkürü bir borç bilirim.

ÇalıŐmalarım boyunca benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ArŐ.Gör. Dr. Ahmet KILIÇ, ArŐ. Gör. Mustafa DURGUN'a, aileme, arkadaşlarıma teŐekkürü bir borç bilirim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi.....	4
Şekil 2.2. Bis(N-Aril salisilaldimin)kompleksi.....	4
Şekil 2.3. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları.....	5
Şekil 2.4. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları.....	5
Şekil 2.5. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü.....	6
Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	7
Şekil 2.7. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	8
Şekil 2.8. Üç dişli Schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar.....	8
Şekil 2.9. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi.....	12
Şekil 2.10. Bis(N-2,6-di-tert-butil-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi.....	13
Şekil 2.11. Cu(II) iyonunun L <sub>x</sub> H ligantları ile tepkimesi.....	13
Şekil 2.12. Cu(II) nin N-Aril-2-hidroksiazolo kompleksleri ve triarilfosfinlerle reaksiyonu.....	14
Şekil 2.13. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-β-ketimin ligantının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi.....	14
Şekil 2.14. Bis(N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminato) Cu kompleksinin PbO <sub>2</sub> ile yükseltgenmesi ve reaksiyon sonucunda meydana gelen radikal kompleksin oksidatif C-C eşleşmesi.....	15
Şekil 2.15. N-aril-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri.....	16
Şekil 3.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantının sentezi (L <sub>1</sub> H).....	19
Şekil 3.2. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantının sentezi (L <sub>2</sub> H).....	20
Şekil 3.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantının sentezi (L <sub>3</sub> H).....	20
Şekil 3.4. CuL <sub>1</sub> kompleksinin sentezi.....	21
Şekil 3.5. CuL <sub>2</sub> kompleksinin sentezi.....	21
Şekil 3.6. CuL <sub>3</sub> kompleksinin sentezi.....	22
Şekil 4.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) Tarama koşulları : (a) Tarama alanı : -1.75 ÷ +0.75 V; b) -1.75 ÷ + 0.75 Tarama hızı (a) 0.05Vs <sup>-1</sup> ; (b) 0.1Vs <sup>-1</sup> Tarama sayısı : a ve b için 2 alınmıştır.....	28
Şekil 4.2. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) Tarama koşulları : (a) Tarama alanı : -1.75 ÷ +0.75 V; b) -1.75 ÷ + 0.75 Tarama hızı (a) 0.05Vs <sup>-1</sup> ; (b) 0.1Vs <sup>-1</sup> Tarama sayısı : a ve b için 2 alınmıştır.....	29
Şekil 4.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) Tarama koşulları : (a) Tarama alanı : (-2.0) ÷ (+1.0) V; b) (-2.0) ÷ (+ 1.0) Tarama hızı (a) 0.05Vs <sup>-1</sup> ; (b) 0.1Vs <sup>-1</sup> Tarama sayısı : a ve b için 2 alınmıştır.....	30

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 4.1. Ligandların elektronik spektrumları .....	24
Çizelge 4.2. $CuL_x$ komplekslerin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve manyetik momentum değerleri.....	26
Çizelge 4.3. Ligand ve komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (m.a.), erime noktaları (e.n), verimleri ve elementel analiz sonuçları.....	26

## SİMGELER DİZİNİ

DMSO	Dimetilsülfoksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi
B.M.	Bohr Magnetomu
C.V	Cyclic (Dönüşümlü) Voltametri
TBAP	<u>n</u> -butil tetraamonyumperklorat



**1. GİRİŞ**

Geçiş metallerin Schiff bazlarıyla kompleksleri 1930 yılında Alman kimyacı Pfeiffer tarafından bulunmuştur. Pfeiffer ve arkadaşlarının buluşundan sonra geçiş metal kompleksleri sentezi, metotları ve yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar 1960'lı yıllardan başlayarak daha geniş şekilde incelenmiştir. Özellikle süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared ve elektronik spektrumları etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar ağırlıklı olarak yapılmıştır (Sacconi ve ark., 1962 ; Yamada ve ark., 1966 ; Kogan ve ark., 1963). Daha sonraki çalışmalarda iki-, üç-, dört- dişli salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri özellikle Cu(II), Fe(II), Co(II), VO(II), Ni(II) model bileşikler olarak enzimlerin aktif merkezlerindeki metallerin rolü ve fonksiyonlarının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar daha fazla önem kazanmıştır. Örneğin, fotosentez olayında aktif merkezlerin rol ve fonksiyonlarını açıklaması (Whither, 1993; Bencini ve ark., 1984), elektron transferi, küçük moleküllerin koordine olarak aktifleşmesi, geçiş metallerin katılımıyla gerçekleşen katalitik reaksiyonların incelenmesi ( Sheldon ve Kochi, 1981; Harris ve Sinn, 1968 ) gibi kimyanın temel problemlerinin incelenmesinde, elektronik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanmasına kolaylık sağladığı için araştırmacılar tarafından geniş surette incelenmektedir (Kasumov ve ark., 1981; Medjidov ve ark., 1981). Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin antifungal ve antibakteriyel özellikleri ile ilgili çalışmalar da günümüzde yapılmaktadır. Son yıllarda Schiff bazlarının metal komplekslerini karbonilleme, hidroformilasyon, indirgenme, yükseltgenme ve epoksitleşme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanmalarından dolayı ilgili çalışmalar daha çok önem taşımaktadır (Hüseynova ve ark., 1982; Kasumov, 2001). O zamandan günümüze kadar geçiş metalleri kompleksleri anorganik kimyanın, fizikokimyanın, analitik kimyanın, biyoinorganik kimyanın sıkı incelenen dalları arasında özel bir yer tutmaktadır. Özellikle maddelerin spektral özelliklerini, manyetik özelliklerini ve geometrik özelliklerini metalin ve ligandın elektronik yapılarına ve süstituentlerin sterik elektronik etkilerine bağlılığı oldukça geniş ve ayrıntılı incelenmiştir.

Genellikle, koordinasyon kimyasında salisilaldiminatlar en fazla incelenen bileşiklerdir (Bertrand ve Kolley, 1970). Bunun nedeni salisilaldimin ligantlarının kolay sentezlenebilmesi, çok değişik türlerinin (iki-, üç-, dört-, beş- dişli ve ayrıca alifatik ve aromatik aminlerin değişik çeşitlerinin kullanılabilmesi) metallerle kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli ve değişik klaster tipi kompleksler oluşturması ile beraber bu bileşiklerde süstitüentlerin elektronik ve sterik etkileri ile onların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağıntılarının daha sağlam incelenebilmesinden de kaynaklanır (Yamada ve Takeuchi , 1982; Carbonaro ve ark., 2000).

Genellikle aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri “model bileşikler” olarak birçok enzimlerin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerin rolü ve fonksiyonlarını açıklaması, onlarda gerçekleşen elektron transferi reaksiyonların aydınlatılması, küçük moleküllerin (örneğin O<sub>2</sub>, NO gibi önemli iki atomlu radikallerin) aktivasyonu ve transferi, elektronik, sterik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanması ve ayrıca bir çok reaksiyonlarda katalizör olduklarından dolayı araştırmacılar tarafından geniş spektrumlu çalışmalar yapılmaktadır (Kato ve ark., 1964; Dwyer ve Mellor , 1964). Son yıllarda sterik engelli tert-butil süstitüe fenol grupları taşıyan ligantların kompleksleri, özellikle de Mannich tepkimesine göre 2-hidroksi-aminlerin kompleksleri ve 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit temelinde sentezlenen şelatlarla ve salen tipi metal komplekslerine ilgi daha da artmıştır (Kasumov ve Köksal , 2001; Chaudhuri ve ark., 1999). Bu komplekslerin bazıları karbonilleme, hidroformilasyon, indirgenme, yükseltgenme ve epoksitleşme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmalarından dolayı onlarla ilgili çalışmalar daha çok önem taşımaktadır. Bilindiği gibi 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin bazı salen tipi Mn(III), Co(III) ve Cr(III) kiral kompleksleri etkili katalizör olarak uygulanmaktadır (Kasumov ve ark., 1981). V.T. Kasumov ve arkadaşları 80 yılından başlayarak 2,6-di-tert-butilfenol ve di-tert-butil-süstitüe anilinler temelinde sterik engelli redoks-aktif özelliği taşıyan iki dişli ve üç dişli salisilaldiminler, arilazoligantlar, naftaldiminler,  $\beta$ -ketoiminler ve onların geçiş metal komplekslerinin koordinasyon kimyasını geliştirmiştir (Kasumov ve ark., 1981). Bu çalışmalarda beklenmedik enteresan

reaksiyonlar ve radikal kompleksler sentezlenerek onların kristal yapıları, spektroskopik ve redoks özellikleri incelenmiştir (Kasumov ve ark., 199; 1993). Bu çalışmaların geliştirilmesi açısından onların yapısal benzerleri olan fakat araştırmacıların dikkatini pek çekmeyen di-tert-butil-sübstitüe salisilaldehitin aromatik ve alifatik birincil aminlerle bidentat salisilaldiminleri ve onların komplekslerinin pek incelenmediği literatür taramasından anlaşılmıştır. Önceki çalışmalarımızda 3,5-di-tert-butilsalisilaldehitin anilin türevleri ve birincil alifatik aminlerle oluşturduğu iki dişli salisilaldiminlerin geçiş metal kompleksleri incelendiğinde bu ligantların Cu(II), Pd(II) ve Co(II) metal iyonlarından başka diğer geçiş metalleri ile (Ni(II), Mn(II), VO(II), Zn(II), Cd(II)) kompleks oluşturmadığı bulunmuştur (Kogan ve ark., 1981).

Tez çalışmasının amacı, 2-amino-8-hidroksi kinolin ve salisilaldehit türevleri (5-H, 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub> sübstitüe) temelinde bazı yeni N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Schiff bazları ve onların Cu(II) iyonları ile kompleks oluşturulmasının incelenmesinden ve elde edilen bileşiklerin, yapı ve kimyasal özelliklerinin spektroskopik (IR, UV/Vis) ve manyetik yöntemlerle aydınlatılmasından ibarettir. Sentezlenen ligantlarda fenolimin $\leftrightarrow$ ketoamin tautomerizasyonuna anilin halkasındaki metil gruplarının sterik etkisi incelenecektir. Ayrıca ligant ve komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi de planlanılmıştır.

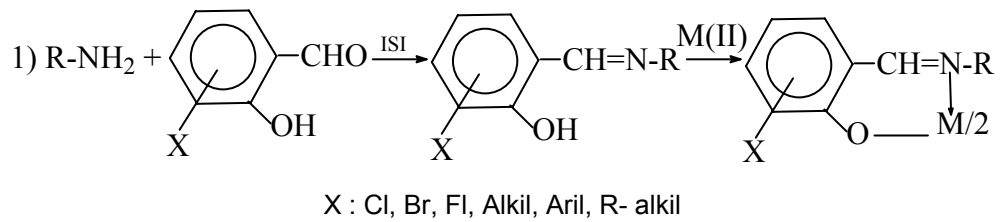
## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Schiff Bazları ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri Hakkında Genel Bilgiler

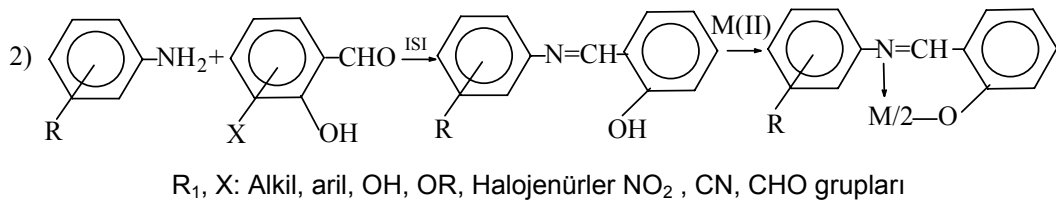
Schiff bazları primer alkil aminler, diaminler, poliaminler, aromatik aminlerin farklı çeşitlerinin salisilaldehit ve başka orto-hidroksi karbonilli bileşiklerle kondensasyonu üzere sentezlenmektedir. Bu bileşikler kuvvetli kompleksiyon olmakla beraber çözücünün polarlığına bağlı olarak proton tautomerizasyonuna maruz kalabilmekte ve aynı zamanda *cis-trans* izomerleri halinde bulunabilmektedirler. Aşağıda değişik dişli Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin sentezleri ile ilgili bazı reaksiyonlar gösterilmiştir.

#### 2.1.1. İki dişli Schiff bazları ve metal kompleksleri

Primer aminlerin, salisilaldehitlerle kondensleşme reaksiyonu sonucu iki dişli Schiff bazları oluşur. Daha sonra Schiff bazı ligantları metal tuzları (metal asetatları, metal klörürleri, nitratları v.s.) ile tepkimeye sokularak kompleks bileşikler elde edilebilir. Aşağıdaki tepkimeleri bunlara örnek verebiliriz.



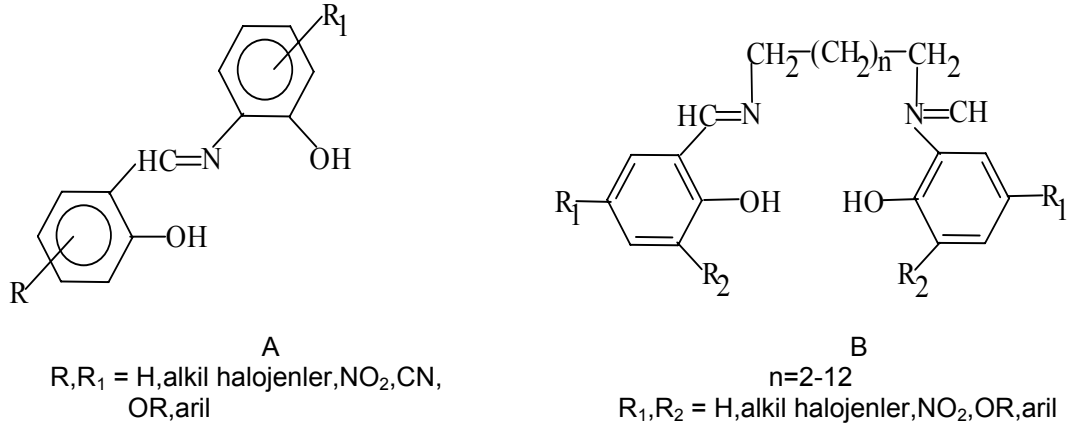
Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi



Şekil 2.2. Bis(N-Arilsalisilaldimin) kompleksi

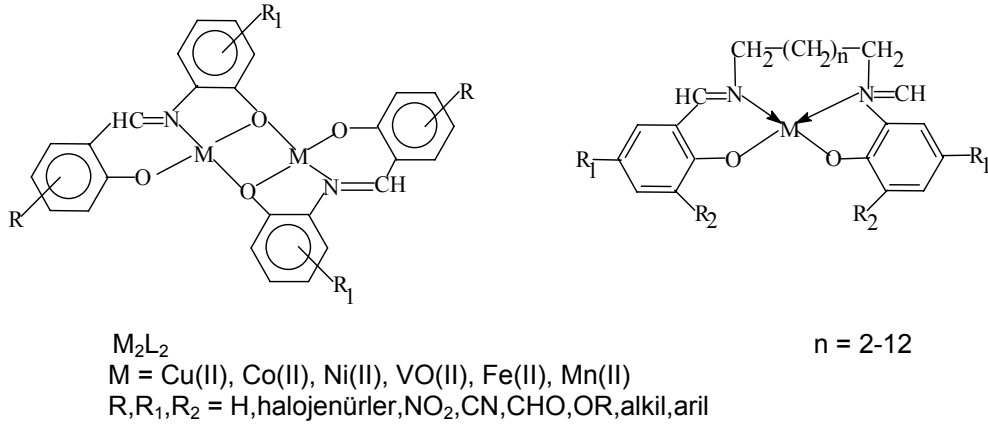
### 2.1.2. Üç dişli ve dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri

Üç dişli Schiff bazları (A) orto-aminofenol ve alifatik amino alkollerin salisilaldehitlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilebilir. Alifatik veya aromatik diaminlerin salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonu sonucunda ise dört dişli salisilaldiminler (B) meydana gelir.



Şekil 2.3. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları

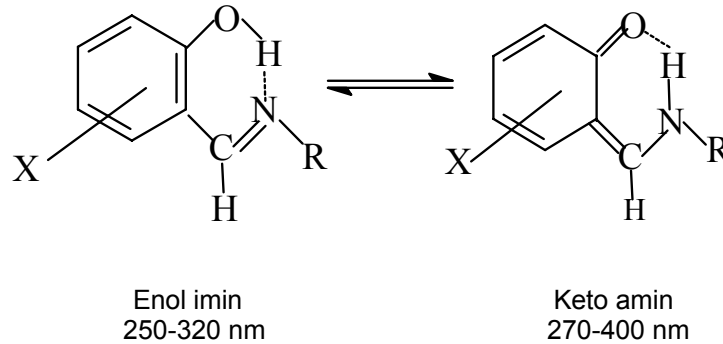
Üç dişli ligantlar geçiş metallere iki çekirdekli  $M_2L_2$  tipi metal kompleksleri oluşturuyor. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanıp metallere arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşmenin değeri ligandın süstituentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluşturuyorlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır.



Şekil 2.4. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

### 2.1.3. Schiff bazlarda tautomerizasyon

Asidik  $\alpha$ ,  $\beta$  hidrojeni olan, çift bağ içeren hetero atomun (N, O, S, P) fonksiyonel gruplu bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve  $\alpha$  hidrojeninin yerinden kaynaklanır. İki dişli salisilaldiminlerde en fazla incelenen özelliklerden birisi onların yapılarından kaynaklanan enol imin  $\Leftrightarrow$  ketoamin tautomerizasyonudur (Holm ve ark., 1966).

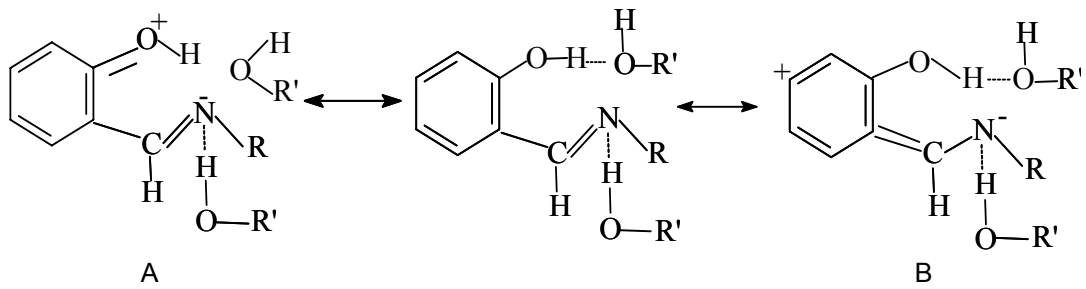


Şekil 2.5. Schiff bazların tautomer dönüşümü

Enol imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha karardır. Enol-imin yapısında hidroksil grubu ile azot atomu arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşur. Keto-amin yapısında ise daha zayıf molekül içi H-bağı kinon oksijeni ile NH grubu arasında oluşmaktadır. Elektronik spektrumlarında enol-imin tautomerde 260-

280 ve 320-360 nm aralıklarında sırasıyla  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklanan bantlar gözükür. Ayrıca keto-amin tautomerin elektronik spektrumlarında 400-480 nm bölgesinde maksimum veya omuz şeklinde absorpsiyon pik gözlenir. Polar çözücülerde her iki izomer dengede olduklarından dolayı onların spektrumlarında yukarıda gösterilen bölgelerin hepsinde bantlar gözlenecektir. Fakat apolar çözücülerde 400-480 nm aralığında gözükken bantlar ya tamamen kayıp olur yada çok zayıf şiddetli omuz olarak gözükür (Lewis ve Wilki, 1960).

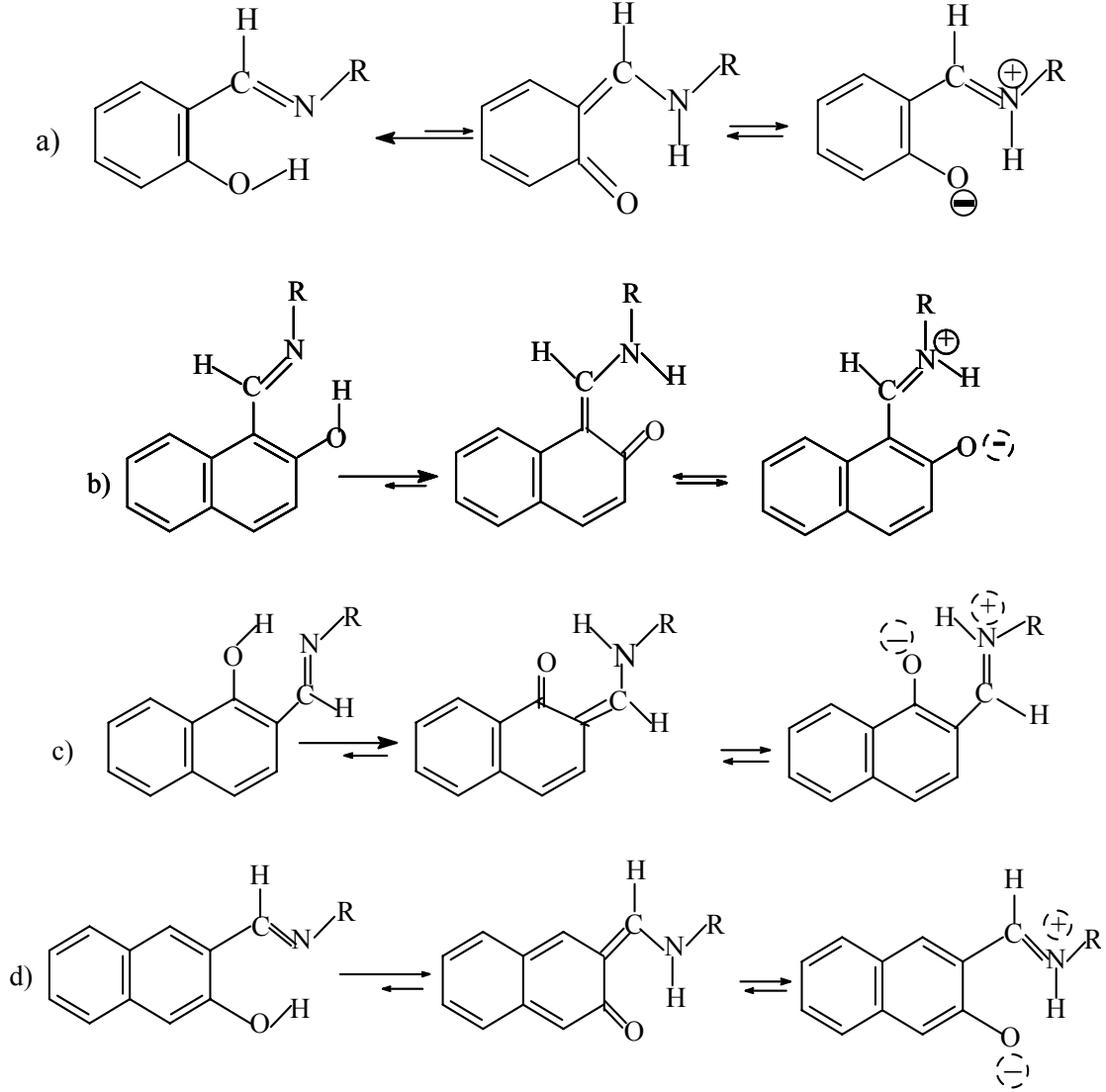
Keto amin tautomeri değişik bipolar rezonans yapıları (A ve B) hidroksil grubu içeren kuvvetli polar çözücü (alkollerde) moleküllerin oluşturduğu H-bağı vasıtası ile daha da kararlı hale getirilir (Holm ve ark., 1966).



Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

Tautomerizim 50'li yıllarda  $\beta$ -diketonlarda ve Schiff bazlarında bulunmasına rağmen hala araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Schiff bazlarında tautomerizim sadece çözücülerde değil aynı zamanda katı halde de bulunmaktadır (Sacconi ve Ciampolini, 1964). Bu ligantların kristal yapılarında bipolar iyonların varlığı net şekilde gözükmemektedir (Knoch ve ark., 1990). Hatırlatalım ki tautomerizim olayı hem sıvılarda hem de katılarda sadece ısı (termokromizim) ve radyasyon (fotokromizim) etkisi ile de ortaya çıkabilir. Bundan başka tautomerizmin bu veya diğer şekilde gözüküp gözükmemesi Schiff bazının yapısındaki süstitüentlerin pozisyonuna ve süstitüentin sterik etkisine de bağlıdır. Aşağıda değişik salisilaldiminler ve naftaldiminlerde tautomer yapıların ligandın yapısına bağlılığı gösterilmiştir. Şekilden gözükteği gibi naftaldiminlerde denge ağırlıklı olarak kinoid yapısına doğru kaymaktadır. Şekilde gösterilen N-arilsüstitüe-3,5-di-tert-butilsalialdiminlerden bazılarında sterik etki nedeniyle 400 nm civarında ve daha

yüksek dalga boylarında keto-imin tautomerinden kaynaklanan bant alkollerde gözükmemiştir.

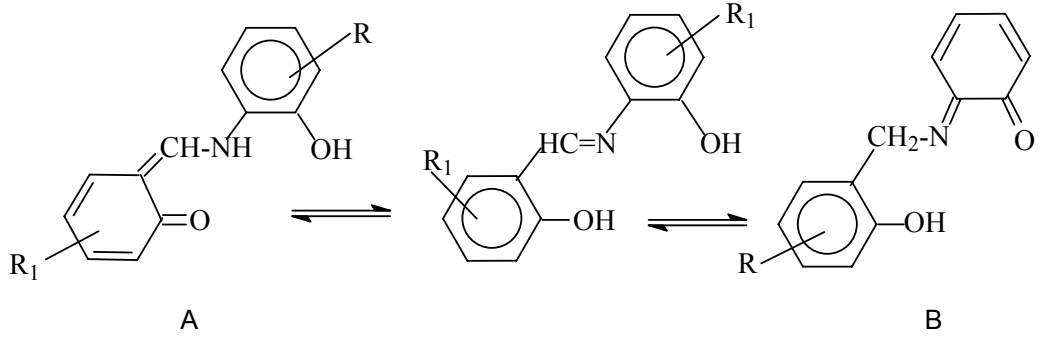


Şekil 2.7. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

Ketoamin ve enolimin yapılarının aynı çözücüde aynı zamanda var olması onların elektronik, IR ve bazen da  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarından ayırt edilebilir.

Üç dişli salisilaldiminler çözücülerde iki tautomer yapı şeklinde bulunuyorlar ve kompleksin oluşumuna bunların ikisi de katılabiliyor. Aşağıdaki şekli bunlara örnek olarak gösterebiliriz (Holm ve ark., 1966).





R, R<sub>1</sub> : değişik alkil, aril ve diğer gruplar

Şekil 2.8. Üç dişli Schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar

Şekil 2.8' deki tauotomer yapıların üçü de metal iyonu ve tepkime koşullarına bağlı olarak kompleks oluşturabilirler.

## 2.2. Cu(II) Schiff Bazı Kompleksleri

Cu(II)'nin Schiff bazlarıyla kompleksleri incelenirken onların manyetik momentum değerlerinin, elektronik spektrumlarındaki d-d geçişlerden kaynaklanan absorpsiyon bantlarının dalga değerlerinin kompleksin şelat halkasının geometrisine bağlı olarak değiştiği ve bu özelliğe dayanarak onların yapıları ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir (Bertrand ve Eller, 1972; Holm ve ark., 1966).

Lewis ve Walton (Lewis ve Walton, 1966) Ligand Alan Teorisine dayanarak oktahedral ve karedüzlem Cu(II) komplekslerinin manyetik momentumlarının sırasıyla 1.9-2 B.M. ve 1.8-1.9 B.M. aralığında, ideal tetrahedral komplekslerinde ise  $\mu_{\text{eff}}$  değeri en yüksek 2.2 B.M. değerinde olduğunu göstermişler (Holm ve ark., 1966). Fakat bu değerlere dayanarak farklı geometrileri birbirinden farklılandırmak pek sağlam değildir. Daha güvenilir sonuçlar manyetik değerler elektronik spektrumlarla birlikte değerlendirildiğinde mümkün olabilir.

Örneğin; Sacconi-Sinn (Sacconi ve Ciampolini, 1964; Harris ve Sinn, 1968) çalışmalarında iki dişli salisilaldehitleri inceleyerek kare düzlem konfigürasyonundan tetrahedral konfigürasyona geçişte d-d geçişlerinden kaynaklanan bantların daha uzun dalga boylarına kaydığını göstermiştir. Bu sonuç ligand alan teorisi ile çok iyi

bağdaşmaktadır. Fakat bu n-alkil salisilaldiminatların ara konfigürasyonların (ideal tetrahedral ile karedüzlem arasındaki yapılar) belirtilmesinde başarılı olmamıştır (Chessman ve ark., 1966 ; Kasumov ve Medjidov, 1990).

Ancak röntgen X-ışınları yapı verilerine dayanarak Cu(II) N-alkil salisilaldiminatların geometrilerinin düzgün tetrahedral ve karedüzlem arasında olduğu bulunmuştur. Buna rağmen elektronik spektrumlarında karedüzlemden tetrahedral geometriye geçişte önemli değişiklikler olmamıştır. Bu yüzden sadece elektron spektrumlarına dayanarak kompleksin yapısı detaylı olarak incelenemez. Bu yazarlar bu kompleksleri ESR ile incelediğinde hem katı halde hem de çözelti halinde komplekslerin ayrı bir geometride bulunduğunu ve karedüzlem yapıdan tetrahedral yapıya geçtiğinde ESR spektrumun g faktöründe monoton bir artma olduğunu ispatlamışlardır.

Bu bileşiklerin  $\mu_{\text{eff}}$  değerinin karedüzlem yapılarda 1.83–1.86 B.M. bozuk tetrahedrik yapılarda 1.89–1.92 B.M. arasında değiştiği bulunmuştur ki bu değerler elektronik spektrumların dipol momentumlarının değerlerine göre elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Cu(II)'nin şelatları için 4, 5, 6 koordinasyon sayıları daha karakteristiktir ve bu şelatlarda ligandların donör atomlarından kaynaklanan ligand alan kuvveti önemli rol üstlenmiştir. Zayıf ligandlarla oluşan şelatlar koordinasyon sayılarının artırılmasına meyillidir (Kogan ve ark., 1981; Gerloch ve Holm, 1970).

(I) formülü ile gösterilen kompleks bileşikler metalin ve R-gruplarının türlerine bağlı olarak 1960'lı yıllarda İtalyan Kimyacı Sacconi ve arkadaşları tarafından X-ışınları yapı analizi, spektrofotometrik, manyetik momentum, elektrik dipol momentumu ölçümleri yardımıyla bulunmuştur. Cu(II) iyonunun N-alkil-salisilaldiminat kompleksleri trans karedüzlem olduğu halde, sec-alkil ve t-butil-salisilaldiminat kompleksleri Ni(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri ile izomorf ve bozuk tetrahedral yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Karedüzlem yapıları N-alkil-salisilaldiminat Cu(II) komplekslerin elektronik spektrumlarına ~550 nm'de bir pik

gözükteği halde bozuk tetrahedral izo-propil ve t-butil-salisilaldiminat komplekslerin katı hal spektrumlarında 1000-1150 nm, 800-770 nm ve 530-500 nm aralıklarında pikler gözükmiştir. Bu komplekslerin sıvı hal spektrumlarında da benzer pikler gözükmiştir. N-alkil-salisilaldiminat Cu(II) komplekslerinin elektrik dipol momentumları  $\mu(D)$  1.8 D olduğu halde bozuk tetrahedral Cu(II) kompleksleri için  $\mu D = 2.70-4.20$  D. Benzer tetrahedral Co(II) komplekslerinde ise  $\mu(D) = 5-7$  D civarında olduğu bulunmuştur. Düzlemsel Cu(II) salisilaldiminler  $\mu_{eff}$  değerleri 1.80-1.86  $\mu_B$ , bozuk tetrahedral kompleksler için ise 1.89-1.92  $\mu_B$  olduğu bulunmuştur. Bütün bu değerlere dayanarak komplekslerin yapıları incelenmiştir (Sacconi ve Ciampolini, 1964).

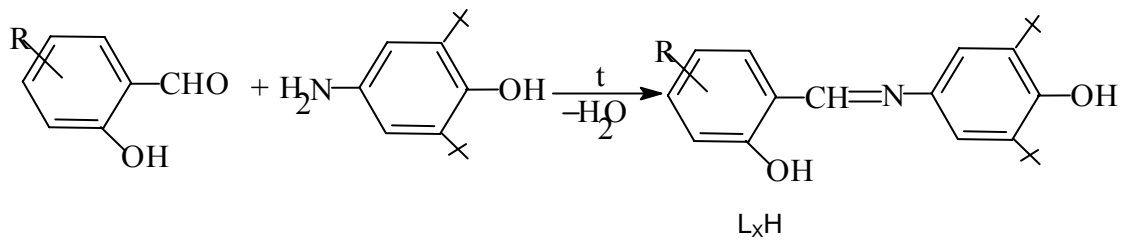
Cu(X-sal-NR)<sub>2</sub> komplekslerinde CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koordinasyon halkasının geometrisi X ve R gruplarına bağlı olarak trans-karedüzlem, bozuk tetrahedral ve tetrahedral yapıların meydana geldiği kanıtlanmıştır. Ni(II) kompleksleri için karakteristik olan assosiye (paramanyetik)  $\leftrightarrow$  düzlemsel (diamanyetik)  $\leftrightarrow$  tetrahedral (paramanyetik) dinamik dengesine benzer konfigürasyon dönüşümlerinin hem çözücülerde hem de katı halde Cu(X-sal-NR)<sub>2</sub> komplekslerinde de meydana gelebildiği Japon Kimyacı Yamada ve ark. (Yamada ve Takeuchi, 1982) tarafından ileri sürülmüştür. Çok enteresandır ki bazen aynı bir kompleks için kristallendirme sıcaklığına ve çözücü türüne bağlı olarak hem düzlemsel hem de tetrahedral geometrilerinde tek çekirdekli ve iki çekirdekli Cu(II) komplekslerinin oluştuğu bulunmuştur. Katı halde düzlemsel olan bazı kompleksler ısıtıldığında tetrahedrale dönüşebilirler. Ancak bunun tersi gerçekleşmiyor. Katı halde gerçekleşen konfigürasyon dönüşümlerinin kontrolü ve incelenmesi X-ışınları toz difraktometresi ve DTA ölçmeleri ile yapılabilir. Bu dönüşümler sırasında trans-düzlemsel kompleksin cis-düzlemsele dönüştüğü de X-ışınları yapı analizi ile kanıtlanmıştır.

Bununla beraber Elias ve ark.(Knoch ve ark., 1990) Bis(N-R salisilaldiminato) Cu(II) (R = Metil, etil, n-propil, izo-propil, neopentil, 2,4-dimetil, t-butil) komplekslerinin elektronik spektroskopisi ve ESR incelemelerine dayanarak adı geçen komplekslerde düzlemsel  $\leftrightarrow$  tetrahedral konformasyon dönüşümünün ne katı halde ne de sıvı halde gerçekleşmediği ileri sürülmüştür.

Cu(X sal-NR)<sub>2</sub> serisinde metil-t-butil aralığında manyetik momentum değerlerinin 1.81 (R = Me)-1.90  $\mu_B$  (R = t-Butil) aralığında görünür bölgede karedüzlem CH<sub>3</sub> kompleksi için 709 nm, tetrahedral t-Butil kompleksi için 775 nm absorpsiyon bantlarının gözükmesi karedüzlem yapıdan tetrahedrale geçişin R grubunun sterik etkisine bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara X-ışınları yapı analizi ve ESR çalışmalarından da varılmıştır (Rosenberg, 1975).

### 2.3. Sterik Engelli Redoks Aktif Schiff Bazı Ligantlar ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri

80'li yıllardan başlayarak redoks-aktif özelliği taşıyan fonksiyonel gruplar içeren Schiff bazları ve onların temelinde yükseltgenme sırasında kolaylıkla koordine olunmuş fenoksil radikal kompleksler oluşturabilen kompleks bileşikler geliştirilmiştir (Kasumov ve ark., 1981; Hüseyinova ve ark., 1982). Fenoksil radikalleri doğada gerçekleşen birçok biyolojik önemli reaksiyonlarda veya metabolik proseslerde yer aldığından dolayı yükseltgendiğinde nisbeten kararlı radikaller oluşturabilen koordinasyon bileşiklerin kimyasının incelenmesi büyük önem taşımaktaydı. Bu amaçla gıda sanayide, polimer sanayisinde ve petrol ürünlerinde antioksidant olarak kullanılmakta olan 2,6-di-tert-butilfenol temelinde redoks-aktif özelliği taşıyan yeni tip L<sub>x</sub>H Schiff bazları (Şekil 2.11) geliştirilmiştir.

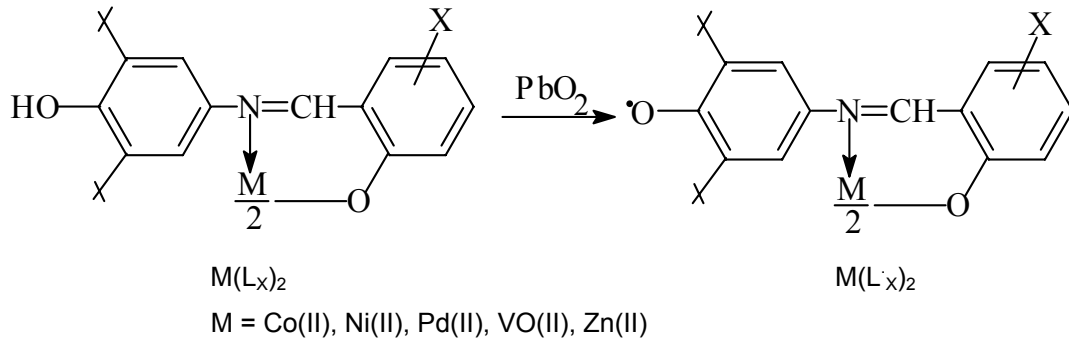


R = H (L<sub>1</sub>H); R = 5-Cl (L<sub>2</sub>H); R = 5-Br (L<sub>3</sub>H); R = 3-NO<sub>2</sub> (L<sub>4</sub>H); R = 5-Br-3-NO<sub>2</sub> (L<sub>5</sub>H); R = 3-OH (L<sub>6</sub>H); R = 3-OCH<sub>3</sub> (L<sub>7</sub>H); R = 4-OH (L<sub>8</sub>H); R = 4-OCH<sub>3</sub> (L<sub>9</sub>H); R = 5-OH (L<sub>10</sub>H); R = 5-OCH<sub>3</sub> (L<sub>11</sub>H); R = 4,6-di-OH (L<sub>12</sub>H); R = 3,4-di-OH (L<sub>13</sub>H)

Şekil 2.9. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi

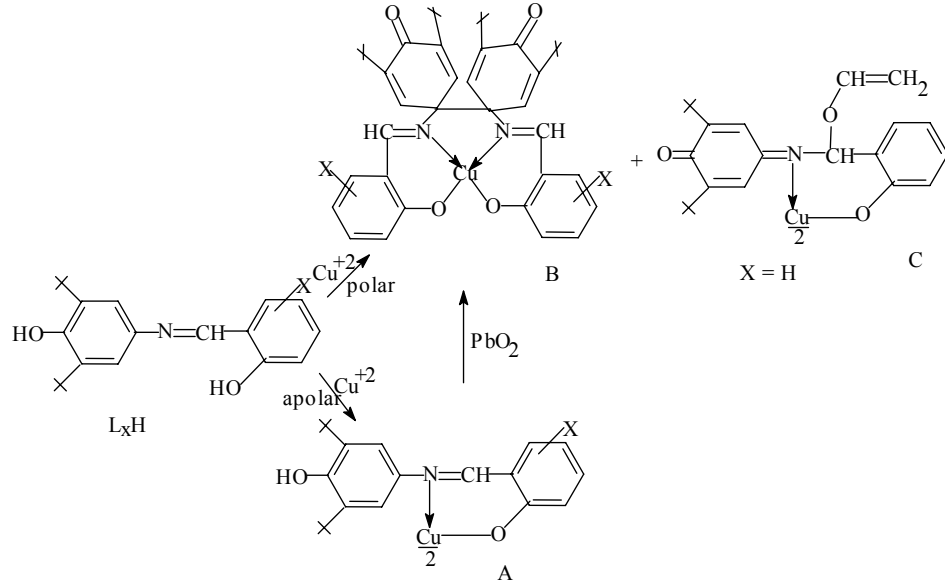
L<sub>x</sub>H ligantları Co(II), Ni(II), Pd(II), VO(II) ve Zn(II) metalleri ile beklenen normal bis-salisilaldimin kompleksleri, (M(L<sub>x</sub>)<sub>2</sub>) (Şekil 2.12) oluşturduğu halde (komplekslerin karakteristik  $\nu_{CH=N}$  ve  $\nu_{OH}$  değerlerine göre belirtilen), Cu(II)

metalinden sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında serbest hidroksil grubu için karakteristik olan  $\nu_{OH}$  frekansının  $3600\text{ cm}^{-1}$  de gözükmesi beklenen piki gözükmemiştir. Bunun yanında salisilaldimin komplekslerinin IR spektrumunda  $1650$  ve  $1670\text{ cm}^{-1}$  şiddetli pikler gözükmiştir. Bu seriden  $X = H$  Cu(II) kompleksinin X-ışınları ile kristal yapısı aydınlatıldıktan sonra Cu(II) komplekslerinin sentezi sırasında beklenmedik ve son derece enteresan olan oksidatif C-C eşleşme tepkimesi üzere koordine olunmuş salisilaldimin ligandının benzen halkasında azot atomunun bağlı olduğu C atomu üzerinden iki salisilaldimin ligandı C-C eşleşmesi üzere bağ yapılmış olduğu ve ayrıca fenol halkasının kinoid yapısına dönüştüğü ortaya çıkmıştır (Şekil 2.13 A). X-ışınları kristalografisi metodu ile yapının aydınlatılması bu tetradentat salisilaldiminden oluşan Cu(II) kompleksinin (Şekil 2.13 B) oksijen atomları üzerinden dimerleştiğini ve fenol grubunun kinoide dönüşmesi sonucunda meydana gelen monomer yapıyla başka bir kompleksinin de (Şekil 2.13 C) oluştuğunu göstermiştir (Hüseyinova ve ark., 1982).



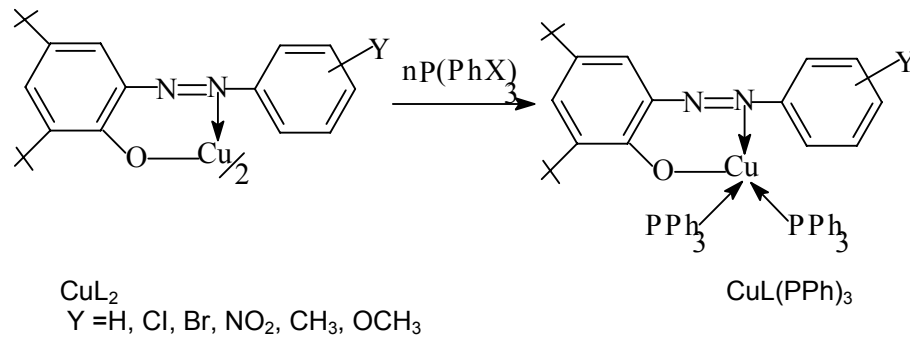
Şekil 2.10. Bis(N-2,6-di-tert-butyl-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi

Çalışmalar bu tepkimenin ortamın polarlığına bağlı olduğunu ve apolar çözücülerde normal beklenen bis(salisilaldimin) Cu (II) kompleksinin (Şekil 2.13A) meydana geldiğini göstermiştir. Ayrıca ESR, IR ve UV/Vis spektrometreleri yardımıyla bis(salisilaldiminato) Cu(II) kompleksleri  $PbO_2$  ile yükseltgendiğinde kinoid yapısında tetradentat B kompleksine dönüştüğü de tespit edilmiştir. Bu bis(salisilaldiminato) Cu(II) kompleksleri  $PPh_3$  ile reaksiyona sokulduğunda radikal intermediatlar üzerinden  $CuL_x(PPh_3)_2$  kompleksleri meydana geldiği de bulunmuştur.

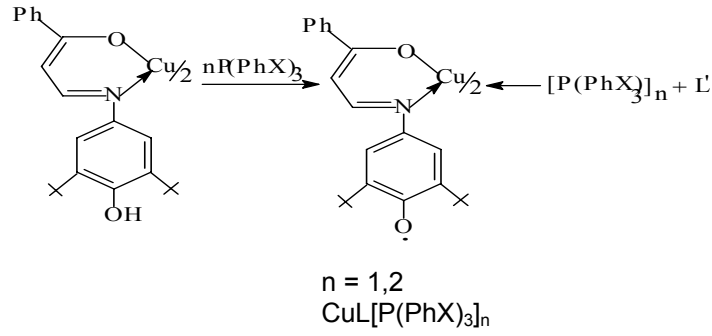


Şekil 2.11. Cu(II) iyonunun  $\text{L}_x\text{H}$  ligantları ile tepkimesi ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3$ )

Bu enteresant tepkimenin mekanizmasının incelenmesi, tepkimenin süstituentlerin elektronik ve sterik etkilerine bağlılığının incelenmesi amacıyla sterik engelli di-butil süstitüe fenoller ve anilin türevleri temelinde değişik bidentat, tridentat salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri geliştirilmiştir (Şekil 2.14-2.15) (Kasumov ve ark., 1990; Kasumov ve ark., 1991; 1993). Bütün bu komplekslerin önemli özelliği onların tert-butil grupları içemeyen benzerlerinden farklı olarak redoks aktif olmaları (kolaylıkla  $\text{PbO}_2$  ile yükseltgenmesi ve triarilfosfinlerle radikal intermediatlar üzerinden indirgenmesi), yüksek katalitik özelliğe sahip olmalarıdır. Bu reaksiyonların mekanizmaları ve kinetiği ESR spektrometresi ile incelenmiştir. Bunlardan bazılarının yapıları aşağıda gösterilmiştir.

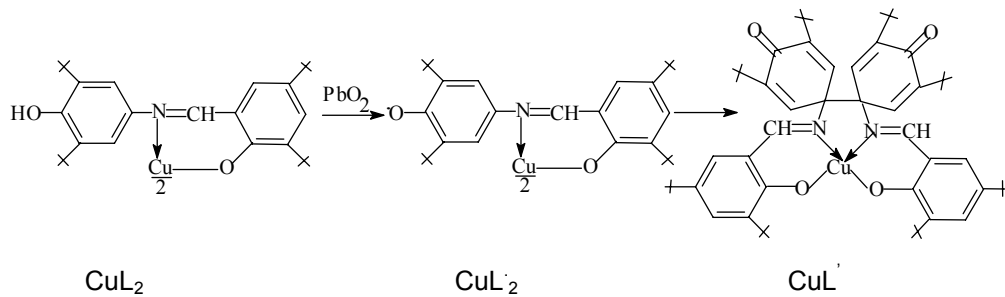


Şekil 2.12. Cu(II)'nin N-aril-2-hidroksiazo kompleksleri ve triarilfosfinlerle ile reaksiyonu



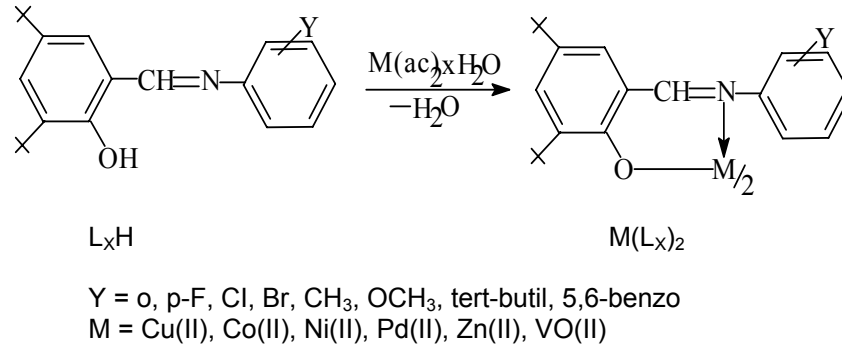
Şekil 2.13. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-β-ketimin ligandının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi

Sterik etkinin oksidatif C-C- eşleşme tepkimesine etkisini incelemek amacıyla 3,5-di-tert-butilsalisilaldehit temelinde N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandı ve onun Cu(II) kompleksi (Şekil 2.17,  $\text{CuL}_2$ ) sentezlenerek hem ligant hem de onun Cu(II) kompleksi ESR tüpünde yüksek vakum ortamında  $\text{PbO}_2$  ile yükseltgenerek fenoksil radikali ve radikal kompleks jeneredilmiştir (Kasumov ve ark.,1993). Kompleksin sentezi sırasında tersiyer butil grupları taşımayan benzer Cu(II) komplekslerinden farklı olarak oksidatif C-C eşleşme redoks tepkimesi gözlenmediği halde, elde edilen  $\text{CuL}_2$  kompleksi  $\text{PbO}_2$  ile yükseltgendiğinde radikal kompleksin ( $\text{CuL}'$ ) meydana gelmesi ve zamanla bu radikal kompleksin kayıp olması ile kinoid yapısında olan yeni  $\text{CuL}'$  kompleksin (Şekil 2.16) meydana geldiği IR, UV/Vis ve ESR spektrumlarında ortaya çıkan değişikliklere dayanarak ileri sürülmüştür.



Şekil 2.14. Bis(N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminato) Cu kompleksinin  $\text{PbO}_2$  ile yükseltgenmesi ve reaksiyon sonucunda meydana gelen radikal kompleksin oksidatif C-C eşleşmesi

Son zamanlarda HÜBAK' ça desteklenen projeler kapsamında daha önceki çalışmalarda geliştirdiğimiz sterik engelli di-tert-butil-süstitüe fenol ve anilin türevlerinden sentezlenen Schiff bazı komplekslerinin yapı benzerleri olan di-tert-butil salisilaldehit (3,5-di-tert-butilsalisilaldehit) temelinde yeni sterik engelli Schiff bazı ligantları ve onların geçiş metal kompleksleri geliştirilmiştir (Şekil 2.17) (Kasumov ve ark., 2002, Kasumov ve ark., 2004, Taş ve ark., 2003).Yapılan çalışmalar sonucunda bu ligantları Cu(II), Pd(II) ve Co(II) dışında diğer metallerle kompleks oluşturmadığı tesbit edilmiştir. Ligantların kompleks oluşturma özelliğinin düşük olmasının OH grubuna göre *orto*- konumunda olan 3-tert-butil grubundan kaynaklandığı söylenebilir. UV/Vis spektrumlarına göre *N*-aril-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminlerden *o*-Cl, *o*-Br, *o*-CH<sub>3</sub> ligantlarının bile fenol imin tautomer yapısında olduğu, *N*-alkil-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminlerin ise UV/Vis spektrumları ile beraber hem katı ve sıvı hal IR spektrumlarına göre ağırlıklı olarak ketoamin tautomer yapılarında olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.15. *N*-aril-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri



**3. MATERYAL ve YÖNTEM****3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler**

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0.1 ile 1 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- UV spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Azot gazı.
- Manyetik susseptibilite ölçümleri için ölçüm tüpleri
- Dönüşümlü voltametri için elektrotlar

**3.1.2. Kullanılan kimyasallar**

- Tez çalışmasında kullanılan amin orjinaldir.
- Bakır asetat.
- 2-amino-8-hidroksi kinolin, Salisil aldehit ve türevleri (5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>)  
DMSO, Etanol, Formik asit.
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich Firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Dönüşümlü Voltametri için destek elektrolit olarak n-butil tetraamonyumperklorat (n-Bu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>) kullanılmıştır.

### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

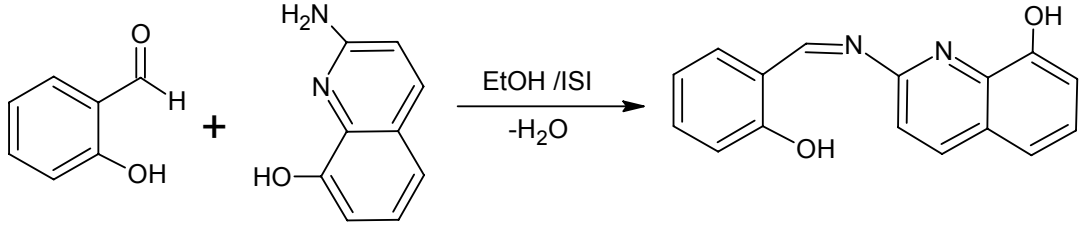
- **pH Metre:** Hanna Instruments HI 8314 pH meter.
- **<sup>1</sup>H NMR :** BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 Uv- Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazî:** Sartorius BP 110 S.
- **CV:** EcoChemie Autolab-12 elektokimyasal Analizörü

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. Bis(N-salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantlarının sentezi(L<sub>x</sub>H)

##### 3.2.1.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantının sentezi (L<sub>1</sub>H)

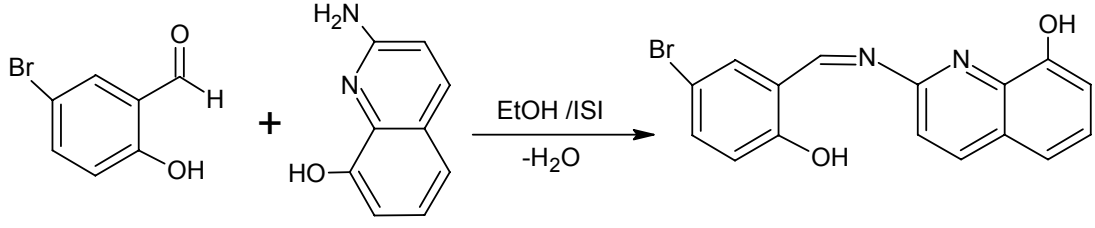
2 mmol 2-amino-8-hidroksikinolinin 50 mL sıcak etanol çözeltisi üzerine 2 mmol 2-hidroksi benzaldehitin 10 mL etanol çözeltisi ve 4-5 damla formik asit ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat karıştırılmakla hafiften kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında açık turuncu renkli kristaller oluştu. Oluşan ligant kristalleri soğuk etanolle yıkandıktan sonra etüvde kurutuldu. Erime Noktası: 167 °C; Verim : %40; Renk: açık turuncu.



Şekil 3.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantının sentezi (L<sub>1</sub>H)

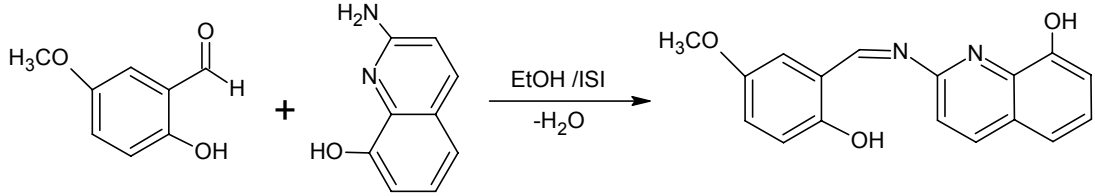
##### 3.2.1.2. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantının sentezi (L<sub>2</sub>H)

2 mmol 2-amino-8-hidroksikinolinin 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 15 mL etanolde ısıtılarak çözülen 2 mmol 5-brom-2-hidroksi benzaldehit ilave edildi ve karışıma 4-5 damla formik asit katılarak 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında turuncu renkli kristaller oluştu. Oluşan ligant kristalleri soğuk etanolle yıkandıktan sonra etüvde kurutuldu. Erime Noktası:233°C; Verim : %45; Renk: turuncu.

Şekil 3.2. N-(5-bromosalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantının sentezi (L<sub>2</sub>H)

### 3.2.1.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligantının sentezi (L<sub>3</sub>H)

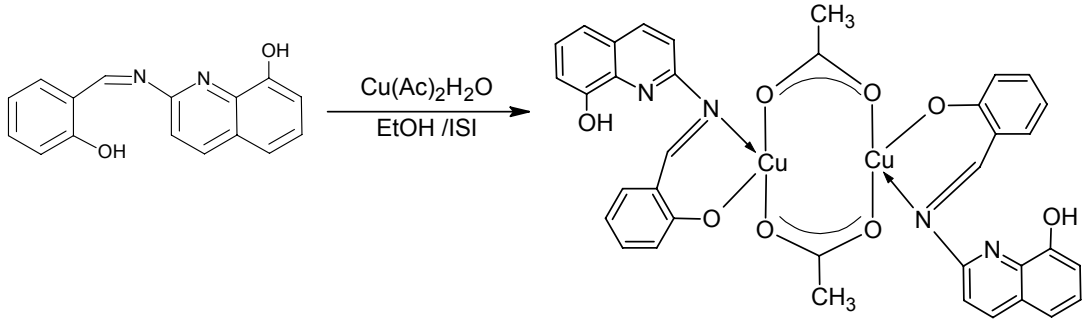
2 mmol 2-amino-8-hidroksikinolinin 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 10 mL etanolde ısıtılarak çözülen 2 mmol 5-metoksi salisilaldehit ilave edildi ve karışıma 4-5 damla formik asit katılarak 3-4 saat kaynatıldı. Isıtılmaya başladıktan 5-6 dk. İçerisinde bariz bir renk değişimi gözlemlendi. Renk açık sarıdan kırmızıya doğru değişti. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında renkli kristaller oluştu. Oluşan ligant kristalleri soğuk etanolle yıkandıktan sonra etüvde kurutuldu. Erime Noktası: 173 °C; Verim : % 90; Renk: kırmızı.

Şekil 3.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligantının sentezi (L<sub>3</sub>H)

### 3.2.2. di- $\mu$ -asetato-N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) komplekslerinin sentezi ( $\text{CuL}_x$ )

#### 3.2.2.1. di- $\mu$ -asetato-N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) kompleksinin sentezi ( $\text{CuL}_1$ )

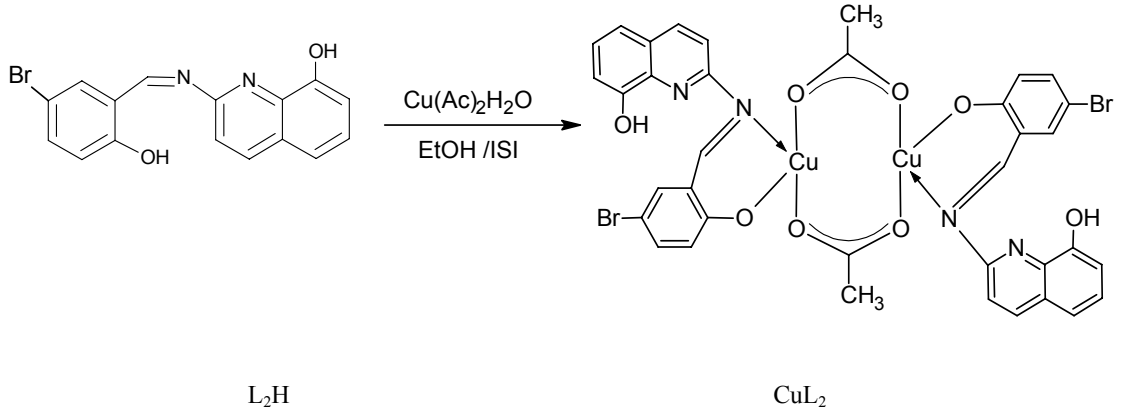
0.5 mmol  $\text{L}_1\text{H}$  ligantı 40 mL etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 mL etanolde ısıtılarak çözülmüş 0.5 mmol bakirasetat  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller etanolle yıkandı. Daha sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası :  $>270\text{ }^\circ\text{C}$ ; Verim : %42.7; Renk: yeşil.



Şekil 3.4.  $\text{CuL}_1$  kompleksinin sentezi

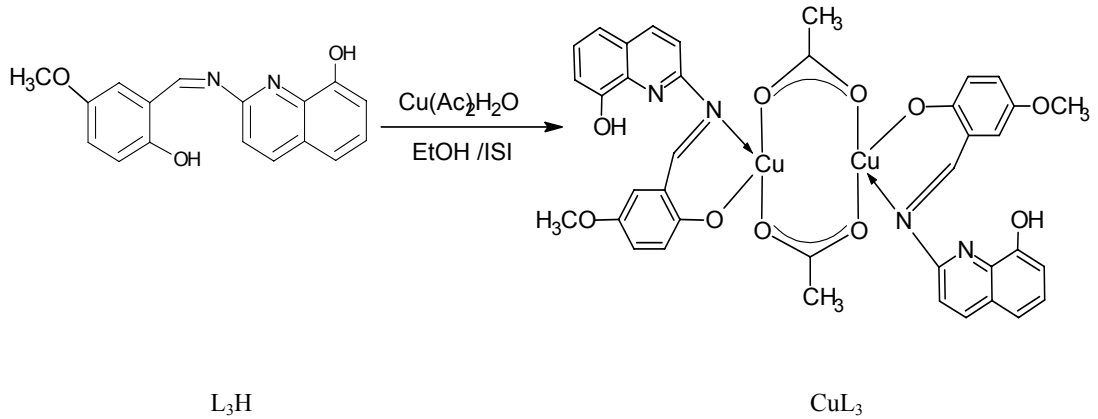
#### 3.2.2.2. di- $\mu$ -asetato-N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) kompleksinin sentezi ( $\text{CuL}_2$ )

0.5 mmol  $\text{L}_2\text{H}$  ligantı 40 mL etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 mL etanolde ısıtılarak çözülmüş 0.5 mmol bakirasetat  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller etanolle yıkandı, daha sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası :  $>270\text{ }^\circ\text{C}$ ; Verim : %45.2; Renk: yeşil.

Şekil 3.5. CuL<sub>2</sub> kompleksinin sentezi

### 3.2.2.3. di- $\mu$ -asetato-N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) kompleksinin sentezi (CuL<sub>3</sub>)

0.5 mmol L<sub>3</sub>H ligantı 50 mL etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 mL etanolde ısıtılarak çözülmüş 0.5 mmol bakırasetat Cu(Ac)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 mL kalıncaya kadar 1-2 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller etanolle yıkandı. Daha sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası : >270 °C; Verim : %44.5; Renk : koyu yeşil

Şekil 3.6. CuL<sub>3</sub> kompleksinin sentezi

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

#### 4.1.1. Sentezlenen ligandların spektroskopik yöntemlerle açıklanması

Bölüm 3.2’de salisilaldimin ligandları ( $L_1H$ ,  $L_2H$ ,  $L_3H$ ) sentezlendi. Elde edilen ligandlar çeşitli spektroskopik yöntem ve teknikler kullanılarak karakterize edildi. Ligandların elementel analiz sonuçları önerilen yapıları desteklemektedir.

**IR spektrumlar** : IR spektrumu KBr diskleriyle alınmıştır. Bu  $L_xH$  ligantlarının IR spektrumlarında  $\nu(CH=N)$  azometin grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $1612-1619\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir (Çizelge 4.3). Farklı geometrik yapıya sahip iki  $\nu(OH)$  için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $3374-3392\text{ cm}^{-1}$  ve  $3366-3344\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Ayrıca  $L_3H$  ligandı için beklenen alifatik  $\nu(CH)$  gurubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler  $2830-2833\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir.

**Elektronik spektrumlar** :  $L_xH$  ligantlarının elektronik spektrumları etanol, dimetilsülfoksit ve kloroform çözücülerinde alınmıştır (Çizelge 4.1). Çizelge 4.1’den görüldüğü gibi  $L_1H$ ,  $L_2H$  ve  $L_3H$  ligandlarının elektronik spektrumlarında  $209-396\text{ nm}$  aralığında absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu pikler literatür bilgilerine dayanarak,  $CH=N$  kromofomu ile benzen halkalarını kapsayan molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine aittir (Nakamoto, 1997). Ek Şekil 10 ve Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi 5-H, 5-Br ve 5-OCH<sub>3</sub> süstitüe ligantların etanol, kloroform ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltilerinde  $230-350\text{ nm}$  aralığında omuz şeklinde absorpsiyonlar gözlemlendi. Bu piklerin etanol çözücülerinde meydana gelmesi olası olan keto-amin tautomer yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Nakamoto, 1997).

Çizelge 4.1. Ligandların elektronik spektrumları

Ligand	Çözücü	Elektronik Spektrum $\lambda$ nm, (log $\epsilon$ )
L <sub>1</sub> H	EtOH CHCl <sub>3</sub>	208(5.51), 239(5.17), 262(5.52), 316(5.05), 348(4.62) 228(4.85), 230*(4.84), 245(4.91), 291(5.15), 364(4.90) g.
L <sub>2</sub> H	EtOH CHCl <sub>3</sub>	210(3.72), 242*(3.50), 259(3.68), 291*(2.98), 341(2.86)g. 249, 290, 328, 373 g.
L <sub>3</sub> H	EtOH CHCl <sub>3</sub>	208(3.41), 233(3.27), 261(3.44), 293*(2.71), 348(2.62)g. 240(5.0), 253*(5.01), 292(5.15), 329*(4.67), 347(4.71), 396(4.77)g.

\*Omuz, g = geniş

**<sup>1</sup>H-NMR spektrumlar** : L<sub>1</sub>H ligandının CDCl<sub>3</sub>'te alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 13.2 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 9.50 ppm'de singlet, kinolindeki azota komşu 1 protonluk aromatik CH 8.28-8.25 ppm'de dublet ve diğer aromatik CH pikleri 7.90-6.74 ppm arasında 8 protonluk multipler pikleri gözlemlendi. Ayrıca kinolindeki 1 protonluk OH piki 4.76 ppm'de singlet olarak gözlemlendi.

L<sub>2</sub>H ligandının CDCl<sub>3</sub>'te alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 13.3 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 9.40 ppm'de singlet, kinolindeki azota komşu 1 protonluk aromatik CH 8.24-8.26 ppm'de dublet ve diğer aromatik CH pikleri 7.70-6.95 ppm arasında 8 protonluk multipler pikleri gözlemlendi.

L<sub>3</sub>H ligandının CDCl<sub>3</sub>'te alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 12.9 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 9.49 ppm'de singlet, kinolindeki azota komşu 1 protonluk aromatik CH 8.27-8.25 ppm'de dublet ve diğer aromatik CH pikleri, 7.53-7.02 ppm arasında 8 protonluk multipler pikleri, 3.88 ppm'de CH<sub>3</sub> piki, 4.80-5.00 ppm arasında 1 protonluk yayvan pik gözlemlendi.

Elde edilen ligandların Cu(II) ile kompleksleri CDCl<sub>3</sub>'te çözünmediğinden <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınamadı.



<sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri sentezlenen bütün ligandların beklenen yapılarını desteklemektedir. Böylece, elementel analiz değerleri, elektronik, UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından elde edilen bütün veriler ligantların yapılarını kanıtlamaktadır.

#### 4.1.2. Sentezlenen komplekslerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması

L<sub>x</sub>H ligandlarının Cu(Ac)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O metal tuzu ile bölüm 4'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda M(L<sub>x</sub>H) ile gösterilen çift çekirdekli (dinükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. CuL<sub>x</sub> komplekslerinin yapıları onların elementel analizleri, spektroskopik ve manyetik ölçmelerin sonuçlarına dayanılarak aydınlatılmıştır. Elementel analiz sonuçları komplekslerde metal:ligant oranının 1:1 olduğunu, dolayısıyla [N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin]Cu(II) komplekslerin CuL<sub>x</sub> yapısında olduğunu göstermektedirler. Kompleksler etanolda çok az çözünmesine karşın CHCl<sub>3</sub> da zayıf, DMSO gibi kuvvetli bir polar çözücüde iyi çözünüyorlar.

**IR spektrumlar** : Çizelge 4.3'te gözüktüğü gibi ligandların (L<sub>1</sub>H, L<sub>2</sub>H, L<sub>3</sub>H) IR spektrumlarında gözlenen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  azometin grubunun karakteristik piklerinin sırasıyla 1614 cm<sup>-1</sup>, 1612 cm<sup>-1</sup>, 1618 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Ancak kompleks oluşumundan sonra piklerin yayvan olması  $\nu(\text{C}=\text{N})$  azometin grubunun görünmemesine neden olmaktadır 1622 cm<sup>-1</sup>, 1622 cm<sup>-1</sup>, 1624 cm<sup>-1</sup> piklerinin görülmesi ve elementel analiz sonuçlarının da asetat gruplarının varlığını desteklemesi nedeniyle bu piklerin asetat karbonillerine ait olabileceği düşünülmektedir. Yine  $\nu(\text{OH})$  grubuna ait karakteristik IR spektrumlarının 3392-3374 cm<sup>-1</sup> aralığından 3442-3440 cm<sup>-1</sup> aralığına kayması, farklı geometrik yapıdan dolayı diğer  $\nu(\text{OH})$  grubuna ait karakteristik IR spektrumlarının 3366-3344 cm<sup>-1</sup> aralığından 3339-3280 cm<sup>-1</sup> aralığına kayması belirtilen yapıyı desteklemektedir.

**Elektronik spektrumlar** : CuL<sub>x</sub> komplekslerinin elektronik spektrumları CHCl<sub>3</sub>, EtOH ve DMSO çözücülerinde alınmıştır (Çizelge 4.2). Çizelgede görüldüğü komplekslerin elektronik spektrumlarında hem  $\nu(\text{C}=\text{N})$  grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri hem de ligand metal

arasındaki  $\pi$  elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini arttırdığı için 210-350 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligand'dan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir. DMSO çözücüsü içinde 400-775 nm aralığında zayıf d-d geçişlerinden dolayı bantların görülmesi ligandın metale bağlandığını gösterir. Çizelgeden görüldüğü gibi absorpsiyon bandlarının dalga boyları çözücülerin polaritesine bağlı olarak değişmektedir. Bu değişmelerin çözücü moleküllerinin direkt Cu(II) iyonu ile etkileşmesi sonucunda meydana geldiği söylenilebilir.

**Manyetik momentum ölçümleri** :  $CuL_x$  komplekslerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik süsseptibilite değerlerine göre bulunmuş manyetik momentum değerleri (1.12-1.28 B.M) bir elektronun spin momentum değerinden çok daha küçük olduğu bulunmuştur. Manyetik momentum değerlerinin bu kadar küçük olması katı halde komşu moleküller arasında antiferromanyetik etkileşmenin var olduğunu göstermektedir (Figgs, 1967).

Çizelge 4.2.  $CuL_x$  komplekslerin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve manyetik momentum değerleri

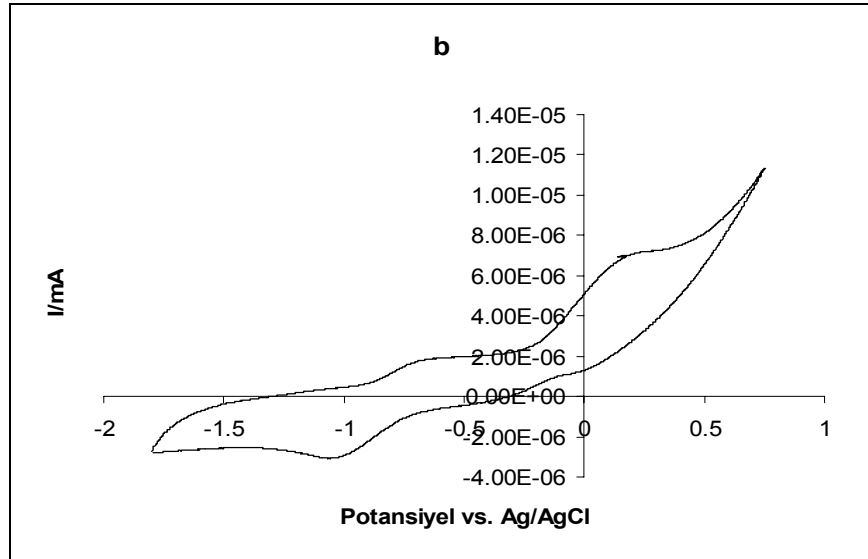
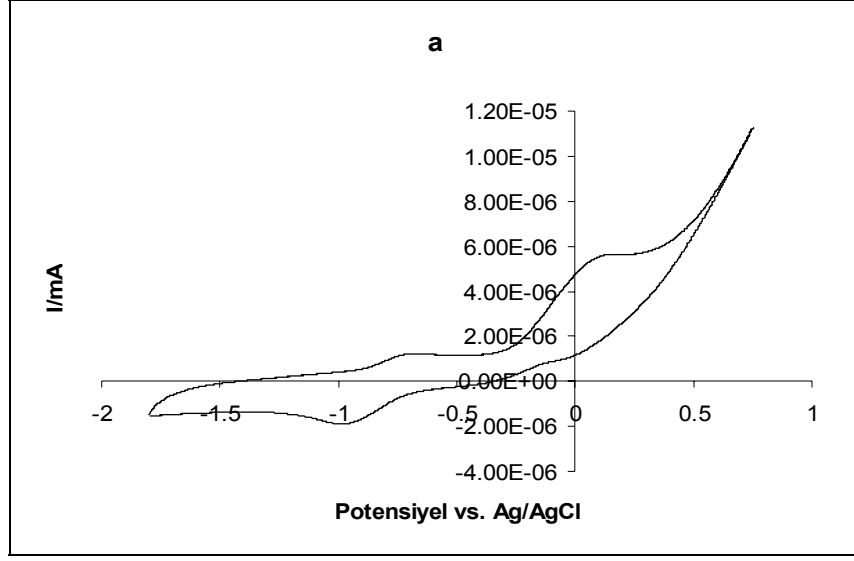
$ML_x$	Manyetik Momentum ( $\mu_B$ )	Çözücü	Elektronik Spektrum $\lambda$ nm (log $\epsilon$ )
$CuL_1$	1.12	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	230, 241, 275, 331*, 377 g. 196, 211, 240, 271, 326, 370 g. 284*z., 296, 316*, 331*, 372*ç.y., 410*
$CuL_2$	1.18	CHCl <sub>3</sub> EtOH DMSO	233*(-0.59), 240*(-0.89), 274*, 316*, 374g 196, 212, 241, 271, 326, 382* 288, 294*, 298, 319, 329, 393*, 408*
$CuL_3$	1.28	EtOH DMSO	211, 229, 270, 328, 363 388*(5.2)ç.z, 395*(5.2)ç.z, 409*(5.21)ç.z, 416*(5.21)ç.z, 421*(5.21)ç.z, 462*

\*omuz, ç.z = çok zayıf, ç.y = çok yayvan, g = geniş

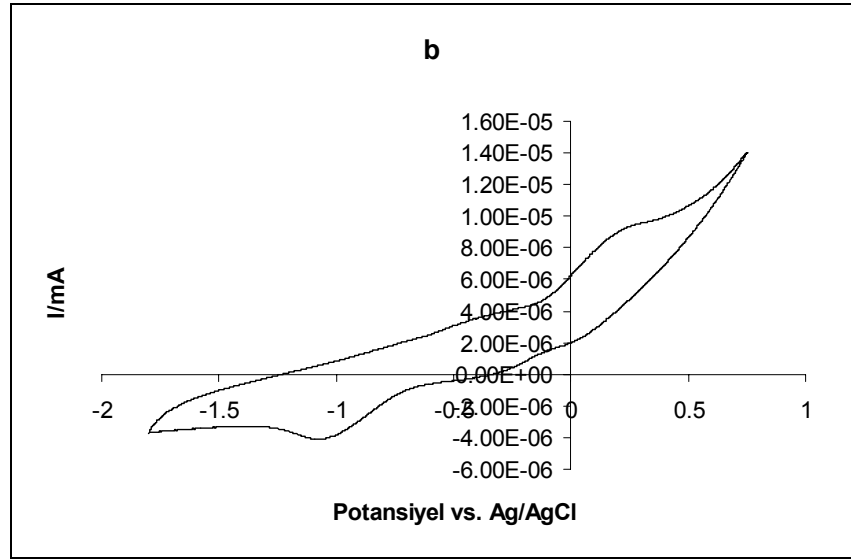
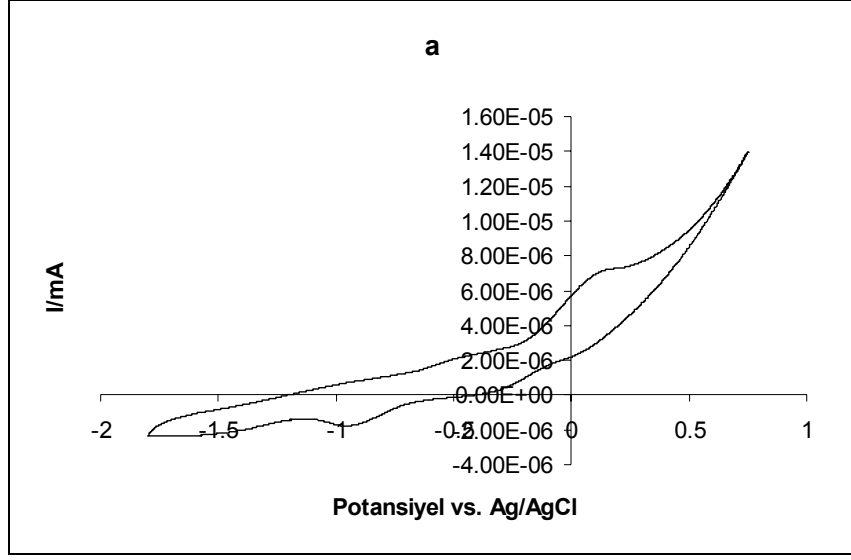
Çizelge 4.3. Ligand ve komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (m.a.), erime noktaları (e.n), verimleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	M.A. g/mol	IR spektrum (cm <sup>-1</sup> )			E.N. (°C)	Vrm (%)	Elementel Analiz %hesap (bulunan)		
		νC=N	νOH	νCOO			C	H	N
L <sub>1</sub> H C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	264	1614	3366 3392	-	168	40	72.72 (72.40)	4.54 (4.56)	10.60 (10.3)
CuL <sub>1</sub> C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub>	771	-	3280 3439	1623	>270	42.7	56.03 (56.90)	3.63 (3.41)	7.26 (7.56)
L <sub>2</sub> H C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br	343	1612	3344 3374	-	233	45	55.97 (55.60)	3.20 (3.55)	8.16 (8.06)
CuL <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	928		3339 3442	1625	>270	45.2	46.50 (46.10)	2.79 (2.46)	6.02 (6.20)
L <sub>3</sub> H C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294	1618	3344 3374	-	173	90	69.38 (69.70)	4.76 (4.79)	9.52 (9.61)
CuL <sub>3</sub> C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub>	831		3281 3440	1623	>270	44.5	54.87 (54.30)	3.85 (3.13)	6.73 (6.79)

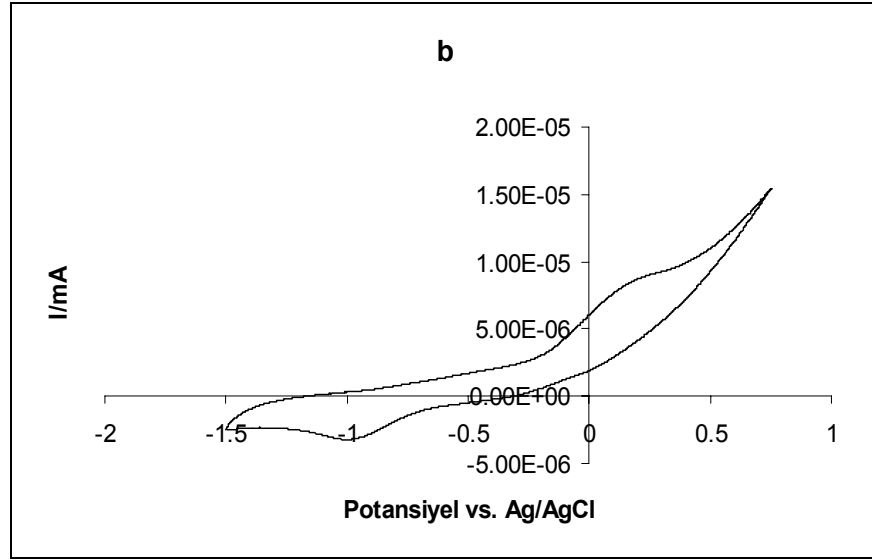
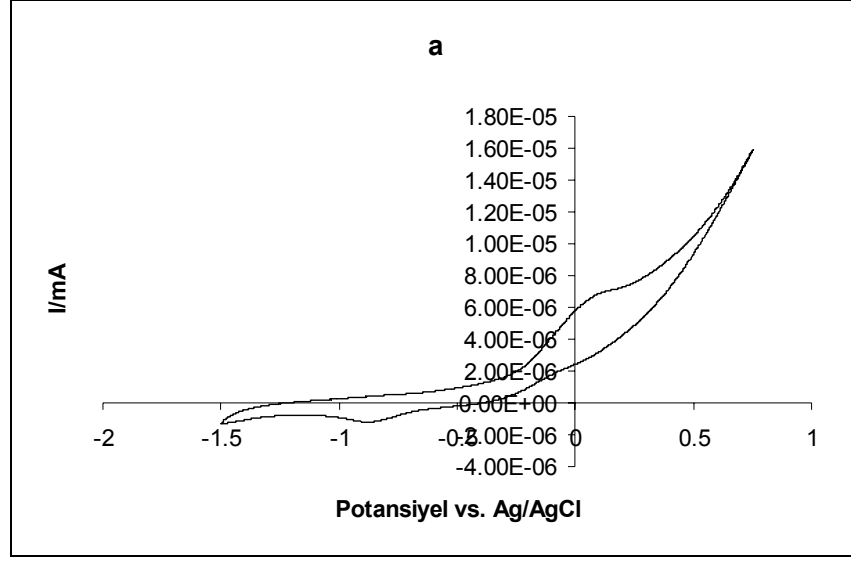
**Elektrokimyasal inceleme :** Sentezlediğimiz komplekslerin elektrokimyasal davranışlarını Ag/AgCl referans elektroduna karşı 2mm çaplı Pt çalışma elektrodu kullanılarak DMSO ortamında gerçekleştirildi. Destek elektrolit olarak dimetilsülfoksit (DMSO) içinde çözülmüş 10<sup>-3</sup> M (n-bütül tetraamonyumfosfat perklorat) n-Bu<sub>4</sub>NPClO<sub>4</sub> maddesi kullanıldı. 10<sup>-3</sup> M olan çözeltiler -2.0 ÷ + 1.0 V aralığında anodik ve katodik yönlerde tarama yapmak suretiyle incelenmiştir. Ölçme yapılmadan önce kompleksleri çözeltisinden yaklaşık 1dak. süresince N<sub>2</sub> gazı geçirerek ortamdaki O<sub>2</sub> uzaklaştırılmıştır. CuL<sub>1</sub> kompleksi için şekil 4.9’da görüldüğü gibi Ag/AgCl elektrotuna karşı -2.00 ÷ 0.0 V aralığında taramada katodik bölgede E<sub>pc</sub> = -1.11 indirgenme piki ile beraber E<sub>pa</sub><sup>1</sup> = -0.69 V ve E<sub>pa</sub><sup>2</sup> = +0.14 V değerlerinde gözlenen tersinmez pikler sırasıyla Cu(0)/Cu(I), Cu(I)/Cu(II) yükseltgenme redoks çiftlerine ait edilmiştir. Bu yükseltgenme eğrilerinin tersinmez olmaları oluşan yükseltgenme ara ürünlerinin kararsız olmalarına işaret etmektedir. Bununla birlikte komplekslerin Ag/AgCl elektrotuna karşı -1.11, -1.12, -0.91’de indirgenme pikleri görüldü.



Şekil 4.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) Tarama koşulları : (a) Tarama alanı :  $-1.75 \div +0.75$  V; b)  $-1.75 \div +0.75$  Tarama hızı (a)  $0.05 \text{Vs}^{-1}$ ; (b)  $0.1 \text{Vs}^{-1}$  Tarama sayısı : a ve b için 2 alınmıştır



Şekil 4.2 N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) Tarama koşulları : (a) Tarama alanı :  $-1.75 \div +0.75$  V; b)  $-1.75 \div + 0.75$ ) Tarama hızı (a)  $0.05\text{Vs}^{-1}$ ; (b)  $0.1\text{Vs}^{-1}$  Tarama sayısı : a ve b için 2 alınmıştır



Şekil 4.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) Tarama koşulları : (a) Tarama alanı : (-2.0) ÷ (+1.0) V; b) (-2.0) ÷ (+1.0) Tarama hızı (a) 0.05Vs<sup>-1</sup>; (b) 0.1 Vs<sup>-1</sup> Tarama sayısı : a ve b için 2 alınmıştır



## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada 2-amino-8-hidroksikinolin ve salisilaldehit türevleri (5-H, 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>) temelinde bazı yeni bidentat Bis(N-salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Schiff bazları ve onların Cu(II) iyonu ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları, spektroskopik(IR, UV/Vis), manyetik, elementel analiz ve elektrokimyasal ölçme teknikleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda L<sub>x</sub>H ligandlarının CDCl<sub>3</sub>'te alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 13.3-12.9 ppm arasında singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 9.50-9.40 ppm arasında singlet ve L<sub>x</sub>H ligantlarının IR spektrumlarında  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  azometin grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler 1612-1619 cm<sup>-1</sup> aralığında çıkması, ayrıca elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumlu olması beklenen yapıların oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte UV sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

CuL<sub>x</sub> komplekslerinin hepsi paramanyetik çıktığından dolayı NMR spektrumları alınamadı. L<sub>x</sub>H ligantlarının IR spektrumlarında  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  azometin grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler 1612-1619 cm<sup>-1</sup> aralıklarında ortaya çıkarken 1622-1624 aralığında (daha yüksek frekansta) çıkması ligandın metale bağlandığını göstermektedir, ancak beklenenin aksine daha yüksek frekanslara kaymaları kinolin yapısındaki azottan kaynaklanabileceği düşünülebilir. Ayrıca magnetik süssebtibilite, UV-vis. değerleri ve elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumlu olması beklenen yapıların oluştuğunu söyleyebiliriz.

IR çalışmaları ligantların metal atomları ile O ve N atomları üzerinden bağ yaptığını ve bütün komplekslerin koordine olmuş su molekülleri içerdiğini göstermiştir. Cu(II) komplekslerinin DMSO çözücüsünde alınan elektronik spektral



değerlere dayanarak çözücü molekülleri ile pentakoordine veya hezakoordine katılma kompleksleri oluşturduğu söylenilebilir.

## **5.2. Öneriler**

Bu tez çalışmasında sentezlenen komplekslerin biyolojik aktiviteleri, katalitik ve termal özelliklerinin incelenmesi ayrı bir tez çalışması olarak verilebilir.

## KAYNAKLAR

- BENCINI, A. BENELLI, C. and GATTESCHIO, I., 1984. The Angular Overlap Model for the Description of the Paramagnetic Properties of Transition Metal Complexes., *Coord. Chem. Rev.*, 60: 131-169.
- BENCINI, A. and MIDOLLINI, S., 1992. Some Synthetic and the Theoretical Aspects of the Chemistry of Polynuclear Transition-metal Complexes., *Coord. Chem. Rev.*, 120 : 87-136.
- BERTRAND, I. A., and KOLLEY, I. A., 1970. Polynuclear Copper(II) Complexes With Oxygen Bridges; the Relationship Between Magnetic Properties and Structure. *Inorg. Chem. Acta*, 4 (2) : 203-209.
- BERTRAND, I. A., and ELLER, R. G., 1972. Polynuclear Complexes of Aminoalcohols and Iminoalcohols As Ligands: Oxygen-Bridged and Hydrogen Bonded Species. *Progr. Inorg. Chem.* : New York-London-Sidney. John Wiley & Sons, 21 : 29-54.
- CARBONARO, L., LIANG, G.G., ISOLA, M., and SENATORE, L., 2000. Kinetic Study of Ligand Release Promoted by Ammonium Ion on Bis(N-alkylsalicylidimino) Zinc(II) Complexes in Aprotic Solvent., *Inorg. Chem. Acta.*, 303 (1) : 40-46.
- CHAUDHURI, P., HESS, M., WEYHERMÜLLER, T., and WIEGHARDT, K., 1999. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols by a new Mononuclear Cu(II) Radical Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (8) : 1095-1098.
- CHESSMAN, T. P., HALL, D., and WATES, T. N., 1966. The Absorption Spectra of Copper(II) Complexes of Intermediate Stereochemistry. *J. Chem. Soc. (A)*. (6) : 694-695.
- DIAMONTIS, A.A., WEIGOLD, H., and WEST, B.O., 1967. The Coordination of Salicylidene-imines with Transition Metal Ions. Charge-Transfer Spectra of Cobalt(II) Complexes. *J. Chem. Soc. (A)*, (4) : 1281-1284.
- DWYER, F.D., and MELLOR, D.P., 1964. *Chelating Agents and Metal Chelates.*, New York-London. Academic Press, 480p.
- FIGGS, B. N., 1967. *Introduction to Ligand Fields.* Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York-London-Sdney, 510p.
- GERLOCH, D. H., and HOLM, R. H., 1970. The Solution Stereochemistry of Four-Coordinate Bis(chelate) Metal Complexes. Further Experimental Results and Summary of Stereochemical Trends. *Inorg. Chem.*, 9 (3) : 588-594.
- GERLOCH, D. H., and HOLM, R. H., 1969. Preparation and Stereochemistry of Bis-chelate Chromium(II), Manganese(II), Iron(II) and Cobalt(II) Complexes of the Types M-O<sub>4</sub> and M-O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.*, 8 (11) : 2292-2297.
- HARRIS, C. M., and SINN, E., 1968. Metal Complexes as Ligands. V. Binuclear Copper(II) Complexes Derived From Schiff Base Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (10) : 2723-2736.
- HÜSEYİNOVA, M.K., KASUMOV, V.T., MEDJİDOV, A.A., ve MAMEDOV, H.S., 1982. (3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diokso-di-sikloheksan-2,2',5,5'-tranel,1,1-Di-salisilideniminato)Cu(II) ve Bis(N-3,5-di-tert-butyl-4-okso-siklo

- heksa-2,5-i-en-1-imino)-oksivinil-orto oksibenzilidenato) Cu(II) komplekslerinin kristalite ve moleküler yapısı. J.Strukt.Khimii., 23 (4) : 114-119.
- KASUMOV, V.T., MEDJİDOV, A.A., GOLUBEVA, İ.A., ŞUBİNA, O.V., ve RZAEV, R.Z. 1991. Geçiş Metallerin Sterik Engelli Fenoller içeren dört dişli Ligandlarla Komplekslerinin Sentezi ve Magnetik özelliklerinin İncelenmesi. Koord. Khim., 17 (32) : 1698-1703.
- KASUMOV, V.T., MEDJİDOV, A.A., RZAEV, R.Z., GOLUBEVA, ve I. A., 1993. Yeni Bis(N-3,5-di-*tert*butyl-4-hidroksifenil)-2,4-di-*tert*-tylsalisilaldiminato) Cu(II) ve onun Serbest Radikal Komplekslerinin Sentezi. Rus. J.Coord.Chem., 19 (12) : 933-938.
- KASUMOV, V.T. and KÖKSAL, F. 2001. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Salicylaldimines Containing Sterically Hindered Phenol. Further Studies of Oxidative C-C Coupling in a New Cu(II) Salicylaldiminates, Zeit. anorg. allg.Chem., 627 : 2553-2558.
- KASUMOV, V. T., 2001. Synthesis, Spectroscopic Characterization and ESR Studies on Electron Transfer Reactions of Bis[N-(2,6-Di-*Tert*-Butyl-1-ydroxyphenyl) salicylaldiminato]Cu(II) Complexes with PbO<sub>2</sub> and PPh<sub>3</sub>, Spectrochimica Acta A, 57 (8) : 1649- 1662.
- KASUMOV, V.T., HÜSEYİNOVA, M.K., MEDJİDOV, A.A. ve AMİRASLANOV, İ.R., 1981. Cu(II)' nin 1-metoksi-2,6-di-*tert*-butil-4-N-salisilaldiminlerle Selat Bileşiklerinin Sentezi, Özellikleri, ve Kristal Yapısı, J. Strukt.Khim., 2 (6) : 129-134.
- KASUMOV, V.T., LYUBÇENKO, S.N., MEDJİDOV, A.A., KOGAN, V.A., ve SVETS, A.A., 1990. Sterik Engelli Fenol içeren Cu(II) Ketoamin Komplekslerinde Yükseltgenme-indirgenme Reaksiyonlarının ESR metodu ile İncelenmesi. Koord. Chim., 16 (12) : 1633-1636.
- KASUMOV, V.T., ve MEDJİDOV, A.A., 1990. Cu(II) Azokomplekslerinin Trifenilfosfinlerle Etkileşmesinde Yükseltgenme-indirgenme Reaksiyonları. Koord. Chim., 16 (10) : 1355-1459.
- KATO, M., IMAI, K., MUTO, Y., and JONASSEN, H. B., 1973. Stereochemistry of Three Types of Binuclear Copper(II) Chloride Complexes With N-Substituted Salicylaldimines., J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1) : 109-135.
- KNOCH, R., WILK, A., WANNAVIUS, K.Y., REINEN, D., and ELIAS, H., 1990. Spectroscopic and Kinetic Investigation of Bis(N-alkylsalicylaldiminato)Copper(II) Complexes: A Study on the Existence of Planar ↔ Tetrahedral Configuration Equilibria, Inorg. Chem., 29 (19) : 3799-3805.
- KOGAN, V. A., OSIPOV, O. A., MINKIN, V. I., and GORELOV, M. I., 1963. Dipole Moments and The Structure of The Internally Complex Connections of Copper With The Aromatic Schiffovymi Bases. Dokl. AN, USSR, 153 (3) : 594-596.
- KOGAN, V. A., KHARABAYEV, N. N., and OSIPOV, O. A., 1981. Laws Governing The cis Structure of Ploskikh Four-Coordination of Those Containing Sulfur of Chelates of The Transition Metals- Zh. Struct.Khim, 22 (10) : 126-149.
- LEWIS, J., and WILKINS 1960. Modern Coordination Chemistry. Interscience Publishers, New York, N. Y., 355p.

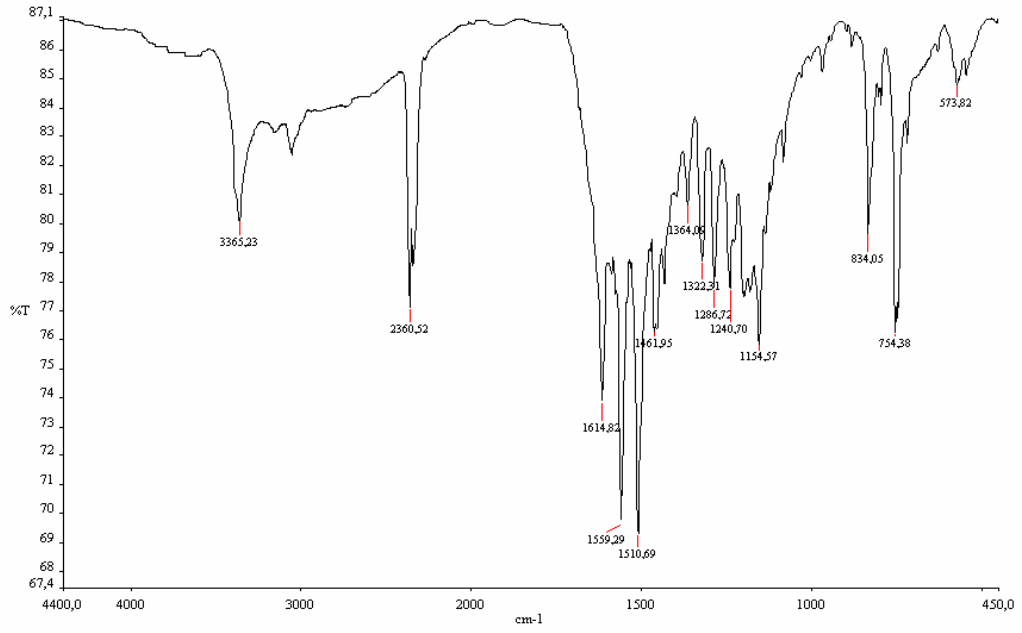
- LEWIS, J., and WALTON, R. A., 1966. Magnetic and Spectral Studies of Some Schiff-Base Complexes Derived From Bis-(salicylaldehydato)copper(II). *J. Chem. Soc. (A)*, 11 : 1559-1562.
- MEDJİDOV, A.A., KASUMOV, V.T., ve MAMEDOV, H.S., 1981. Sterik Engelli Fenoller içeren Şelat Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi. *Koord. Khim.*, 7 (1) : 66-71.
- NAKAMOTO, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 th ed., Wiley – Interscience, New York, 484p.
- NONAKA, Y., TOKII, T.T., and KIDA, S., 1974. Factors Affecting The Line With of Nitrogen Suprhyperfine Structure in The ESR Spectra of Copper(II) Complexes *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47(2) : 312-315.
- ROSENBERG, R. C., ROOT, C. A., BERNSTEIN, P. K., and CARY, H. B., 1975. Spectral Studies of Copper(II) Carboxypeptidase and Related Model Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (8) : 2096-2097.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and REDEL, G., 1960. Studies in Coordination Chemistry. IV. The Dielectric Polarization of Some Metal Complexes of N-Alkylsalicylaldimine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (4) : 815-818.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and CAVASINO, F. P., 1962. Studies in Coordination Chemistry. Investigation of the Stereochemistry of Some Complex Compounds of Cobalt(II) with N-Substituted Salicylaldimines, *J. Amer. Chem.*, 84 : 3246-3248.
- SACCONI, L., PAOLETTI, I., and CIAMPOLINI, M., 1963. The Existence of Tetrahedral  $\alpha$ -Branched Bis-(R-N-Salicylaldimine)-Nickel(II) Chelates. *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (4) : 411-416.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., PSEUDO, C., 1964. Tetrahedral Structure of Some  $\alpha$ -branched Copper(II) Chelates With Schiff Bases. *J. Chem. Soc.*, 1 : 276-280.
- SACCONI, L., 1966. Tetrahedral Complexes of Nickel(II) and Copper(II) With Schiff Bases. *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1) : 126-132.
- SHELDON, R. A. and KOCHI, J. K., 1981. *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York.
- WHITHER, M. M., 1993. *Bioinorganic Chemistry of Copper*, K. D. Karlin., Z. Tyeklar., eds.; Chapman & Hall, New York, London
- YAMADA, S., 1966. Recent Aspects of The Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 1 (4) : 415-437.
- YAMADA, S., and TAKEUCHI, A., 1982. The Conformation and Intereconversion of Schiff Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II), *Coord. Chem. Rev.*, 43: 187-204.
- YAMADA, S., 1999. R. H., EVERETT, G. W., and CHAKRAVORTY, A. J., 1966. Metal Complexes of Schiff Bases and  $\beta$ -ketoamines. *Progr. Inorg. Chem.* New York-London-Sidney. John Wiley & Sons, 7 : 83-214.
- YAMADA, S., 1999. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 27 : 537-555.

## **ÖZGEÇMİŞ**

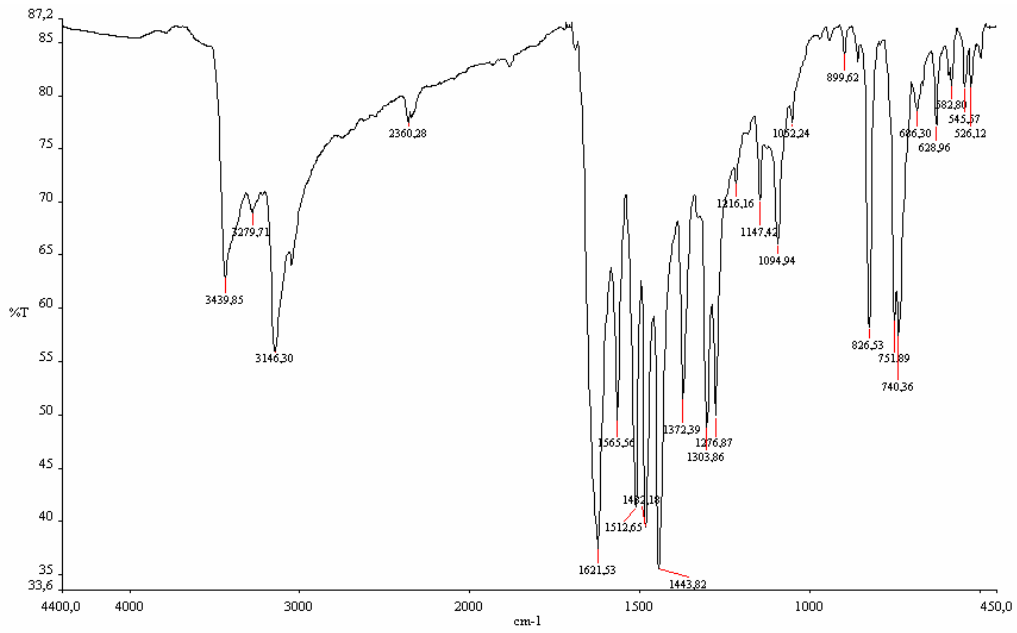
1980 yılında Tekirdağ'da doğdu. İlköğrenimini Yozgat ve Ordu'da, orta öğrenimini Ordu'da tamamladı. 2000 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılında Harran Üniversitesi'nde yüksek lisans (master) kazandı.

**EKLER**

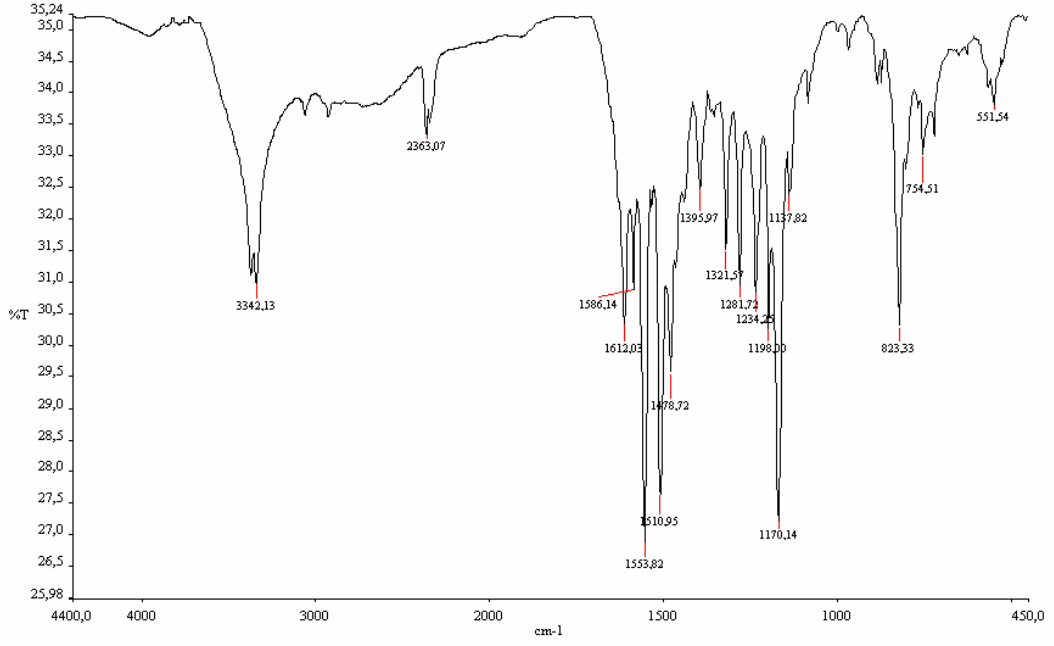
## EK 1 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



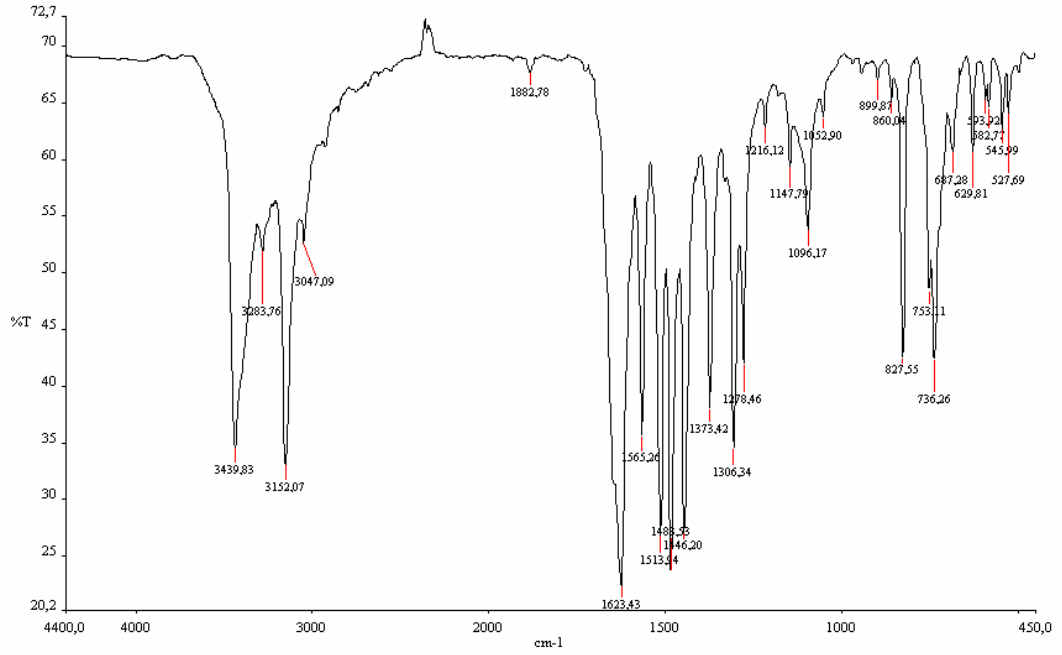
Ek Şekil 1.1.N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligandının IR spektrumu



Ek Şekil 1.2. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

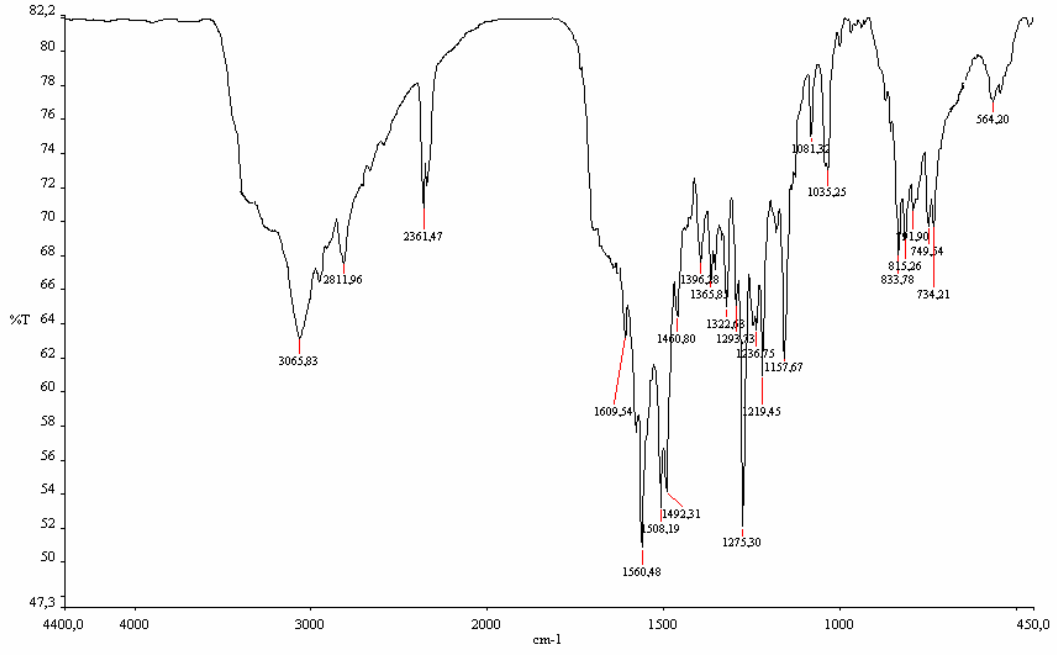


Ek Şekil 1.3. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligandının IR spektrumu

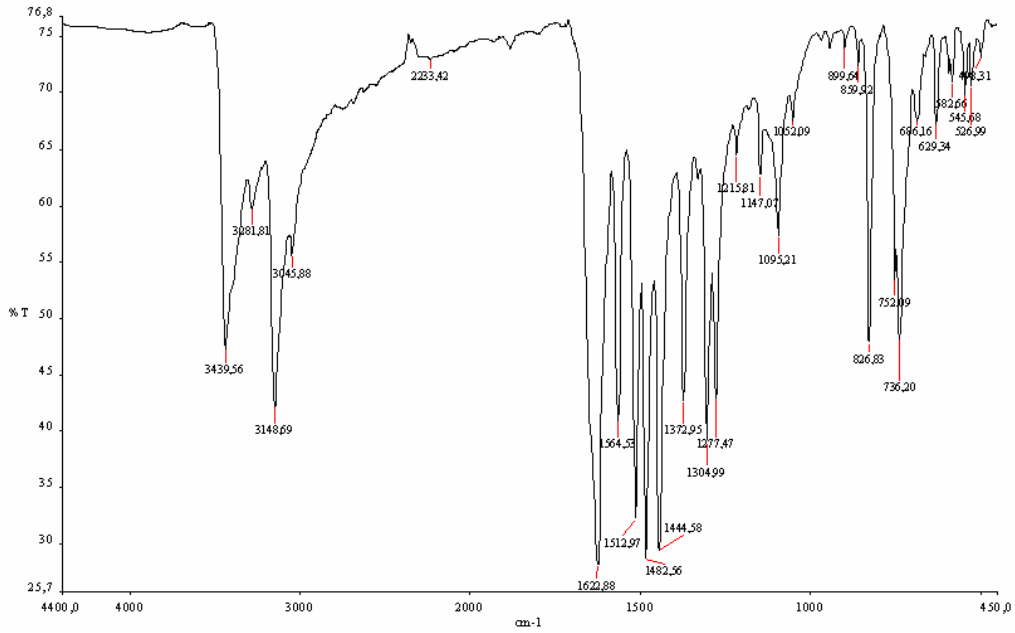


Ek Şekil 1.4. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu



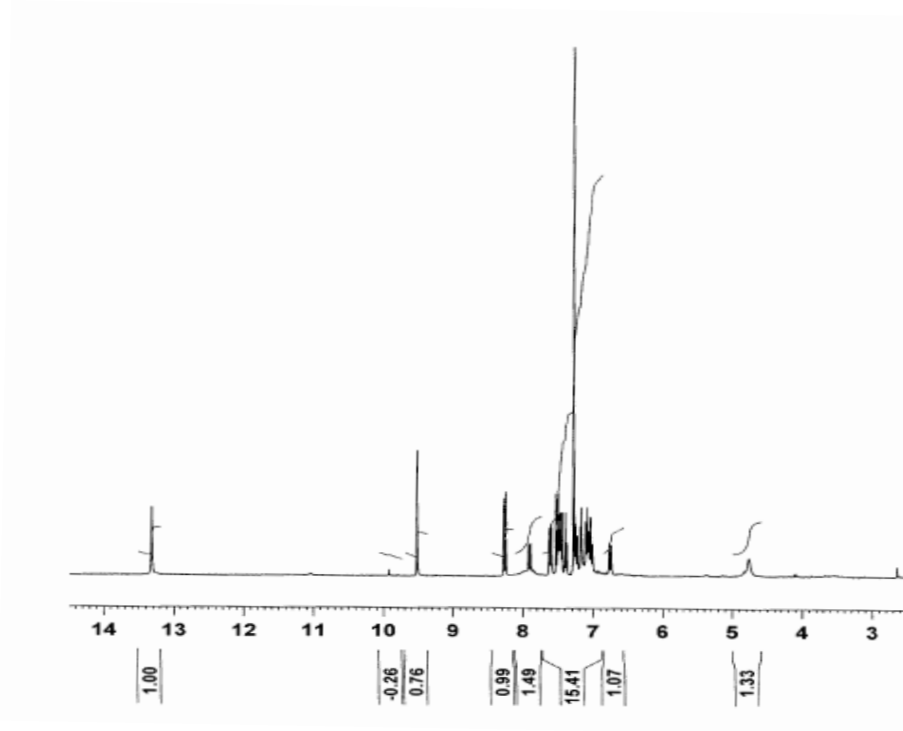


Ek Şekil 1.5. N-(5-metoksisisaliliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligandının IR spektrumu

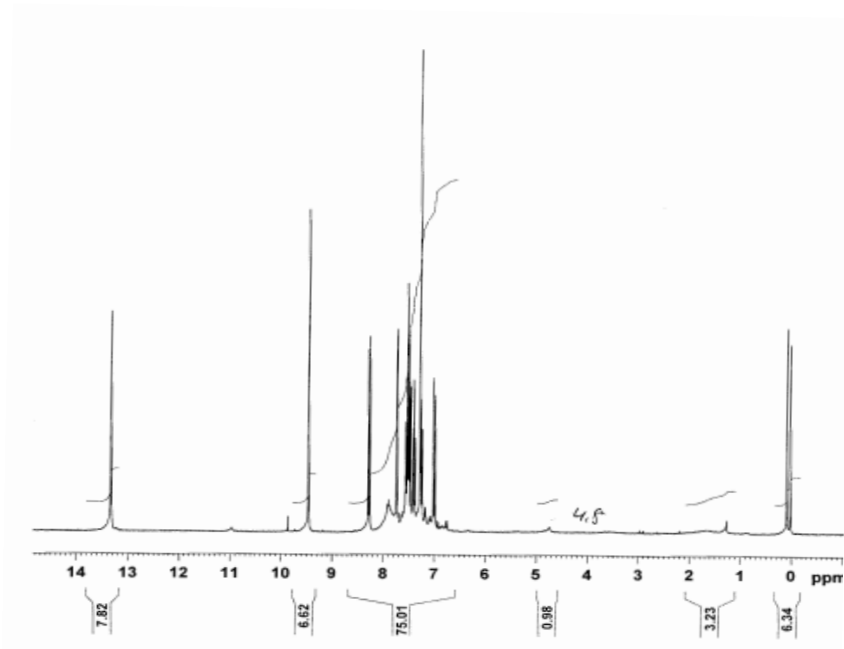


Ek Şekil 1.6. N-(5-metoksisisaliliden)-2-amino-8-hidroksikinolin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

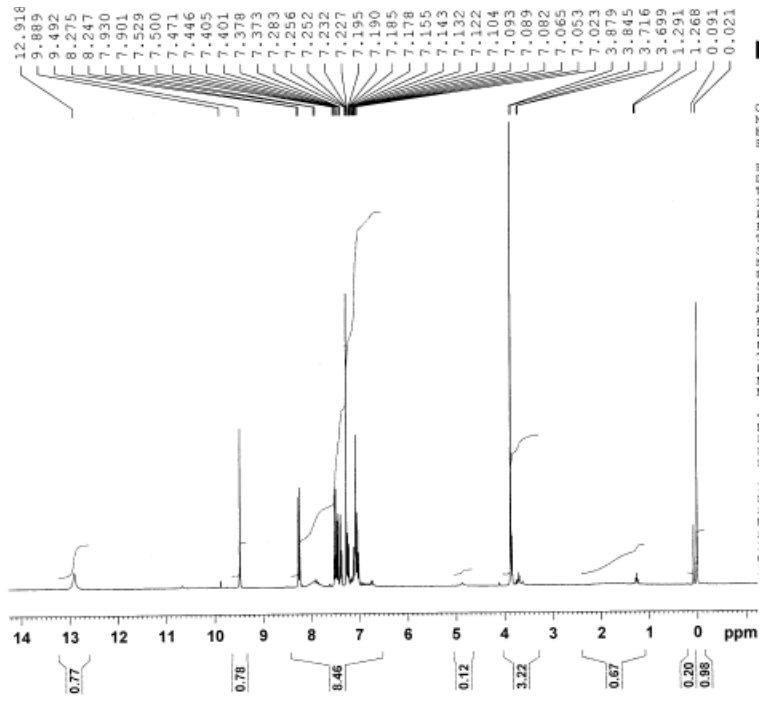
## EK 2 Sentezlenen Ligantların $^1\text{H}$ NMR Spektrumları



Ek Şekil 2.1.  $\text{L}_1\text{H}$  ligandının  $\text{DMSO-d}_6$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

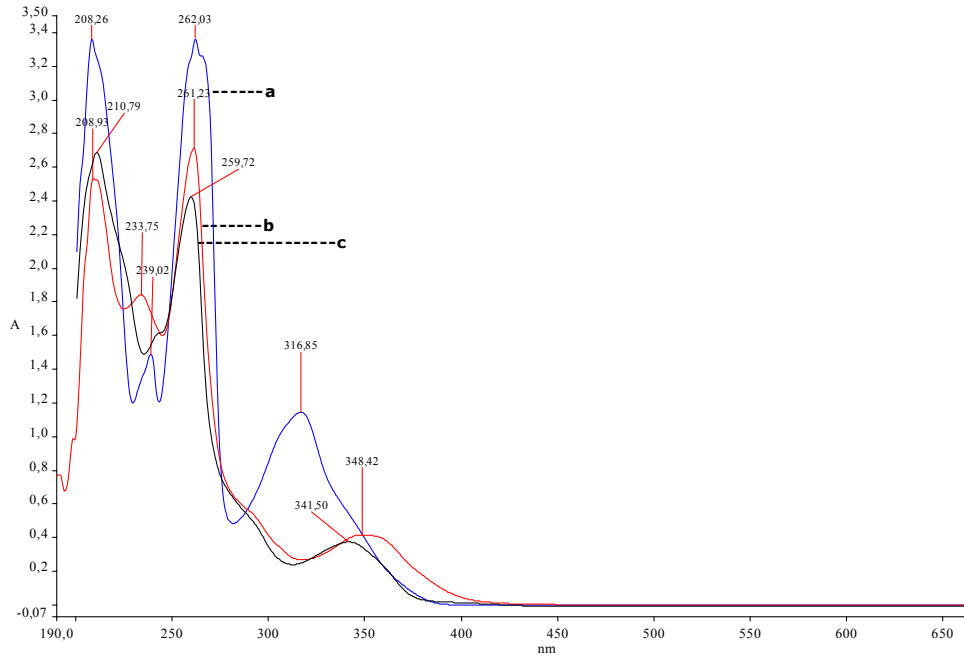


Ek Şekil 2.2.  $\text{L}_2\text{H}$  ligandının  $\text{DMSO-d}_6$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

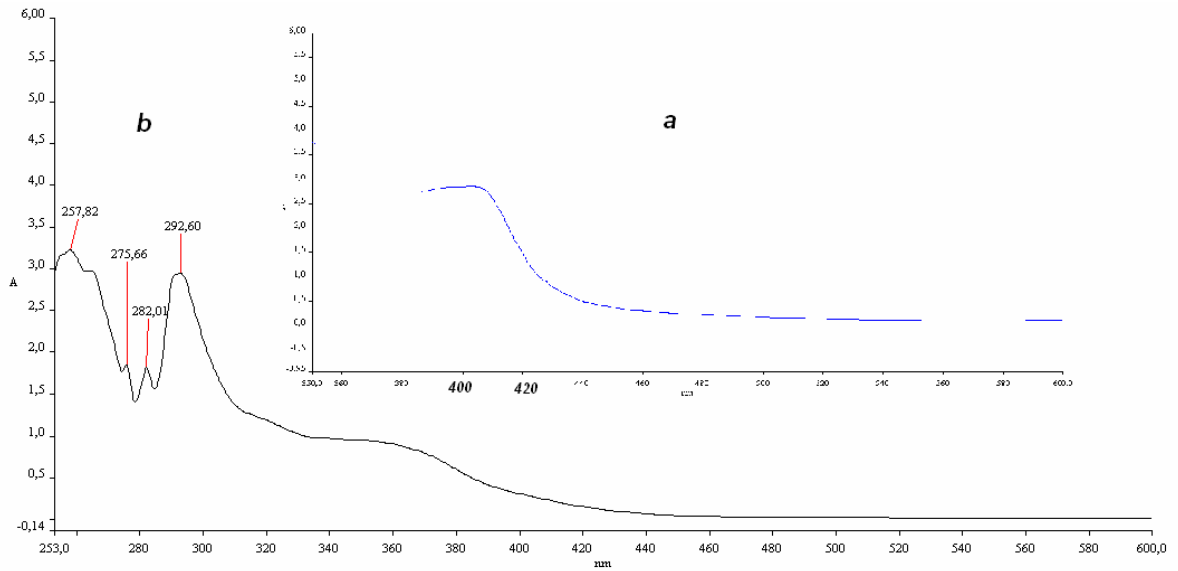


Ek Şekil 2.3.  $\text{L}_3\text{H}$  ligandının  $\text{DMSO-d}_6$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

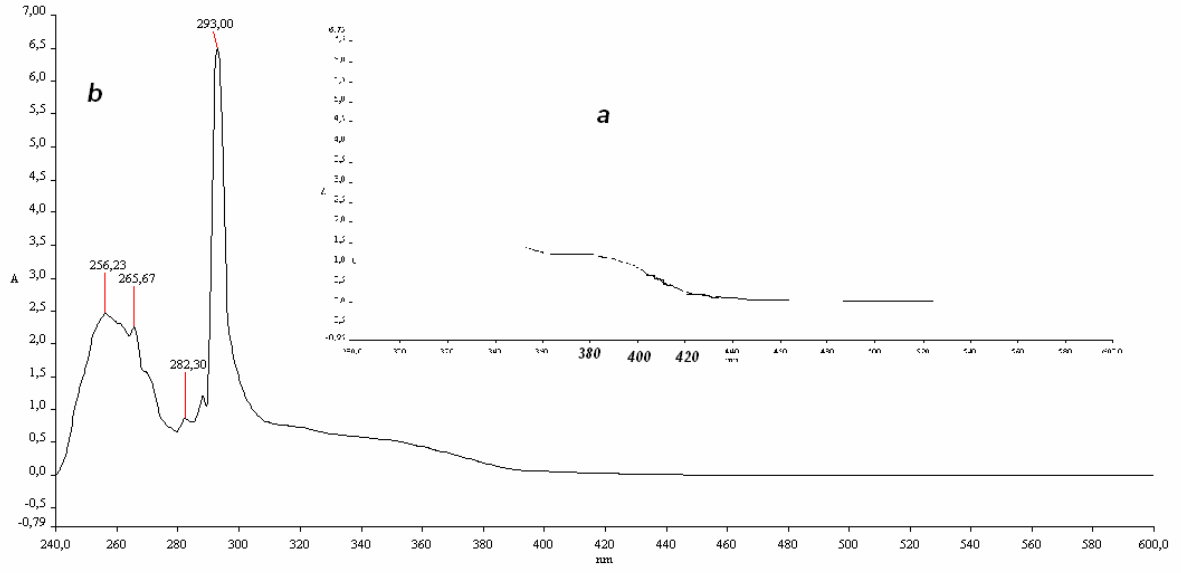
### EK 3 Sentezlenen Ligantların ve Komplekslerin Uv-Vis Spektrumları



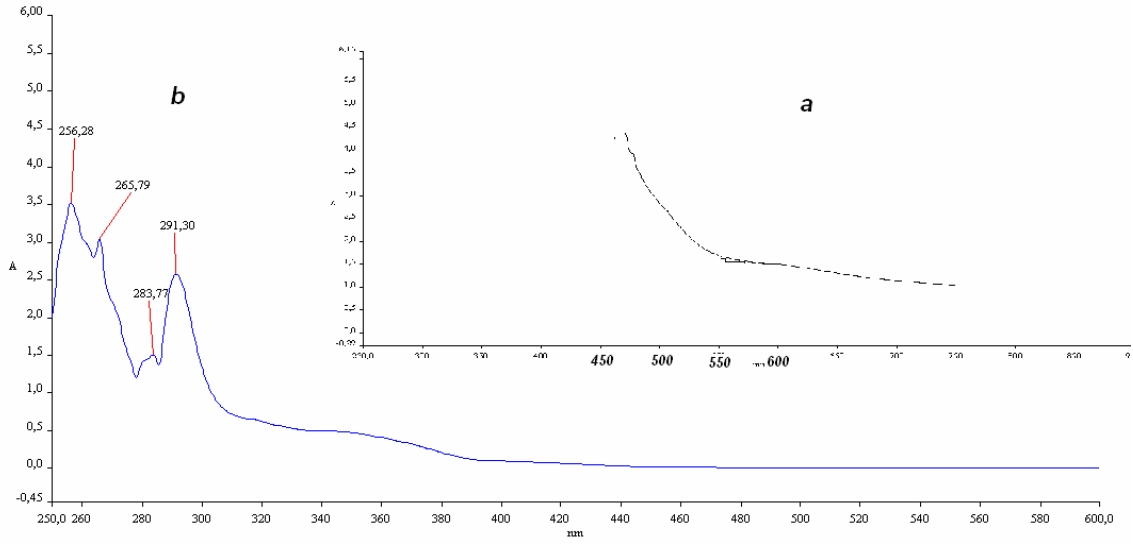
Ek Şekil 3.1. a) Etanolde N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin b) Etanolde N-(5- metoksisa lisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin c) Etanolde N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksikinolin ligandlarının UV spektrumu



Ek Şekil 3.2. a) DMSO'da N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Cu(II) kompleksi b) DMSO'da N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin UV spektrumları

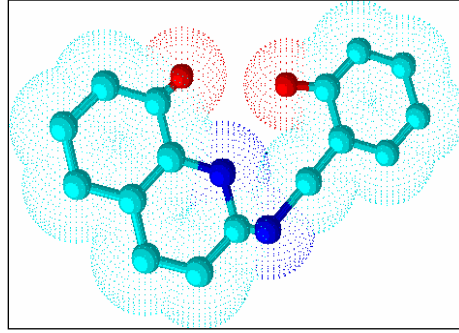
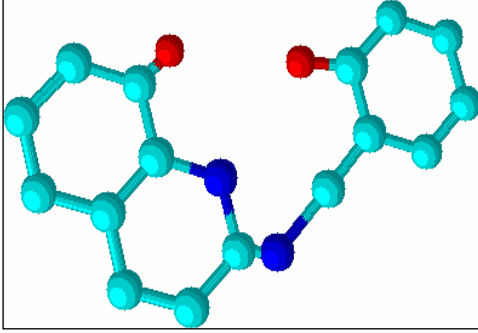


Ek Şekil 3.3. a) DMSO'da N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Cu(II) kompleksi b) DMSO'da N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin UV spektrumları

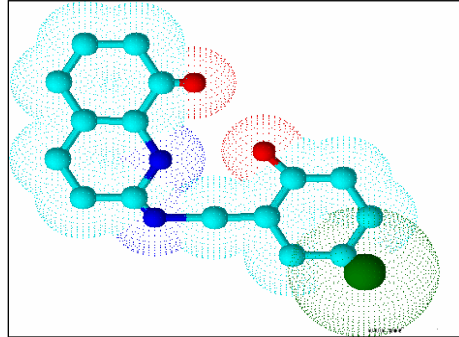
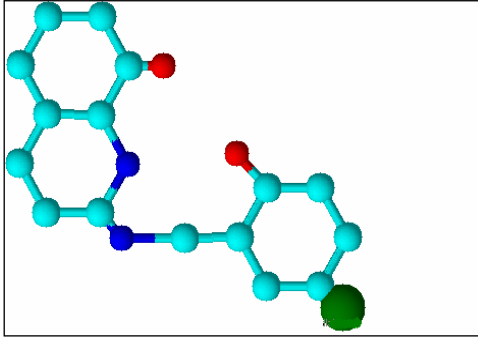


Ek Şekil 3.4. a) DMSO'da N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Cu(II) kompleksi b) DMSO'da N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin UV spektrumları

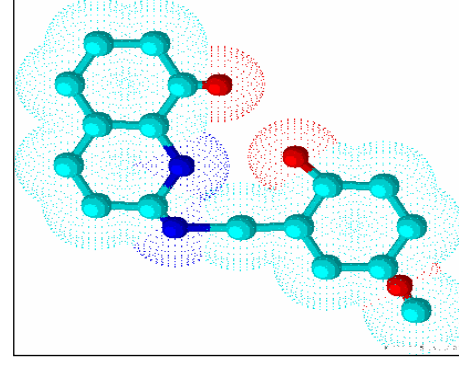
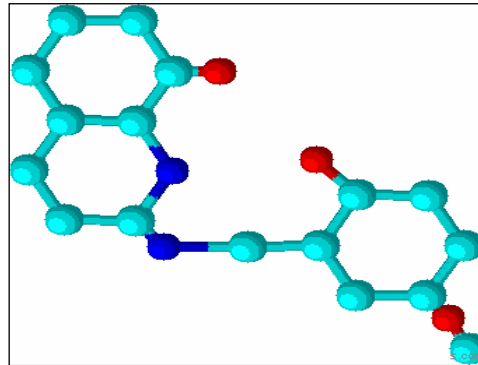
#### EK 4 Sentezlenen Ligantların ve Komplekslerin Üç Boyutlu Resimleri



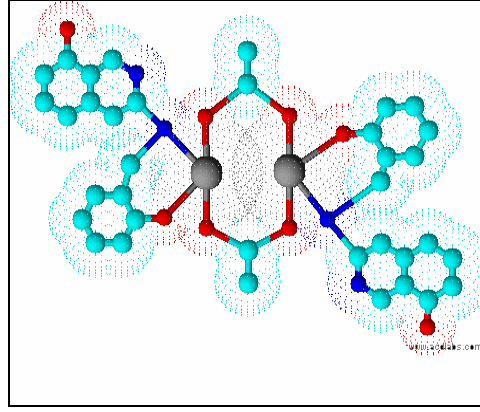
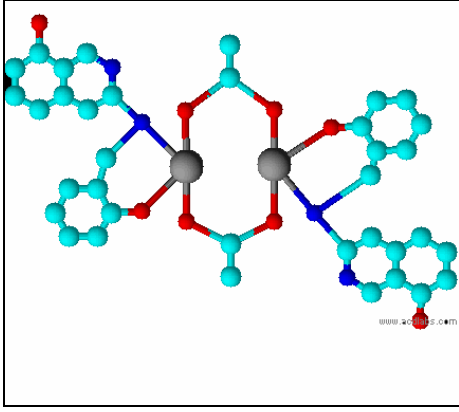
Ek Şekil 4.1. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligandının üç boyutlu şekli



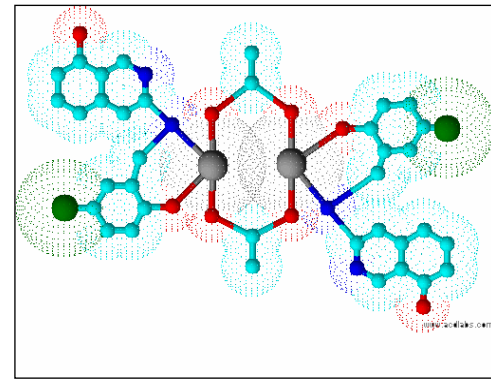
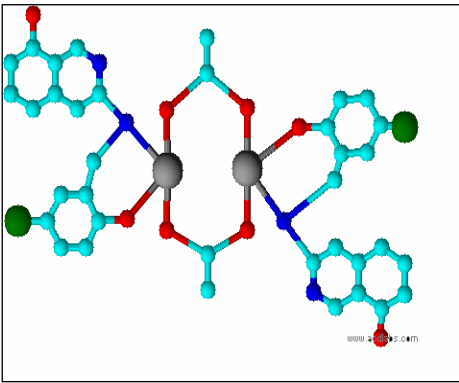
Ek Şekil 4.2. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligandının üç boyutlu şekli



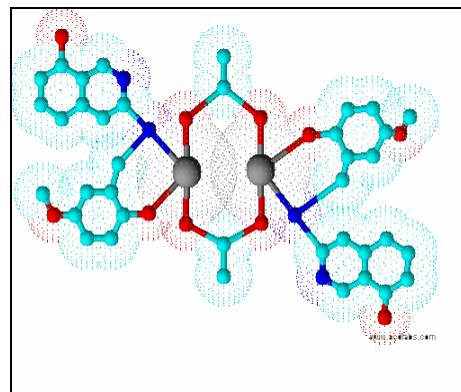
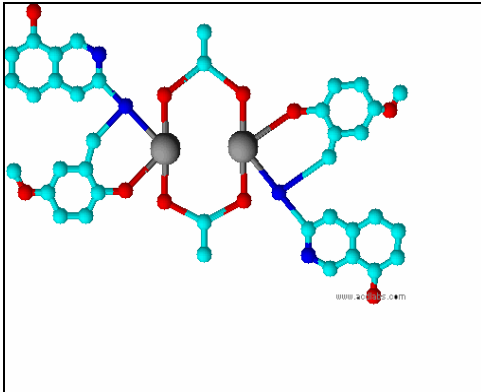
Ek Şekil 4.3. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin ligandının üç boyutlu şekli



Ek Şekil 4.4. N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Cu(II) kompleksinin üç boyutlu şekli



Ek Şekil 4.5. N-(5-bromsalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Cu(II) kompleksinin üç boyutlu şekli



Ek Şekil 4.6. N-(5-metoksisalisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Cu(II) kompleksinin üç boyutlu şekli

## ÖZET

Bu çalışmada 2-amino-8-hidroksi kinolin ve salisilaldehit türevleri (5-H, 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>) temelinde bazı yeni bidentat N-(salisiliden)-2-amino-8-hidroksi kinolin Schiff bazları ve onların Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları, spektroskopik(IR, UV/Vis), manyetik, elementel analiz ve elektrokimyasal ölçme teknikleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)'nin ligandların tümüyle oluşturduğu kanıtlanmıştır. Cu(II) komplekslerin manyetik momentum değerlerinin Cu(II) (1.12-1.28 B.M) tek spin için beklenen 1.73 B.M. den daha düşük olması katı halde komşu dinükleer Cu(II) atomları arasında antiferromanyetik etkileşmenin söz konusu olduğunu göstermektedir. CuL<sub>x</sub> komplekslerinin kuvvetli polar çözücülerde 400-500 nm aralığında absorpsiyon pikleri oluşturması çözücü moleküllerinin metalle bağlandığını yani katılma türü solvat bileşiklerin meydana geldiği varsayılabilir.

Bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışları DMSO'da incelendiğinde pozitif-negatif potansiyel bölgesinde bütün komplekslerde metal merkezli yükseltgenme-indirgenme prosesleri gözlenmiştir.



## SUMMARY

In this study several new Bis(N-salicylidene)-2-amino-8-hydroxy kinolyn Schiff bases derived on the basis of 2-amino-8-hydroxy kinolyn and salicylaldehydes (5-H, 5-OCH<sub>3</sub>, 3,5-di-tert-butyl substituted) and their Cu(II) complexes have been prepared. The compounds have been studied by elemental analysis, spectroscopic (IR, UV/Visible), magnetic and electrochemical techniques. It has been found that all ligands formed Cu(II) complexes. The obtained magnetic moments of Cu(II) (1.12-1.28 B.M) of complexes were those expected for spin only moments for these ions indicating that there are antiferromagnetic interactions between neighboring molecules in solid state. The appearance absorption bands in strong polar CHCl<sub>3</sub>, EtOH and DMSO solvent at 400-500 nm suggest that the presented complexes are coordinated with solvents afforded adduct complexes.

The study of the electrochemical behaviors of these complexes in DMSO revealed that all the complexes exhibit metal centered redox processes in the positive-negative potentials area.