

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AROMATİK DİAMİNLER TEMELİNDE TETRADENTAT
SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II) VE Co(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KİNETİK, SPEKTRAL VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer KAPLAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2005

Doç. Dr. Eşref TAŞ danışmanlığında Ömer KAPLAN'nın hazırladığı “ Aromatik Diaminler Temelinde Tetradentat Salisilaldiminlerin Cu(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi, Kinetik, Spektral ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ” konulu bu çalışma .././2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ

Üye: Doç. Dr. Hamdi TEMEL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

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

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
EKLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER 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. Co(II) Schiff Bazı Kompleksleri.....	12
2.4. Sterik Engelli Redoks Aktif Bazı Ligantlar ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1. Kullanılan Araç Gereçler.....	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	21
4.1. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis-(o-aminofenopksi)etan Ligandının (L ₁ H ₂) Sentezi.....	21
4.2. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis-(o-aminofenopksi)etan Ligandının (L ₁ H ₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL ₁).....	21
4.3. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₂ H ₂) Sentezi.....	22
4.4. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₂ H ₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL ₂).....	23
4.5. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₃ H ₂) Sentezi.....	24
4.6. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₃ H ₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL ₃).....	24
4.7. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₄ H ₂) Sentezi.....	25
4.8. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₄ H ₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL ₄).....	25
4.9. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis-(o-aminofenopksi)etan Ligandının (L ₁ H ₂) Co(II) ile Kompleksi (CoL ₁).....	26
4.10. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₂ H ₂) Co(II) ile Kompleksi (CoL ₂).....	27
4.11. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₃ H ₂) Co(II) ile Kompleksi (CoL ₃).....	27
4.12. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenopksi)bütan Ligandının (L ₄ H ₂) Co(II) ile Kompleksi (CoL ₄).....	28
4.13. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	29
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	42
EKLER.....	43
ÖZET.....	53
SUMMARY.....	54

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

AROMATİK DİAMİNLER TEMELİNDE TETRADENTAT SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II) VE Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KİNETİK, SPEKTRAL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer KAPLAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ

Yıl : 2005, Sayfa : 54

Bu çalışmada 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ile 1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan, 1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan, 1,4-bis-(*m*-aminofenoksi)bütan, ve 1,4-bis-(*p*-aminofenoksi)bütan aminlerinden şekillenen Schiff bazı ligandı ile Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve oksidasyon davranışları incelendi. Ligand ve komplekslerin yapılarını açıklamada, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu, magnetik süsseptibilite, voltametri ve termogravimetrik Analiz (TGA) kullanıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)'nin ligantların tümüyle, Co(II) iyonlarının sadece iki tane ligantla kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlerine dayanarak bozuk tetrahedral yapıda olduğu söylenilebilir. Co(II) komplekslerinin elektronik spektrumları onların çözücü molekülleri ile koordinasyona girerek kare piramit veya oktahedral geometriye katılma solvatlar oluşturduğu söylenebilir.

ANAHTAR KELİMELER : Schiff bazı, Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME METAL COMPLEXES ON THE BASIS OF TETRADENTATE SALCYLALDIMINES DERIVED FROM AROMATIC DIAMINES

Ömer KAPLAN

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Eşref TAŞ

Year : 2005, Page : 54

In this study we report the synthesis, spectroscopic, characterization and oxidation behaviour of the Cu(II) and Co(II) complexes from Schiff Bases formed from 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (3,5-DTB) and 1,2-bis-(*o*-aminophenoxy)ethane, 1,4-bis-(*o*-aminophenoxy)butane, 1,4-bis-(*m*-aminophenoxy)butane and 1,4-bis-(*p*-aminophenoxy)butane compounds. On the basis of electronic spectral data recorded in CHCl₃, DMF and DMSO, the Cu(II) complexes have a distorted tetrahedral geometry in above solvents. The electronic spectra of the Co(II) complexes indicate that the solvent molecules are coordinated with metal ions giving square pyramidal or octahedral adduct complexes.

KEY WORDS: Schiff bases, Cu(II) and Co(II) Complexes

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. EŞref TAŞ' a ve ArŐ.Gör.Ahmet KILIÇ' a ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Ligand ve komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (M.A.), erime noktaları (E.N.), verimleri ve elementel analiz sonuçları.....	31
Çizelge 4.2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrumları (KBr pellet)	32
Çizelge 4.3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-VIS bantları.....	33
Çizelge 4.4. Ligandların ¹ H-NMR spektrumları.....	33
Çizelge 4.5. Komplekslerin elektrokimyasal bilgileri.....	34

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.....	6
Şekil 2.5. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü.....	6
Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	7
Şekil 2.7. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu	8
Şekil 2.8. Üç dişli schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar.....	9
Şekil 2.9. Bis(N-Alkilsalisilaldiminato)Co(II) kompleksleri.....	12
Şekil 2.10. Bis(N-Arilsalisilaldiminato)Co(II) kompleksleri.....	12
Şekil 2.11. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin schiff bazlarının sentezi	14
Şekil 2.12. Bis(N-2,6-di-tert-butil-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi.....	15
Şekil 2.13. Cu(II) iyonunun L _x H ligantları ile tepkimesi.....	15
Şekil 2.14. Cu(II) nin N-Aril-2-hidroksiazolo kompleksleri ve triarilfosfinlerle reaksiyonu.....	16
Şekil 2.15. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-β-ketimin ligantının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi.....	16
Şekil 2.16. 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.....	17
Şekil 2.17. N-aril-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri.....	18
Şekil 4.1. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,2-bis-(o-aminofenoksi)etan ligandının (L ₁ H ₂) sentezi.....	21
Şekil 4.2. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,2-bis-(o-aminofenoksi)etan ligandının (L ₁ H ₂) Cu(II) ile kompleksi (CuL ₁).....	22
Şekil 4.3. L ₁ H ₂ , L ₂ H ₂ ve L ₃ H ₂ Ligandları.....	23
Şekil 4.4. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan ligandının (L ₂ H ₂) Cu(II) ile kompleksi (CuL ₂).....	24
Şekil 4.5. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenoksi)bütan ligandının (L ₃ H ₂) Cu(II) ile kompleksi (CuL ₃).....	25
Şekil 4.6. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan ligandının (L ₄ H ₂) Cu(II) ile kompleksi (CuL ₄).....	26
Şekil 4.7. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,2-bis-(o-aminofenoksi)etan ligandının (L ₁ H ₂) Co(II) ile kompleksi (CoL ₁).....	27
Şekil 4.8. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan ligandının (L ₄ H ₂) Co(II) ile kompleksi (CoL ₄).....	28
Şekil 4.9. CuL ₁ Tarama koşulları: Tarama alanı: -2.0 ÷ +2.0V; Tarama hızı: 0.1Vs ⁻¹ ;Tarama sayısı: 2 alınmıştır.....	35
Şekil 4.10. CuL ₄ Tarama koşulları: Tarama alanı: -2.0 ÷ +2.0V; Tarama hızı: 0.1Vs ⁻¹ ;Tarama sayısı: 2 alınmıştır.....	35
Şekil 4.11. L ₁ H ₂ ligandı ve CuL ₁ , CoL ₁ komplekslerinin10 °C/dk. Tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği.....	36
Şekil 4.12. L ₂ H ₂ ligandı ve CuL ₂ kompleksinin10 °C/dk. tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği.....	36
Şekil 4.13. L ₃ H ₂ ligandı ve CuL ₃ kompleksinin10 °C/dk. tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği.....	37
Şekil 4.14. L ₄ H ₂ ligandı ve CuL ₄ , CoL ₄ komplekslerinin10 °C/dk. tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği.....	37

EKLER DİZİNİ

	Sayfa No
Ek a. Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları.....	43
Ek a.1. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,2-bis-(<i>o</i> -aminofenoksi)etan ligandının (L ₁ H ₂) IR spektrumu	43
Ek a.2. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(<i>o</i> -aminofenoksi)bütan ligandının (L ₂ H ₂) IR spektrumu.....	43
Ek a.3. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(<i>m</i> -aminofenoksi)bütan ligandının (L ₃ H ₂) IR spektrumu.....	44
Ek a.4. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(<i>p</i> -aminofenoksi)bütan ligandının (L ₄ H ₂) IR spektrumu.....	44
Ek a.5. CuL ₁ kompleksinin IR spektrumu.....	45
Ek a.6. CuL ₂ kompleksinin IR spektrumu.....	45
Ek a.7. CuL ₃ kompleksinin IR spektrumu.....	46
Ek a.8. CuL ₄ kompleksinin IR spektrumu.....	46
Ek a.9. CoL ₁ kompleksinin IR spektrumu.....	47
Ek a.10. CoL ₄ kompleksinin IR spektrumu.....	48
Ek b. Sentezlenen ligand ve komplekslerin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları	49
Ek b.1. L ₁ H ₂ ligandının ¹ H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu.....	49
Ek b.2. L ₂ H ₂ ligandının ¹ H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu.....	49
Ek b.3. L ₃ H ₂ ligandının ¹ H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu.....	50
Ek b.4. L ₄ H ₂ ligandının ¹ H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu.....	50
Ek b.5. L ₁ H ₂ ligandının ¹³ C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu.....	51
Ek b.6. L ₂ H ₂ ligandının ¹³ C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu.....	51
Ek b.7. L ₃ H ₂ ligandının ¹³ C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu.....	52
Ek b.8. L ₄ H ₂ ligandının ¹³ C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu.....	52

SİMGELER DİZİNİ

Ac	Asetat
CHCl ₃	Kloroform
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
TBATFB	Tetra n-butil amonyum tetra floro borat

1. GİRİŞ

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

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

Genellikle aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri ‘‘model bileşikler’’ olarak birçok enzimlerin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerin rolü ve fonksiyonlarını açıklaması, onlarda gerçekleşen elektron transferi reaksiyonların aydınlatılması, küçük moleküllerin (örneğin O₂, NO gibi önemli iki atomlu radikallerin) aktivasyonu ve transferi, elektronik, sterik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanması ve ayrıca bir çok reaksiyonlarda katalizör olduklarından dolayı araştırmacılar tarafından geniş spektrumlu çalışmalar yapılmaktadır (Kato ve ark., 1964; Dwyer ve Mellor , 1964). Son yıllarda sterik engelli tert-butil süstitüe fenol grupları taşıyan ligantların kompleksleri, özellikle de Mannich tepkimesine göre 2-hidroksi-aminlerin kompleksleri ve 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit temelinde sentezlenen şelatlarla ve salen tipi metal komplekslerine ilgi daha da artmıştır (Kasumov ve Köksal , 2001 Chaudhuri ve ark., 1999). Bu komplekslerin bazıları karbonilleme, hidroformilasyon, indirgenme, yükseltgenme ve epoksitleşme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmalarından dolayı onlarla ilgili çalışmalar daha çok önem taşımaktadır. Bilindiği gibi 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin bazı salen tipi Mn(III), Co(III) ve Cr(III) kiral kompleksleri etkili katalizör olarak uygulanmaktadır (Kasumov ve ark., 1981). V.T. Kasumov ve arkadaşları 80 yılından başlayarak 2,6-di-tert-butilfenol ve di-tert-butil-süstitüe anilinler temelinde sterik engelli redoks-aktif özelliği taşıyan iki dişli ve üç dişli salisilaldiminler, arilazoligantlar, naftaldiminler, 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., 199; 1993). Bu çalışmaların geliştirilmesi açısından onların yapısal benzerleri olan fakat araştırmacıların dikkatini pek çekmeyen di-tert-butil-süstitüe salisilaldehitin aromatik ve alifatik birincil aminlerle bidentat salisilaldiminleri ve

onların komplekslerinin pek incelenmediği literatür taramasından anlaşılmıştır. Önceki çalışmalarımızda 3,5-di-tert-butilsalisilaldehitin anilin türevleri ve birincil alifatik aminlerle oluşturduğu iki dişli salisilaldiminlerin geçiş metal kompleksleri incelendiğinde bu ligantların Cu(II), Pd(II) ve Co(II) metal iyonlarından başka diğer geçiş metalleri ile (Ni(II), Mn(II), VO(II), Zn(II), Cd(II)) kompleks oluşturmadığı bulunmuştur (Kogan ve ark., 1981).

Tez çalışmasının amacı, 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ile 1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan, 1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan, 1,4-bis-(*m*-aminofenoksi)bütan, ve 1,4-bis-(*p*-aminofenoksi)bütan aminlerinden şekillenen Schiff bazı ligandı ile Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi ve elde edilen bileşiklerin, yapı ve kimyasal özelliklerinin spektroskopik (IR, UV/Vis,NMR), manyetik ve voltametrik yöntemlerle aydınlatılmasından ibarettir. Sentezlenen ligantlarda fenolimin \leftrightarrow ketoamin tautomerizasyonuna anilin halkasındaki metil gruplarının sterik etkisi incelenecektir. Ayrıca ligant ve komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi de yapılmıştır.

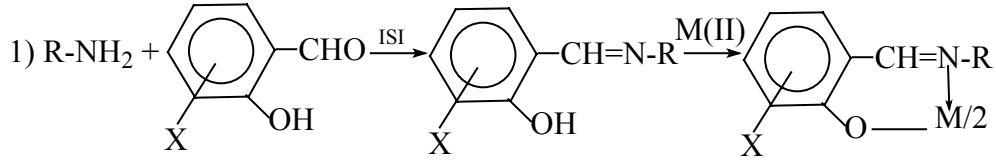
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

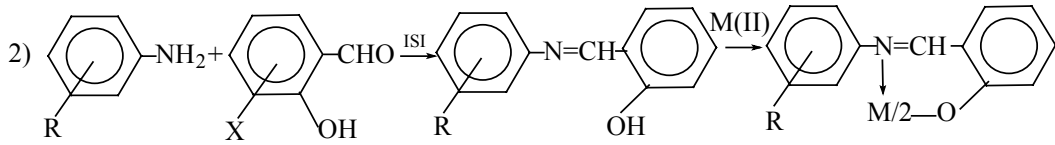
2.1.1. İki dişli schiff bazları ve metal kompleksleri

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



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

Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi

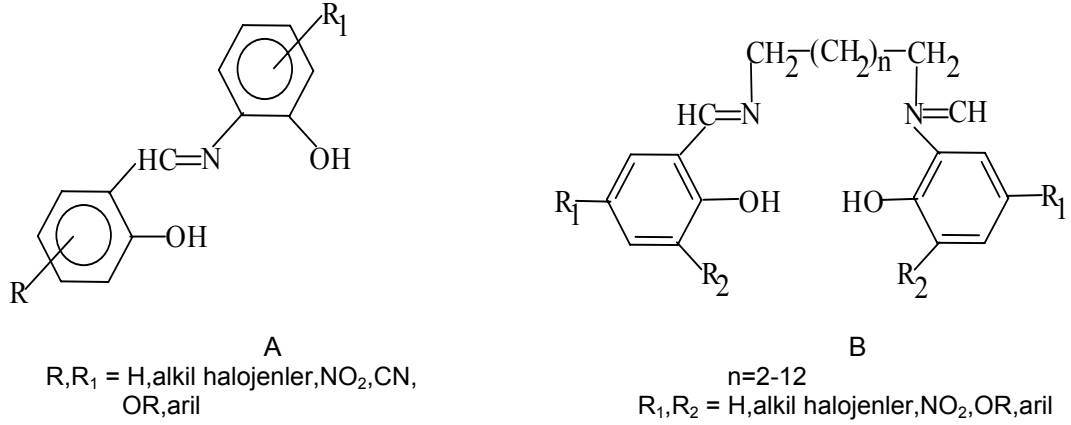


R₁, X: Alkil, aril, OH, OR, Halojenürler NO₂, CN, CHO grupları

Şekil 2.2. Bis(N-Arilsalisilaldimin) kompleksi

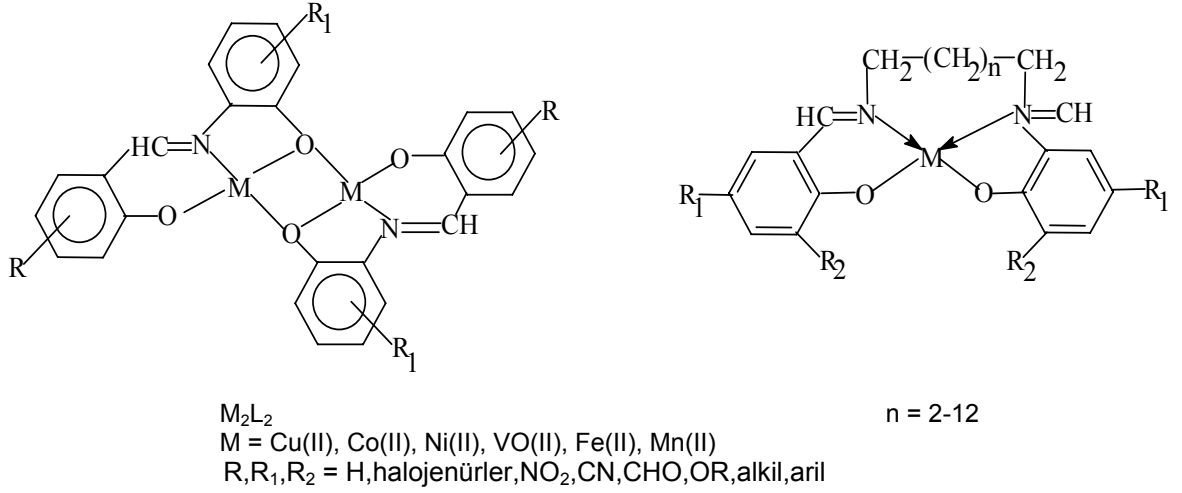
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri

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



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

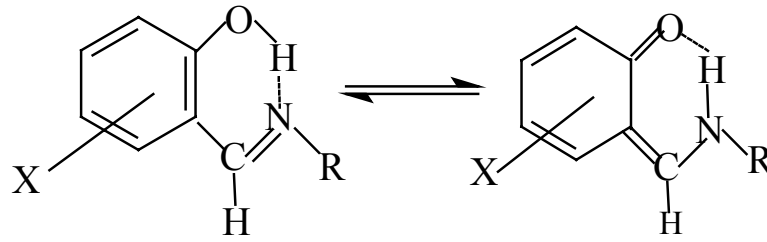
Üç dişli ligantlar geçiş metallerle iki çekirdekli M_2L_2 tipi metal kompleksleri oluşturuyor. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanıp metaller arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşmenin değeri ligandın sübstitüentlerine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



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

2.1.3. Schiff bazlarında tautomerizasyon

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



Enol imin
250-320 nm

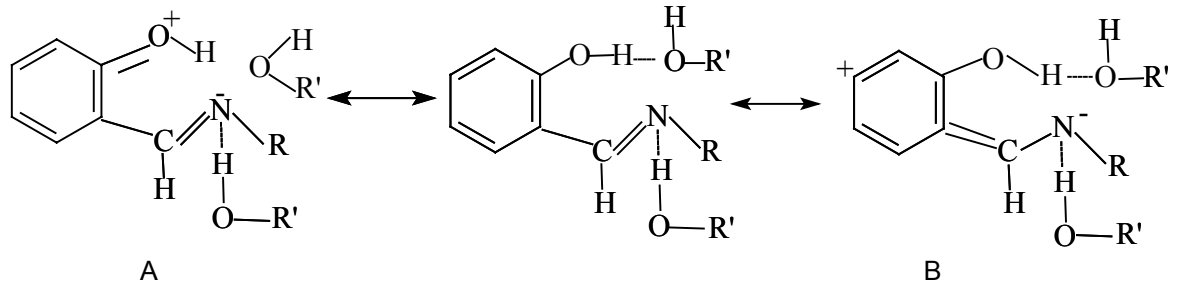
Keto amin
270-400 nm

Şekil 2.5. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü

Enol imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha kararlıdır. Enol-imin yapısında hidroksil grubu ile azot atomu arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşur. Ketoamin yapısında ise daha zayıf molekül içi H-bağı kinon oksijeni ile NH grubu arasında oluşmaktadır. Elektronik spektrumlarında enol-imin tautomerde 260–280 ve 320-360 nm

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

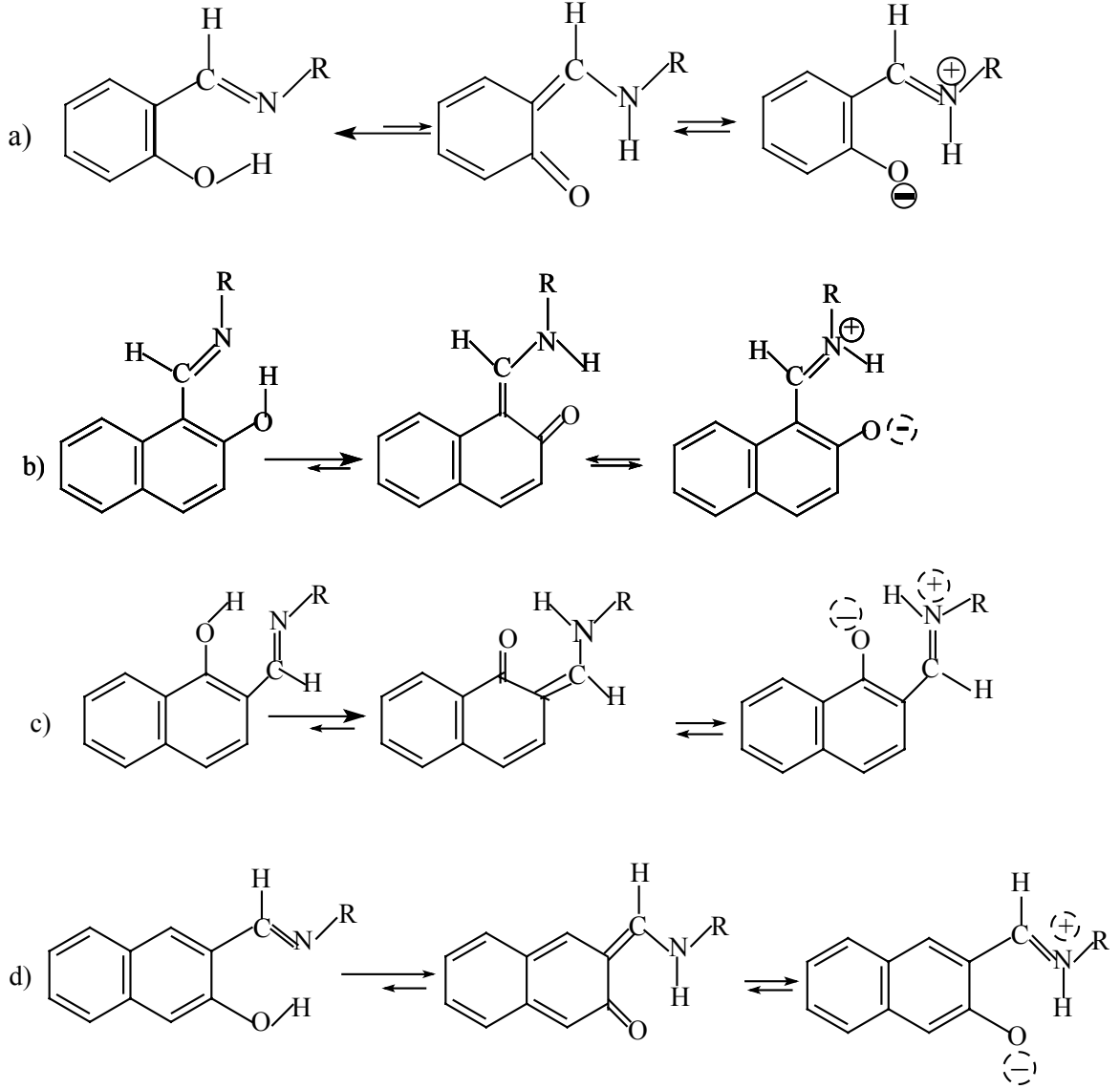
Keto amin tautomeri değişik bipolar rezonans yapıları (A ve B) hidroksil grubu içeren kuvvetli polar çözücü (alkollerde) moleküllerin oluşturduğu H-bağı vasıtası ile daha da kararlı hale getirilir (Holm ve ark., 1966).



Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

Tautomerizim 50'li yıllarda 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 ligantların kristal yapılarında bipolar iyonların varlığı net şekilde gözükmemektedir (Knoch ve ark., 1990). Hatırlatalım ki tautomerizim olayı hem sıvılarda hem de katılarda sadece ısı (termokromizim) ve radyasyon (fotokromizim) etkisi ile de ortaya çıkabilir. Bundan başka tautomerizmin bu veya diğer şekilde gözüküp gözükmemesi Schiff bazının yapısındaki sübstitüentlerin pozisyonuna ve sübstitüentlerin sterik etkisine de bağlıdır. Aşağıda değişik salisilaldiminler ve naftaldiminlerde tautomer yapıların ligandın yapısına bağlılığı gösterilmiştir. Şekilden gözüküğü gibi naftaldiminlerde denge ağırlıklı olarak kinoid yapısına doğru kaymaktadır. Şekilde gösterilen N-Arilsübstitüe-3,5-di-tert-butilsalialdiminlerden bazılarında sterik etki

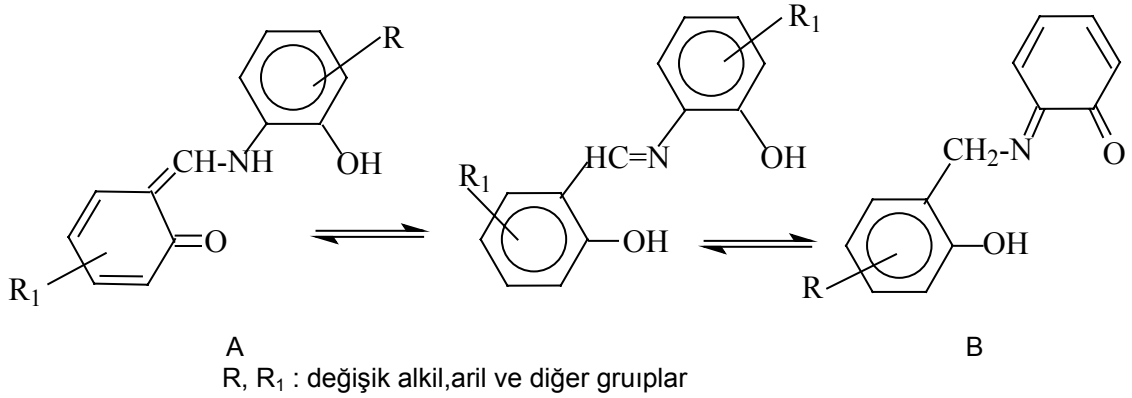
nedeniyle 400nm civarında ve daha yüksek dalga boylarında keto-imin tautomerinden kaynaklanan bant alkollerde gözükmemiştir.



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

Ketoamin ve enolimin yapılarının aynı çözücünde aynı zamanda var olması onların elektronik, IR ve bazen da ^1H NMR spektrumlarından ayırt edilebilir.

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



Şekil 2.8. Üç dişli schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar

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

2.2. Cu(II) Schiff Bazı Kompleksleri

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

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

Örneğin; Sacconi – Sinn (Sacconi ve Ciampolini, 1964; Harris ve Sinn, 1968) çalışmalarında iki dişli salisilaldehitleri inceleyerek kare düzlem konfigürasyonundan tetrahedral konfigürasyona geçişte d-d geçişlerinden kaynaklanan bantların daha uzun

dalga boylarına kaydığını göstermiştir. Bu sonuç ligand alan teorisi ile çok iyi bağdaşmaktadır. Fakat bu n-alkil salisilaldiminatların ara konfigürasyonların (ideal tetrahedral ile karedüzlem arasındaki yapılar) belirtilmesinde başarılı olmamıştır (Chessman ve ark., 1966 ; Kasumov ve Medjidov, 1990).

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

Bu bileşiklerin 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) nın şelatları için 4, 5, 6 koordinasyon sayıları daha karakteristiktir ve bu şelatlarda ligandların döner 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-butyl-salisilaldiminat kompleksleri Ni(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri ile izomorf ve bozuk tetrahedral yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Karedüzlem yapılı N-alkil-salisilaldiminat Cu(II) komplekslerin elektronik spektrumlarına ~550 nm`de bir pik gözükteği halde bozuk tetrahedral izo-propil ve t-butyl-salisilaldiminat komplekslerin katı hal spektrumlarında 1000-1150 nm, 800-770 nm ve 530-500 nm aralıklarında pikler gözükmiştir. Bu

komplekslerin sıvı hal spektrumlarında da benzer pikler gözükmiştir. N-alkil-salisilaldiminat Cu(II) komplekslerinin elektrik dipol momentumları $\mu(D)$ 1.8 D olduğu halde bozuk tetrahedral Cu(II) kompleksleri için $\mu D = 2.70-4.20$ D. Benzer tetrahedral Co(II) komplekslerinde ise $\mu(D) = 5-7$ D civarında olduğu bulunmuştur. Düzlemsel Cu(II) salisilaldiminler μ_{eff} değerleri $1.80-1.86 \mu_B$, bozuk tetrahedral kompleksler için ise $1.89-1.92 \mu_B$ olduğu bulunmuştur. Bütün bu değerlere dayanarak komplekslerin yapıları incelenmiştir (Ssconci 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 oluştuğu bulunmuştur. Katı halde düzlemsel olan bazı kompleksler ısıtıldığında tetrahedrale dönüşebilirler. Ancak bunun tersi gerçekleşmiyor. Katı halde gerçekleşen konfigürasyon dönüşümlerinin kontrolü ve incelenmesi X-ışınları toz difraktometresi ve DTA ölçmeleri ile yapılabilir. Bu dönüşümler sırasında trans-düzlemsel kompleksin cis-düzlemsele dönüştüğünde X-ışınları yapı analizi ile kanıtlanmıştır.

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

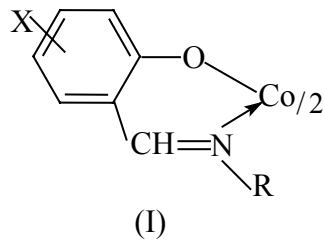
Cu(X sal-NR)₂ serisinde metil-t-butil aralığında manyetik momentum değerlerinin 1.81 (R = Me)- $1.90 \mu_B$ (R = t-Butil) aralığında görünür bölgede kare-düzlem CH₃ kompleksi için 709 nm, tetrahedral t-Butil kompleksi için 775 nm absorpsiyon bantlarının gözükmesi kare-düzlem yapıdan tetrahedrale geçişin R grubunun sterik

etkisine bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara X-ışınları yapı analizi ve ESR çalışmalarından da varılmıştır (Rosenberg, 1975).

2.3. Co(II) Schiff Bazı Kompleksleri

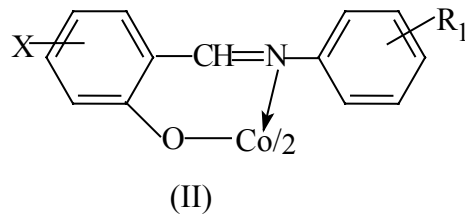
Co(II) tetradentant Schiff bazı kompleksleri kobaltosem (B_{12}) koenzimlerinin analogları olarak oksijen taşıyıcı ve oksijen aktivatörleri olarak da çok yaygın şekilde incelenmektedir. Bunların yanı sıra Co (II) Schiff bazı kompleksleri ve kuvvetli antivir ve antimikrobial agentleri olarakta kullanılmaktadır. Son zamanlarda Co(II) Schiff bazı kompleksleri asyometrik, katalitik ve elektro kimyasal katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Co(II) Schiff bazı kompleksleri özellik-yapı ilişkisi açısından ve Co(II) bileşiklerinin kolaylıkla redoks dönüşümlere maruz kalması ve Cosalen tipi komplekslerinin moleküler O_2 ni bağlayarak O_2 transferini gerçekleştirmesi nedeni ile 1960'lı yıllardan beri Co(II) komplekslerinin koordinasyon kimyası araştırmacıların dikkatini sürekli olarak çekmektedir. Cu(II) komplekslerinden farklı olarak bis(*N*-alkil-salisilaldiminato)Co(II) (I) ve bis(*N*-aril-salisilaldiminato)Co(II) (II) komplekslerinin sentezi ligandın sterik etkenlerinden kaynaklanan bazı zorunluklar ortaya çıkabilir.



X = H, F, Cl, Br, NO_2 , CH_3 ,
 CH_3O , 3-, 4-, 5,6- benzo
 R = n-alkil, α -dallanmış alkiler

Şekil 2.9. Bis(*N*-Alkilsalisilaldiminato)Co(II) kompleksleri



X = H, F, Cl, Br, NO_2 , CH_3 ,
 3-, 4-, 5, 6-benzo, CH_3O
 R₁ = H, halojenler, di- CH_3 , alkiler

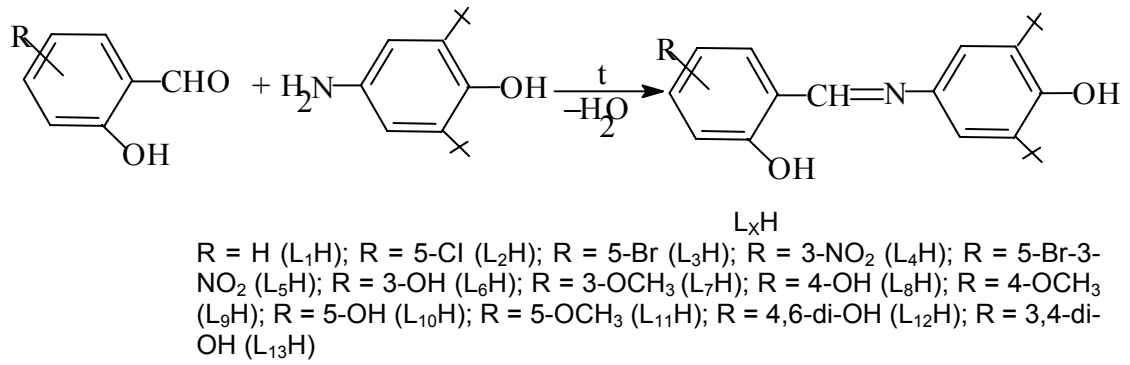
Şekil 2.10. Bis(*N*-Arilsalisilaldiminato)Co(II) kompleksleri

Co(II) şelatları ile ilgili oldukça çok sayıda yapılan araştırmalar sonucunda onların manyetik ve spektroskopik özellikleri ile ilgili yapı-özellik ilişkisini kolaylaştıran bazı kriterler bulunmuştur. Bu kriterlere dayanarak X-ışınları diffraktometresinin yardımı olmadan bile metal iyonunun değeriği, koordinasyon sayısı ve metal iyonunun yakın

çevresinin geometrisi ile ilgili bazı önemli kesin bilgiler elde edilebilir. Örneğin, tetrahedral Co(II) komplekslerinin oda sıcaklığında manyetik momentumları 4.2 - 4.7 B.M. aralığında bulunduğu halde, tetra koordineli kare düzlem komplekslerin momentumları 2.1 - 2.9 B.M. aralığında olduğu çok sayıda yapılan araştırmalar sonucunda kanıtlanmıştır (Lewis ve Wilkins, 1960). Oktahedral Co(II) komplekslerinin manyetik momentumları (μ_{eff}) onların düşük spinli ve yüksek spinli olmalarına bağlı olarak 1.7-2.9 B.M. ve 4.4-5.6 B.M. aralığında olabilir (Sacconi ve ark., 1962). Genellikle, düşük spinli kare-düzlem Co(II) kompleksleri için sıcaklığa bağlı olmayan $\mu_{\text{eff}} = 2.1 - 2.9$ B.M değerleri ile 1100-1200 nm civarında molar absorpsiyon kat sayısı $\epsilon = 15-50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan pikin gözlenmesi karakteristiktir (Figgs, 1967). Yüksek-spinli oktahedral Co(II) komplekslerin elektronik spektrumlarında görünür bölgede 500-700 nm aralığında ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ elektronik geçişlerinden kaynaklanan piklerin yansıra 1200 nm civarında ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ geçişinden kaynaklanan son derece düşük şiddetli ($\epsilon = 3-10$) absorpsiyon gözlenmesi beklenilmektedir (Figgs, 1967). Tetrahedral veya bozuk tetrahedral geometriye sahip olan Co(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında 500-900 nm aralığında spin-izimli ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_2(\text{F})$, ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_1(\text{P})$ elektronik geçişlerinden kaynaklanan pikler dışında ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_1(\text{F})$ geçişinden kaynaklanan ve 1200-1500 nm aralığında son derece düşük şiddetli bandın ortaya çıkması da beklenmektedir.

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

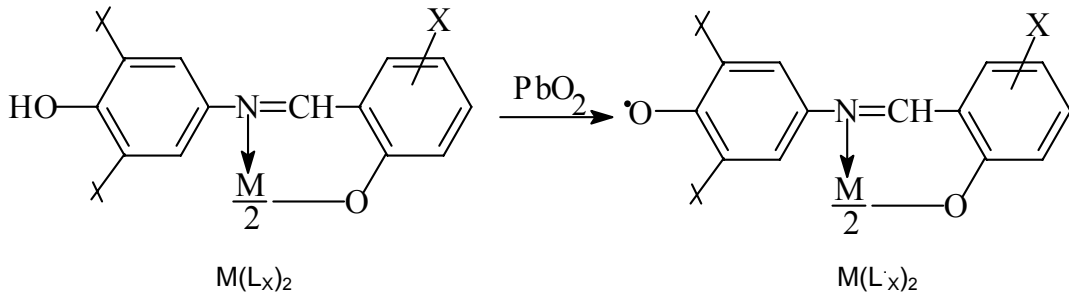
80'li yıllardan başlayarak redoks-aktif özelliği taşıyan fonksiyonel gruplar içeren Schiff bazları ve onların temelinde yükseltgenme sırasında kolaylıkla koordine olunmuş fenoksil radikal kompleksler oluşturabilen kompleks bileşikler geliştirilmiştir (Kasumov ve ark., 1981; Hüseyinova ve ark., 1982).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



Şekil 2.11. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi

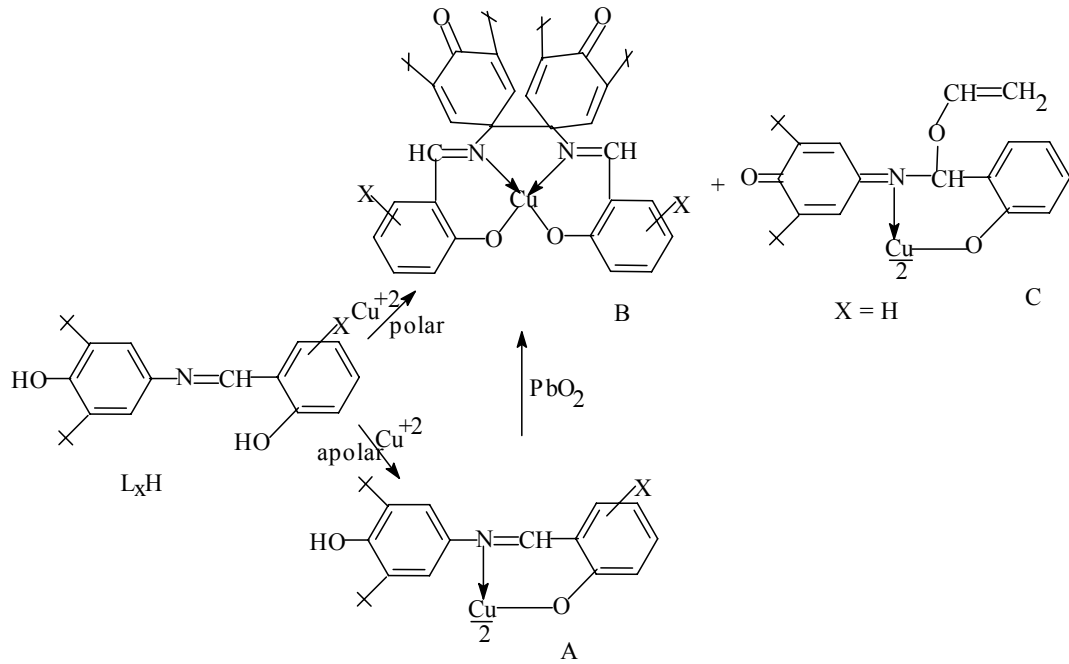
L_xH ligantları Co(II), Ni(II), Pd(II), VO(II) ve Zn(II) metalleri ile beklenen normal bis-salisilaldimin kompleksleri, $(M(L_x)_2)$ (Şekil 2.12) oluşturduğu halde (komplekslerin karakteristik $\nu CH=N$ ve νOH değerlerine göre belirtilen), Cu(II) metalinden sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında serbest hidroksil grubu için karakteristik olan ν_{OH} frekansının 3600 cm^{-1} de gözükmesi beklenen piki gözükmemiştir. Bunun yanında salisiaidimin 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 2.13 A). X-ışınları kristalografisi metodu ile yapının aydınlatılması bu tetradentat salisilaldiminden oluşan Cu(II) kompleksinin (Şekil 2.13 B) oksijen atomları üzerinden dimerleştiğini ve fenol grubunun kinoide dönüşmesi sonucunda

meydana gelen monomer yapı başka bir kompleksinin de (Şekil 2.13 C) oluştuğunu göstermiştir (Hüseyinova ve ark., 1982).



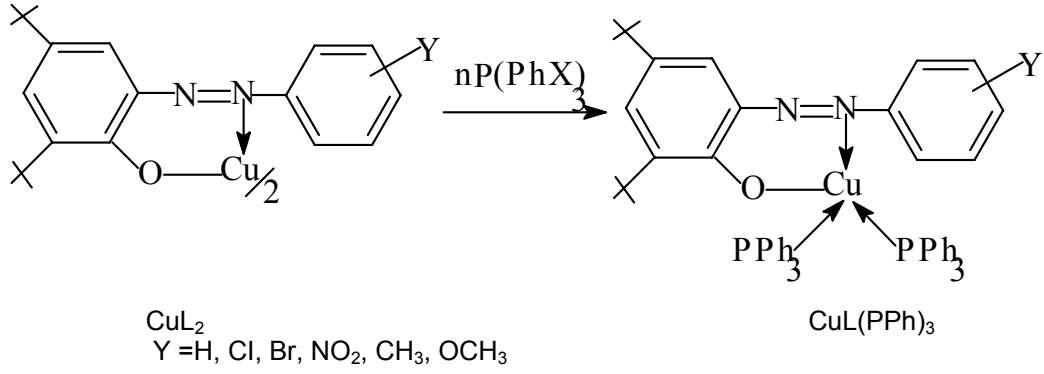
Şekil 2.12. Bis(N-2,6-di-tert-butil-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi

Çalışmalar bu tepkimenin ortamın polarlığına bağlı olduğunu ve apolar çözücülerde normal beklenen bis(salisilaldimin) Cu (II) kompleksinin (Şekil 2.13A) meydana geldiğini göstermiştir. Ayrıca ESR, IR ve UV/Vis spektrometreleri yardımıyla bis(salisilaldiminato)Cu(II) kompleksleri PbO₂ ile yükseltgendiğinde kiniod yapısında tetradentat B kompleksine dönüştüğü de tespit edilmiştir. Bu bis(salisilaldiminato)Cu(II) kompleksleri PPh₃ ile reaksiyona sokulduğunda radikal intermediatlar üzerinden CuL_x(PPh₃)₂ kompleksleri meydana geldiği de bulunmuştur.

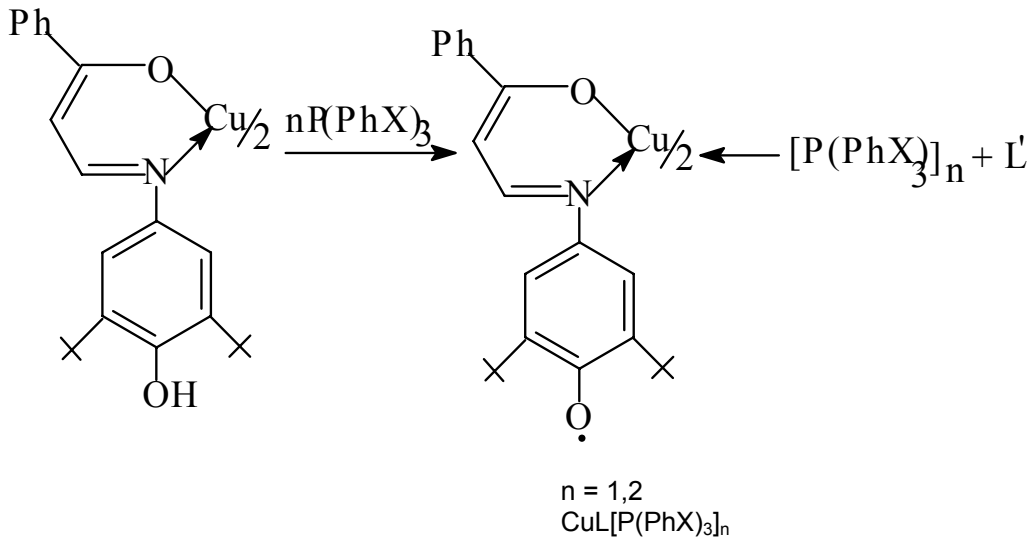


Şekil 2.13. Cu(II) iyonunun L_xH ligantları ile tepkimesi (X = H, Cl, Br, NO₂, OCH₃)

Bu enteresan tepkimenin mekanizmasının incelenmesi, tepkimenin süstitüentlerin elektronik ve sterik etkilerine bağlılığının incelenmesi amacıyla sterik engelli di-butil süstitüe fenoller ve anilin türevleri temelinde değişik bidentat, tridentat salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri geliştirilmiştir (Şekil 2.14-2.15) (Kasumov ve ark., 1990; Kasumov ve ark., 1991; 1993). Bütün bu komplekslerin önemli özelliği onların tert-butil grupları içemeyen benzerlerinden farklı olarak redoks aktif olmaları (kolaylıkla PbO₂ 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.

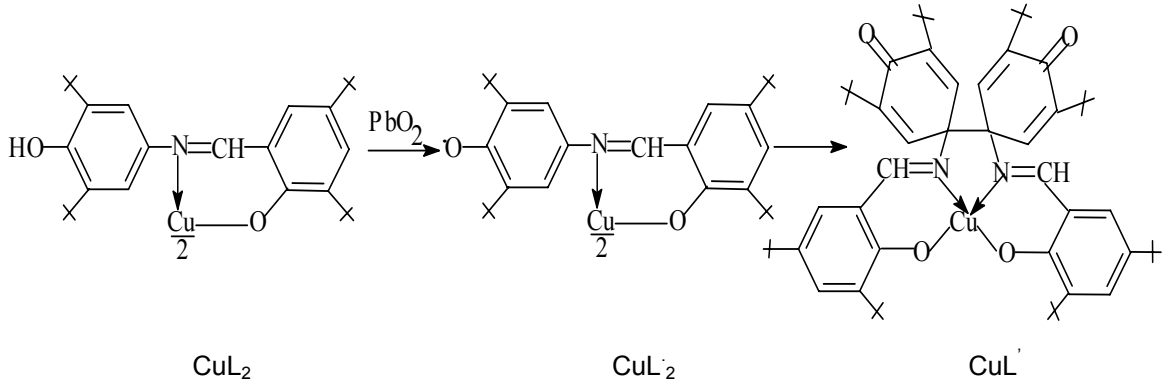


Şekil 2.14. Cu(II) nin N-Aril-2-hidroksiazo kompleksleri ve triarilfosfinlerle ile reaksiyonu



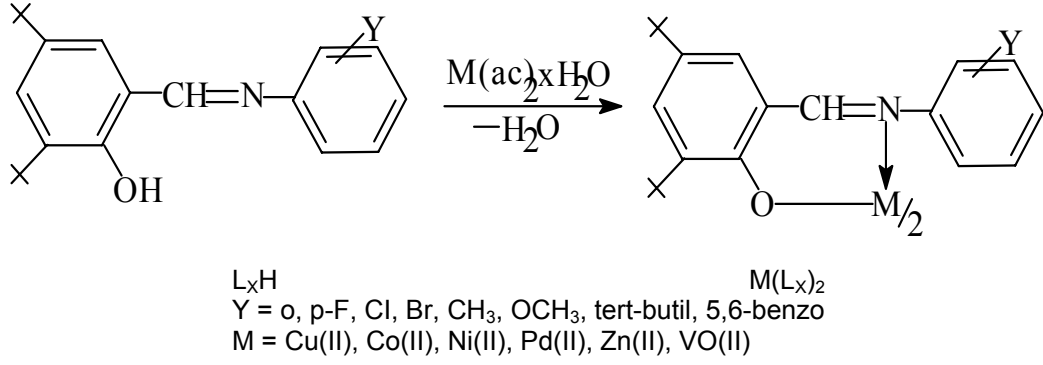
Şekil 2.15. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-β-ketimin ligandının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi

Sterik etkinin oksidatif C-C- eşleşme tepkimesine etkisini incelemek amacıyla 3,5-di-tert-butilsalisilaldehit temelinde N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligandı ve onun Cu(II) kompleksi (Şekil 2.17, CuL_2) sentezlenerek hem ligant hem de onun Cu(II) kompleksi ESR tüpünde yüksek vakum ortamında PbO_2 ile yükseltgenerek fenoksil radikali ve radikal kompleks jenere edilmiştir (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 yükseltgendiğinde radikal kompleksin (CuL'_2) meydana gelmesi ve zamanla bu radikal kompleksin kayıp olması ile kinoid yapısında olan yeni CuL' kompleksin (Şekil 2.16) meydana geldiği IR, UV/Vis ve ESR spektrumlarında ortaya çıkan değişikliklere dayanarak ileri sürülmüştür.



Şekil 2.16. Bis(N-2,6-di-tert-butyl-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-sübstitüe fenol ve anilin türevlerinden sentezlenen Schiff bazı komplekslerinin yapı benzerleri olan di-tert-butil salisilaldehit (3,5-di-tert-butilsalisilaldehit) temelinde yeni sterik engelli Schiff bazı ligantları ve onların geçiş metal kompleksleri geliştirilmiştir (Şekil 2.17) (Kasumov ve ark., 2002, Kasumov ve ark., 2004, Taş ve ark., 2003). Yapılan çalışmalar sonucunda bu ligantların 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 ligantlarının bile fenol imin tautomer yapısında olduğu, *N*-alkil-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminlerin ise UV/Vis spektrumları ile beraber hem katı ve sıvı hal IR spektrumlarına göre ağırlıklı olarak ketoamin tautomer yapılarında olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.17. N-aril-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

-Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlen mayerler, beherler, büretler, kılcal borular ve geri soğutucular.

-Manyetik ve mekanik karıştırıcılar

-Tartım için; Sartorius BP 110 S model hassas terazi

-Sıcaklık ölçümleri için –30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre

-Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu

-Azot gazı

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında kullanılan bütün hidroksi aldehytler, amin, metal asetatları ($\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2\text{4H}_2\text{O}$), DMF, DMSO çözücüleri Merck Firmasından satın alınmıştır ve alındığı şekilde de kullanılmıştır. Diğer çözücüler (etil alkol, metil alkol, kloroform) yerli kimyasallardır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

I) FT-IR: Perkin Elmer Spectrum RXI, FT-IR

II) UV-Vis. Spektrofotometresi: Shimadzu 1601

III) Etüv: Nüve FN 500, Safety Termostat

IV) Manyetik Süseptibilite: Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance (Model MKI)

V) Rotary Evaporatör: Buchi Rotavapor-Waterbath R-114

VI) Hassas Terazi: Sartorius-BP 110 S

VII) Erime Noktası Tayin Cihazı: Stuart Scientific Melting Point Apparatus

VIII) Elementel Analiz: TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.

IX) PC-kontröllü ECO Chemie –Autolab potensiyostat/galvanostat elektrokimyasal analizörü.

X) TGA: Labsys TGA 16

XI) ^1H : 200 MHz Varian XL-200

XII) ^{13}C NMR: 100 MHz Varian XL-100

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

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrodlu PC-kontröllü ECO Chemie-Autolab potensiyostat/galvanostat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrodlar olarak Pt disk ve Pt levha, referans elektrod olarak Ag/AgCl elektrodları kullanılmıştır. Elektrolit olarak $0.04\text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ (TBATFB) ın dimetilformamid (DMF) çözeltisi kullanılmıştır. Elektroliz yapılmadan önce ligand ve komplekslerin $10^{-3}\text{-}10^{-4}\text{ M DMF}$ çözeltilerinden 3-5 dakika süresinde N_2 gazı geçirilerek örnekler O_2 den arındırılmıştır. Çalışmalar $-2.0\text{ – }0\text{ V}$ ve $+2.0\text{ – }(-) 2.0\text{ V}$ potansiyelleri arasında $0.01\text{ – }0.1\text{ V/s}$ tarama hızı ve dönüşüm sayısı 1-2 arasında tutularak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan Ligandının (L_1H_2) Sentezi

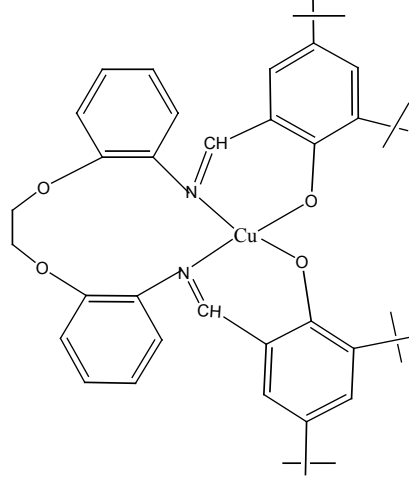
2 mmol (2,34 g) 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit 20 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 1 mmol (1,26 g) 1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan'ın 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, nötr hale getirmek için üzerine 3,4 damla asetik asit ilave edildi. Oluşan açık sarı renkli çözelti 1 saat 50 ° C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 30 mL n-hekzan ilave edildi kristallenmeye bırakıldı. Kristaller saf su ile yıkanarak saflaştırıldı. Erime noktası: 168 ° C , Renk :Açık sarı, Kristaller suda çözünmüyor.

Şekil 4.1. L_1H_2 ligandı

4.2. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan Ligandının (L_1H_2) Cu(II) ile Kompleksi (CuL_1)

1 mmol L_1H (0,680 g) ile 1 mmol $Cu(Ac)_2H_2O$ (0,199 g) her ikisinde ayrı ayrı kaplarda metil alkolde çözüldü. Metal çözeltisi, 50 ° C sıcaklıkta karıştırılmakta olan L_1H ligandı çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Renk yeşile döndü. 1 saat karıştırıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Kristaller etil alkol-su karışımında

yıkayıp saflaştırıldı. Erime noktası: 260 °C, Renk: Yeşil, kristaller kloroformda iyi çözünüyor.



Sekil 4.2. L_1H_2 ligandının Cu(II) ile kompleksi (CuL_1)

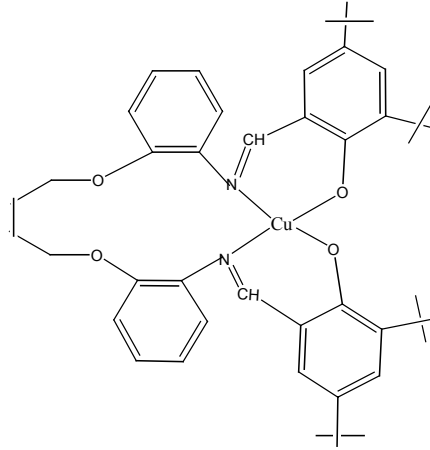
4.3. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan Ligandının (L_2H_2) Sentezi

2 mmol (0,78 g) 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehyt in 30mL etil alkoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,41 g) 1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan'ın 10mL Etilalkoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak kaynatıldı. Kristallenmeye bırakıldı Kristaller etil alkol-su karışımında yıkayıp saflaştırıldı. Erime noktası: 197, Renk : Turuncu DMSO, kloroform'da iyi çözünür

Sekil 4.3 L₁H₂, L₂H₂ ve L₃H₂ ligandları

4.4. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan'ın Cu(II) ile Kompleksi (CuL₂)

1 mmol (0,78 g) 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehyt in 30mL etil alkoldeki çözeltilisine, 1 mmol (0,41 g) 1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan'ın 10mL Etil alkoldeki çözeltilisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 0.331g Cu(Ac)₂.H₂O tuzunun 20mL etil alkoldeki çözeltilisi eklendi. Geri soğutucuda 1 saat daha kaynatıldı. Sonra çözücü 15 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Üzerine 5-10 mL soğuk su eklenerek kompleks çöktürüldü, su ile yıkanarak saflaştırıldı. Erime noktası: 290 °C, Renk:Yeşil DMSO, kloroform'da iyi çözünür.



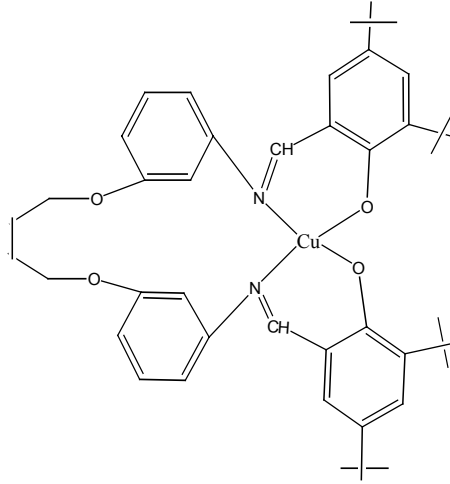
Şekil 4.4. L_2H_2 ligandının $Cu(II)$ ile kompleksi (CuL_2)

4.5. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenoksi)bütan Ligandının (L_3H_2) Sentezi

2 mmol (0,676 g) 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit'in 30mL etil alkoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,41 g) 1,4-bis-(m-amino fenoksi)bütan'ın 10mL etilalkoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak kaynatıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Erime noktası: $135^{\circ}C$, Renk: açık sarı DMSO, kloroform'da iyi çözünür.

4.6. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenoksi)bütan'nın $Cu(II)$ ile Kompleksi (CuL_3)

1mmol (0,676 g) 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit'in 30mL etil alkoldeki çözeltisine, 1mmol (0,41 g) 1,4-bis-(m-amino fenoksi)bütan'ın 10 mL etilalkoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 0,2877 g $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ tuzunun 20mL etil alkoldeki çözeltisi eklendi. Geri soğutucuda 1 saat daha kaynatıldı. Sonra çözücü 15 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Üzerine 5-10 mL soğuk su eklenerek kompleks çöktürüldü, su ile yıkanarak saflaştırıldı. Erime noktası: $165^{\circ}C$, Renk: Koyu yeşil. Madde kloroform, DMSO'da iyi çözünüyor.

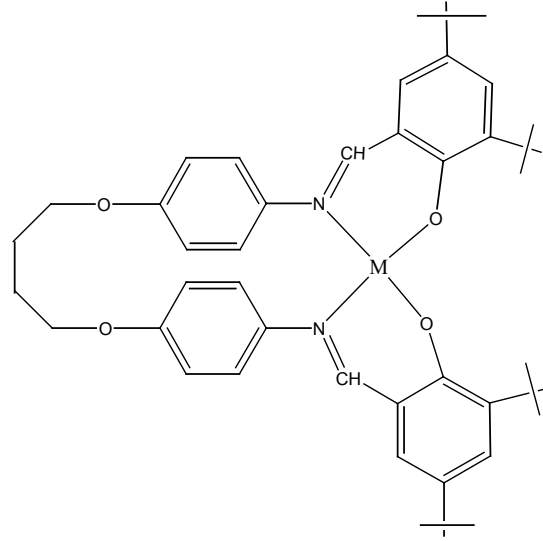
Şekil 4.5. L₃H₂ ligandının Cu(II) ile kompleksi (CuL₃)

4.7. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Ligandının (L₄H₂)

2 mmol (0,47 g) 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehyt'in 30 mL etil alkoldeki çözeltilisine, 1 mmol (0,316 g) 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan'ın 10 mL Etilalkoldeki çözeltilisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak kaynatıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Kristaller etil alkol-su karışımında yıkayıp saflaştırıldı. . Erime noktası: 195 °C, Renk: Sarı DMSO, kloroform'da iyi çözünür.

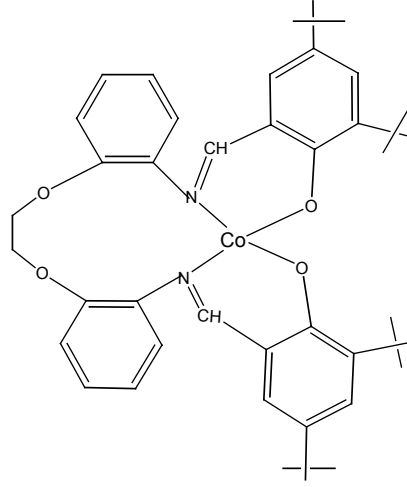
4.8. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan'nin Cu(II) ile Kompleksi (CuL₄)

1 mmol (0,47 g) 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehyt'in 30 mL etil alkoldeki çözeltilisine, 1 mmol (0,316 g) 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan'ın 10 mL Etilalkoldeki çözeltilisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 0,2 g Cu(Ac)₂.H₂O tuzunun 20 mL etil alkoldeki çözeltilisi eklendi. Geri soğutucuda 1 saat daha kaynatıldı. Sonra çözücü 15 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Üzerine 5-10 mL soğuk su eklenerek kompleks çöktürüldü. Etil alkolde tekrar çözülerek su ile çöktürüldü. Kompleks su ile yıkanarak saflaştırıldı Erime noktası: 250 °C, Renk: Koyu kahverengi. Kompleks kloroform, DMSO'da iyi çözünüyor.

Şekil 4.6. L₄H₂ ligandının Cu(II) ile kompleksi (CuL₄)

4.9. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis(o-aminofenoksi)etan Ligandının (L₁H₂) Co(II) ile Kompleksi (CoL₁)

1 mmol L₁H₂'e 40 mL metanol, 5 mL kloroform, 0.5 mL trietil amin ilave edilip ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 5 mL metanolde ısıtılarak çözülmüş 1 mmol R-salisil aldehit ilave edildi. 50-55 °C' de 1 saat kaynatıldıktan sonra üzerine 10 mL metanolde hafif ısıtılarak çözülmüş 0.5 mmol kobaltasetat Co(Ac)₂.4H₂O çözeltisi ilave edildi. 2 saat kaynatıldıktan sonra çözeltinin hacmi 10 mL kalıncaya kadar ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller metanolle yıkandı ve etüvde 70 °C de 2-3 saat süreyle kurutuldu. Erime noktası: 275 °C, Renk: Koyu kahverengi. Kompleks kloroform, DMSO'da iyi çözünüyor.

Şekil 4.7. L₁H₂ ligandının Co(II) ile kompleksi (CoL₁)

4.10. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan'ın Co(II) ile Kompleksi (CoL₂)

1 mmol L₂H₂ ligandı 40 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 0.5 mL saf suda ısıtılarak çözülen ve daha sonra 0.5 mL etanolde ısıtılan 1 mmol kobaltasetat [(Co(Ac)₂.4H₂O)] ilave edildi. Çözelti 50-60°C' de 1-2 saat ısıtıldı ve soğumaya bırakıldığında siyah renkli yağimsı bir madde oluştu. Oluşan siyah renkli yağimsı maddeyi tüm çabalarımıza rağmen etanol, kloroform çözücülerini yardımıyla bile kristallendirmek mümkün olmadı.

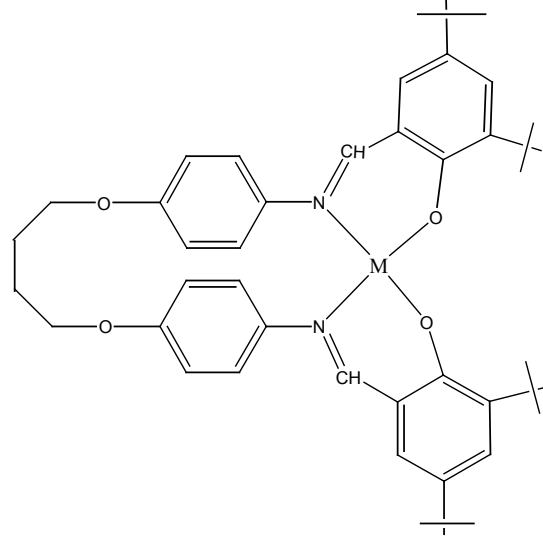
4.11. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenoksi)bütan'nın Co(II) ile Kompleksi (CoL₃)

1 mmol L₃H₂ ligandı 40 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 0.5 mL saf suda ısıtılarak çözülen ve daha sonra 1 mL etanolde ısıtılan 0.5 mmol kobaltasetat [(Co(Ac)₂.4H₂O)] ilave edildi. Çözelti 50-60°C' de 1-2 saat ısıtıldı ve soğumaya bırakıldığında siyah renkli yağimsı bir madde oluştu. Oluşan siyah renkli yağimsı maddeyi tüm çabalarımıza rağmen etanol, kloroform çözücülerini yardımıyla bile kristallendirmek mümkün olmadı.

4.12. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan'nin Co(II) ile Kompleksi (CoL₄)

1 mmol L₄H ligantı 40 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 0.5 mL saf suda ısıtılarak çözülen ve daha sonra 0.5 mL etanolde ısıtılan 1 mmol kobaltasetat [(Co(Ac)₂.4H₂O)] ilave edildi. Çözelti 50-60°C' de 1-2 saat ısıtıldı ve soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan bu kristaller soğuk etanolle yıkandı ve oda sıcaklığında 1-2 gün süreyle kurutuldu. Kompleks kloroformda çözümlenerek yeniden kristallendirilip saflaştırıldı ve etüvde 70°C' de 1-2 saat kurutuldu. Erime

Noktası : 299 °C ; Verim : % 71.2 ; Renk: koyu kahverengi



M: Co

Şekil 4.8. L₄H₂ ligandının Co(II) ile kompleksi (CoL₄)

4.13. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

IR spektrumlar: Schiff bazı ligandları ve bunların Cu(II), Co(II) komplekslerinin en önemli karakteristik IR bandları Çizelge 4.2. de verilmiştir. Ligandların IR lerine baktığımızda hidrojen bağından dolayı 2400-3600 cm^{-1} aralığında bir bandın varlığıyla karakterize edebiliriz. Cu(II) komplekslerinde (C=N) grubunun daha düşük frekanslara kayması, OH grubundan proton ayrılması ve azometin grubundaki azotun Cu-N oluşumu nedeniyle açıklanabilir. Ligandların IR spektrumuna baktığımızda (C=N) grupları nedeniyle L₁H₂ için 1618 cm^{-1} , L₂H₂ için 1619 cm^{-1} , L₃H₂ için 1619 cm^{-1} ve L₄H₂ için 1619 cm^{-1} de güçlü bandlar gözlemlendi. Komplekslerde (C=N) grubu 1604-1614 cm^{-1} aralığına kadar negatif yönde kaymıştır. Ayrıca 1273-1288 cm^{-1} aralığında ligandların IR lerine baktığımızda fenolik C-O gerilme titreşimlerinden dolayı bandlar görülmüştür.

Komplekslerde 530-537 cm^{-1} aralığında M-N bağı oluşumu nedeniyle yeni bir band görülmüştür ancak ligandlarda bu spektrum görülmemiştir. (Taş ve ark., 2003)

UV-Vis Elektronik spektrumlar: Ligandların elektronik spektrumları CHCl₃ çözücüsü içerisinde alındı ve üç veya dört absorpsiyon bandı gözlemlendi. Dört yeni ligandın spektrumlarına baktığımızda benzen halkası ve C=N grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı 244-360 nm bölgesinde bandlar gözlemlenmiştir.

Cu(II) komplekslerinin elektronik spektrumları oda koşullarında DMF çözücüsü içerisinde alınmıştır. Cu(II) komplekslerinin hepsinde DMF içinde 291-870 nm aralığında benzer absorpsiyon bandları görülmüştür. 419 nm altındaki bandlar ligandlar için $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ veya yük transfer geçişlerinden dolayı spektrum vermişlerdir.

Cu(II) komplekslerinde 660-870 nm aralığında absorpsiyon bandları görülmüştür. Bunun da d—d geçişlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Cu(II) komplekslerinin 419-870 nm aralığında absorpsiyon bandı vermeleri T_{2g} –E_g (G) geçişlerini işaret edip, komplekslerin karedüzlem yapıda olduğunu gösterir.

Manyetik momentum ölçümleri: Cu(II) komplekslerinin manyetik momentleri oda koşullarında ölçüldü ve 1.66 ile 1,95 BM aralığında olduğu görüldü. Bu da Cu(II) komplekslerinin tek çekirdekli ve $S=1/2$ spin halinde olduğu, antiferromanyetik eşleşme göstermediği görülmüştür. (Taş ve ark., 2003)

NMR Spektrumu: Ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına baktığımızda Ar-OH\NH grubu sırasıyla $L_1\text{H}_2$ için 14,15 ppm, $L_2\text{H}_2$ için 14,44 ppm, $L_3\text{H}_2$ için 13,62 ppm, $L_4\text{H}_2$ için 13,76 ppm kimyasal kayma gösterdikleri görülmüştür. Bu kimyasal kaymalar singlet spektrum şeklindedir. Döteryum eklenmesi ile bu pikler kaybolmuştur.

Ligandların yapısında bulunan azometin ($-\text{C}=\text{N}$) protonlarına karşılık gelen kimyasal kaymalar ise $L_1\text{H}_2$ için 8,76 ppm, $L_2\text{H}_2$ için 8,73 ppm, $L_3\text{H}_2$ için 8,64 ppm, $L_4\text{H}_2$ için 8,62 ppm olarak gözlemlendi. Ayrıca ligandların yapısında bulunan tert-bütül protonları iki keskin pik şeklinde 1,28 ile 1,52 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Bu sonuç gösteriyorki bileşiklerin tert-bütül protonlarının manyetik olarak eşit olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ ile ilgili diğer bilgiler çizelge 4.4. te verilmiştir. Cu(II) kompleksleri paramagnetik özellik gösterdikleri için, onların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları elde edilemedi

Çizelge 4.1. Ligand ve komplekslerin renkleri, förmülleri, molekül ağırlıkları, erime noktası, manyetik susseptibilite , verim ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C(dec.))	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz		
						% hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
L ₁ H ₂	676	Açık sarı	168	78	-	78.10 (77.69)	8.28 (8.35)	4.14 (4.21)
CuL ₁	737.5	Yeşil	260	72	1.66	71.58 (71.03)	7.59 (7.12)	3.79 (4.01)
CoL ₁	733	Koyu kahve	275	72	1.88	-	-	-
L ₂ H ₂	704	Turuncu	197	75	-	78.40 (77.93)	8.52 (8.40)	3.98 (4.08)
CuL ₂	765.5	Yeşil	290	70	1.71	72.10 (71.98)	7.57 (7.69)	3.65 (3.54)
L ₃ H ₂	704	Açık sarı	135	80	-	78.40 (78.14)	8.52 (8.23)	3.98 (4.12)
CuL ₃	765.5	Koyu Yeşil	165	76	1.95	72.10 (71.87)	7.57 (7.64)	3.65 (3.45)
L ₄ H ₂	704	Sarı	195	72	-	78.40 (77.98)	8.52 (8.58)	3.98 (4.06)
CuL ₄	765.5	Koyu Yeşil	250	65	1.77	72.10 (71.83)	7.57 (7.62)	3.65 (3.51)
CoL ₄	761	Koyu kahve	299	72	1.78	-	-	-

Çizelge 4.2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrumları (KBr pellet)

Bileşikler	IR Spektrumları			
	ν O-H	ν C=N	ν C-O	ν M-N
L ₁ H ₂	3417	1618	1278	-
CuL ₁	-	1611	1271	533
CoL ₁	-	1617	1285	-
L ₂ H ₂	2400-3450	1619	1288	-
CuL ₂	-	1604	1282	530
L ₃ H ₂	2400-3600	1619	1284	-
CuL ₃	-	1609	1281	534
L ₄ H ₂	2400-3600	1619	1273	-
CuL ₄		1614	1272	537
CoL ₄	-	1614	1281	-

Çizelge 4.3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis spektrumları

Bileşikler	Çözücü	Elektronik Spektrumlar λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$)			
		L ₁ H ₂	CHCl ₃	245 (4.72)	278 (4.60)
CuL ₁	DMF	296 (4.55)	414 (4.69)	716 (2.01)	850 (1.85)
CoL ₁	DMF	298 (4.61)	419 (4.74)	708 (2.92)	860 (1.96)
L ₂ H ₂	CHCl ₃	244 (5.63)	280 (5.50)	346 (5.49)	
CuL ₂	DMF	292 (4.55)	414 (4.83)	660 (2.22)	870 (1.95)
L ₃ H ₂	CHCl ₃	244 (4.98)	278 (5.30)	355 (5.19)	
CuL ₃	DMF	291 (4.55)	414 (4.68)	686 (3.79)	
L ₄ H ₂	CHCl ₃	278 (4.29)	334 (4.36)	360 (4.27)	
CuL ₄	DMF	305 (4.30)	410 (4.07)	681 (3.22)	
CoL ₄	DMF	292 (4.51)	409 (4.70)	702 (2.85)	869 (1.98)

Çizelge 4.4. Ligandların ¹H-NMR spektrumları

Bileşikler	Fonksiyonel Gruplar (CHCl ₃ -d ₁ , TMS, δ ppm)					
	Ar-OH/NH	O-CH ₂	HC=N-	C(CH ₃) ₃	Ar-H	-CH ₂
L ₁ H ₂	14.15 (2H) ^s	4.45 (4H) ^s	8.76 (2H) ^s	1.28 (18H) ^s 1.43 (18H) ^s	6.98-7.38 (12H) ^m	-
L ₂ H ₂	14.44 (2H) ^s	4.18 (4H) ^s	8.73 (2H) ^s	1.37 (18H) ^s 1.52 (18H) ^s	7.44 (2H) ^s , 7.24 (4H) ^s 7.09-7.12 (2H) ^t 6.92-6.97 (4H) ^m	2.20 (4H) ^s
L ₃ H ₂	13.62 (2H) ^s	4.11 (4H) ^s	8.64 (2H) ^s	1.35 (18H) ^s 1.50 (18H) ^s	7.45 (2H) ^s , 7.25-7.32 (4H) ^m 7.21 (2H) ^s 6.80-6.89 (4H) ^m	2.05 (4H) ^s
L ₄ H ₂	13.76 (2H) ^s	4.08 (4H) ^s	8.62 (2H) ^s	1.35 (18H) ^s 1.49 (18H) ^s	7.41 (2H) ^s , 7.26-7.28 (4H) ^d 7.19 (2H) ^s 6.92-6.94 (4H) ^d	2.03 (4H) ^s

m: multiplet, s: singlet, d: doublet, t: triplet.

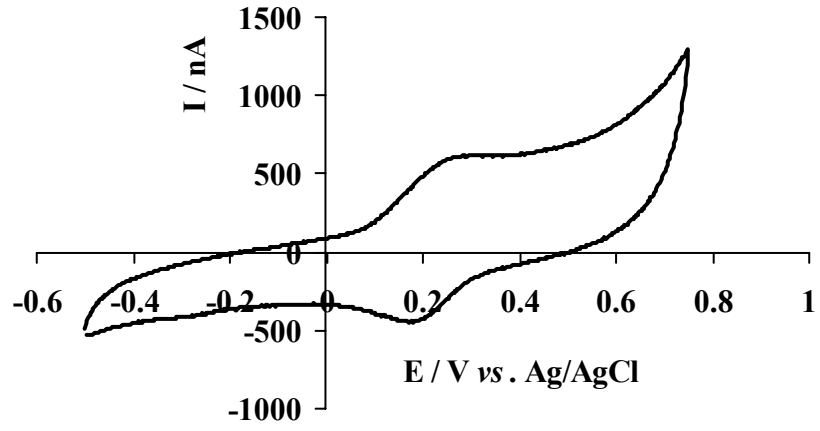
Elektrokimyasal İnceleme: Sentezlediğimiz komplekslerin elektrokimyasal davranışlarını dönüşümlü voltametri cihazında havası alınmış DMF de derişimi 10^{-3} M olan çözeltilerde -2.0 – (+) 2.0 V ve -2.0 ve 0.0 V aralıklarında incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan metal kompleksleri için elde edilen voltametrik veriler Çizelge 4.5. de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi CuL_1 kompleksi hariç diğer metal kompleksleri Pt çalışma elektrodu ile yarı tersinir olarak $1e^-$ lu yük transferlerini gerçekleştirmişlerdir. CuL_4 kompleksi ise 0.104 V civarında indirgenirken, 0.223 V civarında ise yükseltgenmiştir. $\Delta E = 0.119$ V civarında çıkması CuL_4 kompleksinin de $Cu(II)\backslash Cu(I)$ çiftlerini oluşturmak üzere yarı-tersinir olarak davranış gösterdiği söylenebilir. CuL_1 kompleksinde ise durum farklıdır. CuL_1 kompleksine ilişkin voltamogramdan şekil 4.9'da verilmiştir. CuL_1 kompleksinin dönüşümlü voltamogramında görüldüğü gibi, iki yükseltgenme piki, ikide indirgenme piki mevcuttur. Bu da , CuL_1 kompleksinin dört dişli olduğunu göstermektedir.

$Co(II)\backslash Co(I)$ çiftini gösteren $1e^-$ için indirgenme pik potansiyeli (E_{pc}) 0.168 V, yükseltgenme pik potansiyeli (E_{pa}) 0.276 V civarında gerçekleşmiştir. $Co(II)\backslash Co(I)$ çifti için pik potansiyeli farkı $\Delta E_p = 0.96$ V olarak hesaplanmıştır. Bu durum, yarı-tersinir olarak $1e^-$ 'lu yarı tersinir bir redoks prosesini göstermektedir. CoL_4 kompleksinde ise E_{pc} 0.152, E_{pa} ise 0.226 olarak gerçekleşmiştir. Pik potansiyelleri arasındaki fark ise 0.84 V olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, elektron transferinin CoL_4 kompleksinde CoL_1 kompleksine göre daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.

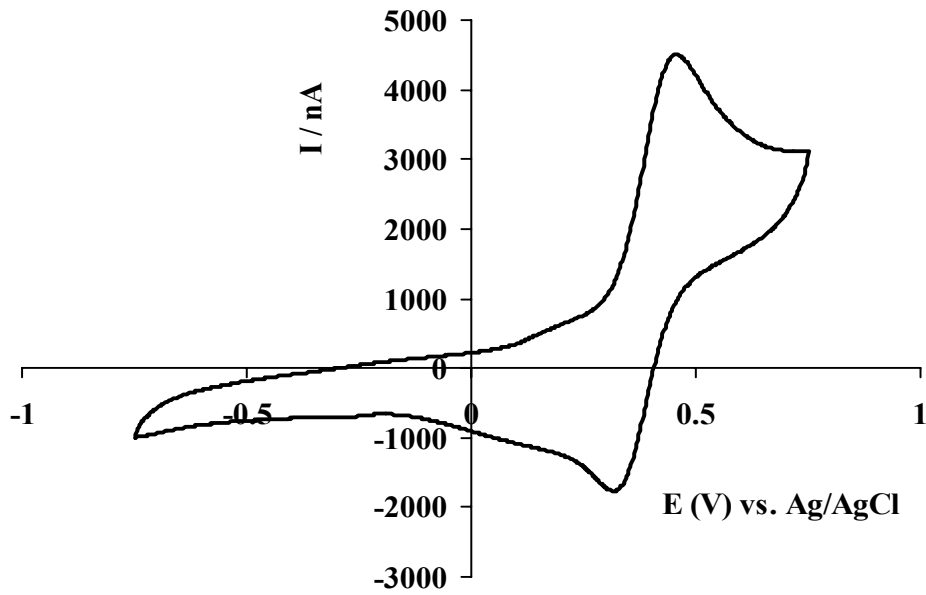
Çizelge 4.5. Komplekslerin elektrokimyasal bilgileri

Complex	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E^0 (V)	ΔE_p (V)
CuL_1	0.281	0.173	0.227	0.108
CoL_1	0.276	0.168	0.212	0.98
CuL_2	0.228	0.152	0.190	0.076
CuL_3	0.213	0.138	0.175	0.075
CuL_4	0.223	0.104	0.163	0.119
CoL_4	0.266	0.152	0.183	0.84

Supporting electrolyte = 0.05 M *n*-Bu₄NClO₄, Scan rate = 100 mVs⁻¹

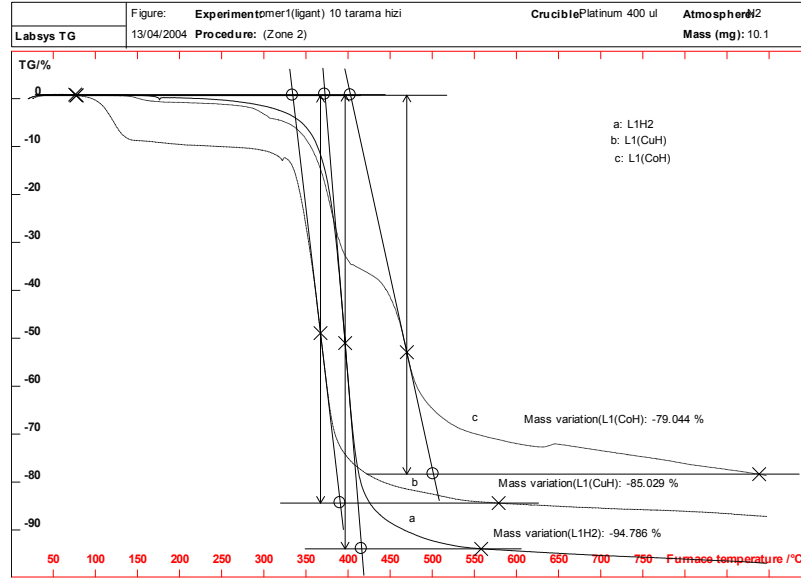


Şekil 4.9. CuL₁ Tarama koşulları : Tarama alanı : -2.0÷+2.0 V; Tarama hızı : 0.1 Vs⁻¹ ; Tarama sayısı : 2 alınmıştır.

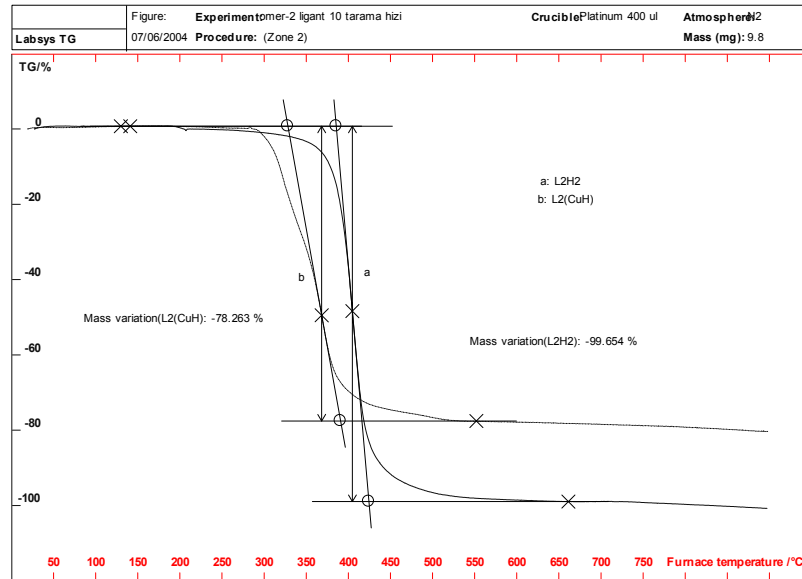


Şekil 4.10. CoL₁ Tarama koşulları : Tarama alanı : -2.0÷+2.0 V; Tarama hızı : 0.1 Vs⁻¹ ; Tarama sayısı : 2 alınmıştır.

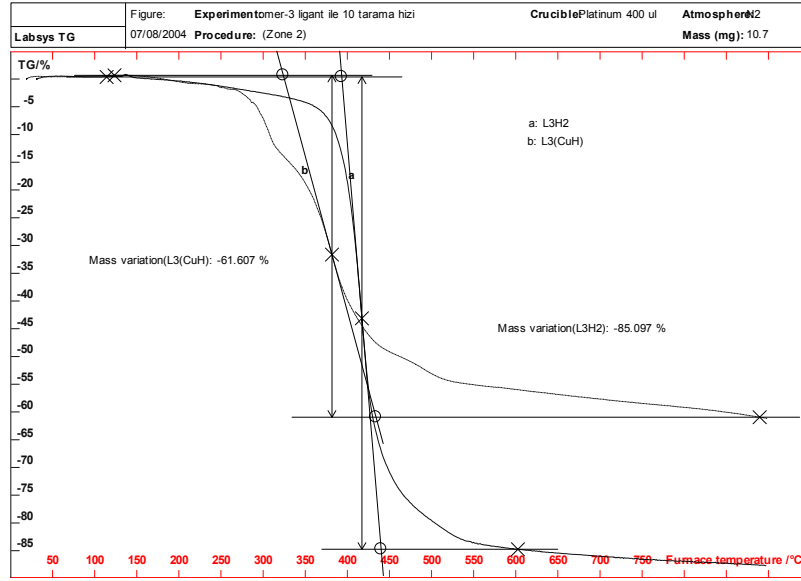
Termal Çalışmalar: bileşiklerin temel kararlılıkları TGA ile ölçülmüştür, TGA eğrileri 20-900 °C de azot ortamında elde edildi. Ligandların termal kararlılıklarına baktığımızda sırasıyla 254, 230, 326, 144 °C olduğu görülmüştür. Bu yüzden L_3H_2 en yüksek kararlılık gösteren ligand ve L_4H_2 ise en düşük kararlılık gösteren ligand olduğu görülmüştür. Komplekslere baktığımızda CuL_2 en yüksek kararlılıktaki kompleks, buna karşılık CuL_4 en düşük kararlılıktaki kompleks olduğu görülmüştür



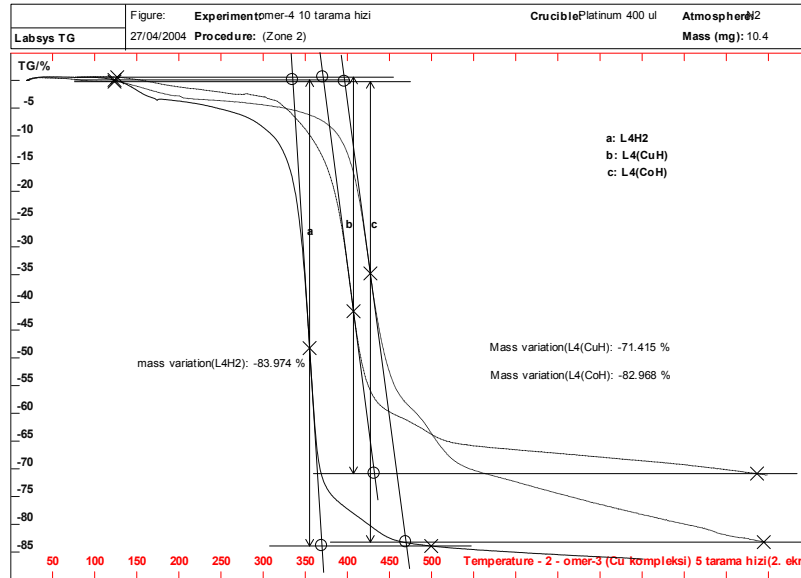
Şekil 4.11. L_1H_2 Ligandı ve CuL_1 , CoL_1 Komplekslerinin10 °C/dk. tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği



Şekil 4.12. L_2H_2 Ligandı ve CuL_2 Kompleksinin10 °C/dk. tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği



Şekil 4.13. L_3H_2 Ligandı ve CuL_3 Kompleksinin $10\text{ }^\circ\text{C/dk.}$ tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği



Şekil 4.14. L_4H_2 Ligandı ve CuL_4 , CoL_4 Komplekslerinin $10\text{ }^\circ\text{C/dk.}$ tarama hızıyla elde edilmiş % kayıp-sıcaklık grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ile 1,2-bis-(o-aminofenoksi)etan, 1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan, 1,4-bis-(m-amino fenoksi)bütan, ve 1,4-bis-(p-amino fenoksi)bütan aminlerinden şekillenen Schiff bazı ligandı ve Cu(II) ile kompleksinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve oksidasyon davranışları incelendi. Ligand ve komplekslerin yapılarını açıklamada, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu, magnetik süsseptibilite, termogravimetrik Analiz (TGA) ve voltametri kullanıldı.Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)' nin ligantların tümüyle, Co(II) iyonlarının sadece iki tane ligantla kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlerine dayanarak bozuk tetrahedral yapıda olduğu söylenilebilir. Co(II) komplekslerinin elektronik spektrumları onların çözücü molekülleri ile koordinasyona girerek tetrahedral geometrili katılma solvatlar oluşturduğu söylenebilir.

Manyetik süsseptibilite ölçmeleri kobalt(II) komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğunu göstermektedir. IR çalışmaları komplekslerde merkez Co(II) atomun ligantlarla onların O ve N atomları üzerinden bağlandığını ve bütün komplekslerin koordine olmuş su molekülleri içerdiğini göstermiştir. Co(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlere dayanarak onların çözücü molekülleri ile pentakoordine veya heksakoordine katılma kompleksleri oluşturduğu söylenilebilir.

KAYNAKLAR

- BENCINI, A. BENELLI, C., and GATTESCHIO, I., 1984. The Angular Overlap Model for the Description of the Paramagnetic Properties of Transition Metal Complexes., *Coord. Chem. Rev.*, 60: 131-169.
- BENCINI, A., and MIDOLLINI, S., 1992. Some Synthetic and the Theoretical Aspects of the Chemistry of Polynuclear Transition-metal Complexes., *Coord. Chem. Rev.*, 120 : 87-136.
- BERTRAND, I. A., and KOLLEY, I. A., 1970. Polynuclear Copper(II) Complexes With Oxygen Bridges; the Relationship Between Magnetic Properties and Structure. *Inorg. Chem. Acta*, 4 (2) : 203-209.
- BERTRAND, I. A., and ELLER, R. G., 1972. Polynuclear Complexes of Aminoalcohols and Iminoalcohols As Ligands: Oxygen-Bridged and Hydrogen Bonded Species. *Progr. Inorg. Chem.* : New York-London-Sidney. John Wiley & Sons, 21 : 29-54.
- CARBONARO, L., LIANG, G.G., ISOLA, M., and SENATORE, L., 2000. Kinetic Study of Ligand Release Promoted by Ammonium Ion on Bis(N-alkylsalicylidimino) Zinc(II) Complexes in Aprotic Solvent., *Inorg. Chem. Acta.*, 303 (1) : 40-46.
- CHAUDHURI, P., HESS, M., WEYHERMÜLLER, T., and WIEGHARDT, K., 1999. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols by a new Mononuclear Cu(II) Radical Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (8) : 1095-1098.
- DIAMONTIS, A.A., WEIGOLD, H., and WEST, B.O., 1967. The Coordination of Salicylidene-imines with Transition Metal Ions. Charge-Transfer Spectra of Cobalt(II) Complexes. *J. Chem. Soc. (A)*, (4) : 1281-1284.
- DWYER, F.D., and MELLOR, D.P., 1964. *Chelating Agents and Metal Chelates.*, New York-London. Academic Press, 480p.
- TAS, E., ASLANOĞLU, M., ULUSOY, M., and TEMEL, H., 2004. Synthesis, Spectral Characterization and Electrochemical Studies of Copper(II) and Cobalt(II) Complexes With Novel Tetradentate Salicylidimines, *J. Coord. Chem.*, 57 (8) : 677-684.
- 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.
- 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', trans-1,1-Dialisilindeniminato)Cu(II) ve Bis(N-3,5-di-tert-butyl-4-oksosikloheksan-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, İ. 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) salicylaldimino]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 Existence of Planar ↔ Tetrahedral Configuration Equilibria, *Inorg. Chem.*, 29 (19) : 3799-3805.
- KOGAN, V. A., OSIPOV, O. A., MINKIN, V. I., and GORELOV, M. I., 1963. Dipole Moments and The Structure of The Internally Complex Connections of Copper With The Aromatic Schiffvymi Bases. *Dokl. AN, USSR*, 153 (3) : 594-596.
- KOGAN, V. A., KHARABAYEV, N. N., and OSIPOV, O. A., 1981. Laws Governing The cis Structure of Ploskikh Four-Coordination of Those Containing Sulfur of Chelates of The Transition Metals- *Zh. Struct.Khim*, 22 (10) : 126-149.
- LEWIS, J., and WILKINS., 1960. *Modern Coordination Chemistry Interscience Publishers, New York, N. Y.*, 355p.
- LEWIS, J., and WALTON, R. A., 1966. Magnetic and Spectral Studies of Some Schiff-Base Complexes Derived From Bis-(salicylaldehydato)copper(II). *J. Chem .Soc. (A)*, 11 : 1559-1562.
- MEDJİDOV, A. A., KASUMOV, V. T., ve MAMEDOV, H. S., 1981. Sterik Engelli Fenoller içeren Şelat Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi. *Koord. Khim.*, 7 (1) : 66-71.
- NONAKA, Y., TOKII, T. T., and KIDA, S., 1974. Factors Affecting The Line Width of Nitrogen Suprhyperfine Structure in The ESR Spectra of Copper(II) Complexes *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47(2) : 312-315.
- ROSENBERG, R. C., ROOT, C. A., BERNSTEIN, P. K., and CARY, H. B., 1975. Spectral Studies of Copper(II) Carboxypeptidase and Related Model Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (8) : 2096-2097.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and REDEL, G., 1960. Studies in Coordination Chemistry. IV. The Dielectric Polarization of Some Metal Complexes of N-Alkylsalicylaldimine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (4) : 815- 818.

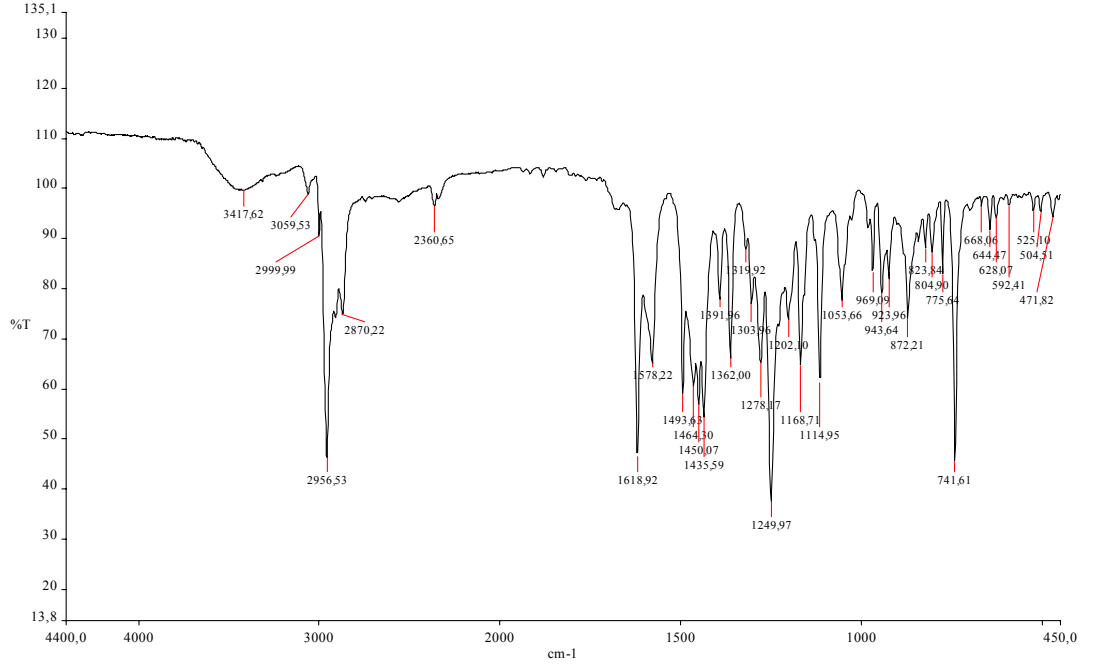
- SACCONI, L., PAOLETTI, I., and CIAMPOLINI, M., 1963. The Existence of Tetrahedral α -Branched Bis-(R-N-Salicylaldimine)-Nickel(II) Chelates. *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (4) : 411-416.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., and PSEUDO, C., 1964. Tetrahedral Structure of Some α -branched Copper(II) Chelates With 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., 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.*, : 537-555.

ÖZGEÇMİŞ

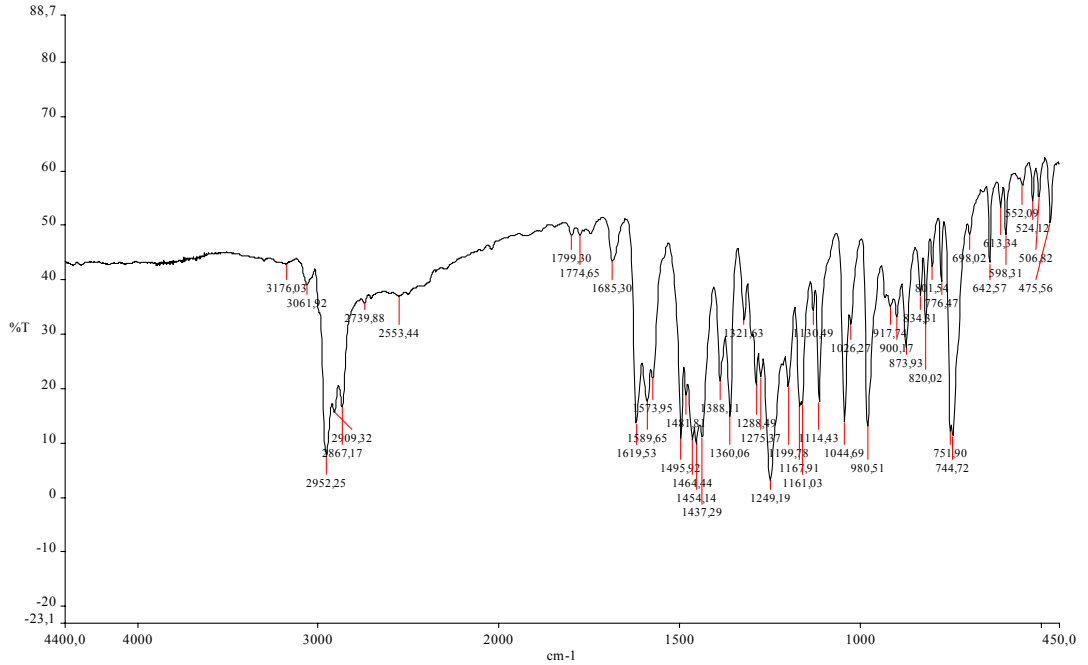
1981 Yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 1999 Yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2003 Yılında mezun oldu. Aynı sene Harran Üniversitesinde yüksek lisans (master) kazandı.

EKLER

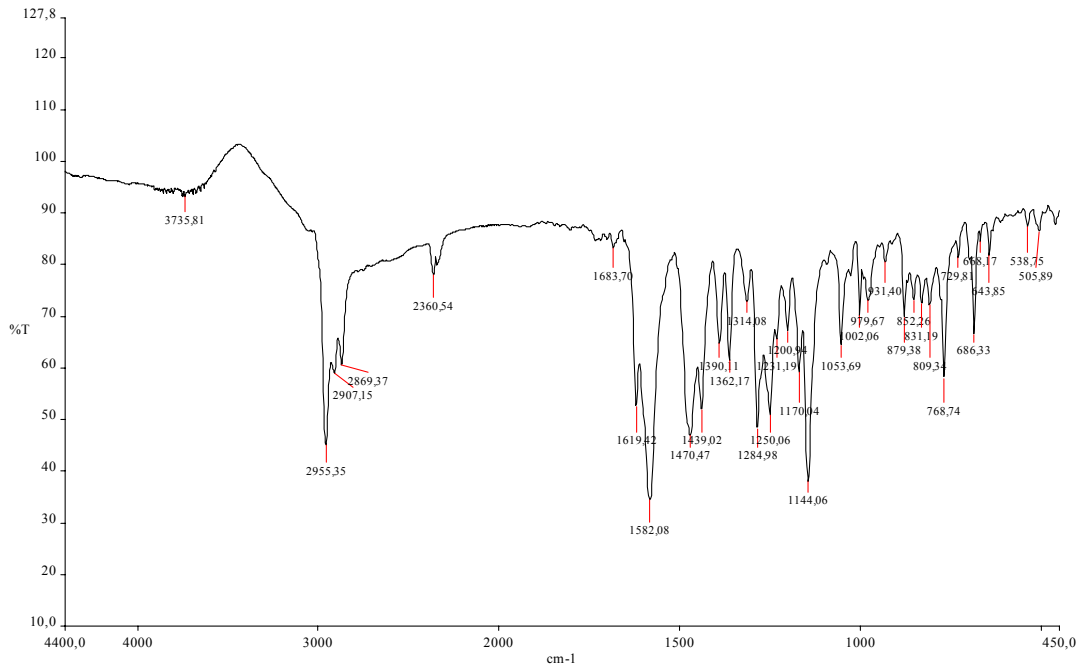
Ek a. Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları



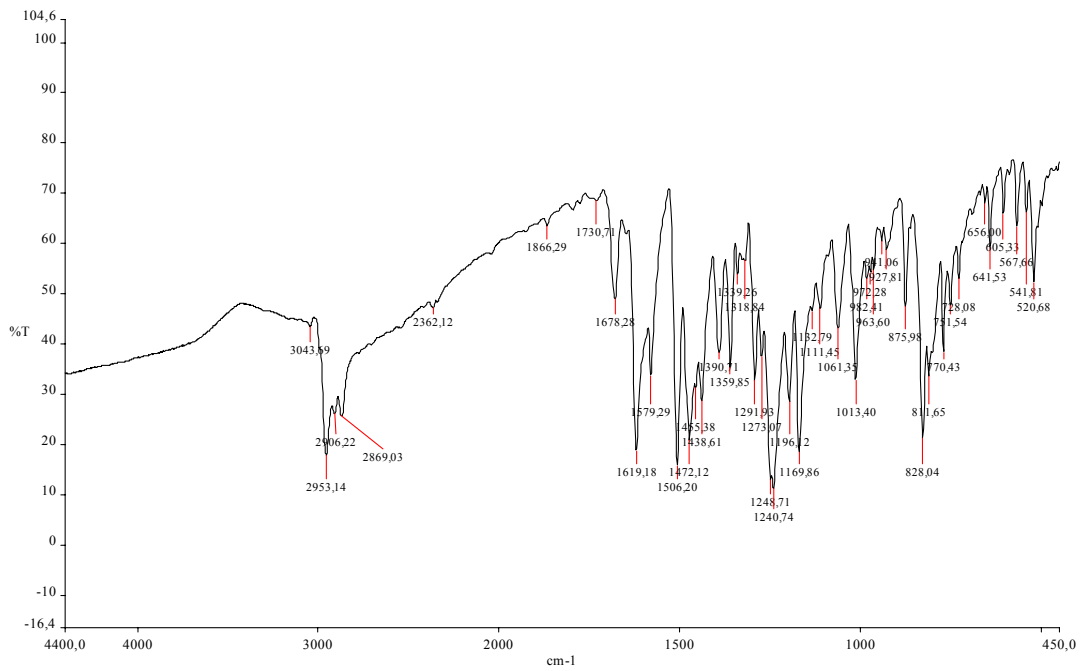
Ek a.1. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan ligandının (L₁H₂) IR spektrumu



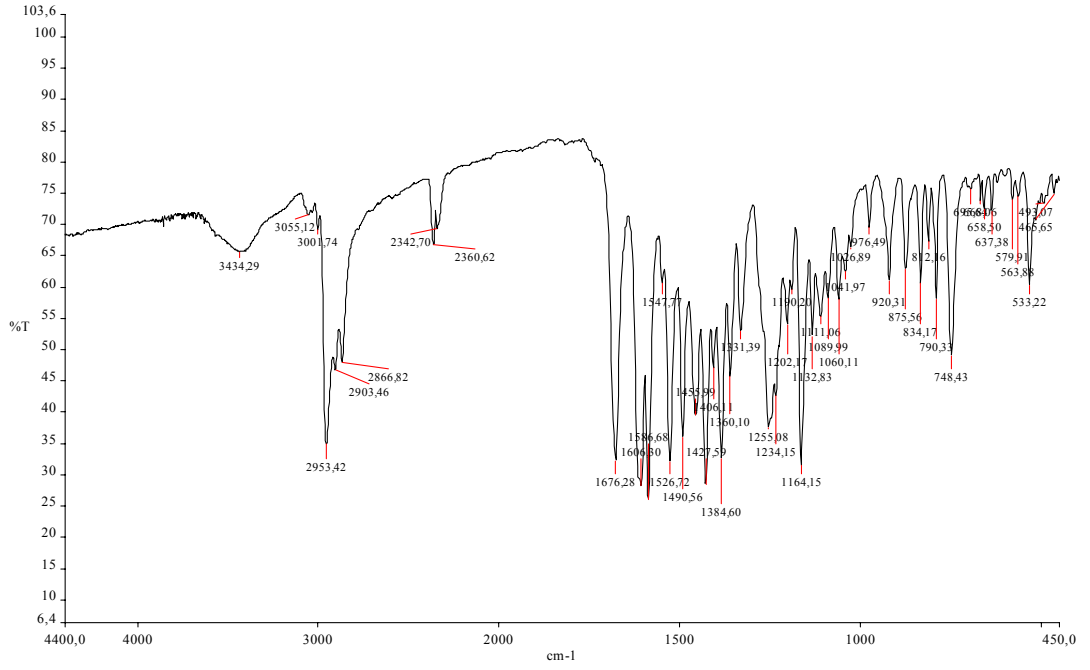
Ek a.2. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan ligandının (L₂H₂) IR spektrumu



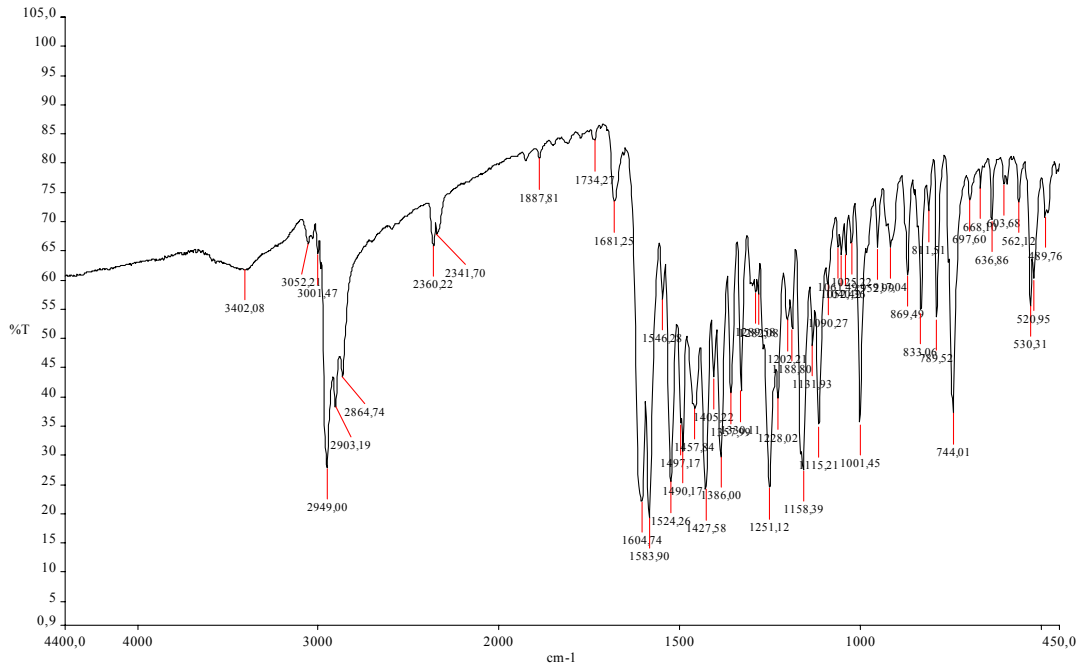
Ek a.3. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenoksi)bütan ligandının (L₃H₂) IR spektrumu



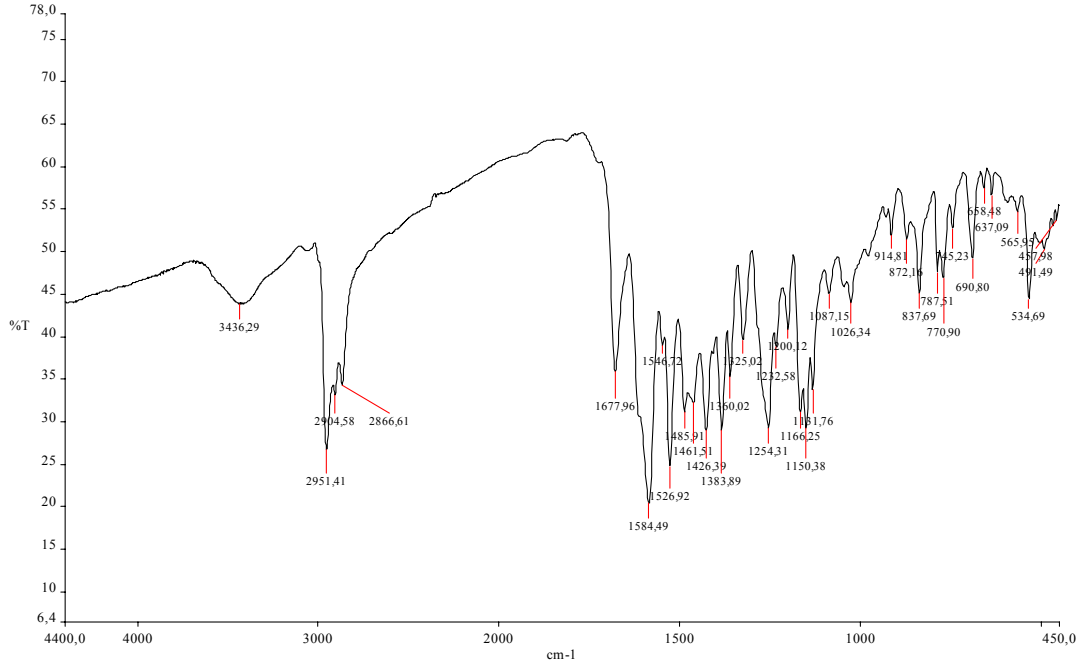
Ek a.4. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan ligandının (L₄H₂) IR spektrumu



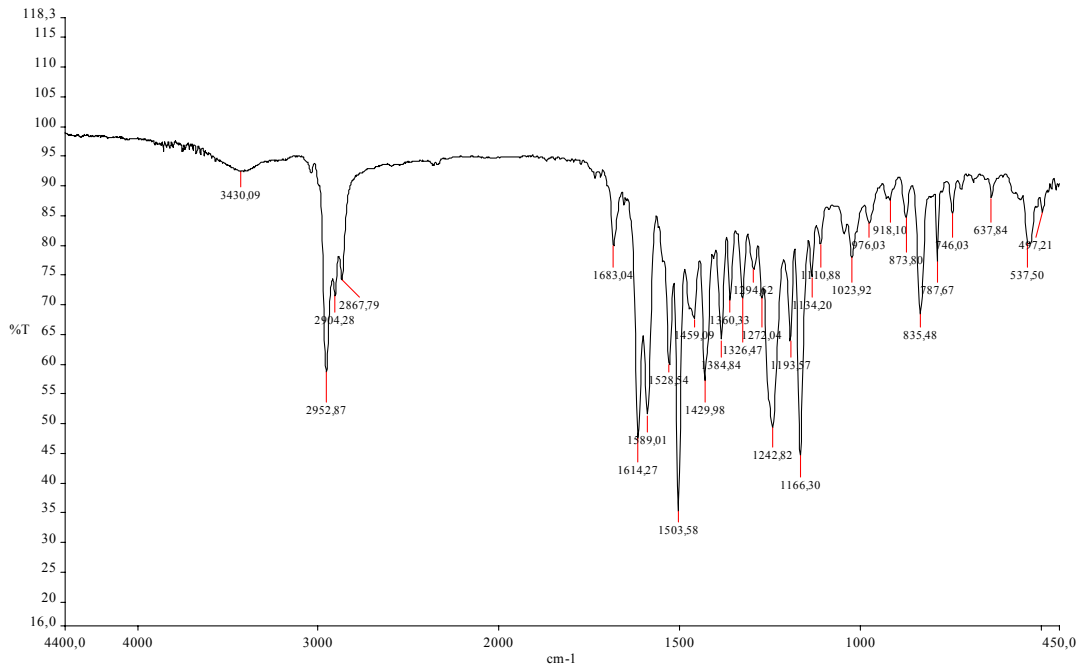
Ek a.5. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan Cu(II) kompleksinin CuL₁ IR spektrumu



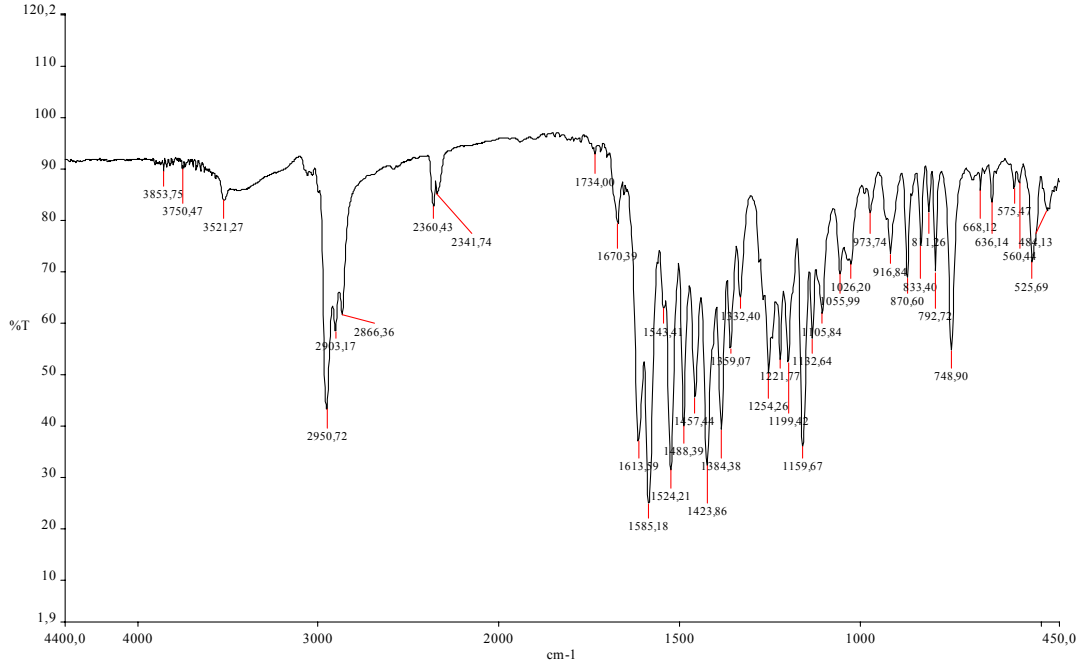
Ek a.6. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan Cu(II) kompleksinin CuL₂ IR spektrumu



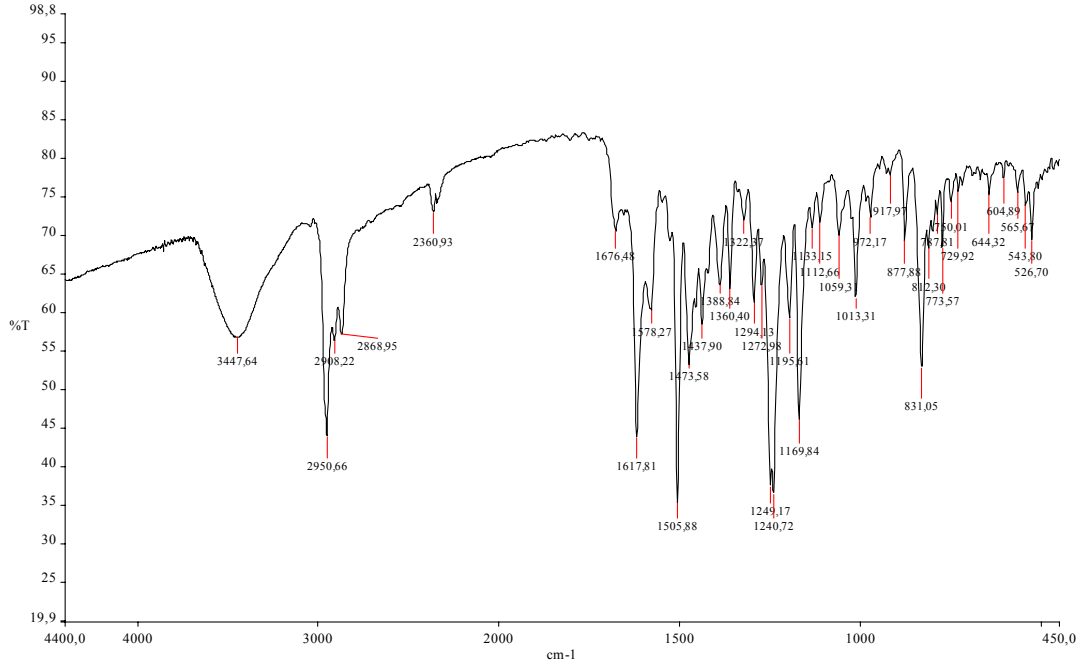
Ek a.7. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminofenoksi)bütan Cu(II) kompleksinin CuL_3 IR spektrumu



Ek a.8. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Cu(II) kompleksinin CuL_4 IR spektrumu



Ek a.9. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan Co(II) kompleksinin CoL₁ IR spektrumu



Ek a.10. N-N'-Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Co(II) kompleksinin CoL₄ IR spektrumu

Ek b. Sentezlenen ligand ve komplekslerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

Ek b.1. L_1H_2 Ligandının ^1H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu

Ek b.2. L_2H_2 Ligandının ^1H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu

Ek b.3. L₃H₂ Ligandının ¹H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu

Ek b.4. L₄H₂ Ligandının ¹H NMR (200 MHz Varian XL-200) spektrumu

Ek b.5. L₁H₂ Ligandının ¹³C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu

Ek b.6. L₂H₂ Ligandının ¹³C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu

Ek b.7. L₃H₂ Ligandının ¹³C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu

Ek b.8. L₄H₂ Ligandının ¹³C NMR (100 MHz Varian XL-100) spektrumu

ÖZET

Bu çalışmada 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ile 1,2-bis-(*o*-aminofenoksi)etan, 1,4-bis-(*o*-aminofenoksi)bütan, 1,4-bis-(*m*-amino fenoksi)bütan, ve 1,4-bis-(*p*-amino fenoksi)bütan aminlerinden şekillenen Schiff bazı ligandı ile Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve oksidasyon davranışları incelendi. Ligand ve komplekslerin yapılarını açıklamada, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu, magnetik süsseptibilite, termogravimetrik Analiz (TGA) ve voltametri kullanıldı.Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)' nin ligantların tümüyle, Co(II) iyonlarının sadece iki tane ligantla kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlerine dayanarak bozuk tetrahedral yapıda olduğu söylenilebilir. Co(II) komplekslerinin elektronik spektrumları onların çözücü molekülleri ile koordinasyona girerek tetrahedral geometrili katılma solvatlar oluşturduğu söylenebilir.

Manyetik süsseptibilite ölçmeleri kobalt(II) komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğunu göstermektedir. IR çalışmaları komplekslerde merkez Co(II) atomun ligantlarla onların O ve N atomları üzerinden bağlandığını ve bütün komplekslerin koordine olmuş su molekülleri içerdiğini göstermiştir. Co(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlere dayanarak onların çözücü molekülleri ile pentakoordine veya hegzakoordine katılma kompleksleri oluşturduğu söylenilebilir.

SUMMARY

In this study we report the synthesis, spectroscopic, characterization and oxidation behaviour of the Cu(II) and Co(II) complexes from Schiff Bases formed from 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (3,5-DTB) and 1,2-bis-(*o*-aminophenoxy)ethane, 1,4-bis-(*o*-aminophenoxy)butane, 1,4-bis-(*m*-aminophenoxy)butane and 1,4-bis-(*p*-aminophenoxy)butane compounds. On the basis of electronic spectral data recorded in CHCl₃, DMF and DMSO, the Cu(II) complexes have a distorted tetrahedral geometry in above solvents. The electronic spectra of the Co(II) complexes indicate that the solvent molecules are coordinated with metal ions giving tetrahedral adduct complexes. According electronic spectral data recorded in CHCl₃, DMF and DMSO Cu(II) complexes have a distorted tetrahedral geometry in these solvents.

Magnetic susceptibility measurements indicate that one Co(II) complex displays tetrahedral geometry, IR studies indicate that in all complexes the central Co(II) atom via their O and N atoms, coordinated with ligands and all complexes have coordinated H₂O molecules. According to the electronic spectral data of the Co(II) complexes obtained in the CHCl₃, DMSO and DMF solvents it can be suggest that these complexes are coordinated with solvent molecules forming pentacoordinated or hexacoordinated adducts compounds.