

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN N-2,5-DI-TERT-BUTİL
SALİSİLALDİMİNLERLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK VE REDOKS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Nadir Bilgin AKGÜL

KİMYA ANABİLİM DALI

**SANLIURFA
2006**

Yrd. Doç. Dr. Ali Ihsan ÖZTÜRK danismanliginda Nadir Bilgin AKGÜL'ün hazirladigi "Bazi Geçis Metallerinin *N*-2,5-di-tert-bütül Salisilaldiminlerle Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Redoks Özelliklerinin incelenmesi konulu çalisma - / - /2006 tarihinde asagidaki jüri tarafindan Kimya Anabilim Dalinda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmistir.

Danisman: Yrd. Doç. Dr. Ali Ihsan ÖZTÜRK

Üye:.....

Üye:.....

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalinda Yapildigini ve Enstitümüzün Kurallarına Göre Düzenlendigini Onaylarim.

Prof. Dr. Ibrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu çalisma HÜBAK tarafindan desteklenmistir.
Proje No: HÜBAK-601

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve baska kaynaktan yapilan bildirislerin, çizelge, sekil ve fotoğraflari kaynak gösterilmeden kullanimi, 5846 sayili Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TESEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
SEKİLLER DİZİNİ.....	v
SIMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....	4
2.1.1. Primer bir aminden meydana gelen iminler.....	4
2.1.2. Anilinden meydana gelen aniler.....	4
2.1.3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler.....	5
2.1.4. Hidroksilaminden meydana gelen oksiminler (oksimler).....	5
2.1.5. Aminoasitlerden meydana gelen iminler.....	5
2.1.6. Sübstitüe aromatik aminlerden türeyenler.....	6
2.1.7. Diaminlerden türeyenler.....	6
2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	6
2.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	8
2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması.....	9
2.5. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	10
2.6. Schiff Bazi Olusumunda Kondenzasyon.....	11
2.7. Schiff Bazlarının Tautomerisi.....	12
2.8. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	14
2.9. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....	16
2.9.1. İki disli Schiff bazları ve metal kompleksleri.....	16
2.9.2. Üç disli ve dört disli Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	16
2.10. Schiff Bazlarının Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri.....	19
2.11. Schiff Bazlarının Metal-Selat Komplekslerinin Sentezi.....	20
2.12. Schiff Bazlarında Metal-Selat Komplekslerinin Stereokimyası.....	21
2.13. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	23
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	23
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	23
4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA.....	25
4.1. N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldimin Ligantinin Sentezi.....	25
4.2. N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldimin Ligantinin Sentezi.....	25
4.3. N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldimin Ligantinin Sentezi.....	26
4.4. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Cu(II) Kompleksinin Sentezi.....	27
4.5. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Cu(II) Kompleksinin Sentezi.....	27
4.6. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Cu(II) Kompleksinin Sentezi.....	28
4.7. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Pd(II) Kompleksinin Sentezi.....	29
4.8. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Pd(II) Kompleksinin Sentezi.....	29
4.9. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Pd(II) Kompleksinin Sentezi.....	30
4.10. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	31
4.11. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	31
4.12. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	31
4.13. Schiff Bazi Ligantlarının Karakterizasyonu.....	32
4.14. Metal Komplekslerin Karakterizasyonu.....	33

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	37
5.1. Sonuçlar.....	37
5.2. Öneriler.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİS	41
EKLER	42
ÖZET	50
SUMMARY	51

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN *N*-2,5-DI-TERT-BUTİL SALİSİLALDİMİNLERLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ , SPEKTROSKOPİK VE REDOKS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nadir Bilgin AKGÜL

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Yıl:2006 , Sayfa: 51**

Bu çalışmada sübtitüe salisilaldehit türevleri (H, Br, NO₂) ve 2,5-di-tert-bütülanilin temelinde yeni *N*-aril sübtitüe salisilaldimin ligantları ve onların Cu(II), Pd(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis) ve manyetik süsseptibilite teknikleri ile karakterize edilmıştır. Yapılan çalışmalarda Cu(II) ve Pd(II) metal iyonlarının bütün ligantlar ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin manyetik momentum ve DMF, CH₂Cl₂, hekzan, etanol çözücülerinde alınan elektronik spektrum değerlerine dayanarak bozuk tetrahedral veya karedüzlem yapıda olduğu söylenebilir. Pd(II) komplekslerinin elektronik spektrum değerlerine dayanarak karedüzle m yapıda olduğu söylenebilir.

ANAHTAR KELİMELER: Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri, 2,5-di-tert-bütü salisilaldimin, geçiş metalleri, spektroskopi

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC REDOX PROPERTIES OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES WITH THE N-2,5-DI-TERT- BUTYLSALICYLALDIMINES

Nadir Bilgin AKGÜL

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali Ihsan ÖZTÜRK
Year: 2006, Page: 51**

In this study, new N-aryl-substituted salicylaldimine ligands and their Cu(II), Pd(II) ion complexes, on the basis of substituted salicylaldehyde derivatives, (H, Br, NO₂) and 2,5-ditertbutylaniline were synthesized. Synthesized compounds were characterized by elemental analysis, IR, spectrophotometer (UV/VIS, ¹H NMR, ¹³C NMR) and magnetic susceptibility. It was found that Cu(II) and Pd(II) metal ions were complexed with all ligands. Electronic spectra of Cu(II) complexes in dimethylformamide, dichloromethane, hexane, ethanol solvents showed that the structures of these complexes are distorted tetrahedral or square-planar geometry and according to electron spectrum of Pd(II) complexes in same solvents, the structures of these complexes are square-planar.

KEY WORDS: Cu(II), Pd(II) complexes, 2,5-di-tert-butyl salicylaldimine, transition metals, spectroscopy

TESEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK'e ve yardımlarını gördüğüm sayın Yrd. Doç. Dr. Veli KASUMOV'a, Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN'a tesekkürü bir borç bilirim

Çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi destek olan esime, yüksek lisans arkadaşlarım Ramazan TATSIZ, Bedriye DEVECI, M. Sakir ECE ve diğer öğrenci arkadaşlarıma da ayrıca tesekkür ederim

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. CuL_x ve PdL_x komplekslerinin degisik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve loge degerleri.....	35
Çizelge 4.2. Ligantların ve komplekslerin elementel analiz sonuçları, verimleri ve erime noktaları (e.n.).....	35
Çizelge 4.3. Ligant ve komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (m.a.), erime noktaları (e.n.), verimleri ve elementel analiz sonuçları.....	36
Çizelge 4.4. Ligantların 1H NMR kimyasal kayma (d,ppm, $CDCl_3$) degerleri.....	36

SEKILLER DIZINI

	Sayfa No
Sekil 2.1. Primer aminden meydana gelen iminler.....	4
Sekil 2.2. Anilinden meydana gelen aniler.....	4
Sekil 2.3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler.....	5
Sekil 2.4. Hidroksilaminden meydana gelen oksimlerin (oksimler).....	5
Sekil 2.5. Aminoasitlerden meydana gelen iminler.....	5
Sekil 2.6. Sübstitüe aromatik aminlerden türeyenler	6
Sekil 2.7. Diaminlerden türeyenler.....	6
Sekil 2.8. Fenolimin-ketoamin yapisi.....	7
Sekil 2.9. Transaminasyon reaksiyonu.....	8
Sekil 2.10. Pridoksal (B ₆ Vitamini).....	8
Sekil 2.11. Schiff bazlarının reaksiyon mekanizması.....	10
Sekil 2.12. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının etkisi.....	11
Sekil 2.13. Schiff bazlarının ketoamin ? enolimin tautomerleri.....	13
Sekil 2.14. Schiff bazlarının keto fenol tautomerleşmesi.....	14
Sekil 2.15. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi.....	16
Sekil 2.16. Bis(N-Arilsalisilaldimin) kompleksi.....	16
Sekil 2.17. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları.....	17
Sekil 2.18. Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerinin yapıları	17
Sekil 2.19. <i>o</i> -Aminobenzaldehit'in Ni ⁺² ile oluşturduğu kompleksin yapisi.....	20
Sekil 4.1. N-2,5-di-tert-butilfenilsalisilaldimin liganti (L ₁ H).....	25
Sekil 4.2. N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldimin liganti (L ₂ H).....	26
Sekil 4.3. N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldimin liganti (L ₃ H).....	26
Sekil 4.4. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Cu(II) kompleksi.....	27
Sekil 4.5. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Cu(II) kompleksi	28
Sekil 4.6. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Cu(II) kompleksi.....	28
Sekil 4.7. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Pd(II) kompleksi.....	29
Sekil 4.8. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Pd(II) kompleksi.....	30
Sekil 4.9. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Pd(II) kompleksi.....	30
Ek Sekil 1. L ₁ H ligantinin IR spektrumu.....	42
Ek Sekil 2. L ₂ H ligantinin IR spektrumu.....	42
Ek Sekil 3. L ₃ H ligantinin IR spektrumu.....	43
Ek Sekil 4. CuL ₁ kompleksinin IR spektrumu.....	43

Ek Sekil 5. CuL_2 kompleksinin IR spektrumu.....	44
Ek Sekil 6. CuL_3 kompleksinin IR spektrumu.....	44
Ek Sekil 7. PdL_1 kompleksinin IR spektrumu.....	45
Ek Sekil 8. PdL_2 kompleksinin IR spektrumu.....	45
Ek Sekil 9. PdL_3 kompleksinin IR spektrumu.....	46
Ek Sekil 10. L_1H ligantinin ^1H NMR spektrumu.....	47
Ek Sekil 11. L_2H ligantinin ^1H NMR spektrumu.....	48
Ek Sekil 12. L_3H ligantinin ^1H NMR spektrumu.....	49

SIMGELER DIZINI

Ac	Asetat
CH ₂ Cl ₂	Diklormetan
DMF	Dimetil Formamid
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
CDCl ₃	Dötero kloroform

1. GIRIS

İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle (R-NH₂) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligantların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir (Schiff, 1869; Morley, 1977) İmin bileşikleriyle ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından Berichte'de yayınlanmıştır. Anselmino bu çalışmasında, Schiff bazlarının izomerisini açıklamıştır (Anselmino, 1908). Moore ve Gale, bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınlamışlardır (Moore, Gale, 1908). Salisilaldehit'in kullanıldığı ilk çalışmalar, etil p-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başlamıştır. Bogert, Beal ve Amend Columbia Üniversitesinde ilk heterohalkali imin bileşiklerini sentezlemişlerdir (Bogert, 1910). Bu bileşikler hakkındaki çalışmalar, Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından (Shepard, 1916) sonra çalışma sahaları genişleyerek ve güncelliği sürerek devam etmektedir.

Geçiş metallerinin Schiff bazlarıyla kompleksleri 1930 yılında Alman kimyacı Pfeiffer tarafından bulunmuştur. Pfeiffer ve arkadaşlarının bulusundan sonra geçiş metal kompleksleri sentezi, metodları ve yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar 1960'li yıllardan başlayarak daha geniş şekilde incelenmiştir. Özellikle sübstituentlerin, 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). 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 1981) gibi kimyanın temel problemlerinin incelenmesinde, elektronik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanmasına kolaylık sağladığı için araştırmacılar tarafından geniş surette incelenmektedir (Helmut S., 1976). Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin antifungal ve antibakteriyel özellikleri ile ilgili çalışmalar da günümüzde yapılmaktadır. Son yıllarda Schiff bazlarının metal komplekslerinin indirgenme, yükseltgenme özelliklerine ilişkin 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 siki incelenen dalları arasında özel bir yer tutmaktadır. Özellikle maddelerin spektral özelliklerini, manyetik özelliklerini ve geometrik özelliklerini metalin ve ligandin elektronik yapılarına ve süstitüentlerin sterik elektronik etkilerine bağlılığı oldukça geniş ve ayrıntılı incelenmiştir.

Genellikle, koordinasyon kimyasında salisilaldiminatlar en fazla incelenen bileşiklerdir (Bertrand 1970). Bunun nedeni salisilaldiminin ligantlarının kolay sentezlenebilmesi, çok değişik türlerinin (iki-, üç-, dört-, bes- disli ve ayrıca değişik alifatik ve aromatik aminlerin kullanılabilmesi) metallerle kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli ve değişik klaster tipi kompleksler oluşturmaları ile beraber bu bileşiklerde süstitüentlerin elektronik ve sterik etkileri ile onların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağlarının daha sağlam incelenebilmesinden de kaynaklanır (Yamada 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 olduklarından dolayı araştırmacılar tarafından geniş spektrumlu çalışmalar yapılmaktadır (Kato ve ark., 1973; Dwyer 1964). Son yıllarda sterik engelli tert-butil sübstitüe fenol grupları taşıyan ligantların kompleksleri, özellikle de Mannich tepkimesine göre 2-hidroksi-aminlerin kompleksleri ve 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit temelinde sentezlenen selatlara ve salen tipi metal komplekslerine ilgi daha da artmıştır (Kasumov 2001; Chaudhuri ve ark., 1999). Bu komplekslerin bazıları karbonilleme, hidroformilasyon, indirgenme, yükseltgenme ve epoksiteleme 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 yıldan başlayarak 2,6-di-tert-butilfenol ve di-tert-butil-sübstitüe anilinler temelinde sterik engelli redoks-aktif özelliği taşıyan iki dişli ve üç dişli salisilaldiminler, arilazoligantlar, naftaldiminler, **b**-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., 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.

Tez çalışmasının amacı, N-2,5-di-tert-butilfenilsalisilaldiminlerle ve salisilaldehit türevlerinin (salisilaldehit, 5-Br, 5-NO₂) Schiff bazları ve onların Cu(II) ve Pd(II) iyonları ile kompleks oluşturmalarının incelenmesinden ve elde

edilen bileşiklerin, yapı ve kimyasal özelliklerinin spektroskopik (IR, UV/Vis) ve manyetik yöntemlerle aydınlatılmasından ibarettir. Sentezlenen ligantlarda fenolimin? ketoamin tautomerizasyonuna anilin halkasındaki metil gruplarının sterik etkisi incelenecektir. Ayrıca ligant ve komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi de planlanmıştır.

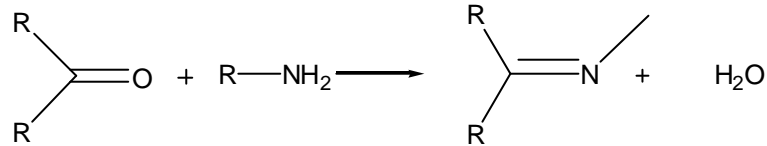
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise daiminler, aminopirinler, alkil aminler ve aminoasitlerdir (Yazıcı, Karabag, 1988).

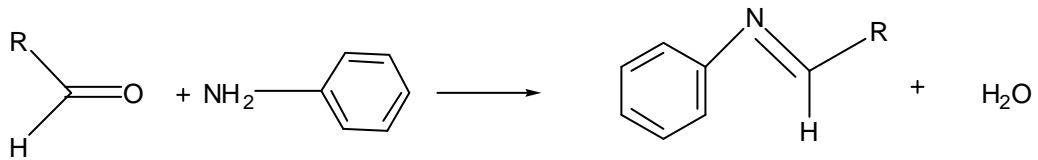
Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşimine göre yapılabilir. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden tüeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir.

2.1.1. Primer bir aminden meydana gelen iminler



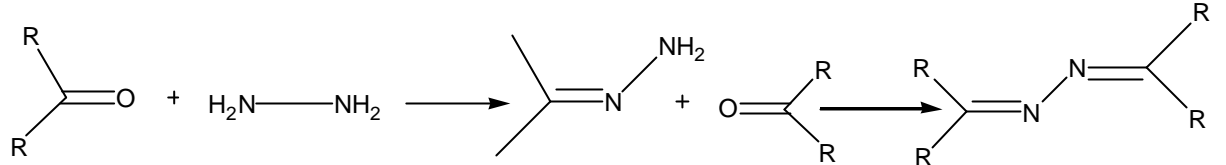
Sekil 2.1. Primer bir aminden meydana gelen iminler

2.1.2. Anilinden meydana gelen aniler



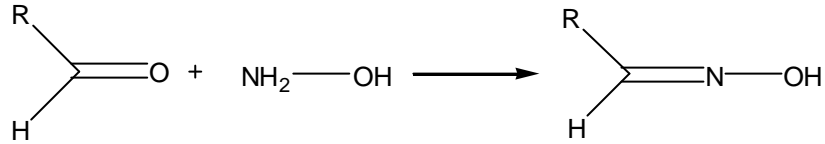
Sekil 2.2. Anilinden meydana gelen aniler

2.1.3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler



Sekil 2.3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler

2.1.4. Hidroksilaminden meydana gelen oksiminler(oksimler)

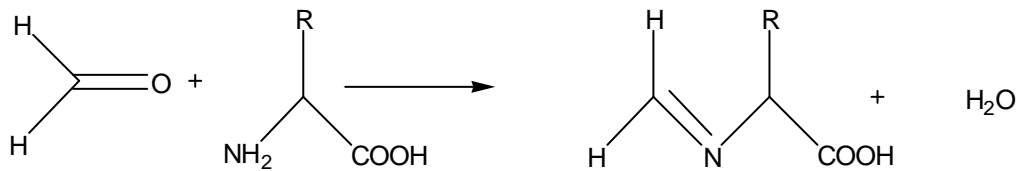


Sekil 2.4. Hidroksilaminden meydana gelen oksiminler(oksimler)

Bu oksimler, aldehitten meydana gelmişlerse Aldoksim, ketondan türemişler ise Ketoksim adını alırlar (Forman, 1964).

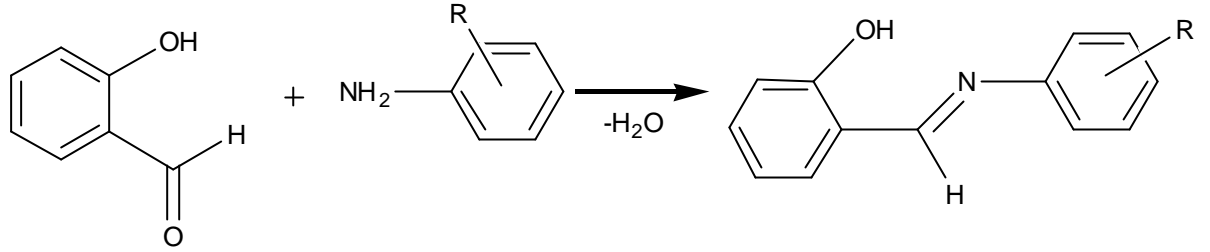
2.1.5. Aminoasitlerden meydana gelen iminler

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler



Sekil 2.5. Aminoasitlerden meydana gelen iminler

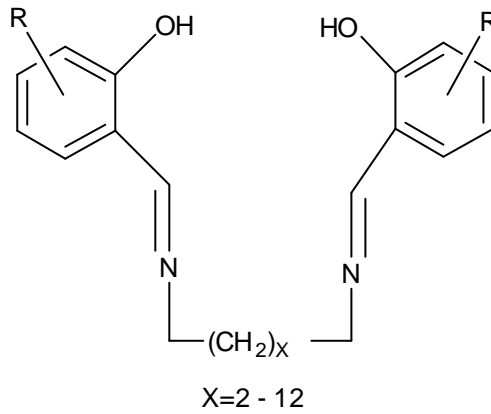
2.1.6. Sübsitüe aromatik aminlerden türeyenler



Sekil 2.6. Sübsitüe aromatik aminlerden türeyenler

R Sübsitüenti –OH içeren gruptan halojenlere, –COOH grubundan azot içeren gruptan kadar geniş bir spektrumda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla sübsitüent içeren aromatik aminler de çok kullanılmaktadır.

2.1.7. Diaminlerden türeyenler



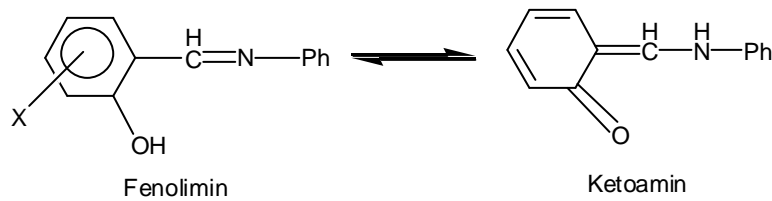
Sekil 2.7. Diaminlerden türeyenler

Bu bölümde en popüler Schiff bazlarından biri olan N,N-etilenbis-salisilidendiimin (salen) yer alır. Etilendiaminden türeyen salen'in alifatik poliaminlerden türeyen birçok homolog bileşiği sentezlenmiştir.

2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğ taktirde azometin bileşinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil yada aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı karalı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eger azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmediği için yüksek verimle izole edilebilir.

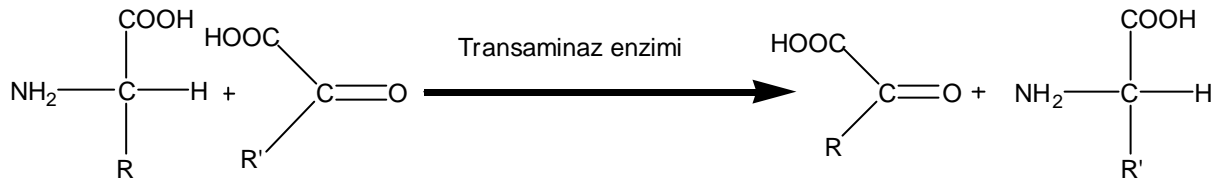
Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol ? amin, keto ? imin tautomerizmidir. Keto – amin halindeki o- ve p- süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır. Alifatik β-diketonların monoazometinle türevleri, ketoamin, ve enolimin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir süstitüent m- ve p- pozisyonlarında buldukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir önem sahiptir (Öztürk, 1998).



Şekil 2.8. Fenolimin-ketoamin yapısı

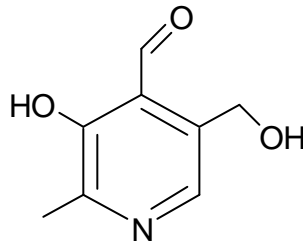
2.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Shiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$ biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi bir transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoaside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir keto-aside tasınır.



Sekil 2.9. Transaminasyon reaksiyonu

Organizma çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonunun bir dizi ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Fessenden, 1992). Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil -Salisilaldehit yapısı pridoksal için önemli özellikleri olan temel moleküllere isik tutmudur.



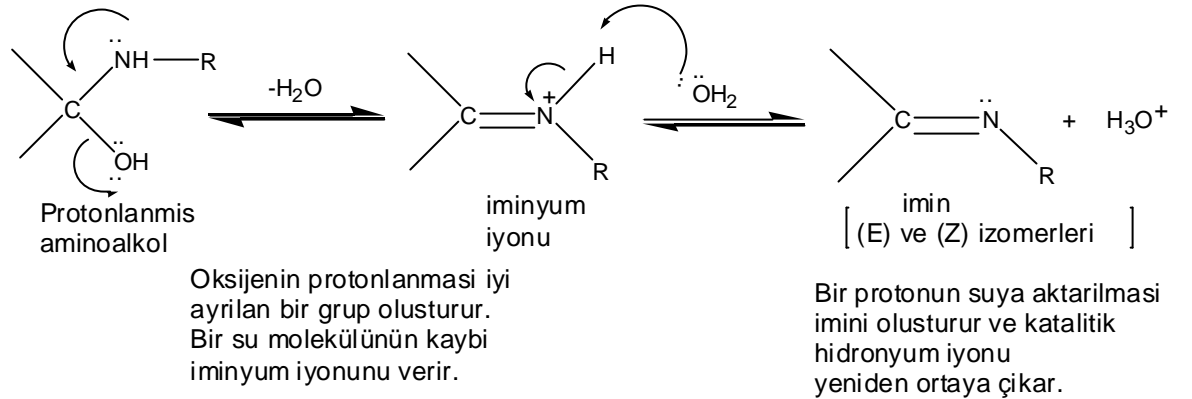
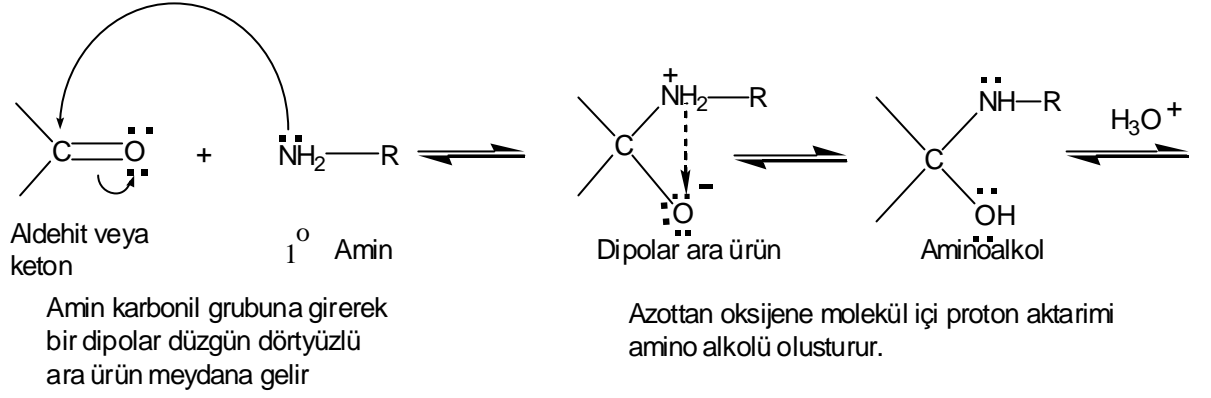
Sekil 2.10. Pridoksal (B₆ Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfat aldehit grubu ile enzim içindeki lizin asidi Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir

aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur (Tekman, Öner, 1994). Ayrıca bazı Schiff bazlarının da antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tür etkiye sahip Schiff bazlarına da örnek olarak; 2,3- $RR_1C_6H_3OCH_2CONHN:CH(CNR)R_2$ verilebilir. Formülde; $R=Cl$; $R_1=H$; $R=H$; $R_1=Me$; $R_2=Ph$, 4-MeOC₆H₄, 4-OHC₆H₅, 2-OHC₆H₅, 3-O₂NC₆H₅, 4-ClC₆H₅, 3,4-(OH)₂C₆H₃, 3,4-(MeO)₂C₆H₃ olabilir (Öztürk, 1998).

2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaş ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörünün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan gruba (-OH) iyi bir ayrılan gruba (OH⁺) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derisimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derisimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonu derisimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derisimi azalır. pH=4 ve pH=5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır (Graham, Fryhle, 2002).



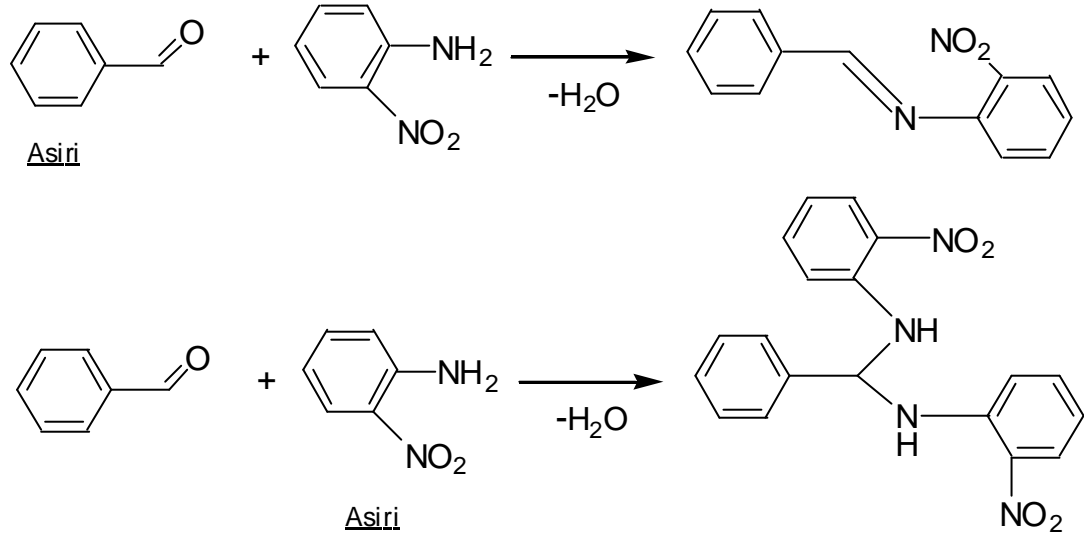
Sekil 2.11. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

2.5. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonu vererek gerçekleştirilen sentezlerde H_2O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı ($C=N$) oluşmaktadır. Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazları elde edilirken reaksiyon süyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerinden daha az dayanıklıdır. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyonun süyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör

kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehyd ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole irradyasyonunda aldehitlerden Schiff bazları eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli aside yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır (Öztürk, 1998).

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranları da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin *o*-nitroanilin asiri benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazi meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinin asirisi ile yapıldığında Schiff bazi oluşmaz (Öztürk, 1998).



Sekil 2.15. Schiff Bazi Oluşumunda Aldehit Miktarının Etkisi

2.6. Schiff Bazları Oluşumunda Kondenzasyon

Kondenzasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında H₂O, ROH, NH₃, RHN₂, H₂S, RSH, HCl, v.b. gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmesidir. Ancak bugün kondenzasyon terimi hemen hemen yeni bir bağın oluştuğu bütün reaksiyonlar, örneğin aldolizasyon için aldol kondenzasyonu şeklinde kullanılmaktadır. Schiff bazi oluşturan bu kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan

ve karbonil grubunun reaktifleri olarak tanımlanan reaktifler daima $-NH_2$ grubu içeren birer amonyak türevi olarak düşünülebilen primer aminler ($R-NH_2$), hidrazin (H_2N-H_2N), fenilhidrazin ($C_6H_5-NH-NH_2$) ve semikarbazid ($H_2N-NH-CO-NH$) gibi amin türevleri ile hidroksilamindir (H_2N-OH) (Yalçın, 1999).

İminler hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asit etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için ortak bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidroliz olmaya yatkındır.

Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teskili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırıldığı çözücülerde yapılır. α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta tesekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda tesekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde tesekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi, bu yapıyı oldukça anreaktif kılar.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüe tasimasi aromatik aldehitlerle raksiyon hizini düsürür. Ayni sey aromatik aldehitlerle olursa raksiyon hizi yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararli azometin bagi teskil edebilirler. Azometinlerin syn ve anti izomerleri halinde tesekkül ederler. Ancak bu izomerler arasindaki enerji farklarinin çok düsük olması nedeniyle bunlarin izolasyonu hemen hemen imkansidir (Yilmaz, 2000).

2.7. Schiff Bazlarinin Tautomerisi

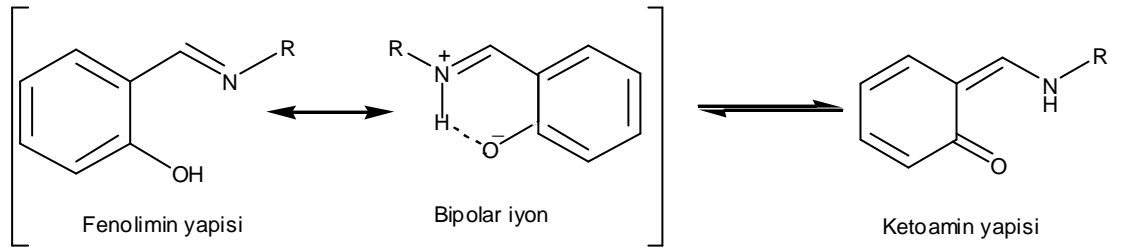
Schiff bazlarinin tautomeritik formlarini tanımlamadan önce karbonil bilesiklerinin tautomeritik formlarini tanımlamak gerekir. Karbonil bilesiklerinde a-hidrojen astitligi, kuvvetligi bir baz olmaksin bile belirgindir. Asidik a-hidrojeni tasiyan karbonil bilesikleri, tautomerler adıyla bilinen iki yapida bulunabilirler.

Tautomer, birbirine dönüosebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapinin birbirine göre farki yalnızca çift bagin ve a-hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonunun iki tautomeri vardır; enol ve keto tautomerler (Sekil 2.16) karbonil bilesiginin bilinen yapisi, aynı zamanda onun keto tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan enol tautomeri ise alfa karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesi ile oluşur. Bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır. (Yilmaz, 2000)

Saf bir sıvı içinde enol'e göre keto seklinin bagil çoklugu, IR ya da NMR spektroskopisi yardimiyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto sekinde bulunmaktadır.

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon raksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları farklı taotomerik yapılar meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarinin ketoamin ve

enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir (Metzler ve Christen 1985). Bunlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Şekil 2.17). Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enoliminin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır. Su ve dimetilformamid daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketoamin türleri baskındır. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır (Yılmaz, 2000).

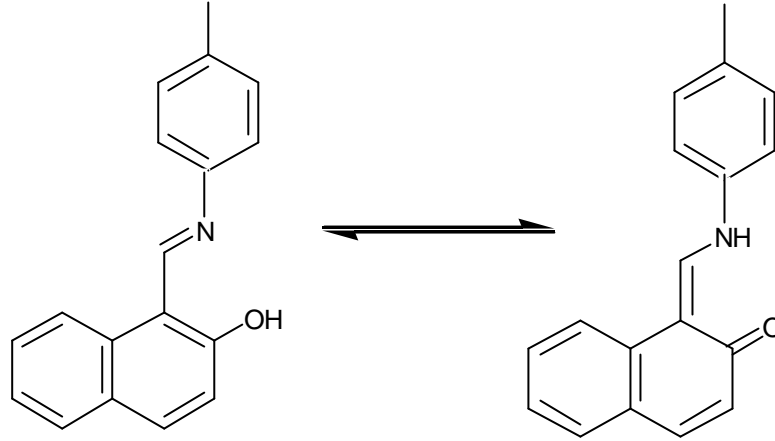


Şekil 2.17. Schiff bazlarının ketoamin ? enolimin tautomerleri

Bu iki tautomerik yapının varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV gibi spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristalografisi yöntemi ile belirlenmiştir (Salman, 1990).

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi (Isıklan, 1997). Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (a:R=amonyak, b:metilamin ve c: R=fenilamin) aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulundu (Dudek, 1964; Dudek, 1966). Keto formunun polar çözücülerde baskın form olduğu, polar çözücülerde alınan UV spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile de gözlemlenmiştir (Salman, 1990; Dudek, 1966). 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlemlenmiş, sikloheksanda alınan ve 430-480 nm arasındaki absorpsiyon bandının kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlemlenmiştir (Dudek, 1966).

Tautomerleşme sonucu naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Salman, 1990).



Sekil 2.18. Schiff bazlarının keto-fenol tautomerleşmesi

2.8. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O \cdots H \cdots N veya O \cdots H \cdots N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehytin türüne bağlıdır (Gavranic, 1996).

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligantları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda (Gavranic, 1996 Hökelek, 1995) çok kuvvetli O \cdots H \cdots N şeklinde (Bağ uzunluğu 1,936Å⁰) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enolimin formunda C—O bağının uzunluğu 1.362 Å⁰ iken keto-amin formunda C=O bağının

uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür (Gavranic, 1996).

Hidrojen bağının varlığı IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmış bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman, 1961).

Schiff bazlarındaki O? H---N hidrojen bağının varlığı orto süstitüe OH grubu bulduran ve buldurmayan bir seri Schiff bazı ligantlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazlıkları karşılaştırılarak bulunmuştur. (Gündüz, 1991) Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki OH grubu arasında O? H--O şeklinde olduğu ve OH grubu buldurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazlık özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O? H---N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulduran ve hiç buldurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla besli yada altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın besli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovskii, 1993).

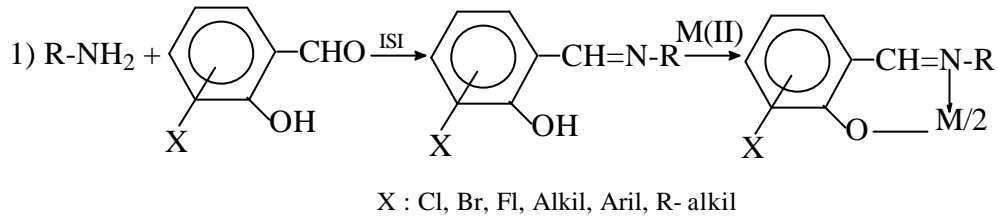
2.9. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Schiff bazları primer alkil aminler, diaminler, poliaminler, aromatik aminlerin farklı çeşitlerinin salisilaldehit ve başka orto-hidroksi karbonilli bileşiklerle kondenzasyonu sonucu sentezlenmektedir. Bu bileşikler kuvvetli ligant olmakla beraber çözücünün polarlığına bağlı olarak proton tautomerizasyonuna maruz

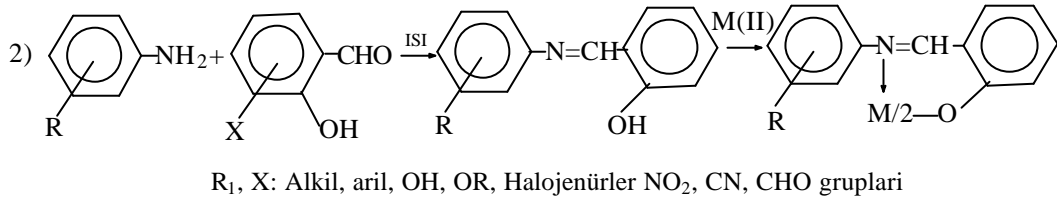
kalabilmekte ve aynı zamanda *cis- trans-* izomerleri halinde bulunabilmektedirler. Aşağıda değişik disli Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin sentezleri ile ilgili bazı reaksiyonlar gösterilmiştir.

2.9.1. İki disli Schiff bazları ve metal kompleksleri

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



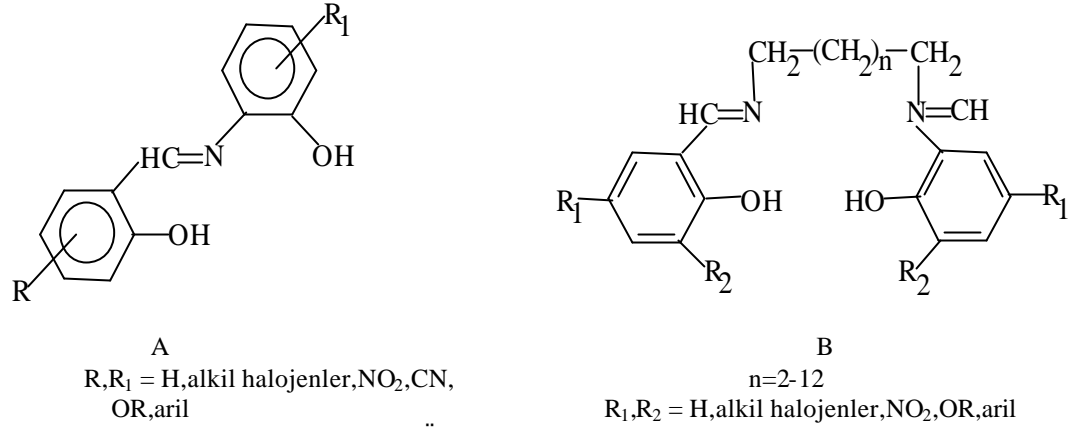
Sekil 2.19. Bis(N-Alkil salisilaldimin) Kompleksi



Sekil 2.20. Bis(N-Arilsalisilaldimin) Kompleksi

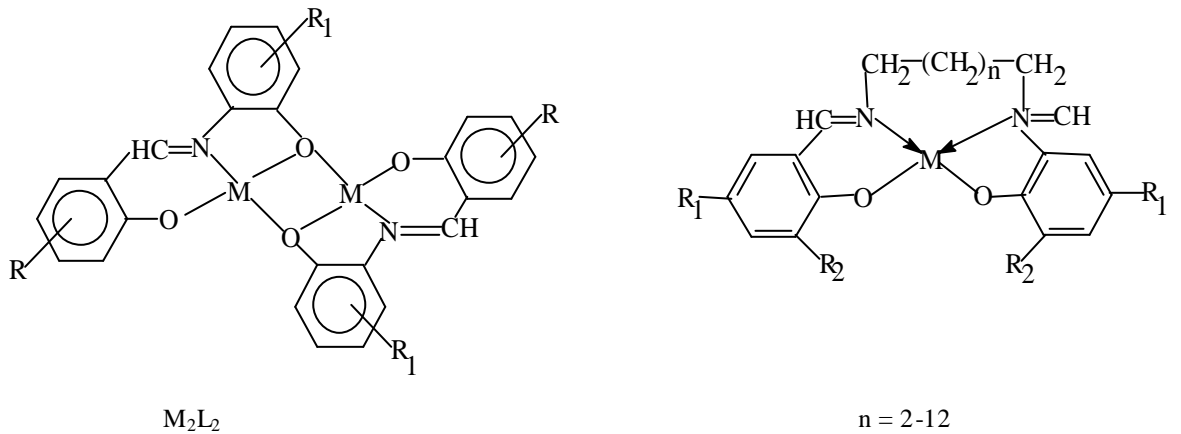
2.9.2. Üç disli ve dört disli Schiff bazlarının metal kompleksleri

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



Şekil 2.21. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları

Üç dişli ligantlar geçiş metallerle iki çekirdekli M_2L_2 tipi metal kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanır ve metaller arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşimin değeri ligandın sübstitüentlerine 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 oluşturmaları da mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır.



Şekil 2.22. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

Ligantlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu Azometin sistemi de ? orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem s donör hem de ? donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligant olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bagına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen besli veya altılı selat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998)

Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Metzler, 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

Amin veya karbonil bileşikleri besli veya altılı selat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler (Bush, 1967). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligant ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Çelik, 1999).

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında magnetik süsseptibilite ölçümleri çok önemli ipuçları vermektedir. Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} iyonları d orbitallerinde 8 adet d-elektronu bulundurmaktadır. Bu iyonlar dsp^2 hibridizasyonu ile koordinasyona girerler ise oluşturacakları kompleks, kare düzlem ve diamagnetik olacaktır. Fakat, metal iyonu sp^3 orbitalleri ile koordinasyon yaparsa Hund kuralına göre iki tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron kalır. Böyle bir durumda bileşimin spin değeri $s=1/2+1/2=1$ olduğundan bu kompleks tetrahedral ve paramagnetik özellikte olur.

Kobalt atomunun nikelden bir elektron eksigi olduğu için dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerek karedüzlem kompleks, Co^{+2} iyonu sp^3 hibrit orbitalleri ile bağ yaptığında ise, yapının tetrahedral ve üç çiftleşmemiş elektrondan dolayı paramagnetik özellikte olması beklenir.

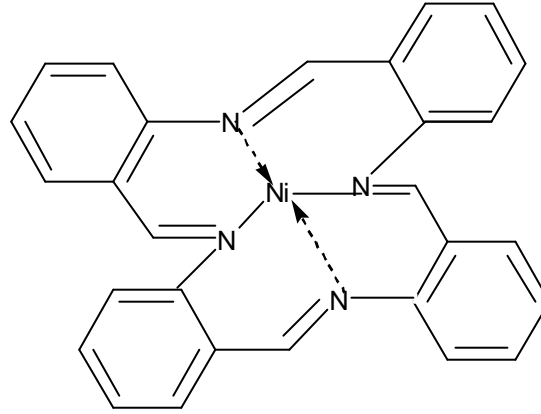
2.10. Schiff Bazlarının Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler.

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler.

Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligantları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir. Organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılabilirler.

Örnek olarak; *o*-aminobenzaldehit'in kendi kendine kondenzasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana getirir. Ancak Ni^{+2} iyonları kullanıldığında, ikinci bir ürün olarak üç dişli bir ürünün pseudo-oktahedral yapıda bir nikel kompleksi elde edilir.



Sekil 2.23. *o*-Aminobenzaldehit'in Ni^{+2} ile oluşturduğu kompleksin yapısı

2.11. Schiff Bazlarında Metal-Selat Komplekslerinin Sentezi

MN_2O_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-selat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar:

1. Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi,
2. Aldehit, amin ve metal tuzunun templat kondenzasyonu,
3. Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklinde ifade edilebilir.

Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de kompleksler sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle bir çok Salisilaldiminato bis-selat kompleksleri hazırlanmıştır. Metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturdıklarından dolayı en uygun reaktantlardır.

Schiff bazlarının sentezinde genellikle çözücü olarak; mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve çözücü karışımları kullanılır.

2.12. Schiff Bazlarında Metal-Selat Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordine metal selat düzlemsel (cis veya trans) ve tetrahedral yapı oluştururlar. Yapının hangi geometride olduğu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubuna bağlıdır. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligantlarda, $Be > Cd > Zn > Fe > Co > Ni = Cu > Cr > Pd$ şeklindedir.

Özellikle Ni^{+2} ve Co^{+2} gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide, düzlemsel ve tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı düşük olduğundan düzlemsel? tetrahedral dengesi mevcuttur. Kati halde ise bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapıdadır. Quantum mekanigi hesaplamalarında, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi düşük metallerle ve elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır (Isiklan, 1997).

2.13. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Süstitüe *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyal boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı yada turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın isi ve ısıya karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alikil diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının Nikel selatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir (Orthmer, 1968).

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982; West, 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Tarafer, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında (Smith, 1990), polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; Çesitli ebatlarda balonlar, beherler, geri sogutucular, kilcal borular, huniler, erlen mayerler
- Manyetik ve mekanik karistiricilar
- Tartim için; Sartorius BP 110 S model hassas terazi
- Sicaklik ölçümleri için; -30 ile 360 °C arasini gösteren dijital termometre

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında kullanılan salisilaldehit, 5-Cl-salisilaldehit, 5-Br-salisilaldehit, 5-NO₂-salisilaldehit bileşikleri, çözücüler (EtOH, MeOH, aseton, hekzan, dietileter, asetonitril, dimetilformamid) Merck Firmasından satın alınmıştır. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksi benzaldehitin sentezi için gereken 2,4-di-tert-bütül fenol, heksametilentramin (C₆H₁₂N₄), H₂SO₄ ve CH₃COOH reaktifleri yine aynı firmadan satın alınmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

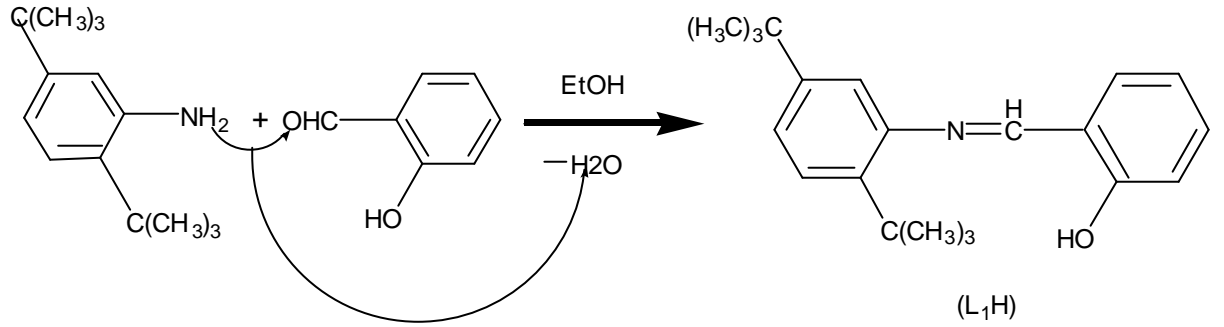
- I) FT-IR: Perkin Emler Spectrum RXI, FT-IR
- II) UV-Vis.Spektrofotometresi: Shimadzu 1601
- III) Etüv:Nüve FN 500, Safety Termostat
- IV) Manyetik Süsseptibilite: Sherwood Scientific Magnetic susceptibility Balance (Model MKI)
- V) Hassas terazi: Sartorius-BP 110 S
- VI) Erime Noktasi Tayin Cihazı: Stuart Scientific Melting Point Apparatus
- VII) Elementel Analiz: TÜBITAK Ankara test ve Analiz laboratuvarında LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.
- VIII) ¹H NMR, ¹³C NMR: 100 MHz XL-100

IR spektrumları KBr pelleti halde 450 – 4000 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır. Elektronik spektrumlar değişik çözücülerde 200 – 1100 nm aralığında alınmıştır.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. N-2,5-di-tert-butilfenil-salisilaldimin Ligantinin Sentezi (L₁H)

1 mmol (0,205 g) Amin bileşigi 10 ml etanolde isitilerek çözüldü, bunun üzerine 10 ml etanolde isitilerek çözülmüş 1 mmol (0,122 g) salisilaldehit çözeltisi eklendi. Çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımıyla isitilerek geri soğutucu altında 4-5 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 10-15 ml kalıncaya kadar açık havada isitilerek buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında açık sarı renkli kristaller oluştu. Oluşan ligant kristalleri soğuk etanolde yıkandıktan sonra 2 gün süreyle oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Erime noktası: 104 °C; Verim: % 77,3 ; Renk: Açık sarı; M_{L₁H}: 309 gr/mol

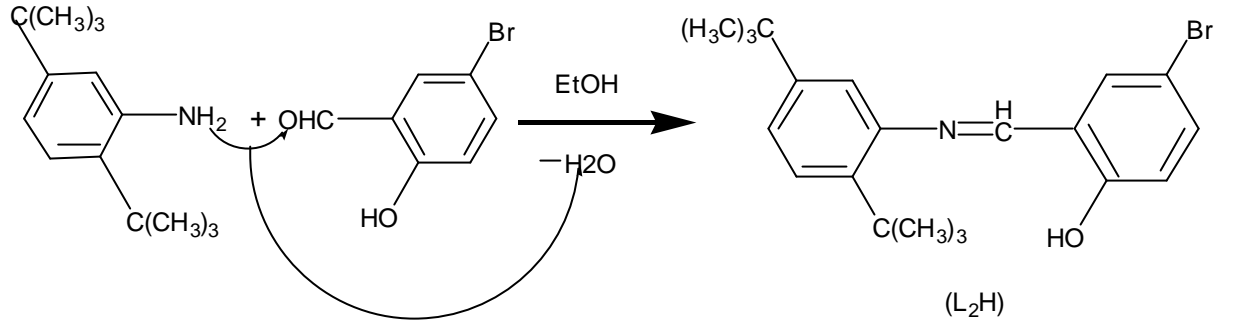


Şekil 4.1. N-2,5-di-tert-butilfenil-salisilaldimin liganti

4.2. N-2,5-di-tert-butilfenil-5-bromsalisilaldimin Ligantinin Sentezi (L₂H)

1 mmol (0,205 g) amin 10 ml etanolde isitilerek çözüldü, üzerine 10 ml etanolde isitilerek çözülmüş 1 mmol (0,201 g) 5-bromsalisilaldehit çözeltisi eklendi. Elde edilen yeni çözelti geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla 4-5 saat

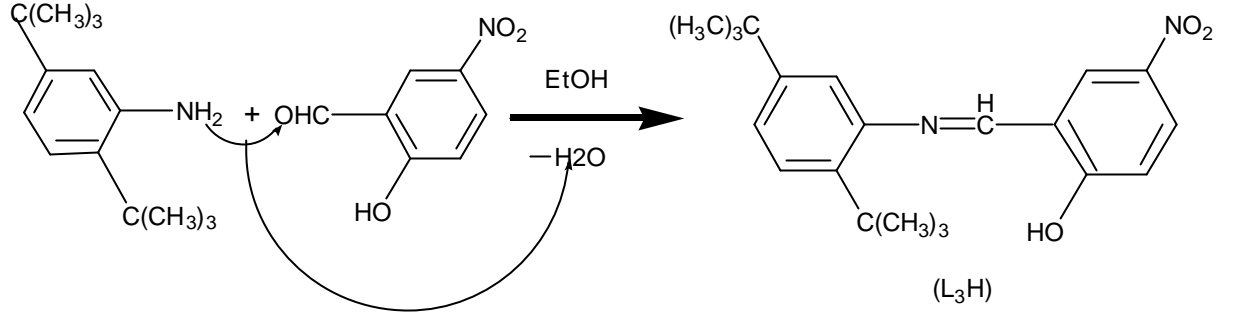
kadar isitildi daha sonra çözelti açık havada 10 ml kalıncaya kadar isitilerek buharlaştırıldı. 2-3 gün kadar soğutulmaya bırakılan çözelti buharlastığında açık sarı renkli kristallerin oluştuğu görüldü. Bu kristaller soğuk etanolde yıkandıktan sonra tekrar 2 gün oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Erime noktası: 166 °C; Verim: % 79,1; Renk: Açık sarı; M_{L_2H} : 388 gr/mol



Şekil 4.2. N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-bromosalisilaldimin liganti

4.3. N-2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldimin Ligantinin Sentezi (L_3H)

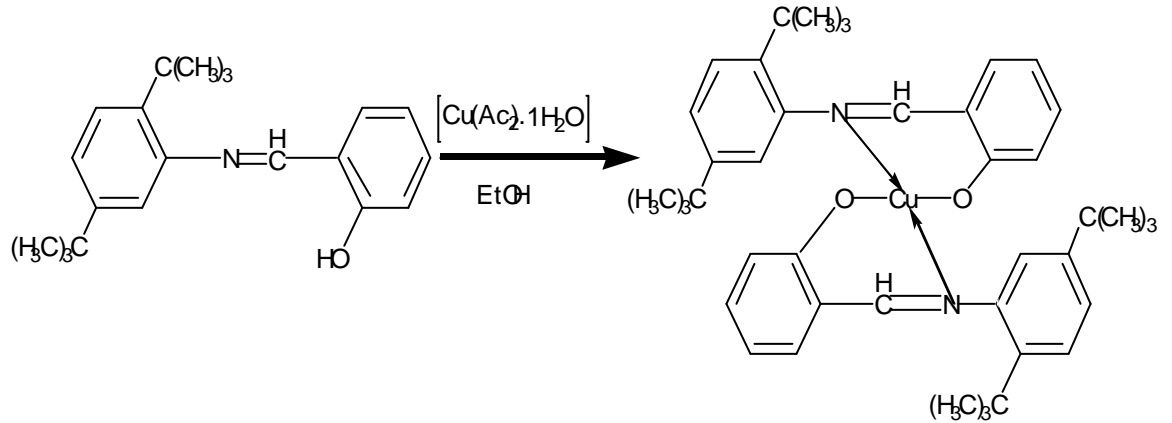
1 mmol (0,205 g) amin 10 ml etanolde isitilerek çözüldü üzerine 10 ml etanolde isitilerek çözülmüş 1 mmol (0,167 g) 5-nitrosalisilaldehit çözeltisi eklendi. Elde edilen yeni çözelti geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla 4-5 saat kadar isitildi daha sonra çözelti açık havada 10 ml kalıncaya kadar isitilerek buharlaştırıldı. 2-3 gün kadar soğutulmaya bırakılan çözelti buharlastığında sarı renkli kristallerin oluştuğu görüldü. Bu kristaller soğuk etanolde yıkandıktan sonra tekrar 2 gün oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Erime noktası: 233 °C; Verim: % 73,6; Renk: Sarı; M_{L_3H} : 354 gr/mol



Sekil 4.3. N-2-5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminin liganti

4.4. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (160.5 mg) L₁H 25 ml etanolde isitilerek çözüldü bunun üzerine 25 ml metanolde isitilerek çözülmüş 0.25 mmol bakirasetat [Cu(Ac)₂.1H₂O] (200:4=50 mg) çözeltisi eklendi. Başlangıçta çözelti rengi siyaha yakın koyu kahve iken sonradan biraz açılmaya başladı. Çözelti 1 saat kadar 120-130 °C'de kaynatıldı. 10 ml kalıncaya kadar kaynatma işlemine devam edildi. Daha sonra soğumaya bırakıldığında açık yeşil kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller saflastırma işlemi için soğuk etanolde yıkandıktan sonra 2 gün oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Erime noktası: 310 °C ; Verim: %78.0 ; Renk : Açık yeşil

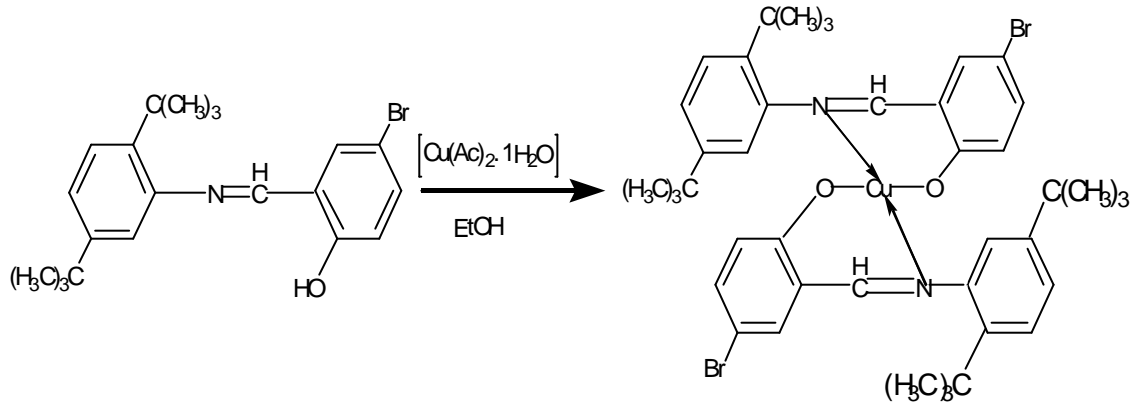


Sekil 4.4. Bis(N-2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Cu(II) kompleksi

4.5. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (199.5 mg) L₂H 20-25 ml etanolde çözüldü bunun üzerine 25 ml metanolde isitilerek çözülmüş 0.25 mmol bakirasetat [Cu(Ac)₂.1H₂O] (200:4=50 mg) çözeltisi eklendi. Baslangıçta çözelti rengi siyaha yakın koyu kahve iken sonradan biraz açılmaya başladı. Çözelti 1 saat kadar 120-130 °C'de kaynatıldı. 10 ml kalıncaya kadar kaynatma işlemine devam edildi. Daha sonra soğumaya bırakıldığında açık yeşil kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller saflastırma işlemi için soğuk etanolde yıkandıktan sonra 2 gün oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı.

Erime noktası: 245 °C; Verim: %71.0; Renk: Açık yeşil.



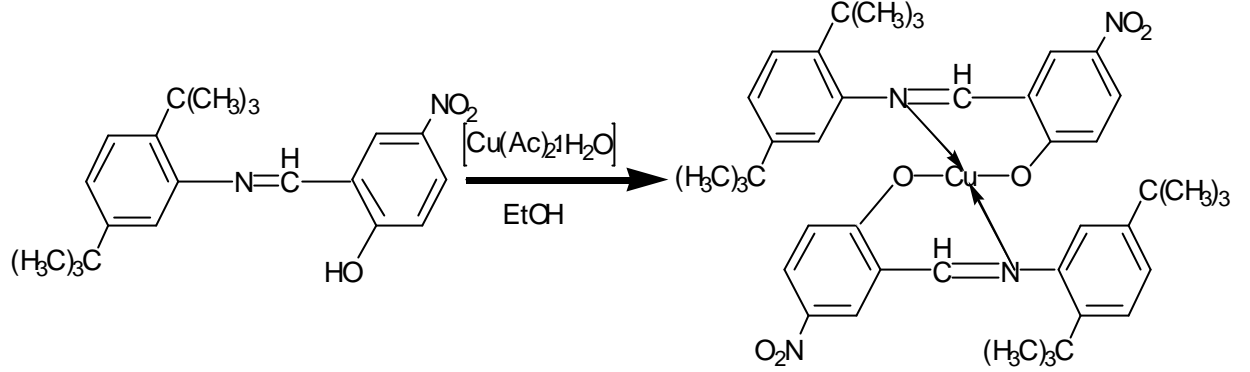
Sekil 4.5. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Cu(II) kompleksi

4.6. Bis(N,2,5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (182.5 mg) L₃H 20-25 ml etanolde çözüldü bunun üzerine 25 ml metanolde isitilerek çözülmüş 0.25 mmol bakirasetat [Cu(Ac)₂.1H₂O] (200:4=50 mg) çözeltisi eklendi. Baslangıçta çözelti rengi siyaha yakın koyu kahve iken sonradan biraz açılmaya başladı. Çözelti 1 saat kadar 120-130 °C'de kaynatıldı. 10 ml kalıncaya kadar kaynatma işlemine devam edildi. Daha sonra soğumaya bırakıldığında yeşil kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller saflastırma işlemi için

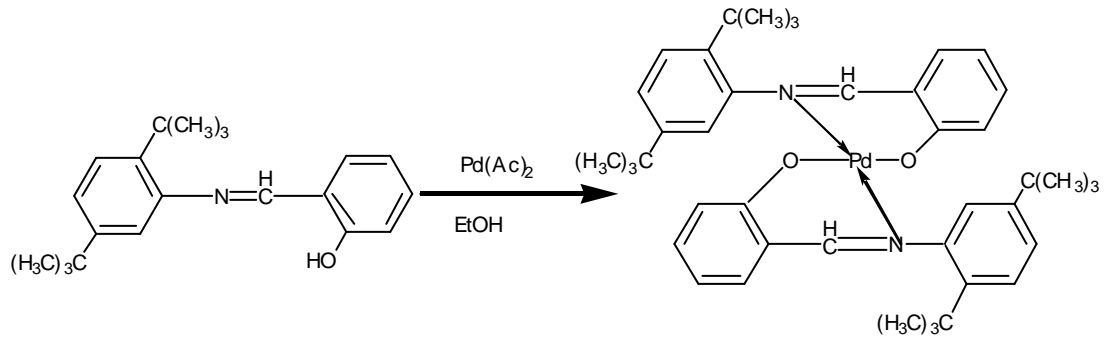
soguk etanolde yıkandıktan sonra 2 gün oda sicakliginda kurutmaya birakildi.

Erime noktasi: 298 °C; Verim: %67.0; Renk: Yesil.



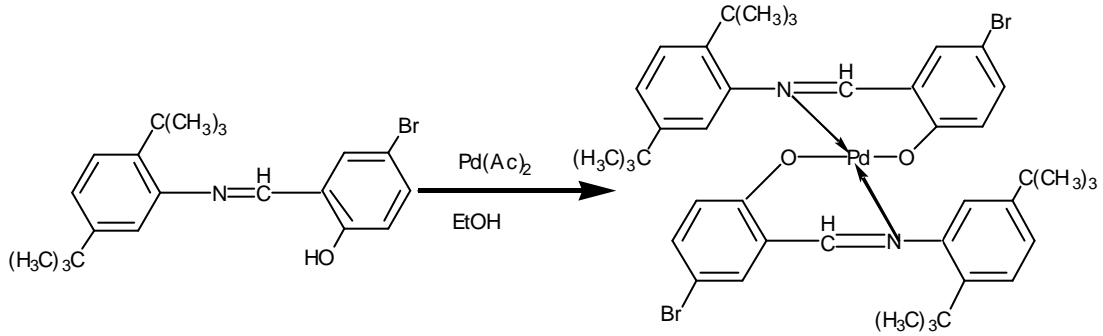
4.7. Bis(N,2,5-di-tert-bütülfenilsalisilaldiminato) Pd(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (160.5 mg) L₁H 20-25 ml metanolde çözüldü bunun üzerine 0.25 mmol polladyumasetat [Pd(Ac)₂] (225:4=56.25 mg) direkt olarak eklendi. Baslangıçta çözeltili rengi koyu kahve iken sonradan biraz açılmaya basladı. Çözelti düşük ve sabit sicaklikta (40-45 °C) gerçekleştirildi. Çünkü yüksek sicaklik kompleks olusumunu engeller ve polladyum tuzunun bozunmasına yol açar. 10 ml kalincaya kadar isitma islemine devam edildi. Daha sonra olusan çökelek süzöldü ve 70-80 °C'de etüvde 12 saat kurutuldu. Erime noktasi: > 295 °C; Verim: %73.0; Renk: Yesil.



4.8. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato) Pd(II) Kompleksinin Sentezi

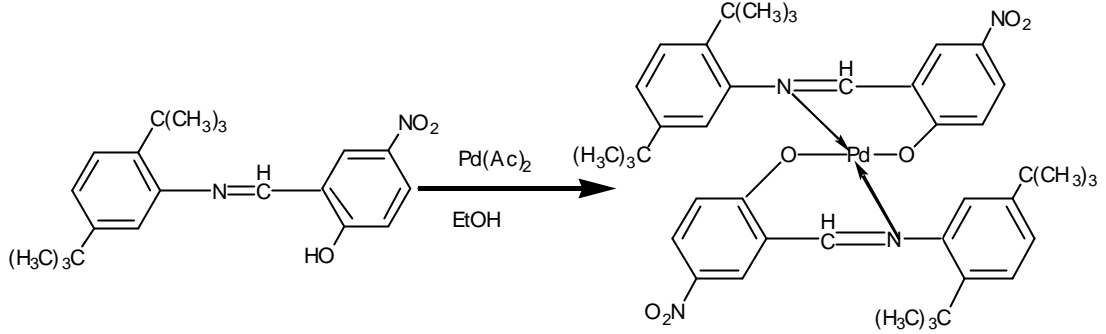
0.5 mmol (199.5 mg) L₂H 20-25 ml metanolde çözüldü bunun üzerine 0.25 mmol palladyumasetat [Pd(Ac)₂] (225:4=56.25 mg) direkt olarak eklendi. Başlangıçta çözelti rengi koyu kahve iken sonradan yeşillenmeye başladı. Çözelti düşük ve sabit sıcaklıkta (40-45 °C) gerçekleştirildi. Çünkü yüksek sıcaklık kompleks oluşumunu engeller ve palladyum tuzunun bozunmasına yol açar. 10 ml kalıncaya kadar ısıtma işlemine devam edildi. Daha sonra oluşan çökelek süzüldü ve 70-80 °C'de etüvde 12 saat kurutuldu. Erime noktası: > 275 °C; Verim: %58.8; Renk: Yeşil.



Sekil 4.8. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil5-bromsalisilaldiminato) Pd(II) kompleksi

4.9. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Pd(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (182.5 mg) L₃H 20-25 ml metanolde çözüldü bunun üzerine 0.25 mmol palladyumasetat [Pd(Ac)₂] (225:4=56.25 mg) direkt olarak eklendi. Başlangıçta çözelti rengi koyu kahve iken sonradan yeşillenmeye başladı. Çözelti düşük ve sabit sıcaklıkta (40-45 °C) gerçekleştirildi. Çünkü yüksek sıcaklık kompleks oluşumunu engeller ve palladyum tuzunun bozunmasına yol açar. 10 ml kalıncaya kadar ısıtma işlemine devam edildi. Daha sonra oluşan çökelek süzüldü ve 70-80 °C'de etüvde 12 saat kurutuldu. Erime noktası: > 300 °C ; Verim: %61.7; Renk: Yeşil.



Sekil 4.9. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato) Pd(II) kompleksi

4.10. Bis(N,2,5-di-tert-bütilfenilsalisilaldiminato) Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (160.5 mg) L_1H liganti 30 ml metanolde çözüldü üzerine 0.5 mmol (3-4 damla kadar) trietilamin daha sonra bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.25 mmol (62.25 mg) kobaltasetat $[Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O]$ ilave edildi. Çözelti bir saat kadar ısıtıldıktan sonra rengi parlak açık sarı oldu. Isıtma işlemi devam etmesine rağmen renk değişikliği gözlenmedi. Herhangi bir reaksiyon olmayınca üzerine 0.5 mmol (27 mg) sodyum metoksit (CH_3NaO) eklendi. 10 ml çözelti kalıncaya kadar ısıtma işlemine devam edildi, oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılan çözelti kristallenmeye başladı. Oluşan kristallerin IR spektrumları incelendiğinde L_1H 'in IR spektrumu ile aynı olduğu gözlemlendi. Sonuçta bakirasetatin bu ligant ile reaksiyona girmediği anlaşıldı.

4.11. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-bromsalisilaldiminato)Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (199.5 mg) L_2H liganti alındı 20 ml metanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.25 mmol (62.25 mg) kobaltasetat $[Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O]$ ilave edildi. Başlangıçta karışımın rengi sarı-yeşil iken gittikçe yeşillenmeye başladı. Üzerine 0.5 mmol trietilamin eklenince renk berrak

yesil oldu fakat yeniden sarilasmaya basladi. 10 ml kalincaya kadar isitma islemine devam edildi. Sogutma ve kurutma islemlerinden sonra ölçülen IR degerlerinin L_2H 'inki ile ayni oldugu ortaya çikti. Neticede reaksiyonun gerçekleşmedigi anlasildi.

4.12. Bis(N,2-5-di-tert-bütilfenil-5-nitrosalisilaldiminato)Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 mmol (182.5 mg) L_3H 30 25 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine önce saf suda isitilerek çözülmüş ve üzerine saf su miktarı kadar etanol eklenmiş 0.25 mmol (62.25 mg) kobaltasetat $[Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O]$ ilave edildi. Karisimin rengi başlangıçta açık sarı iken gittikçe yeşilleşti. Üzerine 3 damla trietilamin eklenince renk berrak yeşil oldu fakat daha sonra tekrar sarilasmaya basladi. Sogutma ve kurutma islemlerinden sonra ölçülen IR degerlerinin liganın IR degerleriyle örtüştüğü görüldü. Sonuçta reaksiyonun gerçekleşmediği anlasildi. Kisaca Co(II) geçiş metali hiçbir ligan ile kompleks oluşturmadi. Aynı işlemler $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ ile $Zn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ ile denediğinde kobaltasetat'taki gibi herhangi bir reaksiyon gerçekleşmedi. Tüm çabalarımıza rağmen yukarıdaki liganlar ile Co(II), Fe(III), Zn(II) kompleksleri elde edilemedi.

4.13. Schiff Bazı Liganlarının Karakterizasyonu

IR Spektrumlar: L_xH liganlarının IR spektrumlarında $CH=N$ (azometin) grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler $1619 - 1623 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. OH gerilmesi için beklenen 3600 cm^{-1} 'de pik gözlenmiştir. Bu OH grubunun azometin ($CH=N$) grubunda bulunan N atomu ile hidrojen bağı yapmadığını gösterir. Bunun nedeni tert-bütillerin sterik etkisinden dolayı hidrojen bağıni engellemiş olabilir. L_3H liganında 1556 ve 1523 cm^{-1} 'de

NO₂'den kaynaklanan siddetli bir çift bant gözlenmiştir. Beklenen V(C-H) gerilme pikleri 2960 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Elektronik Spektrumlar: Lignatların elektronik spektrumları; etanol, n-hekzan ve metanol çözücülerinde alınmıştır. Ligantlarda 420 – 430 nm aralığında görülen absorpsiyonlar molekül içi $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ geçişlerine ait olduğu söylenebilir. Etanolde ve metanolde alınan elektronik spektrumlar birbirine çok yakın değerlerdir. Çok belirgin bir fark yoktur. Polar olan bu çözücülerde alınan elektronik spektrumlar apolar olan n-hekzan da biraz değişmiştir. Birinci ve ikinci ligantlardaki absorpsiyon değerleri artarken üçüncü liganttaki absorpsiyon değeri 314 nm iken 307 olarak ölçülmüştür. Burada NO₂ süstitüentinin bir fonksiyonunun olabileceği düşünülmektedir. L₁H ve L₂H ligantlarının n-hekzanda daha yüksek absorpsiyon piki vermesi hidrojen bağının kopup polarizasyonun azaldığı şeklinde yorumlanabilir.

Sentezlenen ligantların yapıları onların CDCl₃ çözeltisinde alınmış ¹H NMR spektrumlarına göre de karakterize edilmiştir (Çizelge 4.4). Çizelge 4.4.'ten görüldüğü gibi OH gruplarından kaynaklanan pikler 13.10-14.35 ppm aralığında gözükmiştir. Tabloda verilen değerleri kıyaslandığımızda kuvvetli elektron çekici NO₂ grubunun salisilaldehite bağlı olan bütün protonların ve ayrıca salisilaldehit halkasına bağlı olan OH, CH=N gruplarındaki protonların daha düşük manyetik alan bölgesine kaydığını söylemek mümkün olur. Azometin (CH=N) grubundaki protonlar 8.31-8.56 ppm'de singlet şekilde gözlenmiştir. Salisilaldehit halkasına direkt bağlı olan protonlar 7.24-8.45 ppm aralığında duplet, triplet ve multipletler şeklinde gözlenmiştir. Anilin halkasındaki protonlar 6.82-7.15 ppm aralığında gözükmüşler ve süstitüentlerin etkisine pek bağlı değiller. Anilin halkasına bağlı olan tersiyer-bütül gruplarındaki protonlar [C(CH₃)₃] 1.27-1.41 ppm aralığında duplet pikler şeklinde gözükmiştir.

4.14. Metal Komplekslerin Karakterizasyonu

Komplekslerin yapıları onların elementel analizleri spektroskopik ve magnetik ölçümlerin sonuçlarına dayanılarak yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları komplekslerde metal: ligant oranının 1:1 oranında olduğunu dolayısıyla komplekslerin ML_x yapısında olduğunu göstermektedir. Cu kompleksleri aseton da çözünmezken Pd kompleksleri de etanol ve n-hekzanda çözünmedi.

IR Spektrumlar: Komplekslerin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklik $CH=N$ gerilme titreşiminde gözlenmiştir. Ligantlarda imin varlığını gösteren ν 1614– 1623 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik $CH=N$ gerilme titreşimi metal selatların oluşumu sırasında 1603 -1609 cm^{-1} 'de ki düşük enerjiye kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal – azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir (Moore, 1908). Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca Schiff bazlarında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'in protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir.

Elektronik Spektrumlar: Komplekslerin elektronik spektrumları DMF, CH_2Cl_2 , etanol, aseton ve n-hekzan çözücülerinde alınmıştır.

Cu (II) komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında 613 ile 730 nm arasında gözlenen pikler metalin d- d geçişlerinden ileri gelmektedir. (DWYER, F.D., 1964). Pd komplekslerinin tümü diamagnetik özellikte olmasının yani sıra elektronik absorpsiyon spektrumlarında 915 nm'de gözlenen pikler yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır. Pd(II) kompleksleri d^8 konfigürasyonuna sahip ve diamagnetik olduklarından Pd^{+2} kompleksleri karedüzlem geometridedir.

Cu^{+2} , d^9 sistemine sahip olduğundan sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral, dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem, sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleks verirler.

Sentezlenen Schiff bazları ile onların Cu (II) ve Pd (II) iyonları arasında meydana gelen komplekslerde beklenmeyen bir koordinasyona rastlanmamıştır. Mononükleer kompleksler sentezlenmiştir.

Çizelge 4.1. CuL_x ve PdL_x komplekslerinin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve $\log \epsilon$ değerleri

ML_x	Çözücü	Elektronik Spektrum λ nm ($\log \epsilon$)
CuL_1	DMF CH ₂ Cl ₂ EtOH Hegzan	354(1.82), 751(0.79), 243(1.85), 270(1.68), 307(1.81), 364(1.75), 715* 270(2.37), 363(1.99), 760* 271(2.38), 352(1.43), 361(1.88), 690*
CuL_2	DMF CH ₂ Cl ₂ EtOH Hegzan	356(1.98), 749(0.87), 240(1.91), 307(1.75), 375(2.21), 705* 280*, 304(1.93), 371(1.91), 690* 241(1.95), 272(1.77), 361(1.19), 369(2.05), 700*
CuL_3	DMF CH ₂ Cl ₂ EtOH Hegzan	385(1.57), 450(1.99), 618(2.16), 262(1.62), 364(2.28), 610* 254(1.97), 365(1.95), 613(2.20) 242(1.83), 257(2.20) 352(2.11), 660*
PdL_1	DMF CH ₂ Cl ₂ Hegzan Aseton	404(2.12), 750(0.38), 248(2.12), 427(0.86), 409(1.91), 626(0.87) Çözünmedi 406(1.69), 632(1.54), 730(1.53)
PdL_2	DMF CH ₂ Cl ₂ Hegzan Aseton	407(1.88), 662(1.51), 240(2.12), 414(2.08), 425*, 681(1.70) 411(1.72), 420*, 670* 408(1.57), 409(2.15), 671(1.43)
PdL_3	DMF CH ₂ Cl ₂ Hegzan Aseton	384(1.62), 448(1.96), 636(0.94), 750(1.16), 242(2.29), 270(2.24), 382(2.14), 731(1.58), 765(1.03) Çözünmedi 368(1.52), 589(1.03), 782(1.17)

Magnetik momentum ölçümleri: Pd (II) diamagnetiktir. Dolayısıyla sadece Cu (II)'nin magnetik ölçümü yapılmıştır. Bulunan magnetik momentum değerleri (1.82, 1.91, 1.81 B.M.) Cu (II) komplekslerinin tetrahedral veya karedüzlem yapıda olabileceğini gösterir.

Çizelge 4.2. Ligantların ve Komplekslerin elementel analiz sonuçları, verimleri ve erime noktaları(e.n)

Bilesik	Verim (%)	E.N. (°C)	Kapalı formül	Elemente Analiz (Bul./Hesap.), %		
				C	H	N
L ₁ H	77.3	104	C ₂₁ H ₂₇ NO	81.38/81.51	8.62/8.19	4.48/4.52
L ₂ H	79.1	166	C ₂₁ H ₂₆ NOBr	65.12/64.76	6.46/6.73	3.34/3.59
L ₃ H	73.6	233	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	70.87/71.16	7.73/7.39	7.78/7.89
Cu(L ₁) ₂	78.0	310	C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₂ Cu	74.27/74.14	7.59/7.78	3.84/4.19
Cu(L ₂) ₂	71.0	245	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₂ Br ₂	58.79/60.01	5.78/6.12	3.12/3.33
Cu(L ₃) ₂	67.0	298	C ₄₂ H ₅₀ N ₄ O ₆ Cu	65.45/65.78	6.23/6.54	7.32/7.27
Pd(L ₁) ₂	73.0	>295	C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₂ Pd	68.72/69.58	7.09/7.31	3.17/3.86
Pd(L ₂) ₂	58.8	>275	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₂ Pd	56.26/57.22	5.56/5.72	2.66/3.17
Pd(L ₃) ₂	61.7	>300	C ₄₂ H ₅₀ N ₄ O ₆ Pd	63.45/62.27	6.37/6.24	6.58/6.93

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

Bileşik	M.A.	IR spektrum (cm^{-1})		Erime Nok.	Verm (%)	Elementel Analiz		
		VC=N	VOH			Bulunan % Hesaplanan %	C	H
L ₁ H C ₂₁ H ₂₇ NO	309.0	1623	3058	103.5	77.3	81.38 81.51	8.62 8.19	4.48 4.52
L ₂ H C ₂₁ H ₂₆ NOBr	388.0	1614	2997	165.5	79.1	65.12 64.76	6.46 6.73	3.34 3.59
L ₃ H C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	354.0	1619	3081	233	73.6	70.87 71.16	7.73 7.39	7.78 7.89
CuL ₁ C ₂₁ H ₂₅ NOCu	370.5	1606	3077	310	78	74.27 74.14	7.59 7.78	3.84 4.19
CuL ₂ C ₂₁ H ₂₄ NOBrCu	449.5	1606	2964	245	71	58.79 60.01	5.78 6.12	3.12 3.33
CuL ₃ C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃ Cu	415.5	1603	3061	298	67	65.45 65.78	6.23 6.54	7.32 7.27
PdL ₁ C ₂₁ H ₂₅ NOPd	413.5	1604	3431	>295	73	68.72 69.58	7.09 7.31	3.17 3.86
PdL ₂ C ₂₁ H ₂₄ NOBrPd	492.5	1606	2962	>275	58.75	56.26 57.22	5.56 5.72	2.66 3.17
PdL ₃ C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃ Pd	458.5	1604	3081	>300	61.7	63.45 62.27	6.37 6.24	6.58 6.93

Çizelge 4.4. Ligantların ¹H NMR kimyasal kayma (d, ppm, CDCl₃) değerleri

Madde	OH	CH=N	Sal.H	PhH	t-C(H ₃)
H	13.75	8.31	7.24-7.37 m	6.86 d, 6.85-7.07 m	1.34, 1.41
5-Br	13.10	8.36	7.27 t, 7.36 d, 7.44, 7.73, 7.55 d	6.82 d, 6.94 d, 7.15 d	1.34, 1.39
5-NO ₂	14.35	8.56	7.8 d, 8.10 d, 8.27 d, 8.43 t	6.91 d, 7.12 q	1.27, 1.36

d-dublet, t-triplet, q-kuvartet, m-multipleplet

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada süstitüe salisilaldehit türevleri (H, Br, NO₂) ve 2,5-di-tert-bütülanilin temelinde yeni N-aril süstitüe salisilaldimin ligantları ve onların Cu(II), Pd(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis) ve manyetik süsseptibilite teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda Cu(II) ve Pd(II) metal iyonlarının bütün ligantlar ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin DMF, CH₂Cl₂, hekzan, etanol, aseton'da alınan elektronik spektrum değerlerine dayanarak bozuk tetrahedral veya karedüzlem yapıda olduğu söylenebilir. Pd(II) komplekslerinin elektronik spektrum değerlerine dayanarak karedüzlem yapıda olduğu söylenebilir. Elde edilen komplekslerin bulunan elementel analiz değerleri ile hesaplanan değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu da komplekslerin oldukça saf olduğunu göstermektedir.

IR çalışmaları ligantların metal atomları ile O ve N atomları üzerinden bağ yaptığını göstermiştir. Sadece Cu (II) komplekslerinde koordine olmuş su molekülleri görüldü. Ugrasılmasına rağmen su molekülleri uzaklaştırılmadı.

UV ölçümleri komplekslerin mononükleer olduğunu ligantlarla 1:1 oranında tepkime verdiğini gösterdi. CH₂Cl₂, DMF, etanol, aseton ve hekzan'da alınan elektronik spektrumlar Pd (II) komplekslerinin kare düzlem, Cu (II)'nin tetrahedral veya kare düzlem geometride olduğunu göstermektedir.

5.2. Öneriler

Çalışmalarımızda gerçekleştirilen aromatik aldehitler ile N-2,5-di-tert-bütülfenilsalisilaldiminden türetilen Schiff bazlarının astirmasında ulaşılan somut veriler uygulama sansi olan daha geniş ve uzun süreli araştırmalara temel teşkil

edecek niteliktedir. Bu nedenle çalışmanın kazanılan bilgi birikimi ile amacına ve öngörülen hedeflere ulaştığı düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- ALLAN, J.R., 1992. Structural and Thermal Studies of The Colorocomplexes of Cobalt , Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermoc. Acta.* 208: 125-131.
- ANSELMINO, O., 1908. Isomerism of Schiff Bases, *Ber.*, 40: 3465-6474.
- 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): 302-209.
- BOGERT, M.T., and BEAL, G.D., 1910. Researches on Quinazolines. The Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group, *J. Am. Chem. Soc.*, 32: 1654-1664.
- CARBONARO, L., LIANG, G.G. ISOLA, M., and SENATORE, L., 2000. Kinetic Study of ligand Release Promoted by Ammonium Ion On Bis(N-Alkylsalicylaldehyde) Zn(II) Complexes in Aprotic Solvent., *Inorg. Chim. Acta.*, 303 (1): 40-46.
- CHAUDHURI, P., HESS, M., WEYHERMÜLLER, T., and WIEGHANRDT, K., 1999. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols by a new Mononuclear Cu(II) Radical Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (8): 1095-1098.
- DUDEK, G.O., and DUDEK, E.P., 1964. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4283-4287.
- DUDEK, G.O., and DUDEK, E.P., 1966. Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N¹⁵-Substituted Anilides, *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 2407-2412.
- DWYER, F.D., and MELLOR, D.P., 1964. Chelating Agents and Metal Chelates., New York-London. Academic Press, 480p.
- FESSENDEN, R.J. and FESSENDEN, J.S., 1992. Organik Kimya. Günes Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.,98-103.
- FREEDMAN, H.H., 1961. Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2900-2905.
- FORMAN, S. E., 1964. Synthesis of Oximes, *J. Org. Chem.*, 29 (11): 3323-3327.
- GARNOVSKII, A.D., 1993, Ligand Environment and the Structure of Schiff-Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, *Coord. Chem. Rev.*, 126 (1-2): 1-69.
- GAVRANIC, M., 1996. Intramolecular N-H...O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect and Partial π -Electron Delocalization in N-Aryl Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: the Crystal Structures of Planar N-(Alpha-Naphthyl) and N-(Beta-Naphthyl)-2-Oxy-1-Naphthaldehyde, *J. Chem. Crystallography.*, 26 (1): 23-28.
- HELMUT, S., 1976. *Metal Ions Biological Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 18: 240-245.

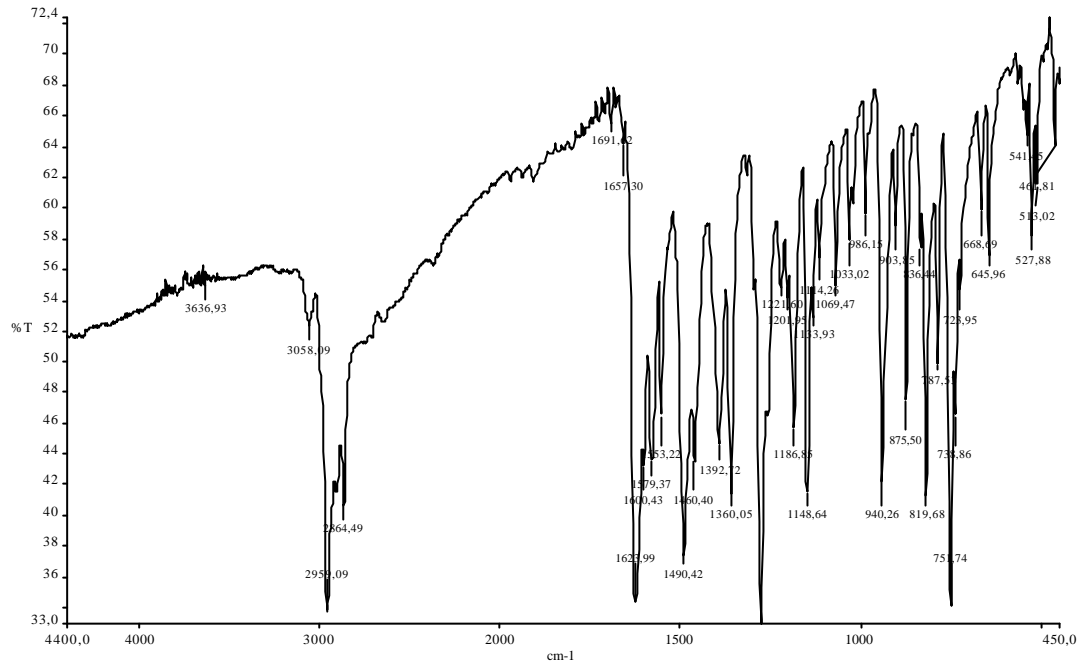
- HÖKELEK, T., 1995. Schiff Bases and Their Complexes With Metal-Ions I. 2-Hydroxy-N-N-Propyl-1-Naphthaldimine (1) and bis(2-Hydroxy-N-N-Propyl-1-Naphthaldiminato) Nickel(II) (2), Acta Crystallogr. Sec. C 51: 880-884.
- HÜSEYİNOVA, M.K., KASUMOV, V. T., MEDJIDOV A.A., ve MAMEDOV, H.S., 1982. (3,3',5,5'-tetra-tert butyl-4,4'-diokso-di-sikloheksan-2,2',5,5',trane 1,1-Disalisili-deniminato) Cu(II) ve Bis(N-3,5-di-tert-butyl-4-oksisikloheksa-2,5-ien-1-imino)-oksivinil-orto oksibenzilidenato) Cu(II) komplekslerinin kristalik ve moleküler yapisi, J.Strukt.Khimii., 23 (4): 114-119.
- ISIKLAN, M., 1997. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, yüksek Lisans Tezi, Kirikkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., 47: 167-170.
- KARABAG, E.T., 1988. Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Arastırılması. İstanbul Üniv. Mühendislik Fakültesi Bitirme projesi., 120: 333-343.
- KASUMOV, V.T., and KÖKSAL, F. 2001. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) salicylaldimines Containing Sterically Hindred Phenol. Further Studies of Oxidative C-C Coupling in a New Cu(II) Salicylaldiminates, Zeit. Anorg. Allg.Chem., 627:2553-2558.
- KASUMOV, V.T., HÜSEYİNOVA, M.K., MEDJIDOV, A.A. ve AMIRASLANOV, I.R., 1981. Cu(II)'nin 1-metoksi-2,6-di-tert-butyl-4-N- salisilaldiminlerle Selat Bileşenlerinin Sentezi, özellikleri ve Kristal Yapısı, J. Strukt.Khim., 2(6): 129-134.
- KASUMOV, V.T., MEDJIDOV, A.A., RZAEV, R.Z., ve GOLUBEVA, I.A., 1993. Yeni Bis(N-3,5-di-tertbutyl-4-hidroksifenil)-2,4-di-tert-tylsalisilaldiminato) Cu(II) ve onun Serbest Radikal Komplekslerinin Sentezi. Rus.J.Coord.Chem., 19 (12): 933-938.
- 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.
- MEDJIDOV, AA., KASUMOV, V.T., ve MAMEDOV, H.S., 1981. Sterik Engelli Fenoller İçeren Selat Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi. Koord. Khim., 7 (1): 66-71.
- METZLER, C.M., 1980. J. Am. Chem. Soc., 102 (19): 6075-6082.
- METZLER, D.E. and CHRISTEN, P., 1985. Transaminases. John Wiley, New York, 56-102p.
- MOORE, F.J. and GALE, R:D., 1908. The Colored Salts of Schiff's Bases. A Contribution to Our Knowledge of Color as Related to Chemical Constitution, J. Am. Chem. Soc., 30: 394-404.
- OTRHMER, K., 1968. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Edn., 16: 795-804.
- ÖZTÜRK, N.S., 1998. Degişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü., 23: 180-187.

- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and CAVASINO, F. P., 1962. Studies in Coordination Chemistry. Investigation of the Stereochemistry of Same Complex Compounds of Cobalt (II) with N-Substituted Salicylaldimines, *J. Amer. Chem.*, 84: 3246-3248.
- SALMAN, S.R., 1990. Tautomerism in 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde Schiff-Bases in Solution and the Solid-State Investigated Using C-13 NMR Spectroscopy, *Magn. Reson. Chem.*, 31 (11): 991-994.
- SCHIFF, H., 1869. Untercuhungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150: 193-200.
- SCOVILL, J.P., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antlekmic Agents, *J. Med. Chem.*, 25 (10): 1261-1264.
- SHELDON, R. A. and KOCHI, J. K., 1981. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic Pres, New York., 22 (10): 767-775.
- SHEPARD, N.A., 1916. Researches on Amines. The Formation of Schiff Bases From β -Phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivatives of this Amine, 38: 381-387.
- SIMITH, K., 1990. Regiospecific Synthesis of 1-Substitued 1.2.4-Triazoles by Reaction of 1.2.4-Triazole with Aldehydes, *Chem. Lett.*, 3: 351-354.
- SINGH, D.P., 1986. Dinuclear Trivalent chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11 (1): 23-26.
- TARAFDER, M.T.H., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligants, *Inorg. Chem.*, 25 (13): 2265-2268.
- WHITHER, M. M., 1993. Bioinorganic Chemistry of Cupper, K. D. Karlin., Z. Tyeklar., eds.; Champen & Hall, New York, London., 22 (12):1978-1981.
- YALÇIN, B., 1999. N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil) Etilendiaminlerin Bazi Metal Katyonlari ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkilesimi,Doktora Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü., 12: 83-87.
- YAMADA, S., 1966. Receut Aspects of The Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 1(4): 415-437.
- YAMADA, S., 1966. Receut 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 Intereonversion of Schiff Base Complexes of Nickel (II) and Copper(II), *Coord. Chem. Rev.*, 43:187-204.
- YILMAZ, E., 2000. Bazi Birinci Sira Geçis Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Firat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., 2: 89-95.

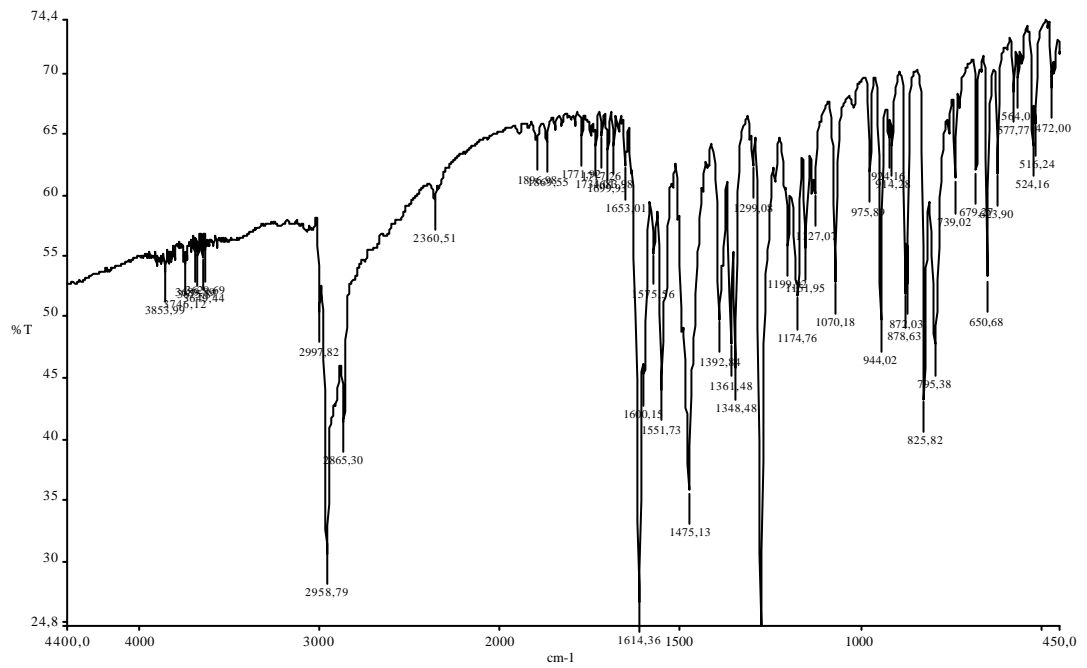
ÖZGEÇMİS

1978 Yilinda Adiyaman'da dogdu. İlk öğrenimini Adiyaman'da orta öğrenimini önce Balıkesir'de oradan da nakil yoluyla Adiyaman ilinin Gölbaşı ilçesinde tamamladı. 1997 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2001 yılında mezun oldu. 2003 yılında Harran Üniversitesi'nde yüksek lisans kazandı.

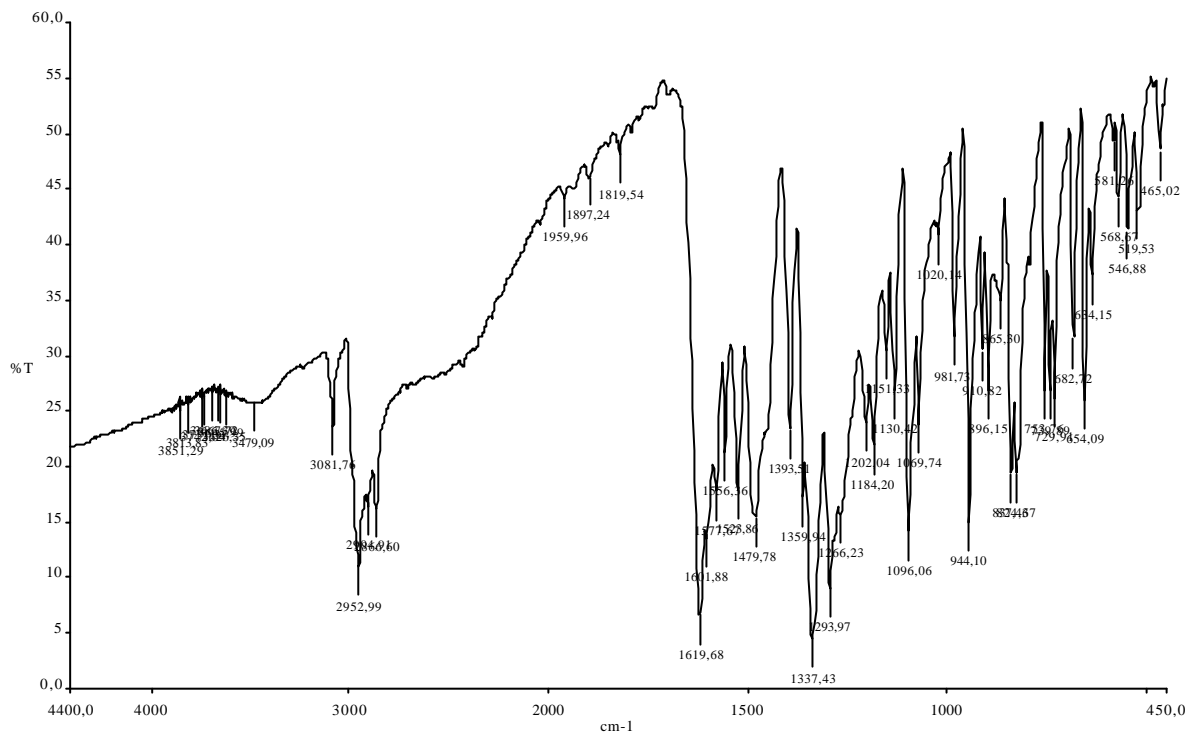
EKLER



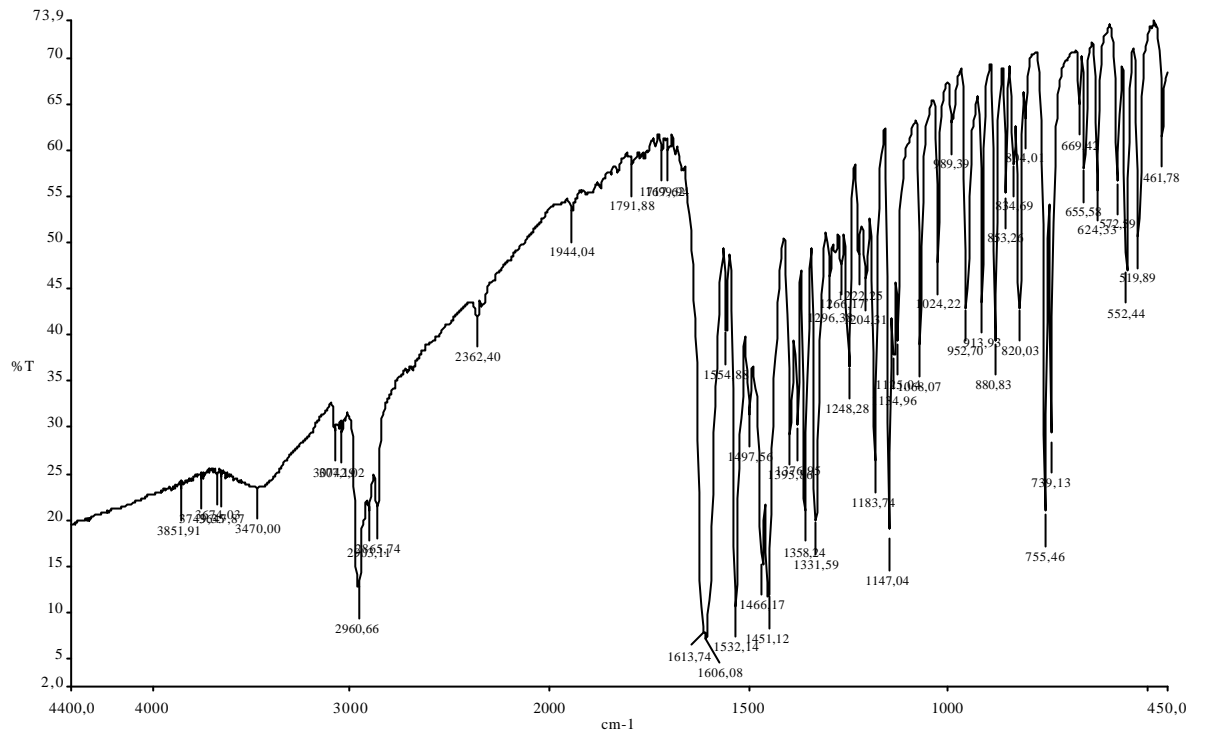
Ek Sekil 1. L₁H ligantinin IR spektrumu



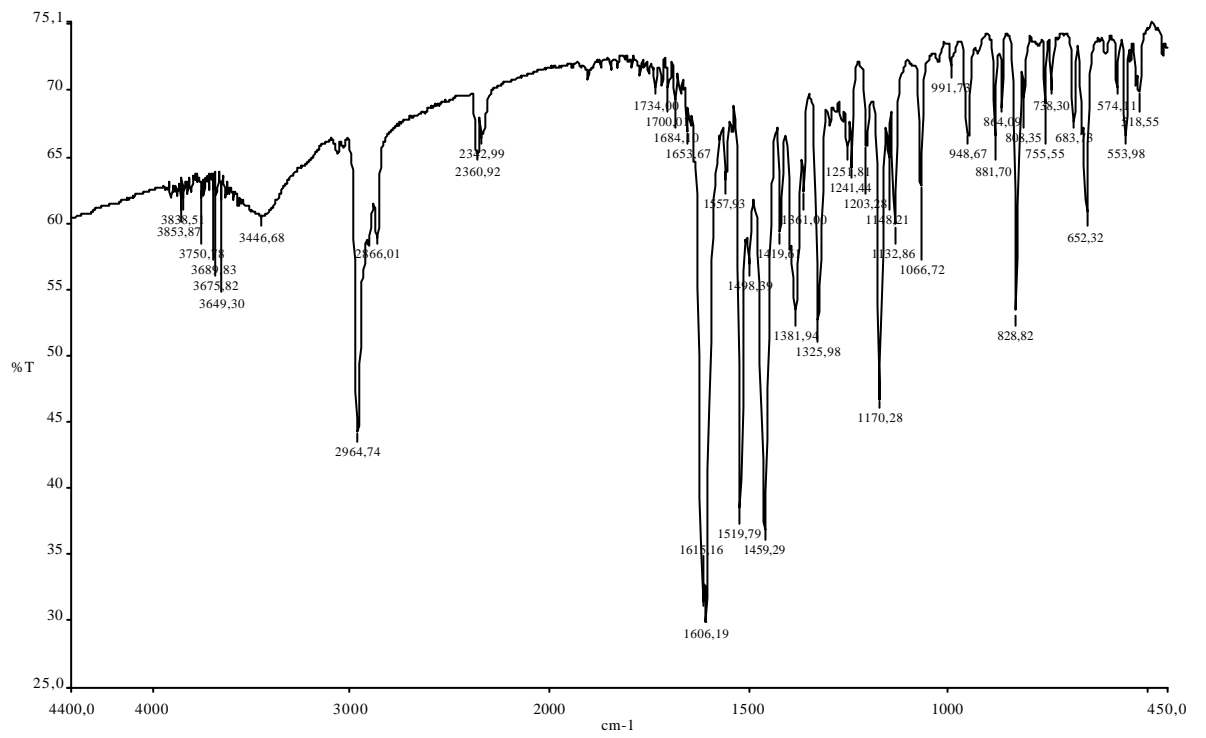
Ek Sekil 2. L₂H ligantinin IR spektrumu



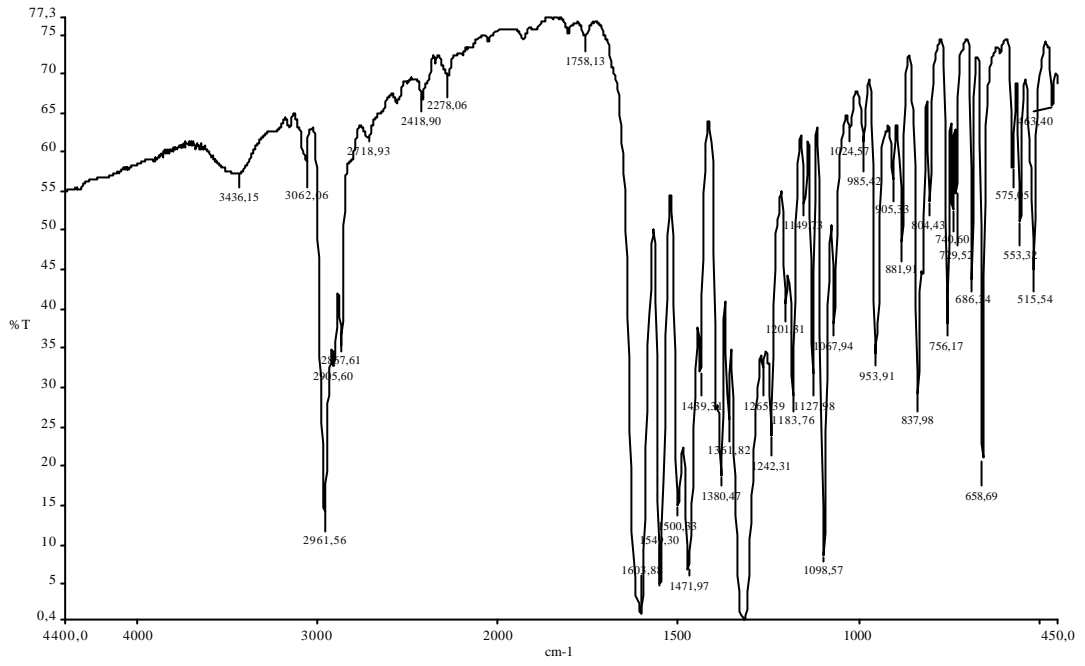
Ek Sekil 3. L₃H ligantinin IR spektrumu



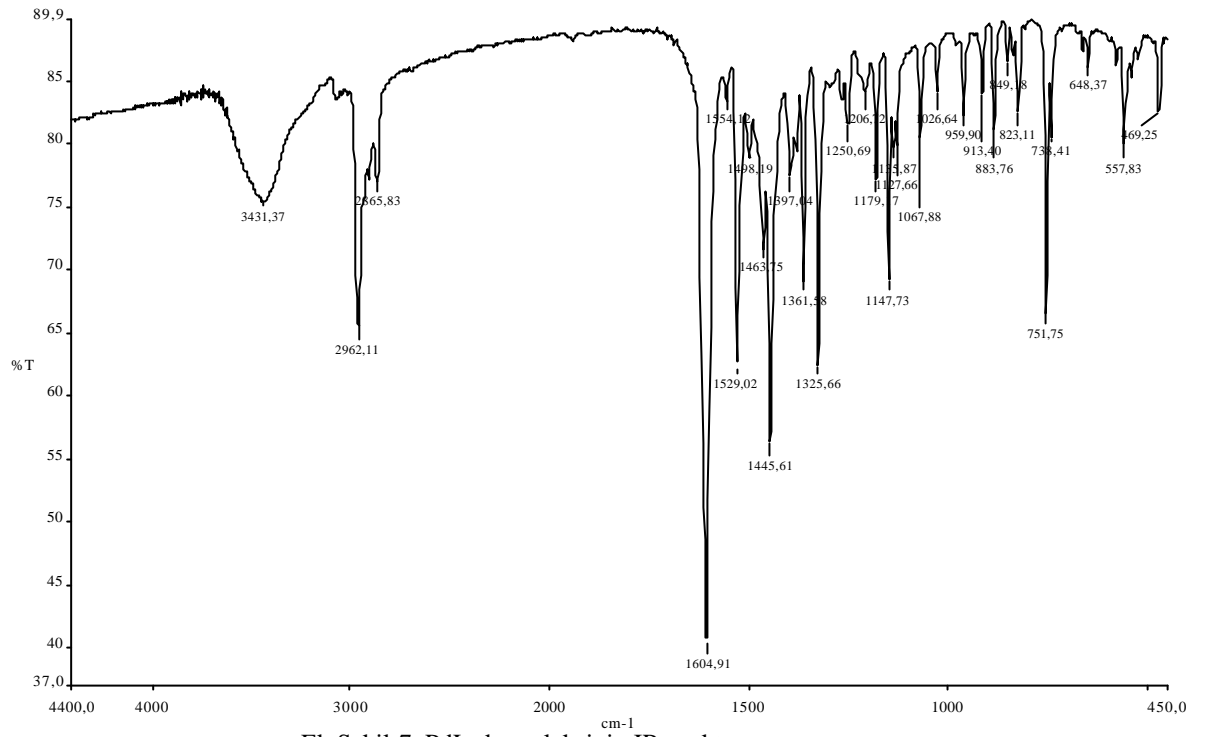
Ek Sekil 4. CuL₁ kompleksinin IR spektrumu



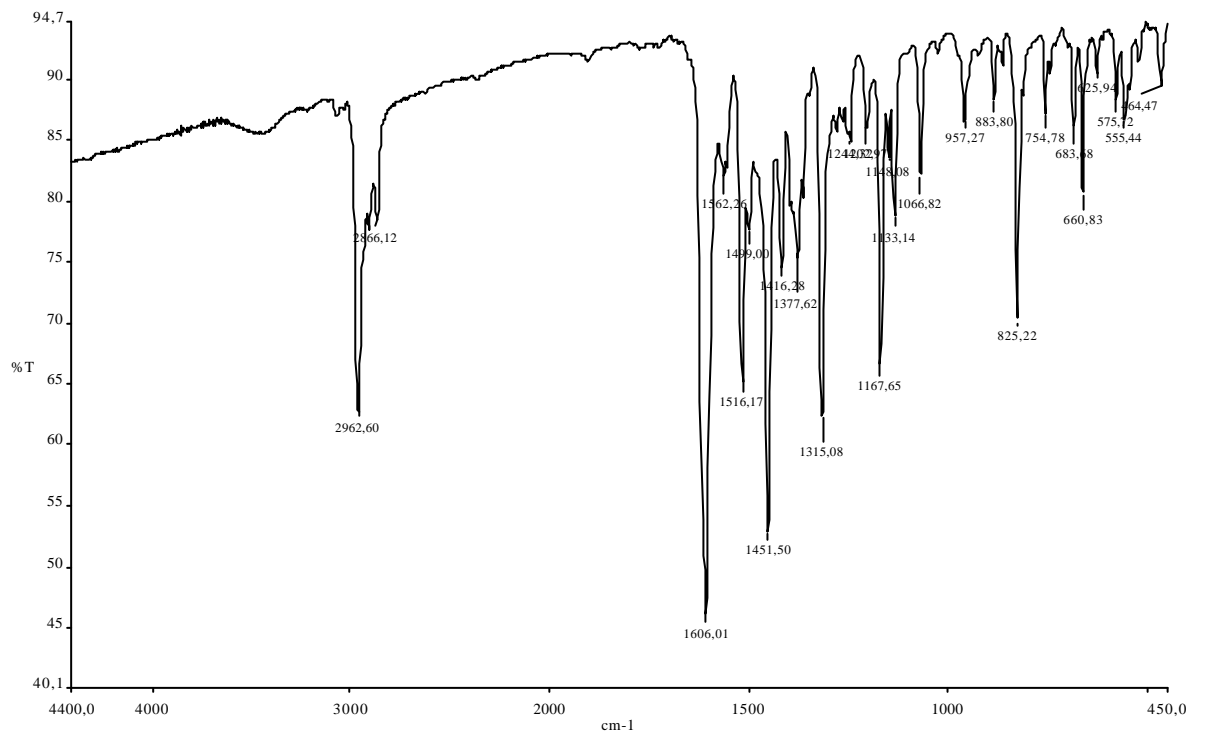
Ek Sekil 5. CuL₂ kompleksinin IR spektrumu



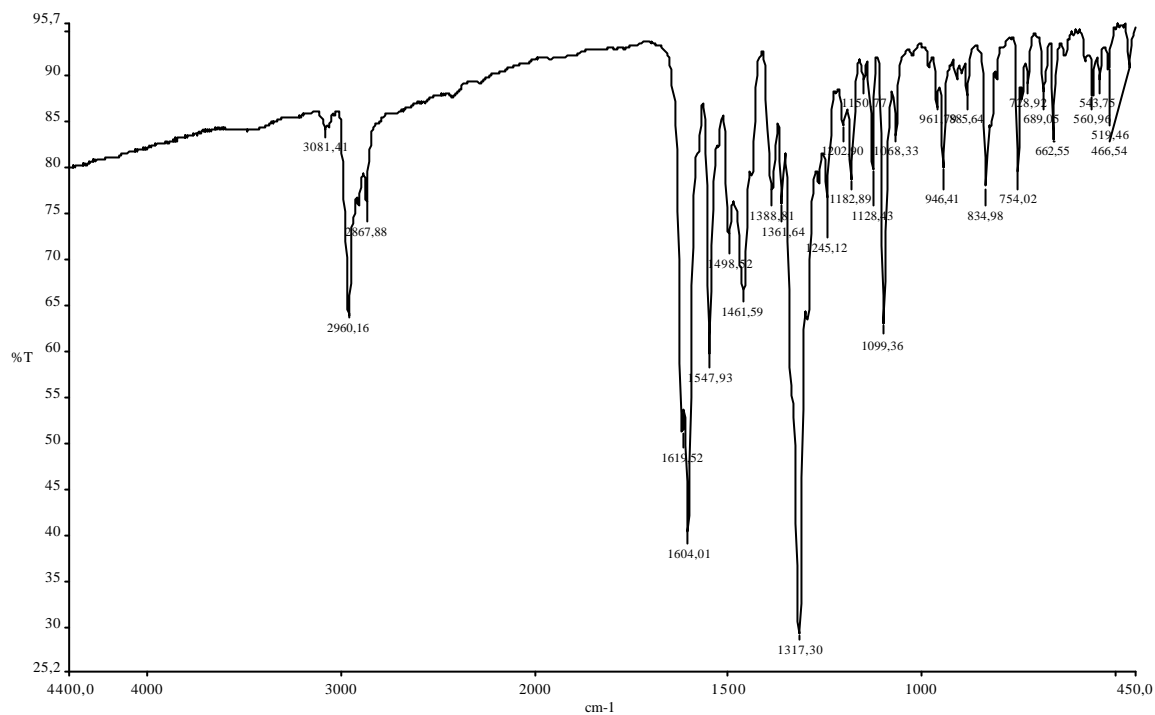
Ek Sekil 6. CuL₃ kompleksinin IR spektrumu



Ek Sekil 7. PdL₁ kompleksinin IR spektrumu



Ek Sekil 8. PdL₂ kompleksinin IR spektrumu



Ek Sekil 9. PdL₃ kompleksinin IR spektrumu

ÖZET

Bu çalışmada süstitüe salisilaldehit türevleri (H, Br, NO₂) ve 2,5-di-tert-bütülanilin temelinde yeni N-aril süstitüe salisilaldimin ligantları ve onların Cu(II), Pd(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis, ¹H(¹³C)NMR) ve manyetik süseptibilite teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda Co(II), Fe(III), Zn(II) iyonlarından farklı olarak yalnızca Cu(II) ve Pd(II) metal iyonlarının bütün ligantlar ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin DMF, CH₂Cl₂, heksan, etanol çözücülerinde alınan elektronik spektrum ve manyetik momentum değerlerine dayanarak onların bozuk tetrahedral veya karedüzlem yapıda olduğu varsayılmıştır. Pd(II) komplekslerinin elektronik spektrum değerlerine dayanarak karedüzlem yapıda olduğu söylenebilir. Elde edilen komplekslerin bulunan elementel analiz değerleri ile hesaplanan değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu da komplekslerin saflığının çok yüksek olduğunu göstermektedir.

Elementel analiz sonuçları komplekslerde metal: ligant oranının 1:2 oranında olduğunu dolayısıyla komplekslerin ML₂ yapısında olduğunu göstermektedir.

Komplekslerin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklik CH=N gerilme titreşiminde gözlenmiştir. Ligantlarda imin varlığını gösteren 1614 – 1623 cm⁻¹'de gözlenen karakteristik CH=N gerilme titreşimi metal selatların oluşumu sırasında 1603 -1609 cm⁻¹'de ki düşük enerjiye kaymıştır. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir.

Sonuç olarak Sentezlenen Schiff bazları ile onların Cu (II) ve Pd (II) iyonları arasında meydana gelen komplekslerde beklenmeyen bir koordinasyona rastlanmamıştır. Mononükleer kompleksler sentezlenmiştir. Pd (II) diamagnetiktir. Dolayısıyla sadece Cu (II)'nin magnetik ölçümü yapılmıştır. Bulunan magnetik momentum değerleri (1.82, 1.91, 1.81 B.M.) Bu sonuçlara göre Cu (II) kompleksleri bozuk tetrahedral veya karedüzlem yapıda olabilir.

SUMMARY

In this study, new N-aryl-substituted salicylaldehyde ligands and their Cu(II), Pd(II) ion complexes, on the basis of substituted salicylaldehyde derivative, (H, Br, NO₂) and 2,5-ditertbutylaniline were synthesized. Synthesized compounds were characterized by elemental analysis, IR, spectrophotometer (UV/VIS) and magnetic susceptibility. It was found that Cu(II) and Pd(II) metal ions were complexed with all ligands. Electronic spectra of Cu(II) complexes in dimethylformamide, dichloromethane, hexane and ethanol showed that structures of these complexes are distorted tetrahedral geometry or square-planar and according to electron spectrum of Pd(II) complexes in same solvents. It can be said that structure of these complexes is square-planar. Elemental analysis results indicate that synthesized complexes are very pure.

Elemental analysis showed that the ratio of metal-ligand of complexes is 1 : 2. So, this result showed that the complexes are ML₂ structure

IR spectrum of complexes in KBr pellets the characterization of complexes by IR the most characteristic peak of complexes in IR spectrum is imine group. The characteristic peak which shows imine group in ligand is 1614-1623 cm⁻¹ in the case of metal salts the characteristic peak of imine is 1603-1609 cm⁻¹ which is low frequency energy.

As a result, any unexpected results were not seen during reaction of Schiff bases and their Cu(II), Pd(II) complexes. Mononuclear complexes were synthesized. Magnetic measurement values of synthesized Cu(II) complexes are (1.82, 1.91, 1.81 B.M). These results show that synthesized Cu(II) are tetrahedral or square-planar.