

**HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR İYONUN 3,5-BU₂-SALİSİLALDEHİT VE POLİSİKLIK
AROMATİK DİAMİNLERDEN TÜRETİLEN TETRADENTAT
SALİSİLALDİMİNLERLE KOMPLEKSLERİ**

Lütfü KÜPECİK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2008**

Doç. Dr. Eşref TAŞ danışmanlığında, Lütfü KÜPECİK' in hazırladığı “Bakır iyonun 3,5-Bu^t₂-salisilaldehit ve Polisiklik Aromatik Diaminlerden Türetilen Tetradentat Salisilaldiminlerle Kompleksleri” konulu bu çalışma 23 / 07 / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ

Üye : Prof. Dr. Giray TOPAL

Üye : Doç Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK (Proje No: 752) ve TÜBİTAK (106 T 085) tarafından desteklenmiştir.

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.

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR İYONUN 3,5-BU^t₂-SALİSİLALDEHİT VE POLİSİKLIK AROMATİK DİAMİNLERDEN TÜRETİLEN TETRADENTAT SALİSİLALDİMİNLERLE KOMPLEKSLERİ

Lütfü KÜPECİK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ
Yıl : 2008, Sayfa : 40

Bu çalışmada bir yeni ligand ve onun geçiş Cu(II) metal kompleksi sentezlendi. Çalışmanın birinci kısmında, yeni bir Schiff bazı, N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone ligandı (L₁H), 3,5-di tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 1,4-diaminoanthraquinon'un saf Metanol'deki reaksiyonuyla sentezlenemedi. Fakat N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-3,4-Diaminobenzofenon ligandı (L₂H), 3,5-ditert-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 3,4-Diaminobenzofenon'un saf Etanol'deki reaksiyonuyla sentezlendi. Cu(II) ile metal-ligand oranı 1:1 olan tek çekirdekli kompleks sentezlendi. N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-3,4-Diaminobenzofenon ligandı (L₂H) ve bunun Cu(II) metal kompleksinin yapıları; elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-VIS, Manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, metal kompleksin erime noktası ve yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlendi. Bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları CH₂Cl₂'da incelendiğinde pozitif-negatif potansiyel bölgesinde bütün kompleksde metal merkezli yükseltgenme-indirgenme prosesleri gözlemlendi.

ANAHTAR KELİMELELER : Schiff bazı, Cu(II) Kompleksi, 3,4-Diaminobenzofenon, 3,5-di tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlar.

ABSTRACT

MSc Thesis

CUPPER ION'S OF TETRADENTATE SALICYLALDOMINES DERIVED FROM 3,5-BU^t- SALICYLALDEHYDE AND POLYCYCLIC AROMATIC DIAMINES

Lütfü KÜPECİK

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Eşref TAŞ
Year : 2008, Page : 40

In this work, one new ligand and their transition Cu(II) metal complexes were synthesized. In the first part of this work, a novel Schiff base, N,N'-Bis(3,5-di-t-butylsalicylaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone, (L₁H) wasn't synthesized by reaction of 3,5-di tert-butyl-2-hidroksibenzaldehyt and 4,4 - diaminoanthraquinone in absolute Methanole. But N,N'- Bis (3,5-di-tertbutylsalicylaliden) - 3,4-Diaminobenzofenon), (L₂H), was synthesized by reaction of 3,5-di tert-butyl-2-hidroksibenzaldehyt and 3,4-Diaminobenzofenon in absolute Ethanole. Mono nuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:1 were prepared with Cu(II).The structure of the N,N'- Bis (3,5-di-tertbutylsalicylaliden) - 3,4-Diaminobenzofenon) (L₂H), and their Cu(II) metal complexes have been identified by combination of elemental analysis, ¹H and ¹³C-NMR spectra, FT-IR, UV-VIS and magnetic susceptibility measurements. Also, melting point and reduction-oxidation potentials of metal complexes have been determined.The study of the electrochemical and spectroelectrochemical behaviors of these complexes in CH₂Cl₂ revealed that all the complexes exhibit metal centered redox processes in the positive-negative potentials area.

KEY WORDS: Schiff base, Cu(II) Complex, 3,4-Diaminobenzofenon, 3,5-di tert-butyl-2-hidroksibenzaldehyt, electrochemical and spectroelectrochemical behaviors

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Doç. Dr. Eşref TAŞ' a teşekkür eder, őükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü öğretim elemanlarından Arő. Gör. Dr. Ahmet KILIÇ' a, Arő. Gör. Mustafa DURGUN' a, yüksek lisans öğrencileri Dilek KILINÇ ve Orhan BAYTAR' a, arkadaşlarıma ve çok değerli aileme teşekkür ederim.

Ayrıca Yüksek Lisansımı tamamlamada bana maddi destek veren HÜBAK' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
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 Liganlar ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri.....	12
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. N,N'- Bis(3,5-di-t-butilsalisilaldimin) - 1,4 - diaminoanthraquinone ligantının sentezi (L ₁ H).....	19
3.2.2. N,N'- Bis (3 , 5 - di- t-butilsalisilaldimin) - 3,4 - diaminobenzofenon ligantının sentezi (L ₂ H).....	20
3.2.3. N,N'- Bis(3,5-di- t-butilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon Cu(II) kompleksinin sentezi (CuL ₂).....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	22
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması.....	22
4.1.1. Sentezlenen ligandın spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	22
4.1.2. Sentezlenen kompleksin spektroskopik yöntemlerle açıklanması.....	23
4.1.3. Elektrokimyasal çalışmalar.....	29
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	38
ÖZET.....	39
SUMMARY.....	40

SİMGELER DİZİNİ

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

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. Salisilaldiminlerde 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.....	9
Şekil 2.9. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi.....	12
Şekil 2.10. Bis(N-2,6-di-tertbutil-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi.....	13
Şekil 2.11. Cu(II) iyonunun L_xH ligantları ile tepkimesi.....	14
Şekil 2.12. Cu(II) nin N-Aril-2-hidroksiazolo kompleksleri ve triarilfosfinlerle reaksiyonu.....	14
Şekil 2.13. N-2,6-di-tertbutil-1-hidroksifenil- β -ketimin ligantının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi.....	15
Şekil 2.14. Bis(N-2,6-di-tertbutil-1-hidroksifenil-3,5-di-tertbutilsalisilaldiminato) Cu kompleksinin PbO_2 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,N'-Bis(3,5-di-t-butilsalisilaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone ligandının sentezi (L_1H).....	19
Şekil 3.2. N,N'- Bis (3,5-di- t-butilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon ligandının sentezi (L_2H).....	20
Şekil 3.3. N,N'- Bis(3,5-di- tertbutilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon Cu(II) kompleksinin sentezi (CuL_2).....	21
Şekil 4.1. N,N'-Bis(3,5-ditertbutilsalisilaldimin)- 3,4-Diaminobenzofenon) (L_2H) IR spektrumu... 26	
Şekil 4.2. N,N'-Bis(3,5-ditertbutilsalisilaldimin)- 3,4-Diaminobenzofenon) Cu(II) kompleksinin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.3. L_2H ligandının $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.4. L_2H ligandının $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.5. L_2H Ligandının UV-Vis spektrumu.....	28
Şekil 4.6. L_2H Ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	28
Şekil 4.7. L_2H ligandına ait dönüşümlü voltamogram, tarama hızı: $0,100 V s^{-1}$	30
Şekil 4.8. L_2Cu kompleksine ait dönüşümlü voltamogram, tarama hızı: $0,100 V s^{-1}$	30
Şekil 4.9. L_2Cu kompleksinin yükseltgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri. $E_{app} = 1,28 V$	31
Şekil 4.10. L_2Cu kompleksinin ikinci yükseltgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri. $E_{app} = 1,60 V$	32
Şekil 4.11. L_2Cu kompleksinin indirgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri $E_{app} = -1,65 V$	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Ligand ve kompleksin karakteristik UV-Vis değerleri.....	25
Çizelge 4.2. Ligandın NMR spektrumlarının kimyasal kayma değerleri.....	25
Çizelge 4.3. Ligand ve kompleksin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimleri, manyetik susseptibilite değerleri ve elementel analiz sonuçları.....	25
Çizelge 4.4 Ligand ve kompleksin karakteristik FT-IR bantları (KBr pellets; cm^{-1}).....	25

1. GİRİŞ

Geçiş metallerinin Schiff bazlarıyla kompleksleri 1930 yılında Alman kimyacı Pfeiffer tarafından bulunmuştur. Pfeiffer ve arkadaşlarının buluşundan sonra geçiş metal komplekslerinin sentezleri, metotları ve yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar 1960'lı yıllardan başlayarak daha geniş şekilde incelenmiştir. Özellikle süstitüentlerin, elektronik ve sterik faktörlerinin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarına, dipol ve manyetik momentumlarına, infrared ve elektronik spektrumlarına etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (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) ile model bileşikler olarak sentezlenmiştir. Bu sentezlerden sonra enzimlerin aktif merkezlerinde bulunan metallerin rolü ve fonksiyonlarının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar daha fazla önem kazanmıştır. Örneğin, fotosentez olayında aktif merkezlerin rol ve fonksiyonlarının açıklanması (Whither, 1993; Bencini ve ark., 1984), elektronların transferleri, küçük moleküllerin koordine olarak aktifleşmeleri, geçiş metallerin katılımıyla gerçekleşen katalitik reaksiyonların incelenmeleri (Sheldon ve Kochi, 1981; Harris ve Sinn, 1968), elektronik ve geometrik faktörlerin bu olaylardaki rollerinin açıklanması gibi kimyanın temel problemlerinin çözümünde 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 kullanılmaları bu konu ile ilgili çalışmaların daha çok önem kazanmasına sebep olmuştur (Hüseynova ve ark., 1982; Kasumov, 2001). O zamandan günümüze kadar geçiş metalleri kompleksleri; anorganik kimyanın, fizikokimyanın, analitik kimyanın, biyoinorganik kimyanın çok sık incelenen konuları arasındaki özel yerini almıştır. Özellikle maddelerin spektral özelliklerinin, manyetik özelliklerinin ve geometrik özelliklerinin metal ile ligandın elektronik

yapılarına ve sübsitüentlerin sterik elektronik etkilerine bağlılığı oldukça 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) metallere kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli ve değişik klaster tipi kompleksler oluşturması ile beraber bu bileşiklerde sübsitüentlerin 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 O₂, NO gibi önemli iki atomlu radikallerin) aktivasyonu ve transferi, elektronik, sterik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanması ve ayrıca bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilmelerinden dolayı araştırmacıların geniş şekilde çalışmalar yapmalarına sebep olmaktadır (Kato ve ark., 1973; Dwyer ve Mellor , 1964). Son yıllarda sterik engelli tert-butil sübsitüent fenol grupları taşıyan ligandların komplekslerine, 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 kullanılmaktadır (Kasumov ve ark., 1981). V.T. Kasumov ve arkadaşları 80 yılından başlayarak 2,6-di-tert-

butilfenol ve di-tertbutil-sübstitüe anilinler temelinde sterik engelli redoks-aktif özelliği taşıyan iki dişli ve üç dişli salisilaldiminler, arilazoligandlar, naftaldiminler, β -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., 1990; 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 ligandların 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).

Bu tez çalışmasının amacı, 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ile 1,4-Diaminoanthraquinone ve 3,4-diaminobenzofenon'den elde edilen Schiff bazı ligandlarının ve bunların Cu(II) komplekslerinin sentezi, elde edilen bileşiklerin yapı ve kimyasal özelliklerinin spektroskopik (IR, UV/Vis) ve manyetik yöntemlerle aydınlatılmasından ibarettir. Ayrıca ligandların ve komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi de amaçlanmıştır.

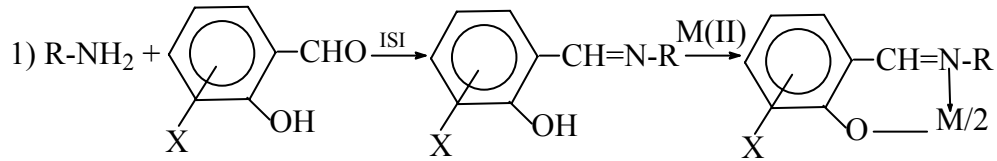
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

Schiff bazları primer alkil aminler, diaminler, poliaminler ve aromatik aminlerin farklı çeşitlerinin salisilaldehit veya başka orto-hidroksi karbonilli bileşiklerle kondenzasyonu sonucu 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.

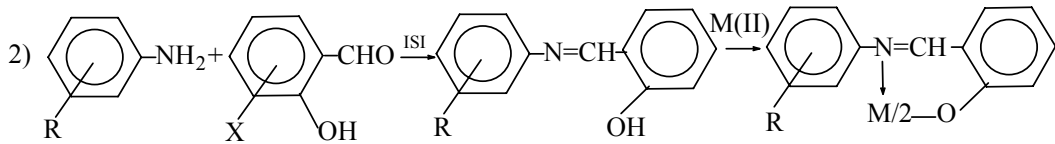
2.1.1. İki dişli Schiff bazları ve metal kompleksleri

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



X : Cl, Br, Fl, Alkil, Aril, R- alkil

Şekil 2.1. Bis(N-Alkilsalisilaldimin) kompleksi

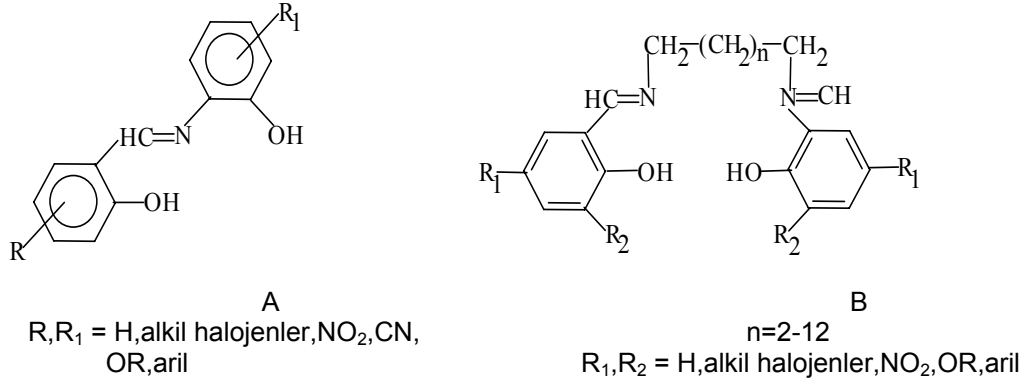


R₁, X: Alkil, aril, OH, OR, Halojenürler NO₂, CN, CHO grupları

Şekil 2.2. Bis(N-Arilsalisilaldimin) kompleksi

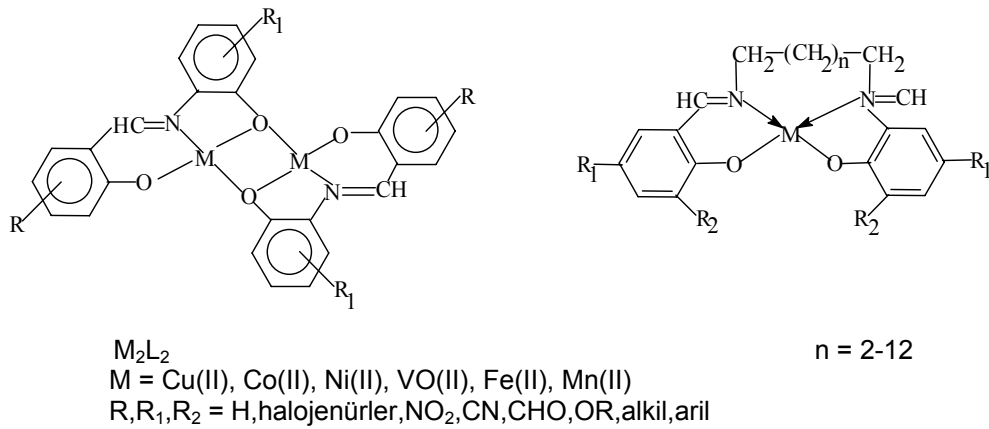
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri

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 Schiff bazları (B) meydana gelir.



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

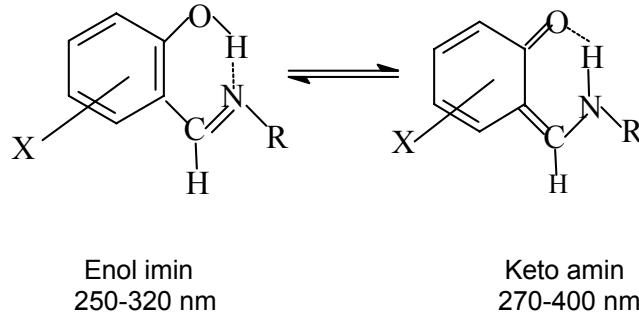
Üç dişli ligantlar geçiş metalleri ile iki çekirdekli M₂L₂ tipi metal kompleksleri oluştururlar. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanırlar. Metaller arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşmenin değeri ligandın süstitüentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluştururlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturması da 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

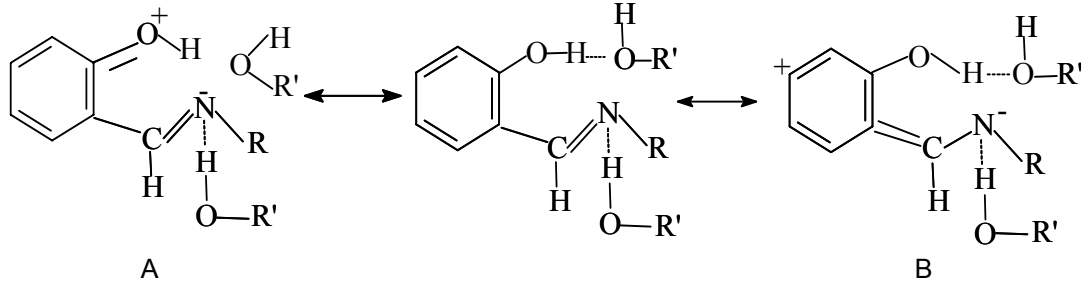
Asidik α , β hidrojeni ve hetero atomları (N, O, S, P) arasında çift bağ bulundurabilen fonksiyonel gruplu bileşikler, tautomerizim adıyla bilinen, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridirler. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve α hidrojeninin yerinden kaynaklanır. İki dişli salisilaldiminlerde en fazla incelenen özelliklerden birisi onların yapılarından kaynaklanan enol imin \leftrightarrow ketoamin tautomerizasyonudur (Holm ve ark., 1969).



Şekil 2.5. Schiff bazların tautomer dönüşümü

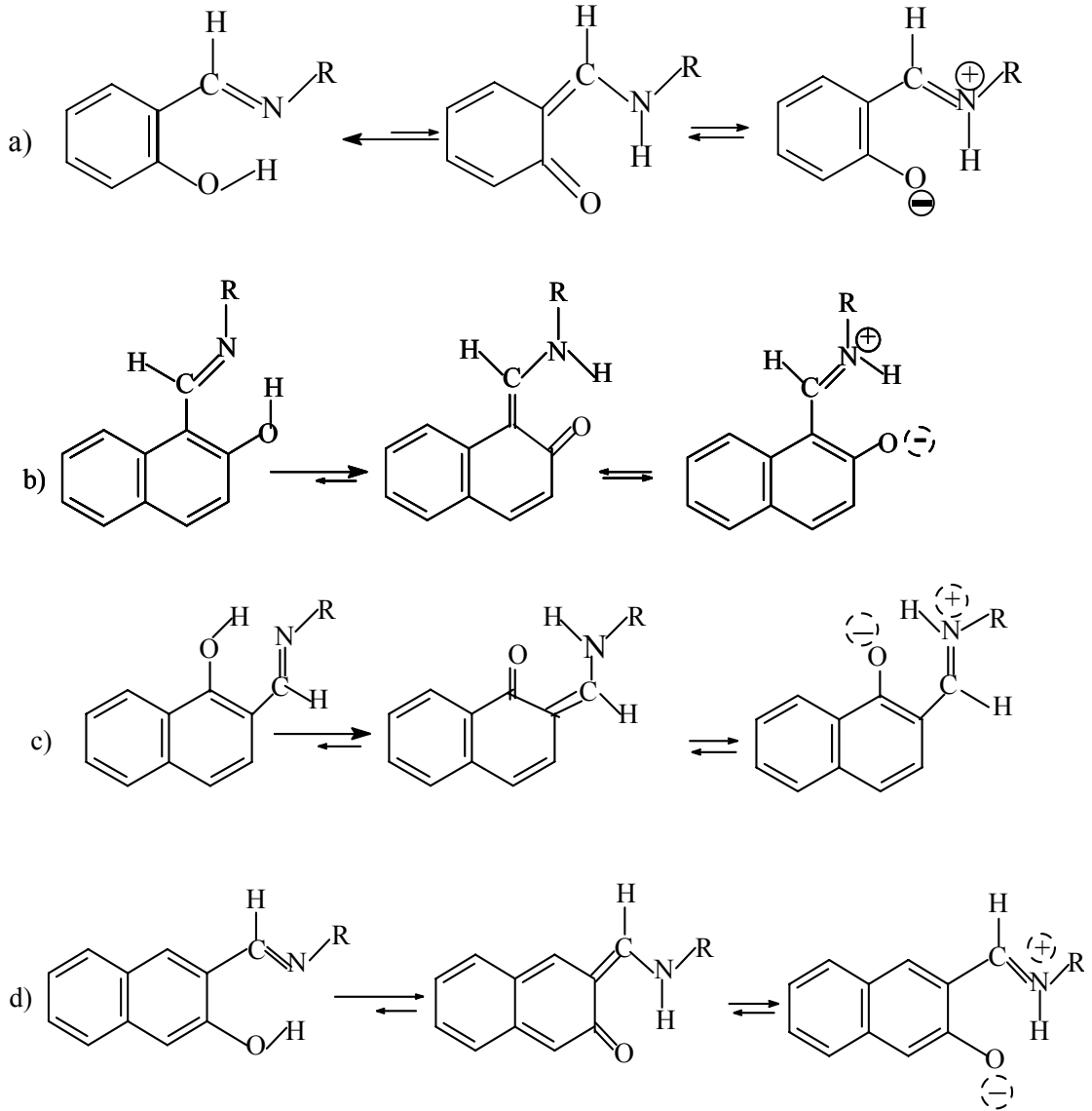
Enol imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha karardır. Enol-imin yapısında hidroksil grubu ile azot atomu arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşur. Keto-amin yapısında ise daha zayıf molekül içi H-bağı kinon oksijeni ile NH grubunun hidrojeni arasında oluşmaktadır. Elektronik spektrumlarında 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 gözünen bantlar ya tamamen kayıp olur yada çok zayıf şiddetli omuz şeklinde görünür (Lewis ve Wilki, 1960).

Keto amin tautomerinin değişik bipolar rezonans yapıları (A ve B) ise hidroksil grubu içeren kuvvetli polar çözücülerde (alkollerde) moleküllerin oluşturduğu H-bağı vasıtası ile daha da kararlı hale getirilir (Holm ve ark., 1969).



Şekil 2.6. Salisilaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

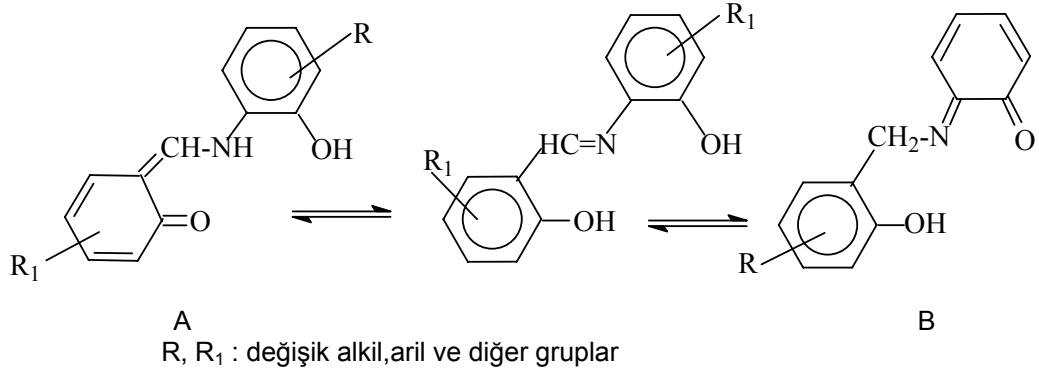
Tautomerizim 50'li yıllarda β -diketonlarda ve Schiff bazlarında bulunmasına rağmen hala araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Schiff bazlarında tautomerizim sadece çözücülerde değil aynı zamanda katı halde de bulunmaktadır (Sacconi ve Ciampolini, 1964). Bu ligandların kristal yapılarında bipolar 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 başka şekilde gözlenip gözlenememesi Schiff bazının yapısındaki süstitüentlerin pozisyonuna ve süstitüentin sterik etkisine de bağlıdır. Aşağıda değişik salisilaldiminler ve naftaldiminlerde tautomer yapıların ligandın yapısına bağlılığı gösterilmiştir. Şekilden gözüktüğü gibi naftaldiminlerde denge ağırlıklı olarak kinoid yapısına doğru kayma olmuştur. Şekilde gösterilen N-arilsüstitüe-3,5-di-tert-butilsalialdininlerden bazılarında sterik etki nedeniyle 400nm civarında ve daha yüksek dalga boylarında keto-imin tautomerinden kaynaklanan bant alkollerde gözlenememiştir.



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

Ketoamin ve enolimin yapılarının aynı çözücüde aynı zamanda var olması onların elektronik, infrared ve ^1H NMR spektrumlarından ayırt edilebilir.

Üç dişli salisilaldiminler çözücülerde iki tautomer yapıhalinde bulunabilir ve kompleksin oluşumuna bunların her ikisi de katılabilirler. Aşağıdaki şekli bunlara örnek olarak gösterebiliriz (Holm ve ark., 1969).



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 oluşturabilmektedir.

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 tespit edilmiştir. Bu özelliğe dayanarak onların yapıları ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir (Bertrand ve Eller, 1972; Holm ve ark., 1969).

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 olduğunu göstermişlerdir. Cu(II)'nin ideal tetrahedral komplekslerinde ise μ_{eff} değeri en yüksek 2.2 B.M. değerinde olduğu belirlenmiştir (Holm ve ark., 1969). Fakat bu değerlere dayanarak farklı geometrileri birbirinden ayırmak pek sağlıklı bir işlem değildir. Daha güvenilir sonuçlar ancak manyetik değerlerin elektronik spektrumlarla birlikte değerlendirilmesi ile 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 konfigürasyonlarının (ideal

tetrahedral ile karedüzlem arasındaki yapılar) belirlenmesinde başarılı olamamıştır (Chessman ve ark., 1966 ; Kasumov ve Medjidov, 1990).

Ancak röntgen X-ışınları yapı verilerine dayanılarak Cu(II) N-alkil salisilaldiminantların geometrilerinin düzgün tetrahedral ve karedüzlem arasında olduğu bulunmuştur. Buna rağmen elektronik spektrumlarda 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 μ_{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 yapılu N-alkil-salisilaldiminat Cu(II) komplekslerin elektronik spektrumlarına ~550 nm`de bir pik gözükteği halde bozuk tetrahedral izo-propil ve t-butil-salisilaldiminat kompleks

lerin 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 μ_{eff} değerleri 1.80-1.86 μ_B , bozuk tetrahedral kompleksler için ise 1.89-1.92 μ_B olduğu bulunmuştur. Bütün bu değerlere dayanarak komplekslerin yapıları incelenmiştir (Sacconi ve Ciampolini, 1964).

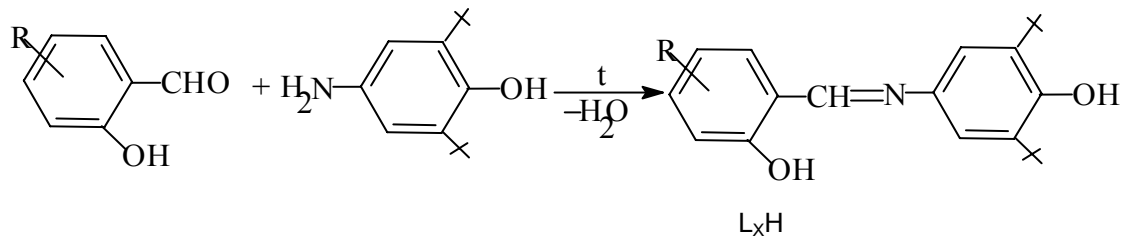
Cu(X-sal-NR)₂ komplekslerinde CuN₂O₂ koordinasyon halkasının geometrisi X ve R gruplarına bağlı olarak trans-karedüzlem, bozuk tetrahedral ve tetrahedral yapıların meydana geldiği kanıtlanmıştır. Ni(II) kompleksleri için karakteristik olan assosiyatif (paramanyetik) ↔ düzlemsel (diamanyetik) ↔ tetrahedral (paramanyetik) dinamik dengesine benzer konfigürasyon dönüşümlerinin hem çözücülerde hem de katı halde Cu(X-sal-NR)₂ 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 olduğu 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-düzlemsel dönüştüğü de X-ışınları yapı analizi ile kanıtlanmıştır.

Bununla beraber (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 ↔ tetrahedral konformasyon dönüşümünün ne katı halde ne de sıvı halde gerçekleşmediği ileri sürülmüştür.

Cu(X sal-NR)₂ serisinde metil-t-butil aralığında manyetik momentum değerlerinin 1.81 (R = Me)-1.90 μ_B (R = t-Butil) aralığında görünür bölgede karedüzlem CH₃ 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 Ligandları 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 önemli biyolojik reaksiyonda 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_xH Schiff bazları (Şekil 2.9) geliştirilmiştir.

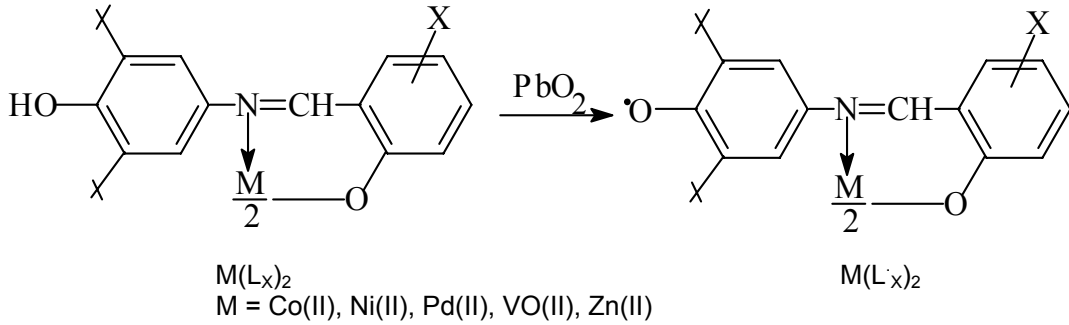


R = H (L₁H); R = 5-Cl (L₂H); R = 5-Br (L₃H); R = 3-NO₂ (L₄H); R = 5-Br-3-NO₂ (L₅H); R = 3-OH (L₆H); R = 3-OCH₃ (L₇H); R = 4-OH (L₈H); R = 4-OCH₃ (L₉H); R = 5-OH (L₁₀H); R = 5-OCH₃ (L₁₁H); R = 4,6-di-OH (L₁₂H); R = 3,4-di-OH (L₁₃H)

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

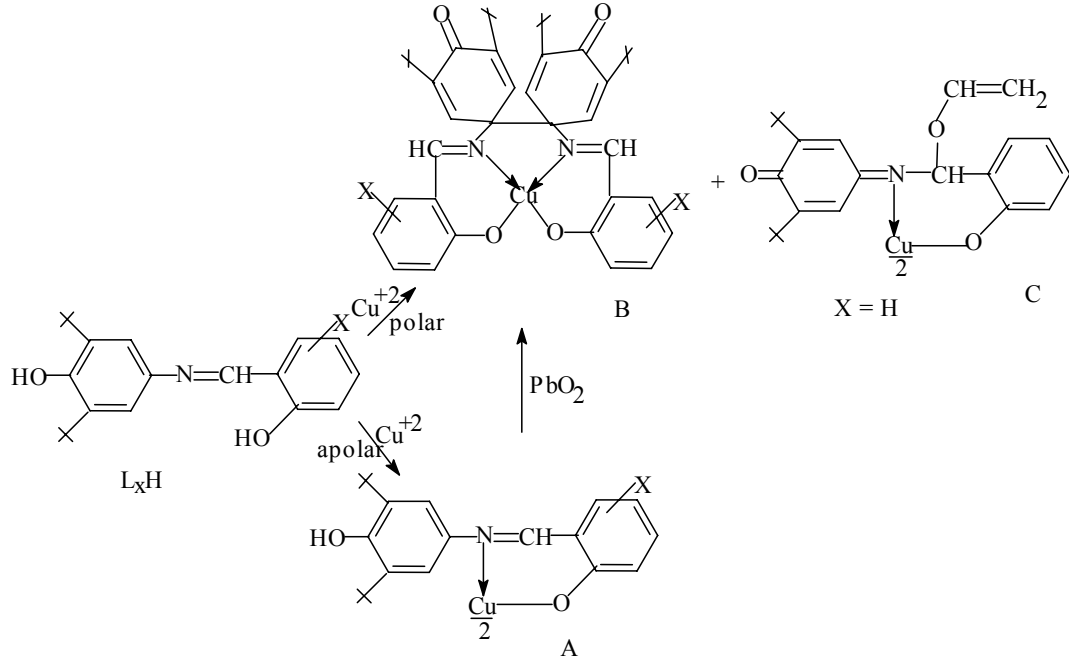
L_xH ligantları Co(II), Ni(II), Pd(II), VO(II) ve Zn(II) metalleri ile beklenen normal bis-salisilaldimin kompleksleri, (M(L_x)₂) (Şekil 2.10) oluşturduğu halde (komplekslerin karakteristik $\nu_{CH=N}$ ve ν_{OH} değerlerine göre belirtilen), Cu(II)

metalinden sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında serbest hidroksil grubu için karakteristik olan ν_{OH} frekansının 3600 cm^{-1} de gözükmesi beklenen piki gözükmemiştir. Bunun yanında salisilaldimin komplekslerinin IR spektrumunda 1650 ve 1670 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 2.11 B). X-ışınları kristalografisi metodu ile yapının aydınlatılması bu tetradentat salisilaldiminden oluşan Cu(II) kompleksinin (Şekil 2.11 A) oksijen atomları üzerinden dimerleştiğini ve fenol grubunun kinoide dönüşmesi sonucunda meydana gelen monomer yapıyla başka bir kompleksinin de (Şekil 2.11 C) oluştuğunu göstermiştir (Hüseynova ve ark., 1982).



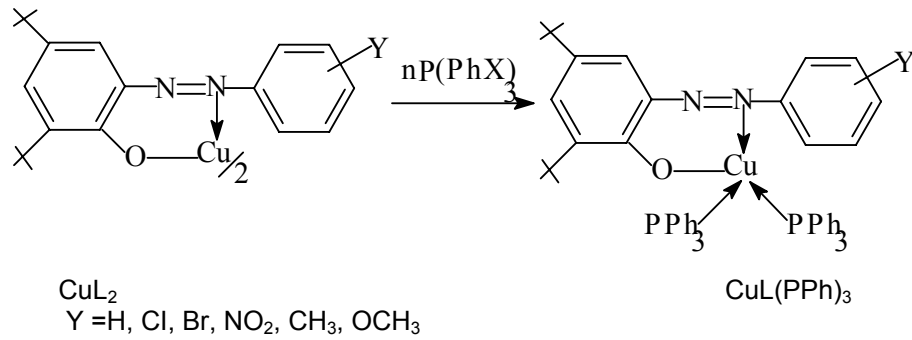
Şekil 2.10. Bis(N-2,6-di-tert-butyl-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi

Çalışmalar bu tepkimenin ortamın polarlığına bağlı olduğunu ve apolar çözücülerde normal beklenen bis(salisilaldimin) Cu (II) kompleksinin (Şekil 2.11A) 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 intermedialar üzerinden $CuL_x(PPh_3)_2$ kompleksleri meydana geldiği de bulunmuştur.

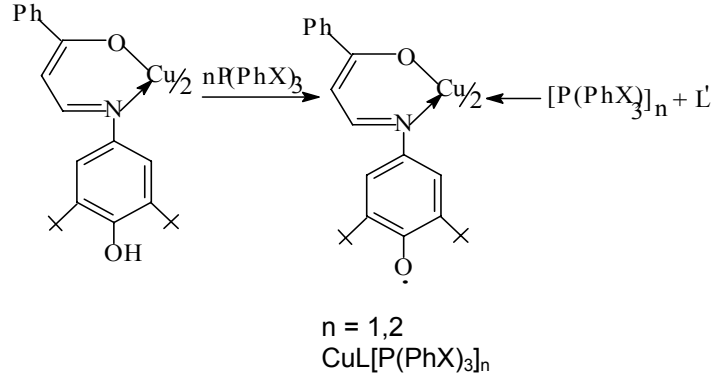


Şekil 2.11. Cu(II) iyonunun L_xH ligantları ile tepkimesi ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3$)

Bu enteresan 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 2.13-2.14) (Kasumov ve ark., 1990; Kasumov ve ark., 1991; 1993). Bütün bu komplekslerin önemli özelliği onların tert-butil grupları içermeyen benzerlerinden farklı olarak redoks aktif olmaları (kolaylıkla 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.

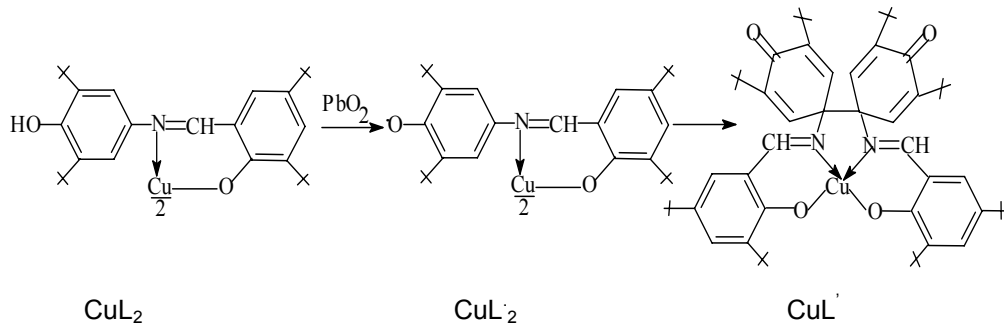


Şekil 2.12. Cu(II)'nin N-aril-2-hidroksiazo kompleksleri ve triarilfosfinlerle ile reaksiyonu



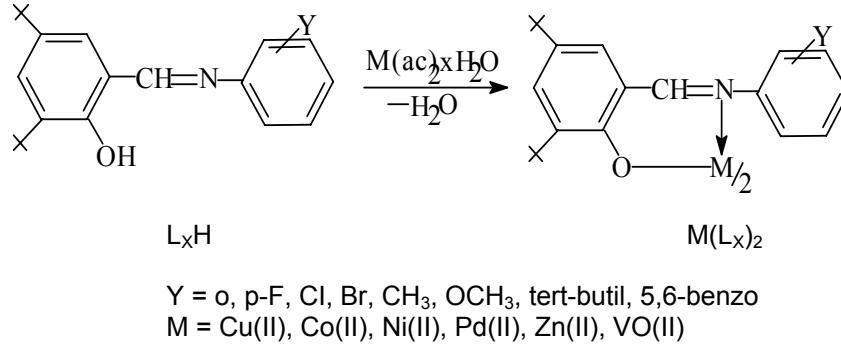
Şekil 2.13. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil- β -ketimin ligandının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi

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-butilsalisilaldiminin ligandı ve onun Cu(II) kompleksi (Şekil 2.14, CuL_2) sentezlenerek hem ligand hem de onun Cu(II) kompleksi ESR tüpünde yüksek vakum ortamında PbO_2 ile yükseltgenerek fenoksil radikali ve radikal kompleks oluşumu sağlanmıştır. (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 CuL_2 kompleksi PbO_2 ile yükselttiğinde radikal kompleksin (CuL') meydana gelmesi ve zamanla bu radikal kompleksin kayıp olması ile kinoid yapısında olan yeni CuL' kompleksin (Şekil 2.15) 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 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-tertbutil salisilaldehit (3,5-di-tert-butilsalisilaldehit) temelinde yeni sterik engelli Schiff bazı ligandları ve onların geçiş metal kompleksleri geliştirilmiştir (Şekil 2.14) (Kasumov ve ark., 2002, Kasumov ve ark., 2003, Taş ve ark., 2004).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*-CH₃ ligandlarının bile fenol imin tautomer yapısında olduğu, *N*-alkil-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminlerin ise UV/Vis spektrumları ile beraber hem katı hem de sıvı hal IR spektrumlarına göre ağırlıklı olarak ketoamin tautomer yapılarında olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.15. *N*-aril-3,5-di-tertbutilsalisilaldiminler 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 işlemleri için; su banyoları, ısıtıcı 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

- Bakır asetat, Nikel Asetat, Cobalt Asetat.
- 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit , 1,4-Diaminoanthraquinone, 3,4-Diaminobenzofenon, DMSO, Etanol, Formik asit.
- Dönüşümlü Voltametri için destek elektrolit olarak n-butil tetraamonyumperklorat (n-Bu₄NClO₄) kullanılmıştır.
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich Firmalarından alınmıştır ve alındıkları şekilleri ile kullanılmışlardır.

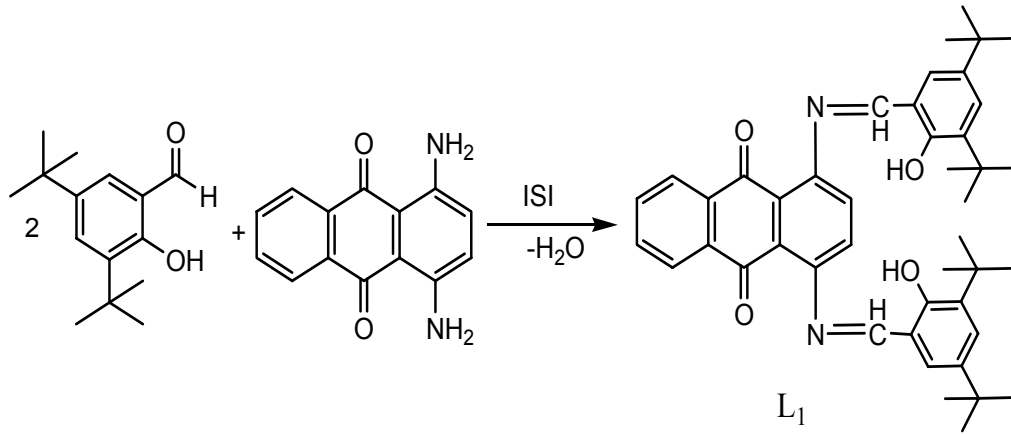
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **pH Metre:** Hanna Instruments HI 8314 pH meter.
- **¹H 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 Terazı:** Sartorius BP 110 S.
- **CV:** Applied Research (PAR) Model 2263

3.2. Yöntem

3.2.1. N,N'-Bis(3,5-di-*t*-butilsalisilaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone ligandının sentezi (L₁H)

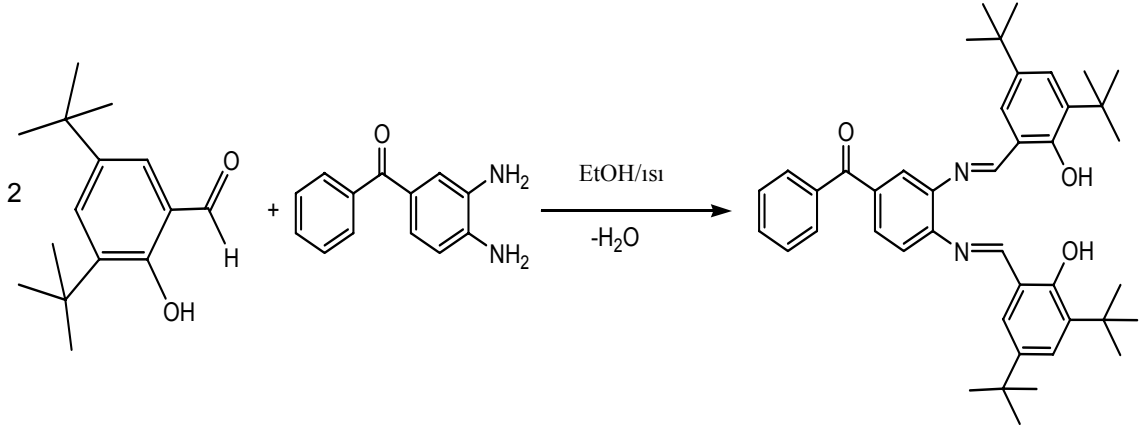
Reaksiyon sistemi kurulduktan sonra ilk önce reaksiyon balonuna 3.93 g (16.8 mmol) 3,5-di tert-butil-2-hidroksibenzaldehyt 30 mL metanolde (CH₃OH) çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra bu karışımın üzerine 2 g (8.4 mmol) 1,4-Diaminoanthraquinone maddesi 40 mL metanolde çözüldü ve damla damla balonda bulunan karışıma eklenmeye başlandı. Üzerine katalizör görevi görmesi için birkaç damla formik asit (HCOOH) eklendi. Bu işlemler sonucunda herhangi bir değişikliğin olmadığı görüldü. Daha sonra reaksiyonun sıcaklığı ilk olarak 60-65 °C ye kadar çıkarılıp reaksiyonun 72 saat boyunca devam ettirilmesine rağmen, herhangi bir kimyasal değişimin olmadığı görüldü. Reaksiyon ortamından alınan numune örneği ince tabaka kromatografisi yöntemi ve IR spektroskopisi ile takibi yapıldı ve reaksiyonun yürümediği görüldü. Daha sonra bu reaksiyon DMF (Dimetilformamit) çözücüsü ile 120-130 °C'ye kadar ısıtılarak tekrarlanmasına rağmen, reaksiyonun gerçekleşmediği görüldü. Dolayısıyla aşağıda beklenen ürün elde edilemedi.



Şekil 3.1. N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone ligandının sentezi (L₁H)

3.2.2. N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon ligandının sentezi (L₂H)

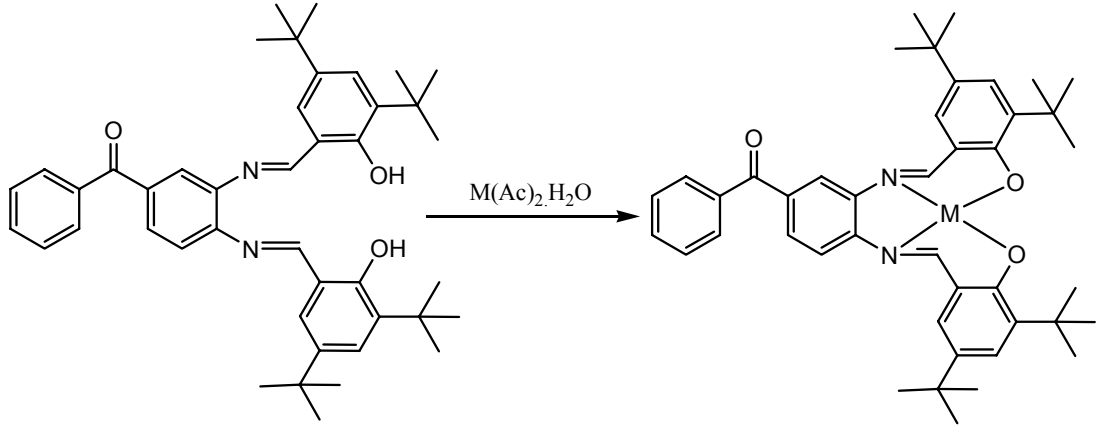
10 mmol 3,4-Diaminobenzofenon 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 30 mL etanolde ısıtılarak çözülen 20 mmol 3,5-di,tertbutil-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi ve karışıma 4-5 damla formik asit katılarak 5-6 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında turuncu renkli kristaller oluştu. Oluşan ligand kristalleri soğuk etanolla yıkandıktan sonra etüvde kurutuldu. Erime Noktası: 146°C; Verim: % 75.



Şekil 3.2. N,N'- Bis (3,5-di- t-butilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon ligandının sentezi (L₂H)

3.2.3. N,N'- Bis(3,5-di- t-butilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon Cu(II) kompleksinin sentezi (CuL₂)

5 mmol L₂H ligandı 50 mL etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 mL etanolde ısıtılarak çözülmüş 0,5 mmol bakır(II)asetat Cu(Ac)₂2H₂O çözeltisi ilave edildi ve 1-2 saat kaynatıldı. Daha sonra karışım 10-15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller vakumlu ortamda süzüldü ve etanolla yıkandı. Etüvde kurutuldu. Erime Noktası : 276 °C; Verim : % 65; Renk: Koyu Yeşil.



Şekil 3.3. N,N'- Bis(3,5-di- t-butilsalisilaldimin)-3,4-diaminobenzofenon Cu(II) kompleksinin sentezi (CuL_2)

IR spektrumları KBr pelleti ile $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır. Elektronik spektrumlar değişik çözücülerde $200\text{-}1100\text{ nm}$ aralığında alınmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar bilgisayar kontrollü Princeton Applied Research (PAR) Model 2263 potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. BAS model üç elektrotlu hücre kullanılarak diklorometan (CH_2Cl_2) içinde destek elektrolit, n-tetrabutyl amonyum perklorat (TBAP) varlığında ölçümler alınmıştır. 2 mm yarıçapında platin disk elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılırken, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3,5 M KCl) elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot, çözeltiden solvent destekli elektrolit karışımı içeren cam köprüsü yardımı ile ayrılmıştır. Ferrosen/ferrosenyum çifti (Fc/Fc^+) dahili standart olarak kullanılmıştır. Ancak çalışmadaki tüm potansiyeller Ag/AgCl referans elektroduna göre alınmıştır. Kontrollü potansiyel elektroliz (CPE) Princeton Applied Research Model 2263 potentiostat /Galvanostat kullanılarak ölçülmüştür. Elektrolizler için BAS model elektroliz hücresi kullanılmıştır. Bu hücre sayesinde hücrenin katodik ve anodik kısımları ayrılabilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

4.1.1. Sentezlenen ligandın spektroskopik yöntemlerle açıklanması

Salisilaldimin ligandları (L_1H , L_2H) sentezlenme yöntemleri daha önce Bölüm 3.2’de verildi. Ancak L_1H ligandı sentezlenemedi. Elde edilen L_2H ligandı çeşitli spektroskopik yöntem ve teknikler kullanılarak karakterize edildi. L_2H ligandının elementel analiz sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elektronik spektrumlar: L_2H ligandının elektronik spektrumları etanol, dimetilsülfoksit ve kloroform çözücülerinde alınmıştır (Çizelge 4.1). Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere L_2H ligandının elektronik spektrumlarında 234–437 nm aralığında absorpsiyon pikleri gözlemlendi. Bu piklerin; literatür bilgilerine dayanarak, $CH=N$ kromofomu ile benzen halkalarını kapsayan molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu belirlendi (Nakamoto, 1997).

IR spektrumlar: IR spektrumu KBr diskleriyle alındı (Çizelge 4.4). Bu L_2H ligandının IR spektrumunda 1615 cm^{-1} de ortaya çıkan şiddetli ve güçlü bantlar ligandın azometin $\nu(C=N)$ gerilme titreşimine aittir. Farklı geometrik çevreden kaynaklanan iki $\nu(OH)$ için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan piklerin $2490-3440 \text{ cm}^{-1}$ ve 3314 cm^{-1} aralığında olduğu gözlemlendi. Ayrıca L_2H ’de farklı olarak $\nu(C=O)$ karbonil gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimi 1656 cm^{-1} de gözlemlendi.

NMR spektrumlar: L_2H ligantının $CDCl_3$ ’te alınan 1H -NMR spektrumunda OH grubuna ait 2 protonluk pik 13.36 ve 13.32 ppm de, $HC=N$ azometin grubuna ait 2 protonluk pik 8.71 , 8.70 ppm’de dublet ve diğer aromatik CH ’larına ait pikler $7.20-7.88$ ppm aralığında multiyet pikleri olarak gözlemlendi. Ayrıca tersiyer butil

gruplarındaki CH₃ lerden kaynaklanan pikler 1.33-1.31 (18 H); 1.43-1.44 (18 H) aralığında gözlemlendi.

L₂H ligantının CDCl₃'te alınan ¹³C-NMR spektrumunda -C=O 189.91; -C=N 160.28, 159.91, 153.16, 152.97; Ar-C 140.85 – 112.56 Tert (CH₃) 25.89, 23.76; Tert (C) 29.50, 28.54 (δ ppm) aralığında gözlemlendi.

¹H-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri sentezlenen ligandın beklenen yapısını desteklemektedir. Böylece, elementel analiz değerleri, elektronik susseptibilite değerleri, UV, IR ve ¹H-NMR spektrumlarından elde edilen bütün veriler ligandın açıklanan yapısını kanıtlamaktadır.

4.1.2. Sentezlenen kompleksin spektroskopik yöntemlerle açıklanması

L₂H ligandı ve Cu(Ac)₂·2H₂O metal tuzunun reaksiyonu sonucu, Bölüm 3.2 'de verildiği üzere, M(L₂H) şeklinde gösterilen metal kompleksi sentezlendi. CuL₂ kompleksinin yapısı onun elementel analizleri, spektroskopik ve manyetik ölçmelerinin sonuçlarına dayanılarak aydınlatıldı. Elementel analiz sonuçları kompleksde metal:ligant oranının 1:1 olduğunu ve Cu(II) kompleksinin CuL_x yapısında olduğunu göstermektedir. Kompleksin etanolda çok az çözünmesine karşın CHCl₃ da zayıf, DMSO gibi kuvvetli bir polar çözücüde ise iyi çözüldüğü belirlendi.

IR spektrumlar: Çizelge 4.4. de görüldüğü gibi L₂H ligandının IR spektrumunda gözlenen ν(C=N) azometin grubuna ait karakteristik pikler sırasıyla 1602 cm⁻¹, 1615 cm⁻¹ 'de gözlemlendi. Ancak kompleks oluşumundan sonra ν(C=N) azometin grubuna ait pikler 1598 cm⁻¹, 1602 cm⁻¹ 'de görüldü. Azot atomu üzerinden farklı metallerin sterik engelli ligandlara bağlanması azometindeki elektron yoğunluğunu azaltır ve ν(C=N) absorpsiyon frekansının daha düşük değerde olması beklenir. 1615 cm⁻¹ 'de ortaya çıkan şiddetli ve güçlü bantlar ligandın azometin ν(C=N) gerilme titreşimine aittir. Bu bantlar 17-5 cm⁻¹ kadar daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Daha düşük dalga sayısına kaymaları Cu(II) metal iyonlarının

azometindeki azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir. (Mishra ve ark., 2004). İlave olarak, fenolik C-O titreşimine ait olan 1172 cm^{-1} titreşim bandının kompleksleşmeden sonra biraz kayma göstermesi metal iyonun fenolik oksijen üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Kompleksleşme öncesi $2219\text{-}3505\text{ cm}^{-1}$ geniş aralığında $\nu(\text{OH}\dots\text{N})$ 'e moleküller arası hidrojen bağına ait elde edilen pikin kompleksleşme sonrası kaybolması koordinasyonun oksijen atomu üzerinden gerçekleştiğini fazlasıyla desteklemektedir. (Kumar ve Ramesh, 2005).

Elektronik spektrumlar: CuL_2 kompleksinin elektronik spektrumları CHCl_3 , EtOH , ve DMSO çözücülerinde alınmıştır (Çizelge 4.1). Çizelgede görüldüğü üzere kompleksin elektronik spektrumlarında hem $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubunda hemde benzen halkasında bulunan çift bağlarda $\pi\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\pi^*$ geçişleri hem de ligant metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini arttırdığı için $254\text{-}710\text{ nm}$ aralığında bantlar görüldü (Sacconi ve ark., 1962; TAS ve ark., 2006, 2004). Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganta elektron transferinin olduğunu gösterir. DMSO çözücüsü içinde $429\text{-}710\text{ nm}$ aralığında zayıf d-d geçişlerinden dolayı bantların görülmesi ligantın metale bağlandığını gösterir. Modern moleküler orbital teorisine göre (Leznoff ve Lever, 1996) konjüge sistemin elektronik yoğunluğunu etkileyebilen herhangi bir faktör absorpsiyon bantlarının betakromik veya hipsokromik kayma ile sonuçlanmasını öngörmektedir. Aynı ligandlı metal komplekslerin de batokromik veya hipsokromik kaymaların temel sebebi genellikle farklı metal iyonların elektronegatifliği ile ilişkilidir.

Manyetik momentum ölçümleri: Manyetik sussebtibilite ölçümleri metal komplekslerin yapılarının karakterizasyonu için önemli veriler sağlar. Bileşiklerin manyetik momentum ölçümleri $25\text{ }^\circ\text{C}$ de yapıldı. Oda sıcaklığında L_2H ligandının Cu(II) metali ile oluşturduğu kompleksin manyetik mumentumu 1.74 B.M. olarak tespit edildi. Bu da Cu(II) kompleksinin tek çekirdekli ve $S=1/2$ spin halinde olduğunu ayrıca antiferromanyetik eşleşme yapmadığını gösterir. Bu sonuç bozulmuş tetrahedral geometri için rapor edilen değere tekabül eder (Taş ve ark. 2008; Kasumov, 2001).

Çizelge4.1. Ligand ve kompleksin karakteristik UV-Vis değerleri

Bileşikler	Çözücü	Dalga Boyları (λ_{max} . (nm))
Ligand (L_2H)	Etil Alkol	278, 346, 417
	Kloroform	284, 301, 408,437
	DMSO	263, 339
(CuL_2)	Etil Alkol	264, 322, 426, 530
	Kloroform	254, 327, 350, 460
	DMSO	260, 324, 452, 634

Çizelge 4.2. Ligandın NMR spektrumlarının kimyasal kayma değerleri

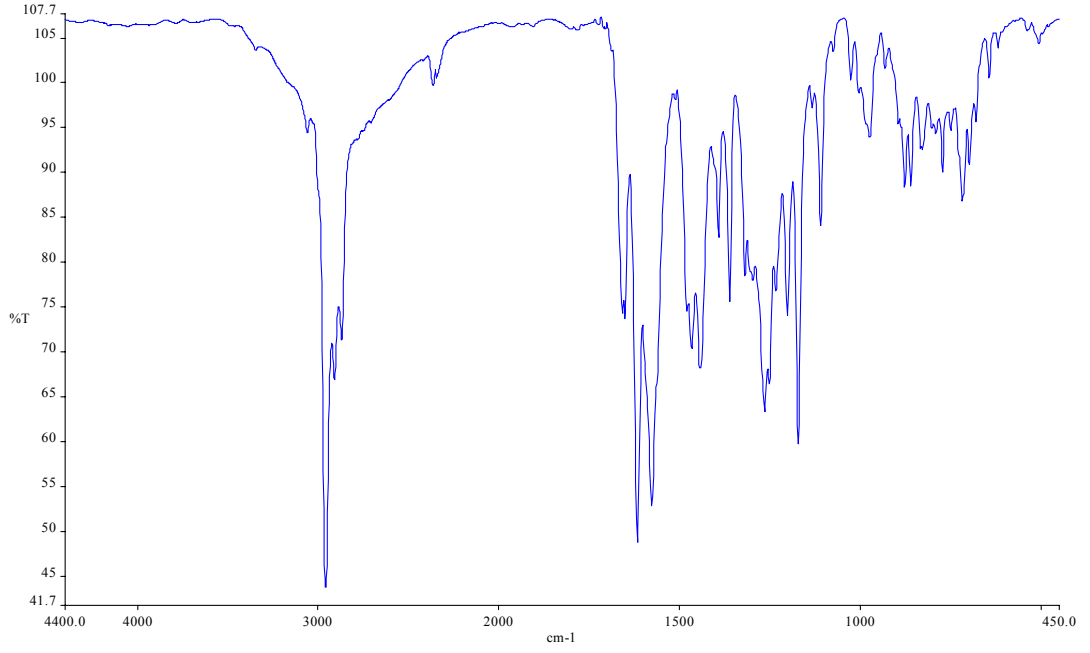
L_2H	1H NMR	-OH 13.36, 13.32 (2 H); N=CH 8.71, 8.70; Ar-CH 7.20-7.88; Tert (CH ₃) 1.33-1.31 (18 H); 1.43-1.44 (18 H) (CDCl ₃ , TMS, δ ppm)
	^{13}C NMR	-C=O 189.91; -C=N 160.28, 159.91, 153.16, 152.97; Ar-C 140.85 – 112.56 Tert (CH ₃) 25.89, 23.76; Tert (C) 29.50, 28.54 (CDCl ₃ , TMS, δ ppm)

Çizelge 4.3. Ligand ve kompleksin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimleri, manyetik sussebtibilite değerleri ve elemental analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Erime Nokt. (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elemental Analiz		
						% Teorik (Deneysel)	C	H
Ligand (L_2H)	644	Turuncu	146	75		80.09 (78.89)	8.13 (7.98)	4.34 (4.28)
$(Cu L_2)$	706	Koyu Yeşil	276	65	1,94	73.11 (72.55)	7.13 (7.22)	3.97 (4.10)

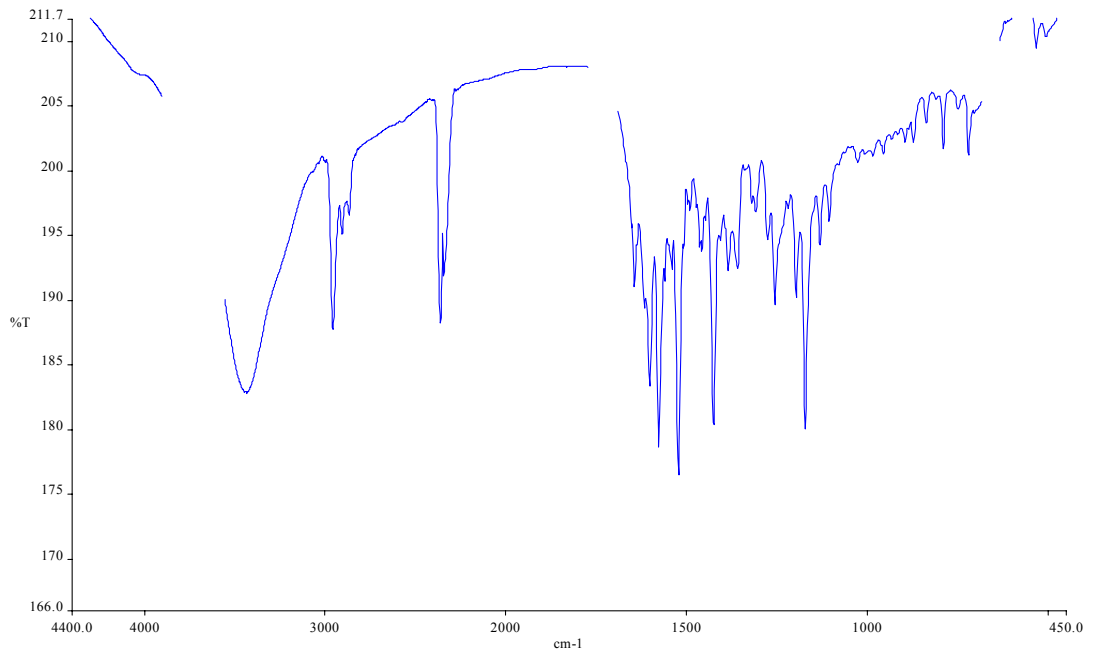
Çizelge 4.4. Ligand ve kompleksin karakteristik FT-IR bantları (KBr pellets; cm^{-1})

Bileşikler	O-H	Alifatik C-H	Aromatik C-H	C=N	C=O
Ligand (L_2H)	2490-3440	2835-2995	3054	1615	1657
$(Cu L_2)$		2839-2985	3036-362	1602	1643

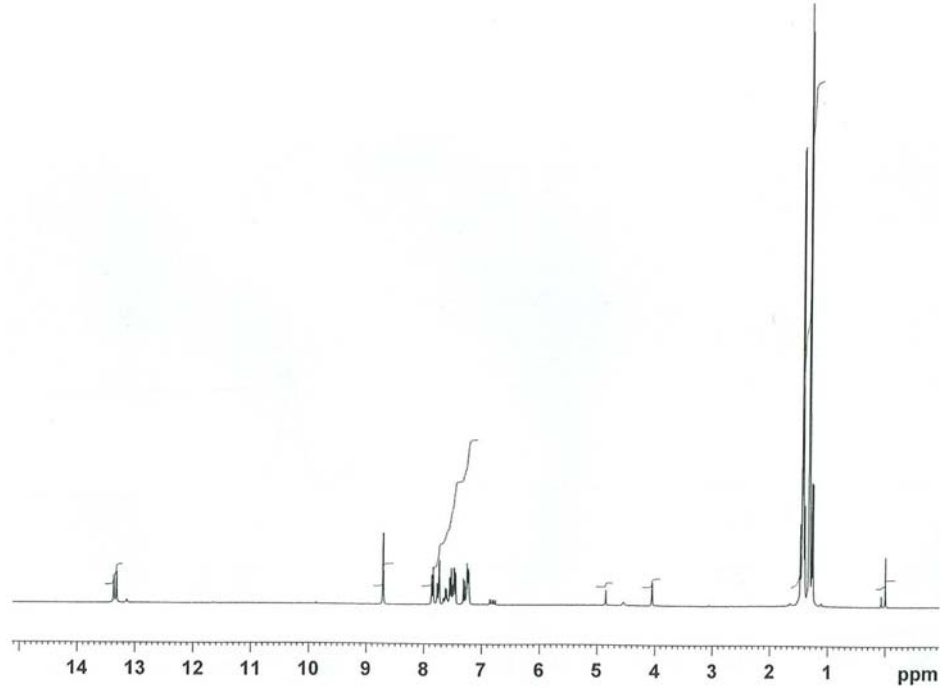


Şekil 4.1. N,N'-Bis(3,5-ditertbutilsalisilaldimin)- 3,4-Diaminobenzofenon ligandını (L₂H)

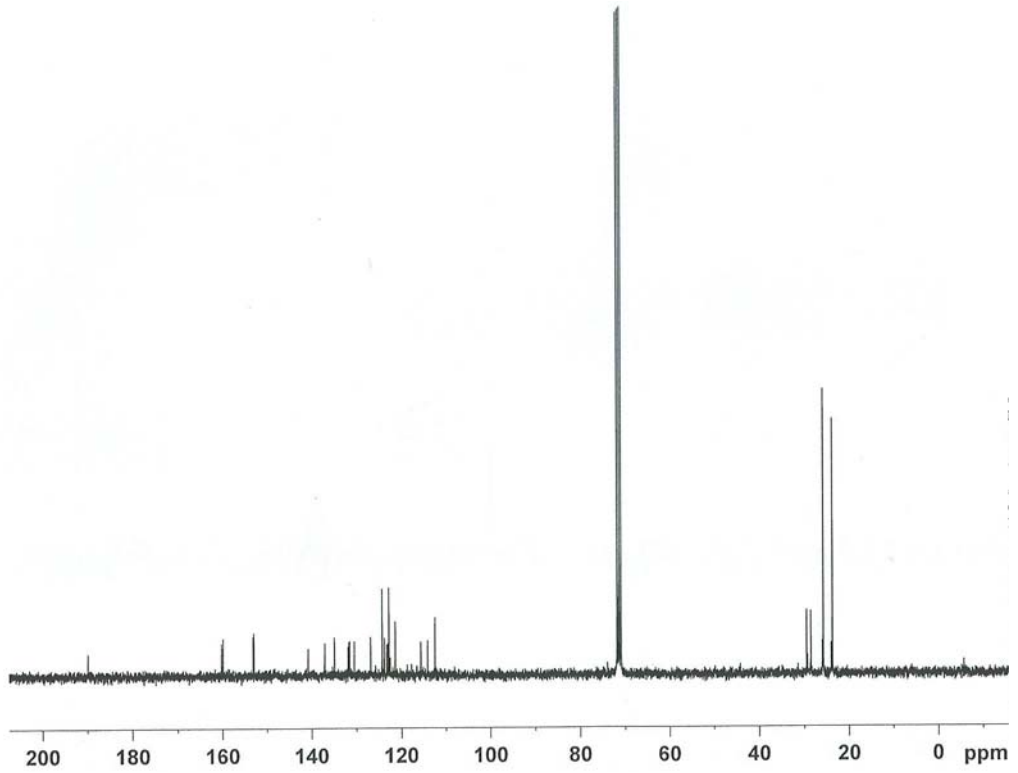
IR spektrumu



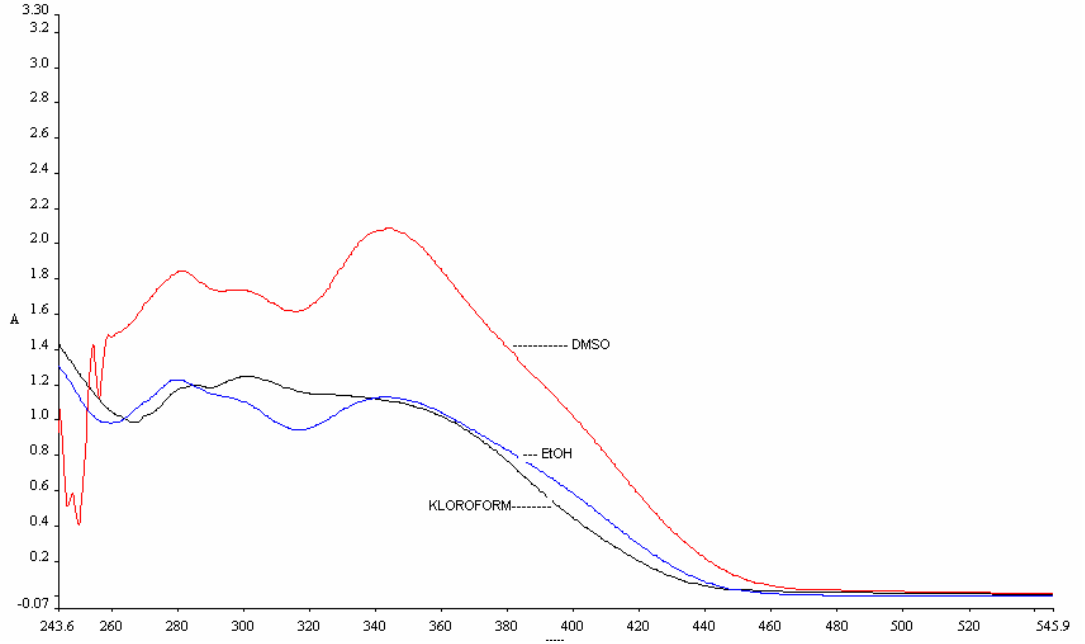
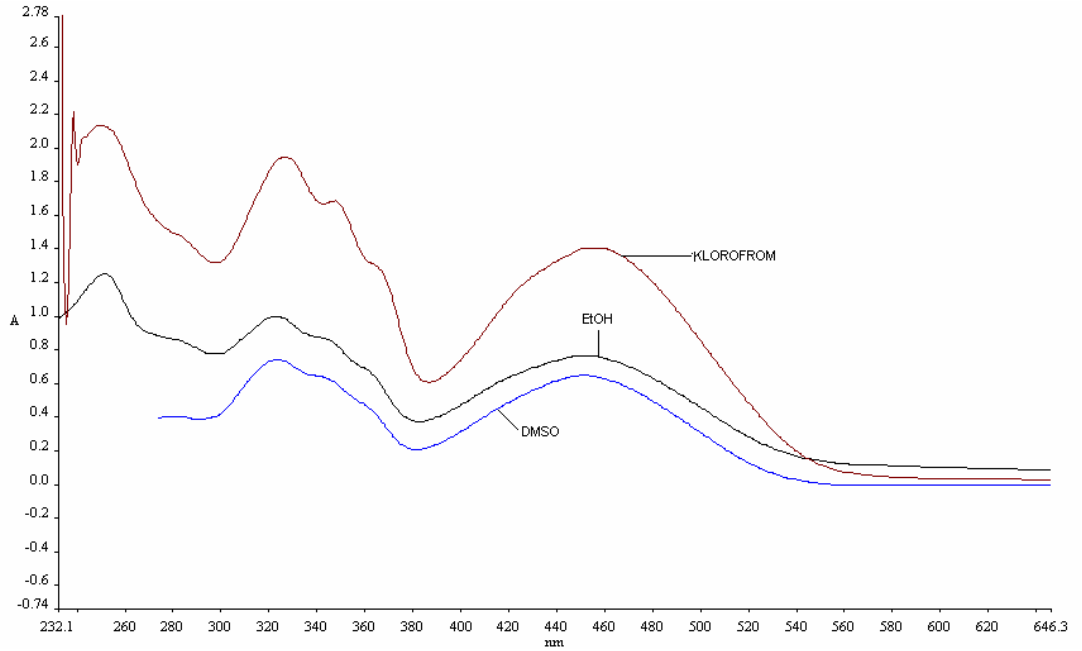
Şekil 4.2. N,N'-Bis(3,5-ditertbutilsalisilaldimin)- 3,4-Diaminobenzofenon Cu(II) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.3. L₂H ligandının CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.4. L₂H ligandının CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 4.5. L₂H Ligandının Uv-Vis spektrumuŞekil 4.6. L₂H ligandının Cu(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu

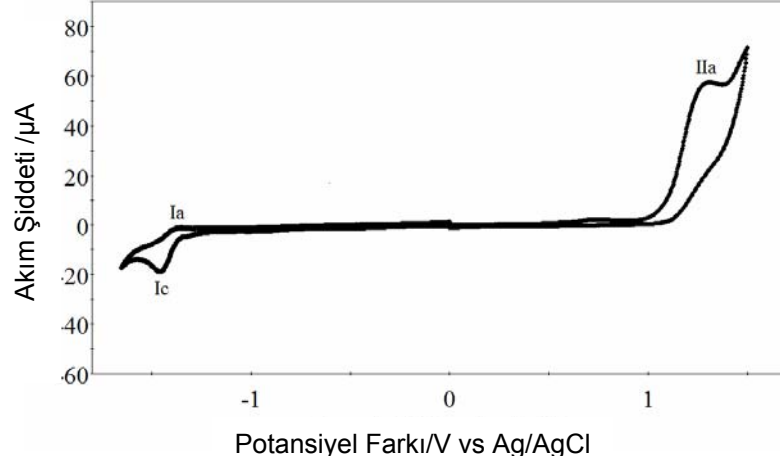
4.1.3. Elektrokimyasal çalışmalar

Elektrokimyasal çalışmalar bilgisayar kontrollü Princeton Applied Research (PAR) Model 2263 potansiyostat cihazı ile yapıldı. BAS model üç elektrotlu hücre kullanılarak diklorometan (CH_2Cl_2) içinde destek elektrolit, n-tetrabutil amonyum perklorat (TBAP) varlığında ölçümler alındı. 2 mm yarıçapında platin disk elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılırken, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3.5 M KCl) elektrot kullanıldı. Referans elektrot, çözeltilerden solvent destekli elektrolit karışımı içeren cam köprüsü yardımı ile ayrıldı. Ferrosen/ferrosenyum çifti (Fc/Fc^+) dahili standart olarak kullanıldı. Ancak çalışmadaki tüm potansiyeller Ag/AgCl referans elektroduna göre alındı.

Kontrollü potansiyel elektroliz (CPE) Princeton Applied Research Model 2263 potansiyostat /Galvanostat kullanılarak ölçümü yapıldı. Elektrolizler için BAS model elektroliz hücresi kullanıldı. Bu hücre sayesinde hücrenin katodik ve anodik kısımları ayrılabilir. Ölçümler öncesinde ligand ve metal kompleksini içeren çözeltiler yüksek saflıktaki azot gazı ile oksijenden tamamen arındırıldı. Bu sayede çözeltilerin havadan etkilenmesi önlenmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar Princeton Applied Research (PAR) Model 2263 potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. In situ çalışmalar el yapımı ince tabaka hücrede gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak gauz kafes platin elektrot, yardımcı elektrot olarak levha platin elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3.5 M KCl) ve destek elektrolit olarak 0.2 M (TBAP) / (CH_2Cl_2) kullanıldı. Bu spektroelektrokimyasal çalışmalarda kronoamperometri ve UV-vis spektroskopisi teknikleri bir arada kullanıldı. Uygulanacak uygun potansiyeller ince tabaka hücrelerde alınan dönüşümlü voltamogramlarla belirlendi. L_2H ligandı ve bunun bakır kompleksine ait elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal sonuçlar aşağıda verildi.

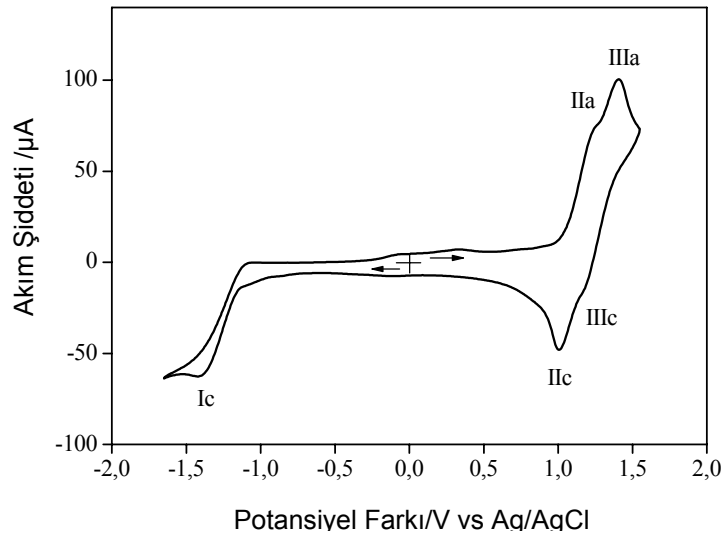
Şekil 4.7' de 0.1 M (TBAP) / (CH_2Cl_2) destek elektrolit ortamında ve 0.100 V s^{-1} tarama hızında L_2H ligandına ait dönüşümlü voltamogram verildi. Şekilden görüldüğü gibi ligand tersinir olmayan bir yükseltgenme (IIa) ve indirgenme (Ic)

prosesi sergilemiştir. Katodik pik potansiyeli (E_{pc}) -1.45 V ve anodik pik potansiyeli (E_{pa}) 1.28 V olarak tespit edildi.



Şekil 4.7. L_2H ligandına ait dönüşümlü voltamogram, tarama hızı: 0.100 V s^{-1}

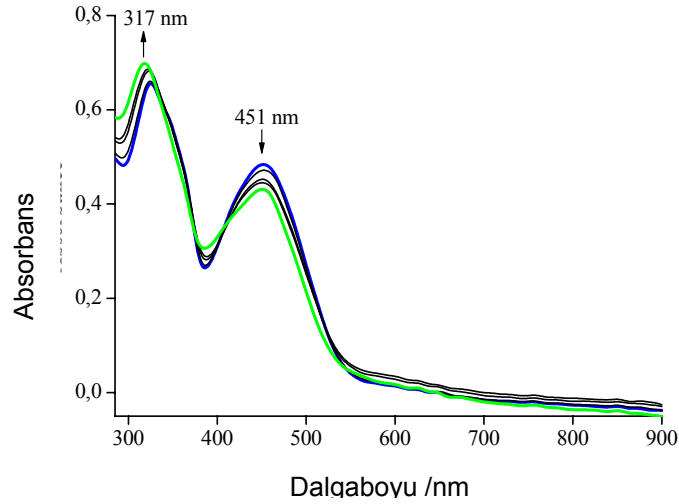
Şekil 4.8' de $0.1 \text{ M (TBAP) / (CH}_2\text{Cl}_2)$ destek elektrolit ortamında ve 0.100 V s^{-1} tarama hızında L_2H ligandının bakır kompleksine ait dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 4.8. L_2Cu kompleksine ait dönüşümlü voltamogram, tarama hızı: 0.100 V s^{-1}

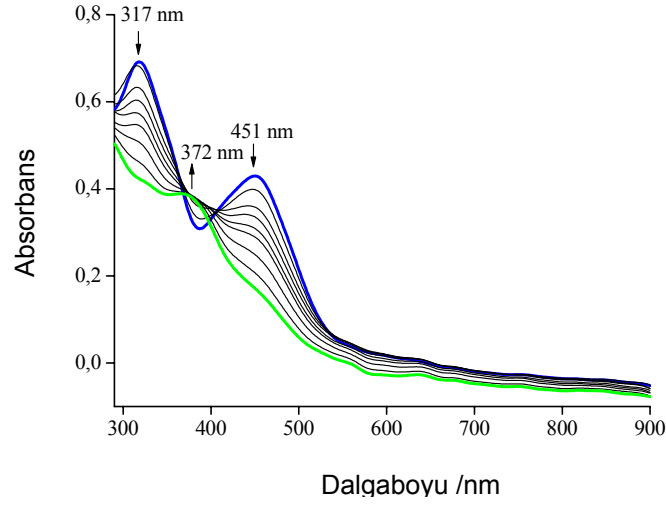
Şekil 4.8’ den görüldüğü gibi bakır kompleksi de nikel kompleksine benzer bir davranış sergilemiştir. Kompleks tek elektron sistemli bir tersinir olmayan indirgenme ve iki yarı-tersinir yükseltgenme prosesi sergiledi. Yükseltgenme dalgalarına ait anodik ve katodik pik potansiyel farkları (ΔE) 0.21 ve 0.23 V olarak hesaplandı. Bu değerler yarı-tersinir potansiyel farkı değerleri sınırları içerisinde kabul edilebilir. Yükseltgenme reaksiyonlarına ait yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) 1.14, 1.30 V olarak hesaplandı. Dolayısıyla birinci yükseltgenme ve indirgenme prosesleri ligand merkezli, ikinci yükseltgenme prosesi metal merkezlidir ($Cu(2+) / Cu(3+)$).

Şekil 4.9,10,11’ de bakır kompleksinin yükseltgenme ve indirgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri görülmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme sırasında sisteme uygulanan potansiyeller $E_{app} = 1.28, 1.60$ ve -1.65 V dir.



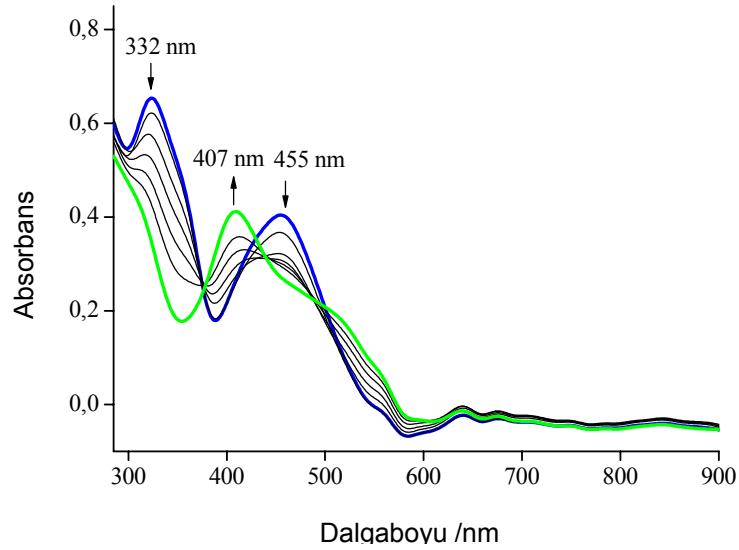
Şekil 4.9 L_2Cu kompleksinin yükseltgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri. $E_{app} = 1.28$ V.

Şekil 4.9’ da Bakır kompleksinin birinci yükseltgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri ($E_{app} = 1.28$) gözlemlenmektedir.



Şekil 4.10. L_2Cu kompleksinin ikinci yükseltgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri. $E_{app} = 1.60 V$

İkinci yükseltgenme prosesi sırasında önemli spektral değişimler gözlemlendi. 317 ve 451 nm deki ana bandların hemen hemen kaybolup 373 nm de yeni bir band ın teşekkül ettiği gözlemlendi. Bu değişimlerin metal merkezli değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.11. L_2Cu kompleksinin indirgenme sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri $E_{app} = -1.65 V$

Bakır kompleksinin indirgenme ürününe ait spektral değişimler Şekil 4.11 'de görülmektedir. Ana bandlar kaybolup 407 nm' de yeni bir band teşekkül etmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada 3,5-Bu^t₂-salisilaldehit ve polisiklik aromatik diaminlerden türetilen tetradentat salisilaldiminlerin ve bu ligandların Cu(II) metal iyonu ile komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada 1,4-Diaminoanthraquinone ve 3,4-Diaminobenzofenon aminleri kullanılmıştır. N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone ligandı (L₁H) sentezlenemedi. Ancak N,N'-Bis(3,5-ditertbutilsalisilaldimin)-3,4-Diaminobenzofenon ligandı (L₂H) sentezlendi.

Daha sonra elde edilen bu değişik schiff bazının bozunmuş tetrahedral yapılı, metal-ligand oranı 1:1 olan tek çekirdekli Cu(II) metal kompleksi elde edildi. Bu ligand ve bu ligandın Cu(II) metal kompleksinin yapıları elemental analiz, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis ve manyetik süssebtibilite ölçümleri ile aydınlatıldı.

Ayrıca ligand ve Cu(II) metal kompleksinin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri ile ölçüldü. Voltametrik deneyler Pt çalışma elektrotu ile CH₂Cl₂ ortamında gerçekleştirildi. Destek elektrolit olarak n-tetrabutylamonyum perklorat kullanıldı. Voltametrik sonuçlar Ag/AgCl referans elektrotuna karşı okundu. Bunun yanında indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin tersinir mi yoksa tersinmez bir yol izledikleri hakkında bilgiler verildi. Bu voltametrik işlemler sonucunda metal kompleksinin ilginç davranış gösterdiği görüldü. L₂H ligandı ve bunun bakır kompleksine ait elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçlar sunuldu.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında sentezlenen kompleksin biyolojik aktivitesi, katalitik ve termal özelliklerinin incelenmesi ayrı bir çalışma olarak önerilebilir.

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.
- 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.
- DWYER, F.D., and MELLOR, D.P., 1964. Chelating Agents and Metal Chelates., New York-London. Academic Press, 480p.
- 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-O₄ and M-O₂S₂-*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'-trane-1,1-Di-salisilidiminato)Cu(II) ve Bis(N-3,5-di-*tert*-utyl-4-oksosikloheksa-2,5-dien-1-imino)-oksivinil-orto oksibenzilidenato) Cu(II) komplekslerinin kristal 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 İçeren 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-hydroxyphenyl) salicylaldi- minato]Cu(II) Complexes with PbO₂ and PPh₃, *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 Existance 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 Sturcture of Ploskikh Four-Coordination of Those Containing Sulfur of Chelates of The Transition Metals- *Zh. Struct.Khim*, 22 (10) : 126-149.
- KUMAR K. N., RAMESH R., 2005. Synthesis, luminescent, redox and catalytic properties of Ru(II) carbonyl complexes containing 2N2O donors *Polyhedron*, 24 (14), 1885-1892.
- 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-(salisylaldehydato)copper(II). *J. Chem .Soc. (A)*, 11 : 1559-1562.
- LEZNOFF C.C., LEVER A.B.P., 1996. Editors. *Phthalocyanines, properties and applications*, vols. 1-4. VCH Publishers, Wiley-VCH; 1 edition New York, Weinheim, Cambridge: 524p.

- MEDJİDOV, A.A., KASUMOV, V.T., ve MAMEDOV, H.S., 1981. Sterik Engelli Fenoller İçeren Şelat Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi. *Koord. Khim.*, 7 (1) : 66-71.
- MISHRA L.; BINDU K.; BHATTACHARYA S., 2004. Spectroscopic studies, structure simulation and phenol binding property of dimetallocyclophanes derived from tetradentate Schiff bases *Inorganic Chemistry Communications* 7(6): 777-780.
- NAKAMOTO, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 th ed., Wiley – Interscience, New York, 484p.
- 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 CAVASINO, F. P., 1962. Studies in Coordination Chemistry. Investigation of the Stereochemistry of Some Complex Compounds of Cobalt(II) with N-Substituted Salicylaldehydes, *J. Amer. Chem.*, 84 : 3246-3248.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., PSEUDO, C., 1964. Tetrahedral Structure of Some α -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 β -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.
- TAS E., ASLANOĞLU M., KILIC A., KARA Z., 2006. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies Of Copper (II) And Cobalt (II) Complexes Of Three Unsymmetrical Vic-Dioximes Ligands, *J. of Coord. Chemistry* 59 (8), 861-872.
- TAS E., ASLANOĞLU M., ULUSOY M., TEMEL., H., 2004. Synthesis, Spectral Characterization And Electrochemical Studies Of Copper(II) And Cobalt(II) Complexes With Novel Tetradentate Salicylaldehydes, *Journal Of Coordination Chemistry* 57 (8): 677-684 .

TAS E., KILIC A., KONAK N., and YILMAZ I., 2008. The Novel Sterically Hindered Salicylaldimine Ligands with Their Copper(II) Metal Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemical and Thin-layer Spectroelectrochemical Features, *Polyhedron* 27(3): 1024-1032.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Adana'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladı. 2001 yılında Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans (master) yapmaya hak kazandı. Evli ve iki çocuk babasıdır.

ÖZET

Bu çalışmada bir yeni ligand ve onun Cu(II) metal kompleksi sentezlendi. Çalışmanın birinci kısmında, yeni bir Schiff bazı, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butilsalisilaldimin)-1,4-diaminoanthraquinone ligandı (L₁H), 3,5-di tert-butil-2-hidroksibenzaldehyt ve 1,4-diaminoanthraquinone'un saf Metanol'deki reaksiyonuyla sentezlenemedi.

Fakat N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-3,4-Diaminobenzofenon, (L₂H) ligandı, 3,5-di tert-butil-2-hidroksibenzaldehyt ve 3,4-Diaminobenzofenon'un saf Etanol'deki reaksiyonuyla sentezlendi. Cu(II) metal iyonu ile metal-ligand oranı 1:1 olan tek çekirdekli kompleks hazırlandı.

N,N'-Bis(3,5-di-tertbutilsalisilaldimin)-3,4-Diaminobenzofenon (L₂H) ligandı ve bunun Cu(II) metal kompleksinin yapıları elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-VIS, Manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, metal kompleksin erime noktası ve yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlendi.

Bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları CH₂Cl₂'da incelendiğinde pozitif-negatif potansiyel bölgesinde bütün kompleksde metal merkezli yükseltgenme-indirgenme prosesleri gözlemlendi.

SUMMARY

In this work, one new ligand and their transition Cu(II) metal complexes were synthesized. In the first part of this work, a novel Schiff base, N,N'-Bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene) - 1,4 - diaminoanthraquinone ligand (L_1H) wasn't synthesized by reaction of 3,5-di *t*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde and 4,4 - diaminoanthraquinone in absolute Methanol. But N,N'- Bis (3,5-di-*t*-butylsalicylidene) - 3,4-Diaminobenzofenone, (L_2H), was synthesized by reaction of 3,5-di *t*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde and 3,4-Diaminobenzofenone in absolute Ethanol. Mono nuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:1 were prepared with Cu(II).

The structure of the N,N'- Bis (3,5-di-*t*-butylsalicylidene) - 3,4-Diaminobenzofenone, (L_2H) and their Cu(II) metal complexes have been identified with a combination of elemental analysis, 1H and ^{13}C -NMR spectra, FT-IR, UV-VIS, magnetic susceptibility measurements. Also, melting point and reduction-oxidation potentials of metal complexes have been determined.

The study of the electrochemical and spectroelectrochemical behaviors of these complexes in CH_2Cl_2 revealed that all the complexes exhibit metal centered redox processes in the positive-negative potentials area.