

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ DÖRT DİŞLİ SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II), Co(II) ve VO(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

MEHMET DOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa No	
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER 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 Schiff Bazı Ligantlar ve Onların Geçiş Metal Kompleksleri.....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	20
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	22
4.1. Bis (3,5-ditersiyeerbütilsalisilaldimin)4,4'-dibenzaniliddiamin ligantının sentezi (L ₁ H ₂)... ..	22
4.2. Bis (3,5-ditersiyeerbütilsalisilaldimin) 4,4'-dibenzilamin ligantının sentezi (L ₂ H ₂).....	23
4.3. CuL ₁ kompleksinin sentezi.....	24
4.4. CuL ₂ kompleksinin Sentezi.....	25
4.5. CoL ₁ kompleksinin Sentezi.....	26
4.6. CoL ₂ kompleksinin Sentezi.....	27
4.7. VOL ₁ kompleksinin Sentezi.....	28
4.8. VOL ₂ kompleksinin Sentezi.....	29
4.9. 3,5-di-tersiyeerbütilsalisilaldimin ligantlarının karakterizasyonu.....	31
4.10. CuL ₁ ve CuL ₂ komplekslerinin karakterizasyonu.....	33
4.11. CoL ₁ ve CoL ₂ komplekslerinin Karakterizasyonu.....	36
4.12. VOL _x komplekslerinin Karakterizasyonu.....	38
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLLER.....	41
5.1. Sonuçlar.....	41
5.2. Öneriler.....	42
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47
EKLER.....	48
ÖZET.....	67
SUMMARY.....	68

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

YENİ DÖRT DİŞLİ SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II), Co(II) ve VO(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Mehmet DOĞAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Veli KASIM
Yıl : 2009, Sayfa : 68

Bu çalışmada 3,5-di-*tersiyer*-butilsalisilaldehit ile 4,4'-dibenzanilid ve 4,4'-dibenzilamin temelinde sentezlenen beş dişli (L_1H_2) ve dört dişli (L_2H_2) N,N'-bis(3,5-di-*tersiyer*-butilsalisilaldimin)difenildiamin ligantları ve onların Cu(II), Co(II) ve VO(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları, elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis, 1H NMR, EPR), manyetik süsseptibilite ve elektrokimyasal teknikleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II) ve Co(II) iyonları ligantların her ikisi ile, VO(II) ise sadece L_1H_2 ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Komplekslerin manyetik momentum değerleri CuL_1 (1.85 B.M.) in tek çekirdekli, CuL_2 (2.79 B.M.) in iki çekirdekli olduğunu, CoL_1 (2.45 B.M.) ve CoL_2 (4.35 B.M.) ise sırasıyla düşük spinli kare piramit ve tetrahedral yapıda oldukları saptanmıştır. CuL_1 , CoL_1 ve CoL_2 komplekslerinin yapıları onların $CHCl_3$ ve DMF de alınan elektronik spektrumları ile de desteklenmiştir. VO(II) iyonunun sadece L_1H_2 ile kompleks oluşturduğu saptanmıştır. Ligantların, CuL_x ve CoL_x komplekslerinin elektrokimyasal davranışları DMF de incelendiğinde negatif potansiyel bölgesinde sadece CuL_x ve CoL_x komplekslerinde ligant ve metal merkezli redoks prosesleri gözlenmiştir. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin katı hal EPR CuL_1 in tek çekirdekli, CuL_2 nin ise iki çekirdekli olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELEER : N,N'-bis(3,5-di-*tersiyer*-butilsalisiliden)difenildiamin ligantları, Cu(II), Co(II), VO(II) Kompleksleri, Spektroskopi, Elektrokimya

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Cu(II), Co(II) AND VO(II) COMPLEXES WITH NEW TETRADENTATE SALICYLALDIMINES

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Veli KASIM
Year : 2009, Page : 68

In this study new pentadentate (L_1H_2) and tetradentate (L_2H_2) N,N' -bis(3,5-di-*tert*-butyl-salicylidene)diphenyldiamine ligands derived from 4,4'-dibenzanilid and 4,4'-dibenzilamin bis-phenyl diamines and 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde their Cu(II), Co(II) and VO(IV) complexes have been prepared. The compounds have been studied by elemental analysis, spectroscopic (IR, UV/Visible, 1H NMR, EPR), magnetic susceptibility and electrochemical techniques. It has been found that both ligands formed Cu(II) and Co(II) complexes but VO(IV) ions are complexed only with L_1H_2 ligand. The obtained magnetic moments values of CuL_1 (1.85 B.M.) and CuL_2 (2.79 B.M.) indicate that they are mononuclear and binuclear, respectively.

The complexes CoL_1 (2.45 B.M.) and CoL_2 (4.35 B.M.) possess low spin square-planar pyramid geometry and high spin tetrahedral geometry, respectively. The structure of CuL_1 , CoL_1 and CoL_2 complexes are supported also their electronic spectra recorded in $CHCl_3$ and DMF. It has been found that VO(II) ions are complexed only with L_1H_2 . The study of the electrochemical behaviours of ligands, CuL_x and CoL_x revealed that only CuL_x and CoL_x complexes exhibit ligand centered and metal centered quasi-reversible redox processes in the negative potentials. Solid state EPR spectra of CuL_1 and CuL_2 revealed that the CuL_1 is mononuclear but CuL_2 possesses binuclear structure.

KEY WORDS: N,N' -bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)diphenyldiamine ligands, Cu(II), Co(II), VO(II) Complexes, Spectroscopy, Electrochemistry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Veli KASIM' a teşekkürü bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) Kompleksi.....	4
Şekil 2.2. Bis(N-Aril salisilaldimin) Kompleksi.....	4
Şekil 2.3. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları.....	5
Şekil 2.4. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları.....	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.....	13
Şekil 2.10. Bis(N-Arilsalisilaldiminato)Co(II) kompleksleri.....	13
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_xH ligantları ile tepkimesi.....	16
Şekil 2.14. Cu(II) nin N-Aril-2-hidroksiazolo kompleksleri ve triarilfosfinlerle reaksiyonu.....	17
Şekil 2.15. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil- β -ketimin ligantının Cu(II) kompleksinin triarilfosfinlerle indirgenmesi.....	17
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.....	18
Şekil 2.17. N-aril-3,5-di-tert-butilsalisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri.....	19
Şekil 4.1. Bis (3,5-ditersiyeerbütilsalisilaldimin)4,4'-dibenzaniliddiamin ligantının sentezi (L_1H_2).....	22
Şekil 4.2. Bis (3,5-ditersiyeerbütilsalisilaldimin) 4,4'-dibenzilamin ligantının sentezi (L_2H_2).....	23
Şekil 4.3. CuL_1 ligantının sentezi.....	24
Şekil 4.4. CuL_2 ligantının sentezi.....	25
Şekil 4.5. CoL_1 ligantının sentezi.....	26
Şekil 4.6. CoL_2 ligantının sentezi.....	27
Şekil 4.7. VOL_1 kompleksinin sentezi.....	28
Ek şekil 1. L_1H_2 ve L_2H_2 ligantlarının IR spektrumları.....	48
Ek şekil 2. L_1H_2 ve L_2H_2 ligantlarının EtOH çözeltisinde alınmış elektronik spektrumları.....	49
Ek şekil 3. L_1H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.....	50
Ek şekil 4. L_2H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.....	51
Ek şekil 5. CuL_1 kompleksinin IR spektrumu.....	52
Ek şekil 6. CuL_2 ve L_2H_2 ligantlarının IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	53
Ek şekil 7. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin UV-visible spektrumları: a) CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin $CHCl_3$ 'de alınmış spektrumları; b) CuL_1 'in DMF'de alınmış spektrumu.....	54
Ek şekil 8. İki çekirdekli Cu_2L_2 kompleksi için önerilen yapı.....	55
Ek şekil 9. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin katı hal EPR spektrumları: a) CuL_2 'nin 300 K'de alınmış spektrumu; b) CuL_1 kompleksinin 300 K'de alınmış spektrumu.....	56
Ek şekil 10. CoL_1 kompleksinin IR spektrumu.....	57
Ek şekil 11. CoL_2 kompleksi ve L_2H_2 ligandının IR spektrumlarının karşılaştırılması..	58
Ek şekil 12. CoL_1 ve CoL_2 komplekslerinin elektronik spektrumları: a) CoL_1 ve CoL_2 'nin $CHCl_3$ 'de alınmış spektrumları; b) CoL_1 ve CoL_2 komplekslerinin DMF'de alınmış yakın-IR	

elektronik spektrumları.....	59
Ek şekil 13. L_2H_2 ligandının DMF ve metanol çözücülerinde ve Et_3N eşliğinde N_2 ortamında $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ ile kompleksleşmesinden oluşan VOL_2 kompleksi ile L_2H_2 'nin IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	60
Ek şekil 14. VOL_1 kompleksi ve L_1H_2 ligandının spektrumlarının karşılaştırılması.....	61
Ek şekil 15. VOL_1 kompleksinin DMF de alınmış elektronik spektrumu.....	62
Ek şekil 16. L_1H_2 'in DMF çözeltisinde (10^{-3} M) $-1.5 \div + 1.5$ V aralığında eşliğinde ve 0.3 M Et_4NBF_4 yardımcı elektrolit eşliğinde alınmış dönüşümlü voltammetri eğrileri.....	63
Ek şekil 17. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin DMF çözeltisi ve değişik voltajlarda ardışık olarak taranan voltammogramları, tarama hızı 0.3 V/san: a) $-2.0 \div 0.0$ V aralığında; b) ve c) $-2.0 \div (+) 0.5$ V aralığında taranmıştır. Eğrilerin üzerinde indirgenme ve yükseltgenme değerleri gösterilmiştir; d) CuL_2 nin $-2.0 \div 0.0$ aralığında katodik indirgenme eğrisi.....	64
Ek şekil 18. CoL_1 komplekslerinin (8×10^{-4} M) DMF çözeltisinde taranan voltammogramı; tarama hızı 0.3 V/san.....	65
Ek şekil 19. CoL_2 kompleksinin (5×10^{-4} M) DMF çözeltisi ve değişik voltajlarda ardışık olarak taranan voltammogramlar a) $-2.25 \div 0.0$ V ve b) $2.25 \div 0.50$ V vs. $AgCl$ aralıklarında ve $v = 0.3$ V/s. tarama hızında.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. L_1H_2 , L_2H_2 , CuL_x VOL_1 ve CoL_x komplekslerin erime noktaları(en), renkleri ve verimleri(%).....	29
Çizelge 4.2. Ligand ve metal komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (M.A.), IR verileri ve verimleri	30
Çizelge 4.3. L_1H_2 , L_2H_2 , CuL_x VOL_x ve CoL_x komplekslerin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve magnetik momentum değerleri.....	38

SİMGELER DİZİNİ

Ac	Asetat
CHCl ₃	Kloroform
CH ₃ CN	Asetonitril
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol

1. GİRİŞ

Geçiş metallerinin Schiff bazı 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, biyoinorganik kimyanın sıkı incelenen dalları arasında özel bir yer tutmaktadır. Özellikle maddelerin spektral özelliklerini, manyetik özelliklerini ve geometrik özelliklerini metalin ve ligandın elektronik yapılarına ve süstitüentlerin sterik elektronik etkilerine bağlılığı oldukça geniş ve ayrıntılı incelenmiştir.

Genellikle, koordinasyon kimyasında salisilaldiminatlar en fazla incelenen bileşiklerdir (Bertrand ve Kolley, 1970). Bunun nedeni salisilaldimin ligantlarının kolay sentezlenebilmesi, çok değişik türlerinin (iki-, üç-, dört-, beş- dişli ve ayrıca alifatik ve aromatik aminlerin değişik çeşitlerinin kullanılabilmesi) metallerle kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli ve değişik klaster tipi kompleksler oluşturması ile beraber bu bileşiklerde süstitüentlerin elektronik ve sterik etkileri ile onların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağıntılarının daha sağlam incelenebilmesinden de kaynaklanır (Yamada ve Takeuchi , 1982; Carbonaro ve ark., 2000). Genellikle aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri “model bileşikler” olarak birçok enzimlerin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerin rolü ve fonksiyonlarını açıklaması, onlarda gerçekleşen elektron transferi reaksiyonların aydınlatılması, küçük moleküllerin (örneğin 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 ilginç reaksiyonlar ve radikal kompleksler sentezlenerek onların kristal yapıları, spektroskopik ve redoks özellikleri incelenmiştir (Kasumov ve ark., 1992; 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-*tersiyer*-butilsalisilaldehit ile 4,4'-dibenzanilid ve 4,4'-dibenzilamin temelinde beş dişli (L_1H_2) ve dört dişli (L_2H_2) N,N'-bis(3,5-di-*tersiyer*-butilsalisilaldimin)difenildiamin ligantları ve onların Cu(II), Co(II) ve VO(II) komplekslerinin sentezlenmesi ve bu yapıların elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis, 1H NMR, EPR), manyetik süsseptibilite ve elektrokimyasal teknikleri ile incelenmesinden ibarettir.

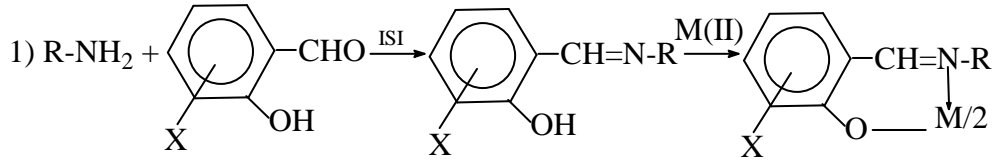
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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 sonucu sentezlenmektedir. Bu bileşikler kuvvetli kompleksiyon olmakla beraber çözücünün polarlığına bağlı olarak proton tautomerizasyonuna maruz kalabilmekte ve aynı zamanda *cis-* *trans-* izomerleri halinde bulunabilmektedirler. Aşağıda değişik dişli Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin sentezleri ile ilgili bazı reaksiyonlar gösterilmiştir.

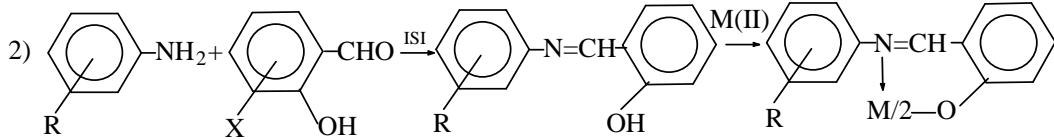
2.1.1. İki dişli schiff bazları ve metal kompleksleri

Primer aminlerin, salisilaldehitlerle kondenzasyon 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

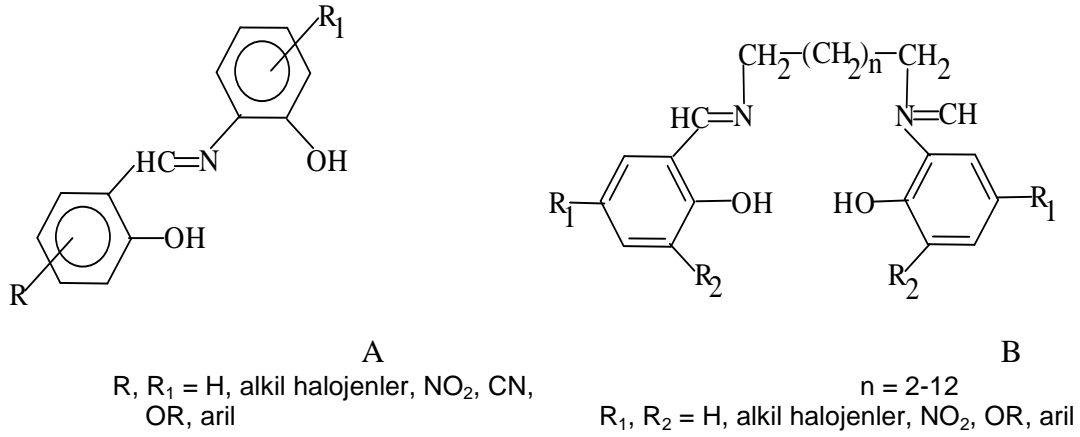


R₁, X: Alkil, aril, OH, OR, Halojenürler NO₂, CN, CHO grupları

Şekil 2.2. Bis(N-Arilsalisilaldimin) Kompleksi

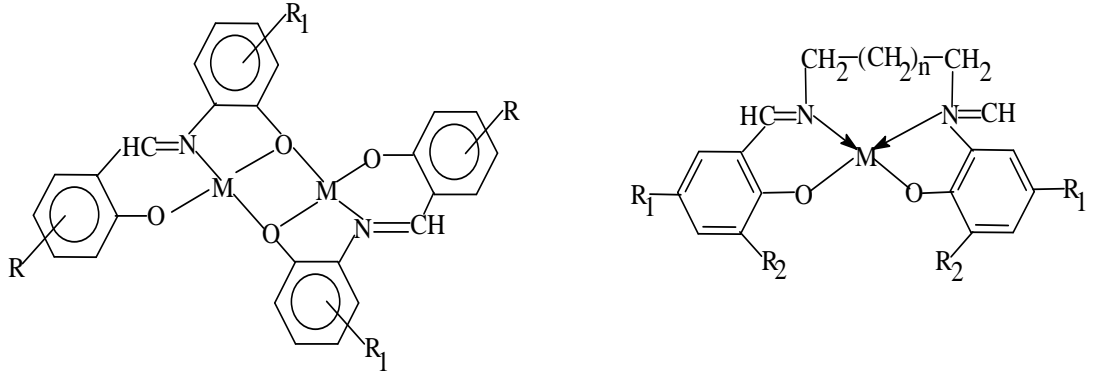
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri

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



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

Üç dişli ligantlar geçiş 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 süstitüentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluştururlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır.



M = Cu(II), Co(II), Ni(II), VO(II), Fe(II), Mn(II)

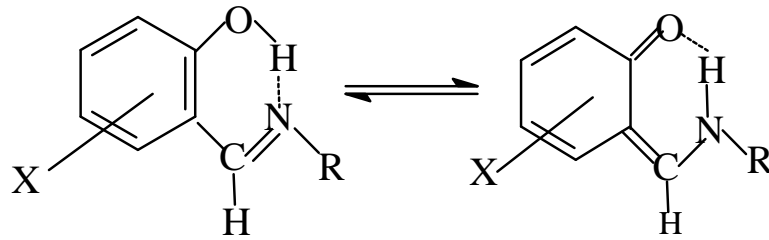
R, R₁, R₂ = H, halojenürler, NO₂, CN, CHO, OR, alkil, aril

n = 2-12

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 bileşikler, 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

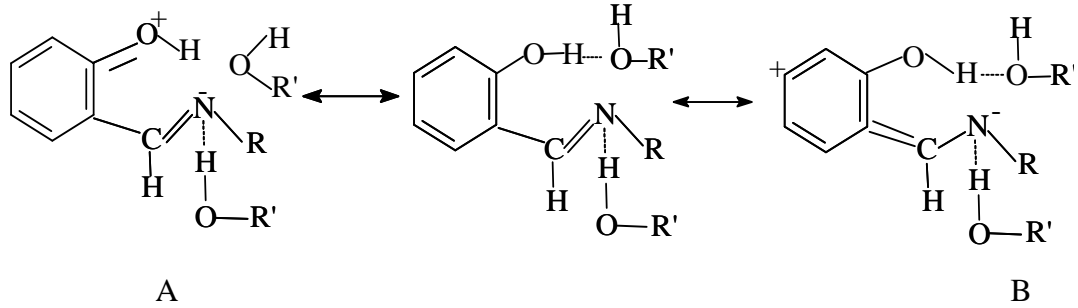
Keto amin
270-400 nm

Şekil 2.5. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü

Enol imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha karardır. Enol-imin yapısında hidroksil grubu ile azot atomu arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağı

oluşur. Keto-amin yapısında ise daha zayıf molekül içi H-bağı kinon oksijeni ile NH grubu arasında oluşmaktadır. Elektronik spektrumlarda 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).

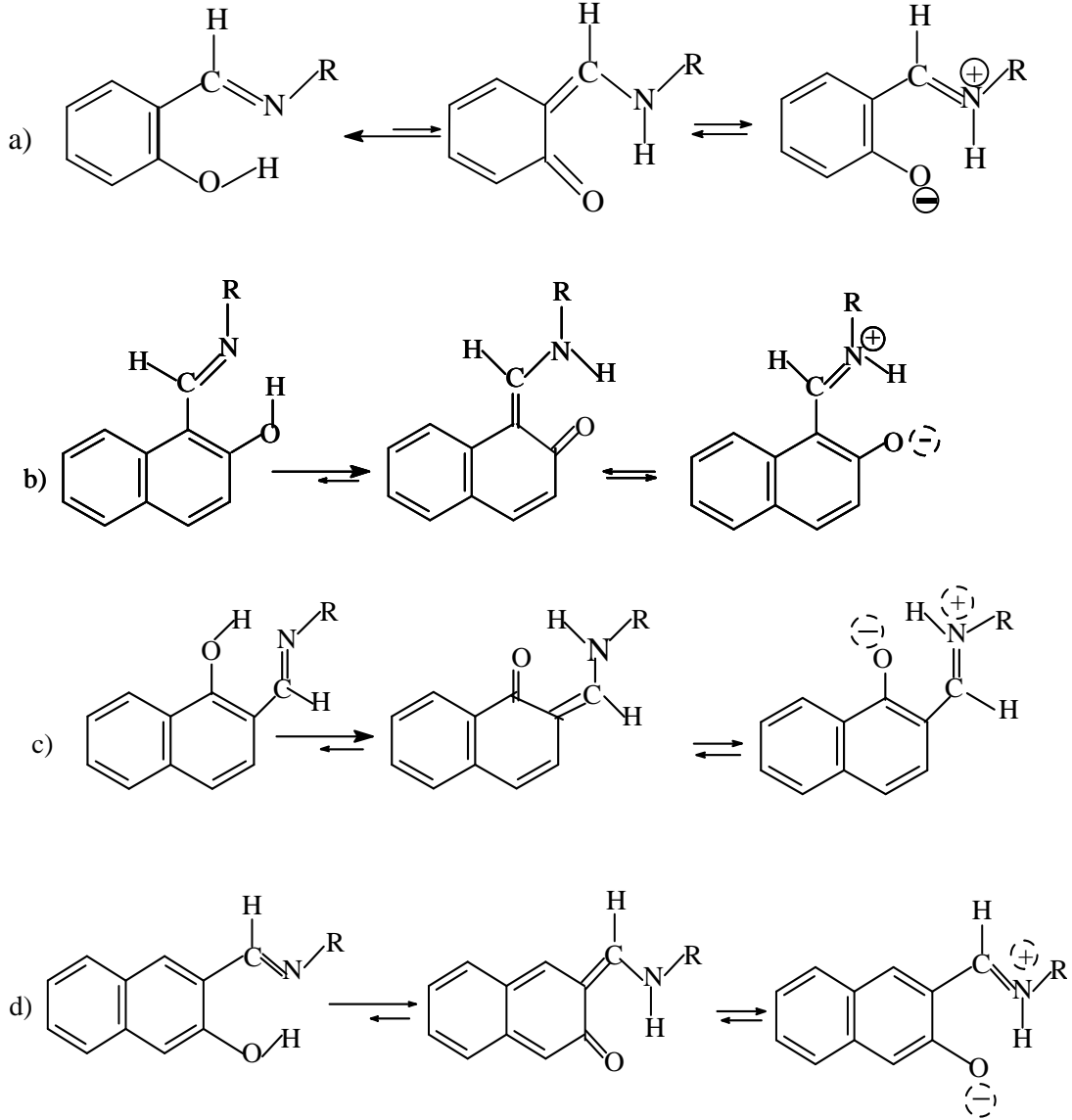
Keto amin tautomeri değişik bipolar rezonans yapıları (A ve B) hidroksil grubu içeren kuvvetli polar çözücü (alkollerde) moleküllerin oluşturduğu H-bağı vasıtası ile daha da kararlı hale getirilir (Holm ve ark., 1966).



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 sübstitüentin sterik etkisine de bağlıdır. Aşağıda değişik salisilaldiminler ve naftaldiminlerde tautomer yapıların ligandın yapısına

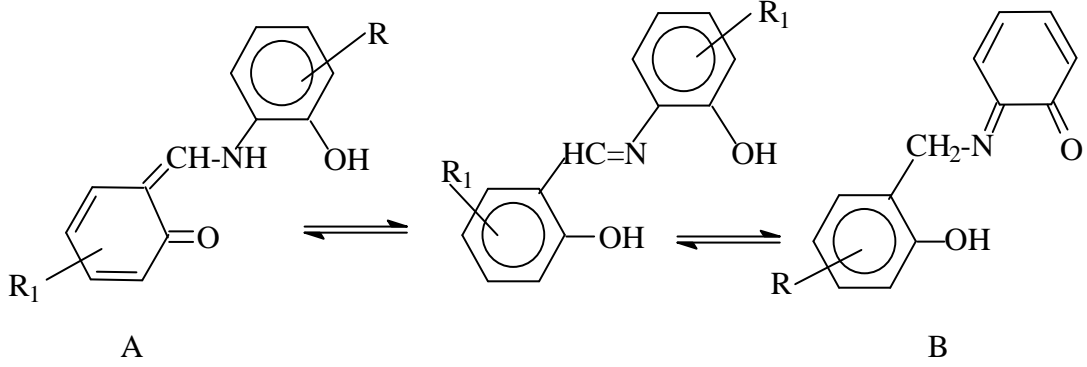
bağlılığı gösterilmiştir. Şekilden gözüktüğü gibi naftaldiminlerde denge ağırlıklı olarak kinoid yapısına doğru kaymaktadır. Şekilde gösterilen N-Arilsübtitüe-3,5-di-tert-butilsalialdiminlerden bazılarında sterik etki nedeniyle 400 nm civarında ve daha yüksek dalga boylarında keto-imin tautomerinden kaynaklanan bant alkollerde gözükmemiştir.



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

Ketoamin ve enolimin yapılarının aynı çözücüde aynı zamanda var olması onların elektronik, IR ve bazen de ^1H NMR spektrumlarından ayrit edilebilir.

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



R, R₁ : değişik alkil, aril ve diğer gruplar

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 1.9-2.0 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 spektrumlarda karedüzlemden tetrahedral geometriye geçişte önemli değişiklikler olmamıştır. Bu yüzden sadece elektron spektrumlarına dayanarak kompleksin yapısı detaylı olarak incelenemez. Bu yazarlar bu kompleksleri ESR ile incelediğinde hem katı halde hem de çözelti halinde komplekslerin ayrı bir geometride bulunduğunu ve karedüzlem yapıdan tetrahedral yapıya geçtiğinde ESR spektrumun g faktöründe monoton bir artma olduğunu ispatlamışlardır.

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

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

(I) formülü ile gösterilen kompleks bileşikler metalin ve R- gruplarının türlerine bağlı olarak 1960'lı yıllarda İtalyan Kimyacı Sacconi ve arkadaşları tarafından X-ışınları yapı analizi, spektrofotometrik, manyetik momentum, elektrik dipol momentumu ölçümleri yardımıyla bulunmuştur. Cu(II) iyonunun N-alkil-salisilaldiminat kompleksleri trans karedüzlem olduğu halde, sec-alkil ve t-butil-salisilaldiminat kompleksleri Ni(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri ile izomorf ve bozuk tetrahedral yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Karedüzlem yapıya sahip N-alkil-salisilaldiminat Cu(II) komplekslerin elektronik spektrumlarına ~550 nm`de bir pik gözüktüğü halde bozuk tetrahedral izo-propil ve t-butil-salisilaldiminat komplekslerin katı hal spektrumlarında 1000-1150 nm, 800-770 nm ve 530-500 nm aralıklarında pikler gözükümüştür. Bu komplekslerin sıvı hal spektrumlarında da benzer pikler gözükümüştür. 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) salisilaldiminat μ_{eff} değerleri 1.80-1.86 μ_B , bozuk tetrahedral kompleksler için ise 1.89-1.92 μ_B olduğu bulunmuştur. Bütün bu değerlere dayanarak komplekslerin yapıları incelenmiştir (Sacconi ve Ciampolini, 1964).

Cu(X-sal-NR)₂ komplekslerinde CuN₂O₂ koordinasyon halkasının geometrisi X ve R gruplarına bağlı olarak trans-karedüzlem, bozuk tetrahedral ve tetrahedral yapıların meydana geldiği kanıtlanmıştır. Ni(II) kompleksleri için karakteristik olan assosiye(paramanyetik) \leftrightarrow düzlemsel(diamanyetik) \leftrightarrow 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 ilginçtir 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.

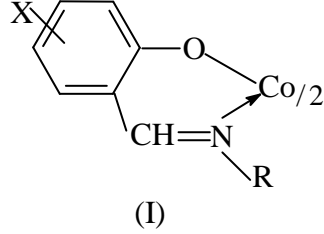
Cu(X sal-NR)₂ serisinde metil-t-butil aralığında manyetik momentum değerlerinin 1.81 (R = Me)-1.90 μ_B (R = t-Butil) aralığında görünür bölgede kare-düzlem CH₃ kompleksi için 709 nm, tetrahedral t-butil kompleksi için 775 nm absorpsiyon bantlarının gözükmesi kare-düzlem yapıdan tetrahedrale geçişin R 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) dördüçlü Schiff bazı kompleksleri kobaltosen (B₁₂) 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 elektrokimyasal katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

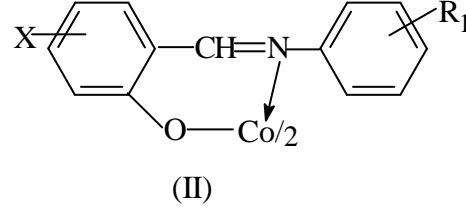
Co(II) Schiff bazı kompleksleri özellik-yapı ilişkisi açısından ve Co(II) bileşiklerinin kolaylıkla redoks dönüşümlere maruz kalması ve Cosalen tipi komplekslerinin moleküler O₂ ni bağlayarak O₂ transferini gerçekleştirmesi nedeni ile 1960'lı yıllardan beri Co(II) komplekslerinin koordinasyon kimyası 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 etkilerinden kaynaklanan bazı zorluklar ortaya çıkabilir.



X = H, F, Cl, Br, NO₂, CH₃,
CH₃O, 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, NO₂, CH₃,
3, 4-, 5, 6-benzo, CH₃O
R₁ = H, halojenler, di-CH₃, alkiler

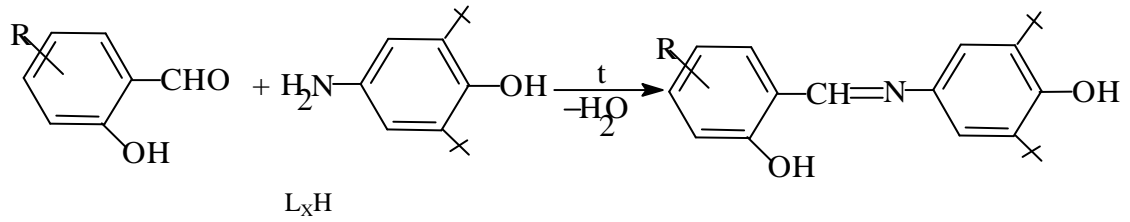
Şekil 2.10. Bis(N-Arilsalisilaldiminato)Co(II) kompleksleri

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 difraktometresinin yardımı olmadan bile metal iyonunun değeri, koordinasyon sayısı ve metal iyonunun yakın çevresinin geometrisi ile ilgili bazı kesin bilgiler elde edilebilir. Örneğin, tetrahedral Co(II) komplekslerinin oda sıcaklığında manyetik momentumları 4.2 - 4.7 B.M. aralığında bulunduğu halde, dört koordineli kare düzlem komplekslerin momentumları 2.1-2.9 B.M. aralığında olduğu yapılan çok sayıda 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 yansırı 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 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(F)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(P)$ elektronik geçişlerinden kaynaklanan pikler dışında ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(F)$ 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 birçok biyolojik önemli reaksiyonlarda veya metabolik işlemlerde yer aldığından dolayı yükseltgendiğinde nisbeten kararlı radikaller oluşturabilen koordinasyon bileşiklerinin kimyasının incelenmesi büyük önem taşımaktaydı. Bu amaçla gıda sanayinde, 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.

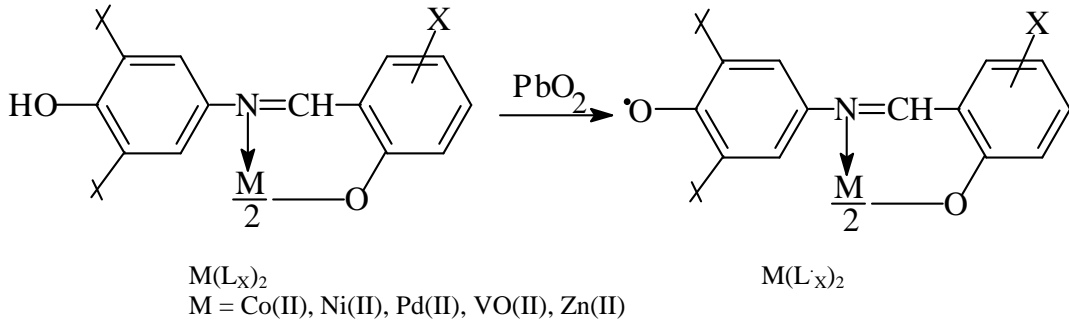


R = H (L_1H); R = 5-Cl (L_2H); R = 5-Br (L_3H); R = 3-NO₂ (L_4H); R = 5-Br-3-NO₂ (L_5H); R = 3-OH (L_6H); R = 3-OCH₃ (L_7H); R = 4-OH (L_8H); R = 4-OCH₃ (L_9H); R = 5-OH ($L_{10}H$); R = 5-OCH₃ ($L_{11}H$); R = 4,6-di-OH ($L_{12}H$); R = 3,4-di-OH ($L_{13}H$)

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

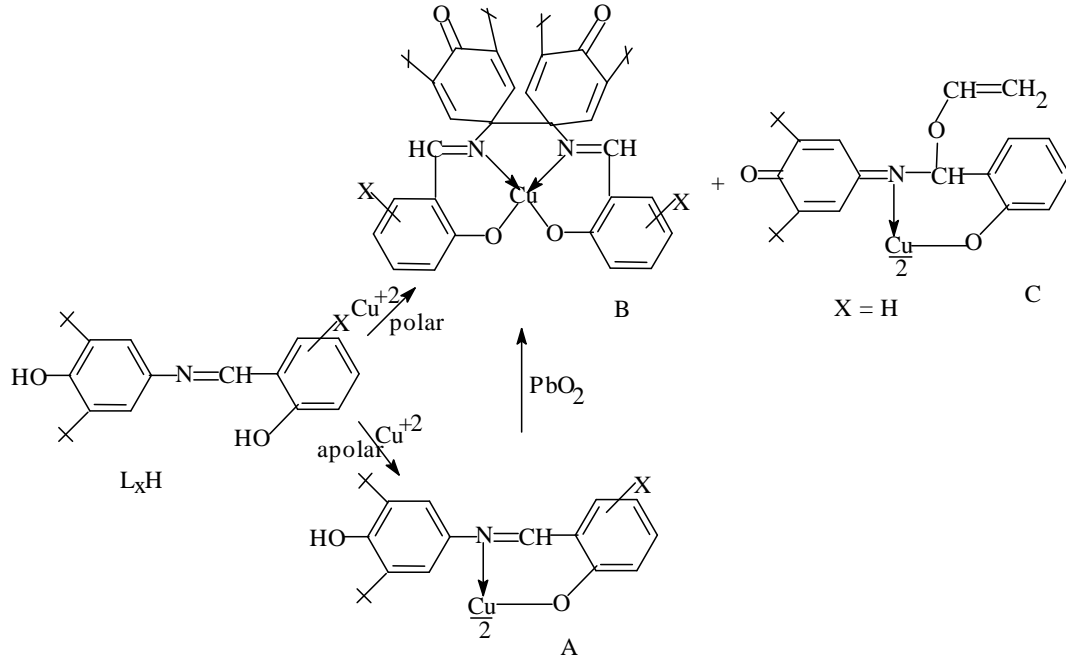
L_xH ligantları Co(II), Ni(II), Pd(II), VO(II) ve Zn(II) metalleri ile beklenen normal bis-salisilaldimin kompleksleri, $(M(L_x)_2)$ (Şekil 2.12) oluşturduğu halde (komplekslerin karakteristik $\nu CH=N$ ve νOH değerlerine göre belirtilen), Cu(II) metalinden sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında serbest hidroksil grubu

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



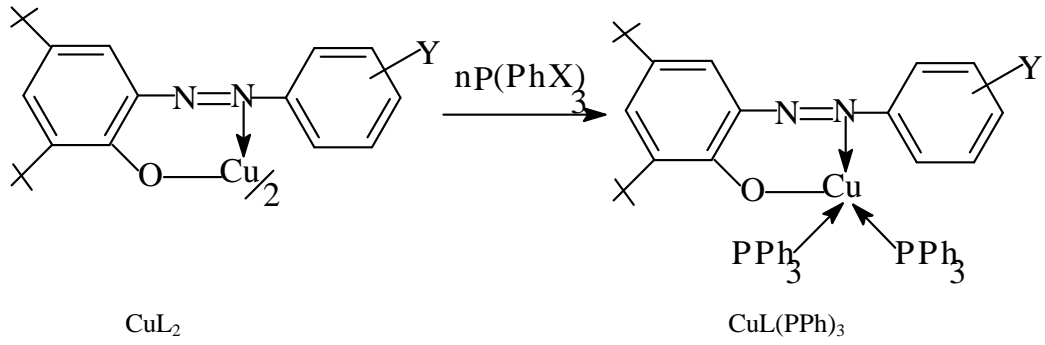
Şekil 2.12. Bis(N-2,6-di-tert-butyl-1-OH-fenil-salisilaldiminato)M komplekslerinin sentezi

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

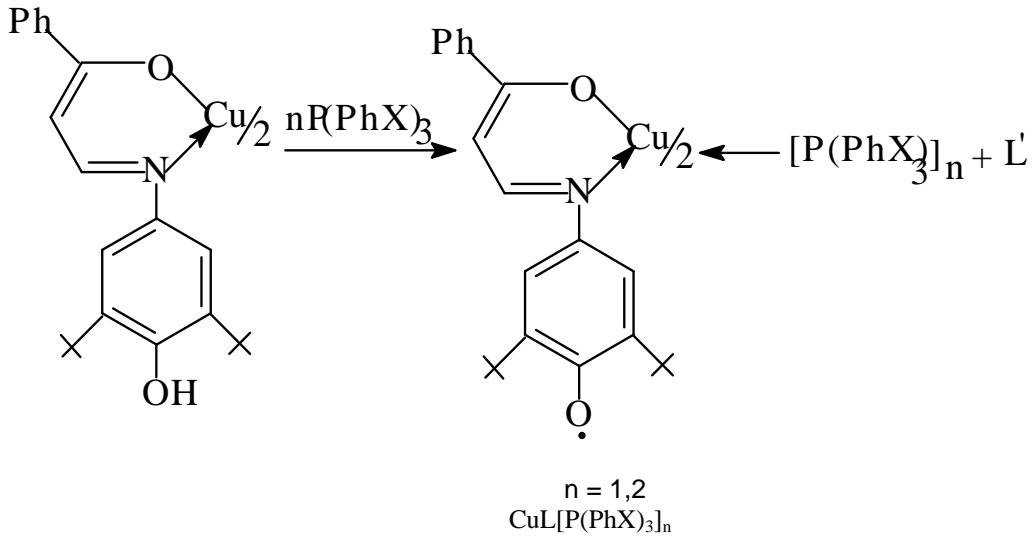


Şekil 2.13. Cu(II) iyonunun L_xH ligantları ile tepkimesi ($\text{X} = \text{H, Cl, Br, NO}_2, \text{OCH}_3$)

Bu ilginç tepkime 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 içermeyen benzerlerinden farklı olarak redoks aktif olmaları (kolaylıkla PbO_2 ile yükseltgenmesi ve triarilfosfinlerle radikal arahal üzerinden indirgenmesi), yüksek katalitik özelliğe sahip olmalarıdır. Bu reaksiyonların mekanizmaları ve kinetiği ESR spektrometresi ile incelenmiştir. Bunlardan bazılarının yapıları aşağıda gösterilmiştir.



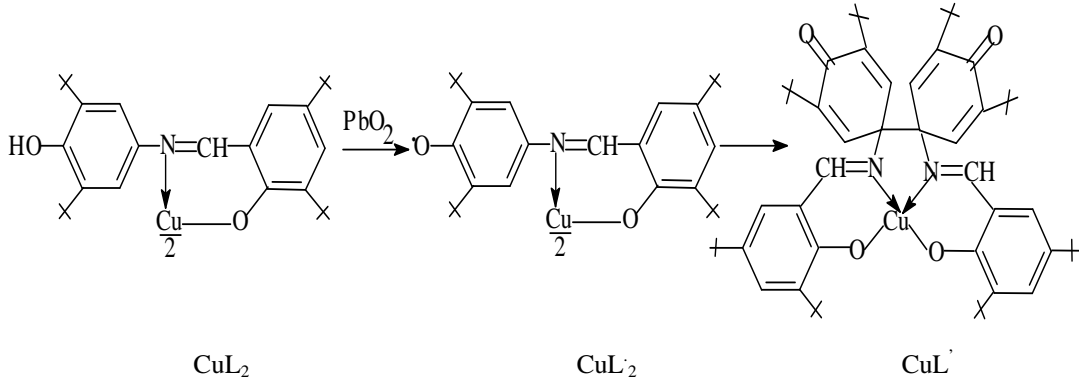
Şekil 2.14. Cu(II) nin N-Aril-2-hidroksiazo kompleksleri ve triarilfosfinlerle ile reaksiyonu



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

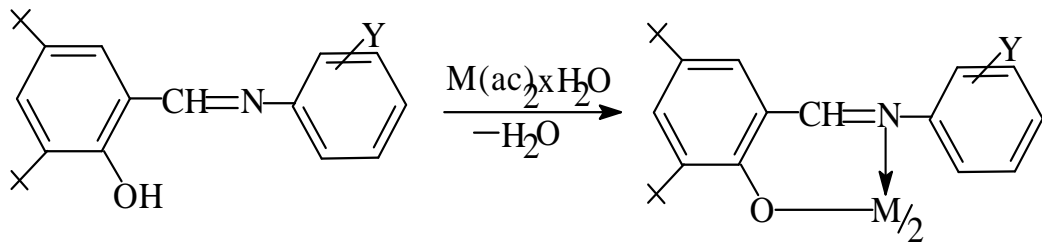
Sterik etkinin oksidatif C-C eşleşme tepkimesine etkisini incelemek amacıyla 3,5-di-tert-butilsalisilaldehit temelinde N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin ligantı ve onun Cu(II) kompleksi (Şekil 2.17, CuL_2) sentezlenerek hem ligant hem de onun Cu(II) kompleksi ESR tüpünde yüksek vakum ortamında PbO_2 ile yükseltgenerek fenoksil radikali ve radikal kompleks jeneredilmiştir (Kasumov ve ark.,1993). Kompleksin sentezi sırasında tersiyer butil grupları taşımayan benzer Cu(II) komplekslerinden farklı olarak oksidatif C-C eşleşme redoks tepkimesi gözlenmediği halde, elde edilen 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 PbO₂ 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.


 L_xH
 $Y = o, p\text{-F, Cl, Br, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{tert-butil, 5,6-benzo}$
 $M = \text{Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Zn(II), VO(II)}$
 $M(L_x)_2$

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; ısıtıcılar, çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, beherler, büretler, kılcal borular, bağıetler ve geri soğutucular.

-krozeler, spatüller, çeker ocak,

-Manyetik ve mekanik karıştırıcılar

-Tartım için; hassas terazi

-Sıcaklık ölçümleri için 0 °C ile 350 °C arasını gösteren dijital termometre

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında kullanılan bütün hidroksi aldehytler, aminler, NaBH₄, Et₃N, VOSO₄.5H₂O, metal asetatlar (Cu(Ac)₂H₂O, Co(Ac)₂4H₂O, Na(Ac)3H₂O), DMF, DMSO çözücülerini diğere çözücüler, (etil alkol, metil alkol, kloroform, asetonitril) formik asit, hekzan, azot gazı, saf su.

3.3. Kullanılan Cihazlar

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

II) UV-Vis. Spektrofotometresi: Perkin-Elmer, a 25 serisi

III) Etüv: Nüve FN 500, Safety Termostat

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

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

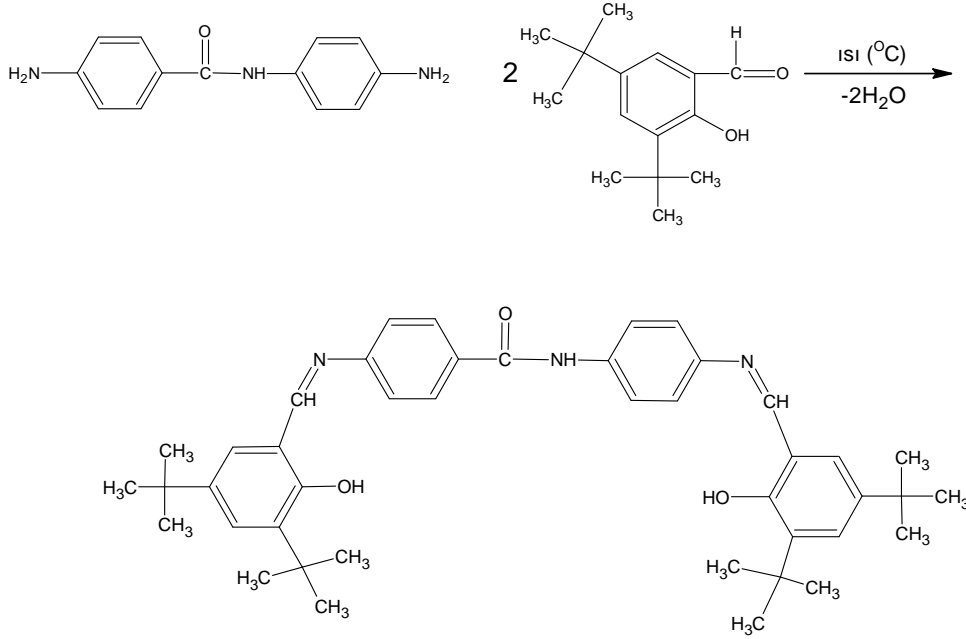
VI) Hassas Terazi: Sartorius-BP 110 S

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.

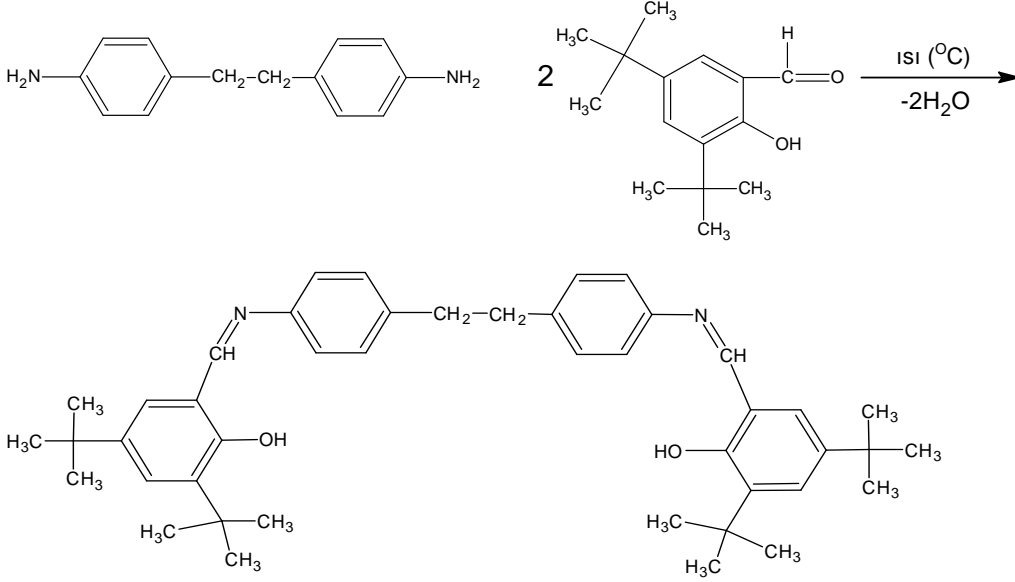
IX) PC-kontröllü ECO Chemie –Autolab potensiyostat/galvanostat elektrokimyasal analizörü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Bis (3,5-ditersiyeerbütilsalisilaldimin)4,4'-dibenzaniliddiamin ligantının sentezi (L_1H_2)Şekil 4.1. Bis (3,5-ditersiyeerbütilsalisilaldimin)4,4'-dibenzaniliddiamin ligantının sentezi (L_1H_2)

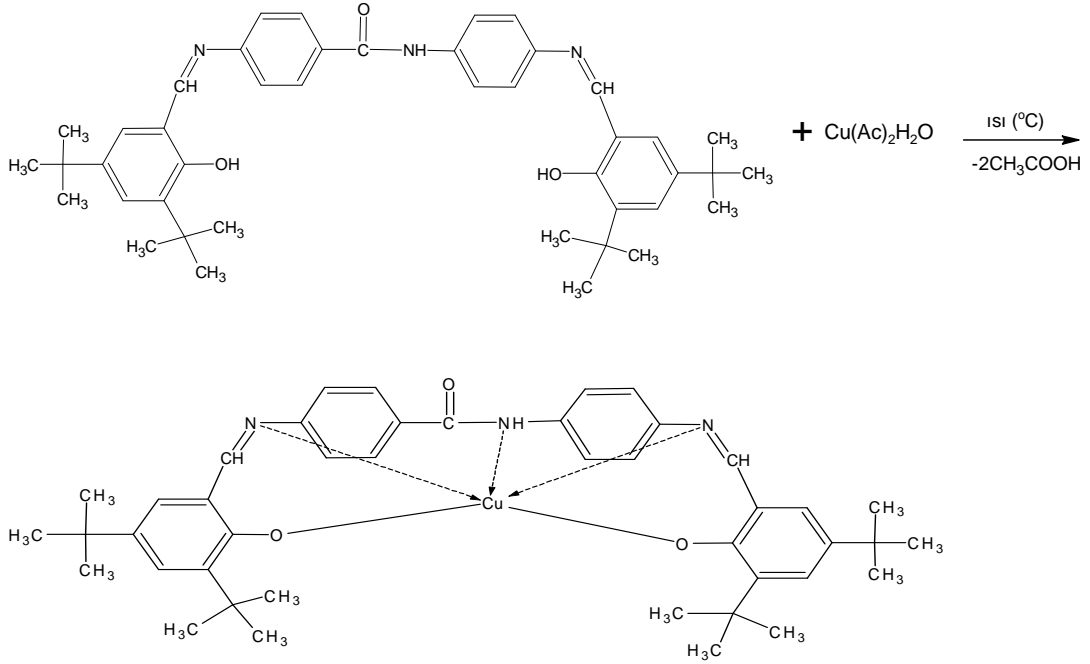
0,94 g 3-5 di tersiyer bütül salisilaldehit 100 mL etanolde mağnetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 20 mL etanolde heterojen çözünmüş 0,45 g 4,4-di amino benzaniline ilave edildi ve karışıma 3-5 damla formik asit eklenerek geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Yaklaşık 5 dakika sonra sarı renkli çökelek oluştu. 20 saat sonra tepkime sonlandırıldı. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve sonra karışım süzüldü. Daha sonra madde 2-3 kez etanolle yıkandıktan sonra 20 saat süreyle oda sıcaklığında kurutuldu. Ligant tamamen kuruyunca tartıldı ve 1,14 g geldi. Erime Noktası: 270 °C; Verim: % 87; Renk: Sarı

4.2. Bis (3,5-ditersiyeerbütülsalisilaldimin) 4,4'-dibenzilamin ligantının sentezi (L₂H₂)

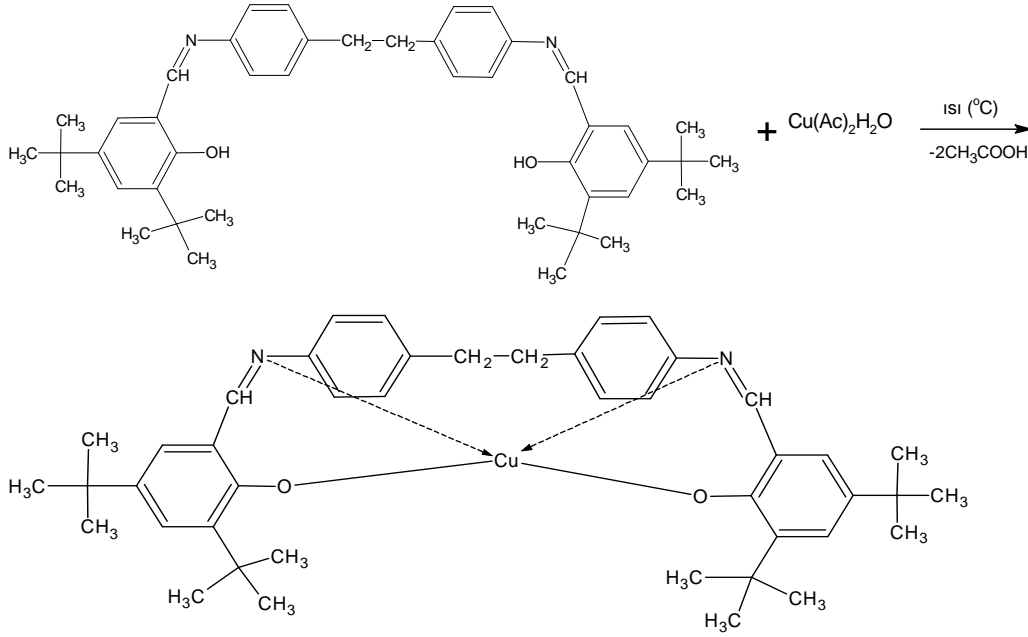


Şekil 4.2. Bis (3,5-ditersiyeerbütülsalisilaldimin) 4,4'-dibenzilamin ligantının sentezi (L₂H₂)

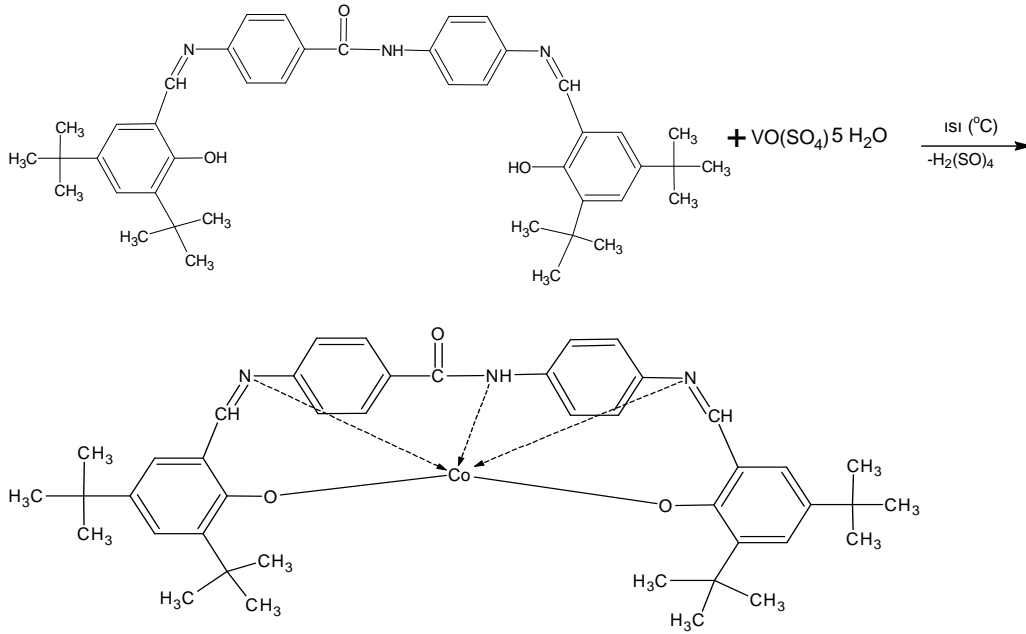
0,94 g 3-5ditersiyeerbütülsalisilaldehit 50 mL mutlak etanolde manyetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,43 g 4-4 diamino bibenzil direk olarak ilave edildi ve karışıma 3-5 damla formik asit katılarak geri soğutucu altında ısıtmaya devam edildi. 20 dakika sonra sarı renkli çökelek oluştu. 24 saat sonra tepkime sonlandırıldı. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra karışım süzüldü. Ve 2-3 kez etanolle yıkandıktan sonra 20 saat süreyle oda sıcaklığında kurutuldu. Ligant tamamen kuruyunca tartıldı ve 1,22 g geldi. Erime Noktası: 244 °C; Verim: % 94,4; Renk: Sarı

4.3. CuL₁ kompleksinin senteziŞekil 4. 3. CuL₁ kompleksinin sentezi

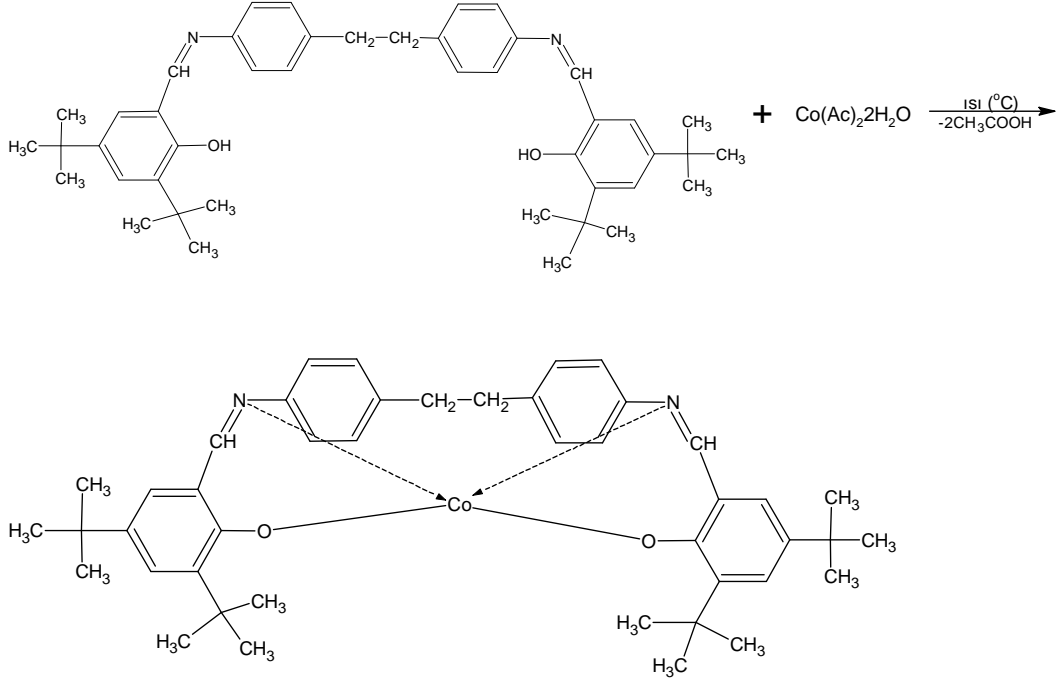
0,15 g ligant 40 mL dimetil formamit (DMF)'de manyetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,046 g Cu(Ac)₂.H₂O tuzunun 5 mL metanol çözeltisi ilave edildi. Oluşan siyah renkli karışımda yaklaşık 15 dakika sonra çökelti oluşmaya başladı. Reaksiyon kabının hacmi 10 mL kalana kadar karışım, yaklaşık 50 dakika süre ile çeker ocakta ısıtılarak buharlaştırıldı. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra karışım süzüldü. Kompleks 2-3 kez saf su ile yıkanarak 100 °C'de 2-3 saat kurutmaya bırakıldı. Tamamen kuruyan kompleks 0,12 g geldi. Erime Noktası: > 300 °C; Verim: % 73; Renk: Yeşil

4.4. CuL₂ Kompleksinin SenteziŞekil 4. 4. CuL₂ kompleksinin sentezi

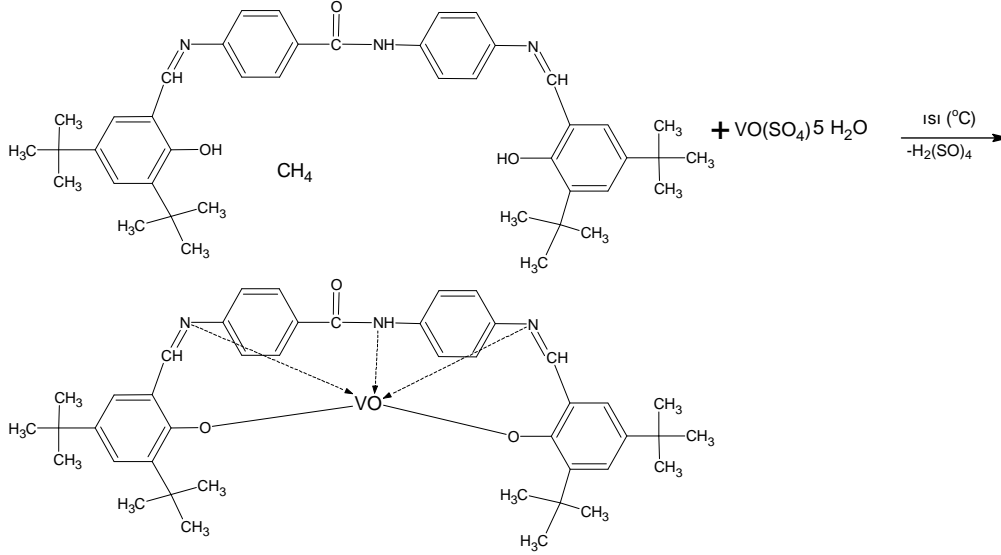
0,3 g ligant 25 mL dimetil formamit (DMF)'de manyetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde ısıtılarak çözülmüş 0,093 g Cu(Ac)₂.H₂O ilave edildi. Koyu renkli karışım oluştu. Reaksiyon kabının hacmi 10 mL kalana kadar yaklaşık 90 dakika boyunca çeker ocakta ısıtılarak buharlaştırıldı. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince de oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve çöktelti saf su ile çöktürüldü. Karışım süzüldü. Kompleks 2-3 kez saf su ile yıkanarak 100 °C'de 2-3 saat süreyle kurutuldu. Tamamen kuruyan kompleks 0,30 g geldi. Erime Noktası: >300 °C; Verim: %91; Renk: Kahverengi

4.5. CoL₁ Kompleksinin SenteziŞekil 4. 5. CoL₁ kompleksinin sentezi

0,2 g ligant 40 mL dimetil formamit (DMF)'de mağnetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,076 g Co(Ac)₂.4H₂O tuzunun 5 mL metanol çözültisi ilave edildi. Oluşan siyah renkli karışım üzerine 0,1 mL trietilamin (Et₃N) eklendi. Reaksiyon kabının hacmi 7-8 mL kalana kadar 60 dakika süresince çekercokta ısıtıldı. Ortalama 10 dakika sonra çökelti oluşmaya başladı. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra karışım süzöldü. Kompleks 2-3 kez su ile 3 kez 2-3 mL metanolle yıkandı ve 100 °C'de 2-3 saat kurutulmaya bırakıldı. Tamamen kuruyan kompleks 0,15 g geldi. Erime Noktası: 220 °C; Verim: % 70; Renk: Turuncu

4.6. CoL₂ Kompleksinin SenteziŞekil 4. 6. CoL₂ kompleksinin sentezi

0,2 g ligant 50 mL metanol ve 25 mL kloroform süspansiyonunda manyetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,08 g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 5 mL metanol çözeltisi ve 0,1 mL trietilamin (Et_3N) ilave edildi. Koyu renkli karışım oluştu. Reaksiyon kabının hacmi 10 mL kalana kadar yaklaşık 50 dakika boyunca çekerocakta ısıtılarak buharlaştırıldı. Yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulan karışım süzüldü. Kompleks metanol ile 2-3 kez yıkanarak 100°C 'de 2-3 saat süreyle kurutuldu. Tamamen kuruyan kompleks 0,22 g geldi. Erime Noktası: 180°C 'de bozunma; Verim: %94; Renk: Turuncu

4.7. VOL₁ Kompleksinin SenteziŞekil 4. 7. VOL₁ kompleksinin sentezi

0,2 g ligant 40 mL asetonitril (CH₃CN)'de manyetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü. Karışımın üzerinden azot (N₂) gazı geçirildi. Üzerine 0,08 g VOSO₄.5H₂O'un 5 mL metanol çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışımda yaklaşık 15 dakika sonra çökelti oluşmaya başladı. Reaksiyon kabının hacmi 10 mL kalana kadar karışım, yaklaşık 50 dakika süre ile çeker ocakta ısıtılarak buharlaştırıldı. Azot gazı kesildi. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra karışım süzüldü. Kompleks 2-3 kez saf su ile yıkanarak 100 °C'de 2-3 saat kurutulmaya bırakıldı. Tamamen kuruyan kompleks 0,099 g geldi. Erime Noktası: 198 °C'de bozunma; Verim: % 45; Renk: Yeşil

4.8. VOL₂ Kompleksinin Sentezi

0,15 g ligand asetonitrilde (CH₃CN) manyetik karıştırıcı eşliğinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 5 damla DMF eklendi. Oluşan karışımın üzerinden azot (N₂) gazı geçirildi. Üzerine başka bir beherde 8-9 mL saf suda çözülmüş 0,06 g VOSO₄5H₂O çözeltisi eklendi. Oluşan karışımın üzerine 0,16 g Na(Ac)₂.3H₂O direk ilave edildi. 2 mL kloroform ilave edilerek azot gazı eşliğinde ısıtmaya devam edildi. Koyu yeşil renkli karışım oluştu. Reaksiyon kabı yaklaşık 30 dakika süresince oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra karışım süzüldü. Çökelek 2-3 kez saf su ile yıkanarak 100 °C'de 2-3 saat kurutulmaya bırakıldı. Elde edilen maddenin IR spektrumunun L₂H₂ ligandı ile yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlendi ve kompleksin oluşmadığına karar verildi.

Ayrıca farklı çözücüler (CHCl₃, meOH, DMF, DMSO, EtOH) kullanılarak N₂ ortamında farklı sıcaklıklarda deneyler yapıldı ve her defasında elde edilen maddenin IR spektrumunun L₂H₂'ninki ile yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlendi ve kompleksin oluşmadığına karar verildi.

Çizelge 4. 1. L₁H₂, L₂H₂, CuL_x, VOL₁ ve CoL_x komplekslerin erime noktaları (en), renkleri ve verimleri(%)

Ligant ve Kompleksler	Erime Noktası(°C)	Renk	(%)Verim
L ₁ H ₂	270	Sarı	87
L ₂ H ₂	244	Sarı	94
CoL ₁	220	Turuncu	70
CoL ₂	180'de bozunma	Turuncu	94
CuL ₁	>300	Yeşil	73
CuL ₂	>300	Kahverengi	91
VOL ₁	198'de bozunma	Yeşil	45

Çizelge 4.2. Ligand ve metal komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (M.A.), IR verileri ve verimleri

Bileşik	M.A. (g/mol)	IR spektrum (cm ⁻¹)						Verim (%)
		vCH=N	vC=O	vNH	vt-But CH	vOH	Diğerleri	
L ₁ H ₂	659	1619	1682	3452	2867 -2954	2560 -2780		87
L ₂ H ₂	644	1619	—	—	2867 -2951	2560 -2780		94
CuL ₁	720,5	1612	1664	3315	2865 -2956	—		73
CuL ₂	705,5	1614	—	—	2867 -2953	—		91
CoL ₁	716	1615	1672	3306	2869 -2956	—		70
CoL ₂	701	1614	—	—	2867 -2955	—		94
VOL ₁	724	1609	1644	3282	2867 -2957	—	(V=O) 984	45

Önerilen tez çalışmasında uzun zincirli aromatik diaminler ve 3,5-di-*tert*-butilsalisilaldehit temelinde sentezlenen dört dişli salisilaldimin ligantlarının Cu(II), Co(II) ve VO(II) metal iyonlarını kompleksleştirme özelliklerinin incelenmesi ve oluşması beklenen şelatların spektral, manyetik ve elektrokimyasal davranışlarının özelliklerinin incelenmesi de planlanılmıştır. Yapılan çalışmalar Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının sentezlenen L₁H₂ ve L₂H₂ ligantlarıyla DMF veya asetonitril/CHCl₃ çözeltilerinde kararlı kompleksler oluşturduğu fakat VO(IV) iyonunun adı geçen ligantlarla kompleksleşme reaksiyonlarının N₂ ve Ar ortamlarında yapılmasına rağmen kararlı komplekslerin elde edilmesinin son derece zor olduğu ve bütün çabalarımıza rağmen bu iyonun L₂H₂ ile kararlı kompleksler oluşturmadığı tespit edilmiştir.

4.9. 3,5-di-tertiyerbutilsalisilaldimin ligantlarının karakterizasyonu

Aminofenil halkalarını 4,4'-konumlarından bağlayan $-C(=O)NH-$ ve $-CH_2-CH_2-$ köprü grupları içeren 4,4'-dibenzanilid ve 4,4'-dibenzilamin aromatik diaminlerin 3,5-di-*tert*-butilsalisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu üzere sentezlenen yeni sterik engelli beşdişli (L_1H_2) ve dört dişli salisilaldiminler (L_2H_2) yüksek verimle elde edilmiştir. 4,4'-dibenzanilid diamininden sentezlenen L_1H_2 ligandı amid ($-CO-NH-$) köprüsü taşıdığından dolayı potansiyel olarak beş dişli ligand olarak davranabilir. Bu ligantların yapıları onların elementel analiz sonuçları IR, UV-visible ^{13}C ve 1H NMR spektroskopik tekniklerinden elde edilen verileri temelinde yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları önerilen yapıları desteklemektedir.

IR spektrumları. Bu ligantların IR spektrumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. L_1H_2 ligadının spektrumunda tertiyer-butyl grubundaki CH_3 gruplarındaki $\nu(C-H)$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin frekanslarından kaynaklanan pikler $2867-2951\text{ cm}^{-1}$ aralığında, $CH=N$, $C=O$ ve $N-H$ gruplarının gerilme titreşimlerinin karakteristik frekansları ise sırasıyla $\nu = 1619, 1682$ ve 3452 cm^{-1} değerlerinde şiddetli bantlar şeklinde gözlenmiştir. Salisildiminlerdeki OH grupları kuvvetli molekül içi $N \cdots H-O$ hidrojen bağı oluşturduğundan dolayı L_1H_1 ve L_2H_2 ligantlarının her ikisinde de $\nu(O-H)$ frekanslarından $2560-2780\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş ve yayvan bantlar şeklinde gözlenmiştir (Ek şekil 1).

Elektronik spektrumlar. Literatürden bilindiği gibi salidilaldiminlerin önemli özelliklerinden biri olan fenol-enol tautomerizasyonu (molekül içi proton aktarılması) çözücünün polaritesine ve ligandın derişimine bağlı olan bir olaydır ve çoğu zaman bu özellik onların elektronik spektrumlarında ortaya çıkmaktadır. Genellikle polar çözücülerde gözlenen bu özellik maddenin yüksek derişimlerinde ortaya çıkar ve $400-500\text{ nm}$ aralığında maksimum pik veya belirgin omuz şeklinde rastlanır. Sentezlediğimiz ligantlar hekzan, benzen, toluen vb. gibi apolar çözücülerde çok az çözündüklerinden onların spektrumları sadece etanolde $200-700\text{ nm}$ aralığında alındı. L_1H_2 ve L_2H_2 ligantların Ek şekil 2.'de gösterilen spektrumlarında sırasıyla yaklaşık olarak 480 ve 430 nm 'de şok zayıf omuz şekilli absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Bu bantların fenol-enol tautomeriziminde ortaya

çıkan kinoid yapısında olan enol izomerindeki $-C=C-C=O$ grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Martell, 1963). L_1H_2 'nin etanolda alınan spektrumunda $\lambda(\epsilon M^{-1}cm^{-1}) = 216^{om}, 236^{om}(95000); 236(74440), 334(98500), 369(11400)$, nm'de gözlenen pikler molekülün içerdiği $-CH=N-$ ve $-C=O$ gruplar ve benzen halkalarındaki $-C=C-$ çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait edilmiştir. Benzer şekilde L_2H_2 ligantının elektronik spektrumunda $\lambda(\epsilon M^{-1}cm^{-1}) = 207(46600), 228(42550), 278(27720), 313(30000), 327(29770)$ ve $357(27950)$ nm'de gözlenen absorpsiyon bantları $-CH=N-$ ve $-C=C-$ gruplarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu spektrumları karşılaştırdığımızda L_1H_2 in spektrumunda gözlenen piklerin bir kısmının omuzlar şekilde görüldüğünü, L_2H_2 'in spektrumunda ise bantlarının hepsinin maksimumlar şeklinde ortaya çıktığı ve ayrıca L_1H_2 'in en uzun dalga boyundaki (365 nm) pikin L_2H_2 (357 nm) bandına göre daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenilmektedir (Ek şekil 2). Bu ligantların arasındaki fark sadece fenil grupları arasındaki $-CH_2-CH_2-$ ve $-C(=O)-NH-$ köprü görevini yapan gruplardan kaynaklandığından ortaya çıkan bu kırmızıya kaymanın amid karbonilinin benzen halkasındaki azot atomu arasında olan konjugasyonundan ileri geldiğini düşünmekteyiz.

1H NMR spektrumları. L_1H_2 ve L_2H_2 ligantları için önerilen yapıları 1H NMR spektrumları ile de desteklenmektedir. Bu bileşiklerin spektrumlarda *t*-butil gruplarının protonları şiddetli (18 H) tek veya iki pik şeklinde en yüksek manyetik alan bölgesinde (~ 1.5 ppm), salisilaldimin halkalarındaki *meta*- protonların eşleşmesi nedeniyle ikili, aminofenil halkalarındaki protonların çoklu pikler gözlenirler. OH ve NH gruplarındaki asidik proton en düşük manyetik alan bölgesinde ortaya çıkması beklenmektedir. L_1H_2 'nin 1H NMR spektrumunda (Ek şekil 3) aşağıdaki pikler gözlenmiştir. $\delta = 13.64$ ve 13.48 ppm de gözlenen düşük şiddetli geniş pikler $-OH$ grubundaki protonlara ait edilmiştir. $\delta = 8.71$ ve 8.70 ppm pikleri sırasıyla amid protonuna (NH) ve $-CH=N-$ grubundaki protona ait olduğu söylenebilir. $\delta = 7.9$ ($J = 8.4$ Hz) ve 7.8 ppm ($J = 15.9$ Hz) değerlerinde gözlenen duplet yarılmış pikler salidilaldehit halkalarındaki 4-H ve 6-H protonlarının *meta*- eşleşmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. $7.53-7.36$ ppm aralığında 8 tane

dublet çokluğundan piklerin yükseklikleri oranları karşılaştırıldığında onların tümünün fenil halkarındaki H'ne karşılık geldiğini söyleyebiliriz. Salisilaldehit halkasının 3- ve 5- konumlarında bulunan tersiyer butil (^tBu-) gruplarındaki H -ler singlet pik şeklinde $\delta = 1.51$ (18 H) ve 1.37 (18 H) ppm'de gözlenmiştir. L₂H₂ ligandının ¹H-NMR spektrumunda (Ek şekil 4) aşağıdaki pikler gözlenmiştir. Merkezi 13.81 ppm'de olan geniş omuz şekilli pik molekül içi H-bağına ait edilmiştir. -CH=N- imin grubundaki H 8.68 ppm'de, salisilaldehit halkasındaki 4-H ve 6-H'ler 7.47 ve 7.28 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. -CH₂-CH₂- köprüsündeki protonlar 2.95 ppm'de tek sinyal olarak ortaya çıkmıştır. Fenil halkarındaki protonlar yarıлма göstermeksizin geniş ve şiddetli bir singlet olarak 7.25 ppm'de, ^tBu- gruplarındaki protonlar ise 1.51 ve 1.36 ppm'de dar singlet olarak gözlenmiştir.

4.10. CuL₁ ve CuL₂ komplekslerinin karakterizasyonu

Bu komplekslerin yapıları onların elementel analizlerinin yanında, IR, UV-Visible, manyetik süsseptibilite ölçümleri ve EPR spektroskopik incelemelere dayanarak değerlendirilmiştir.

IR spektrumlar. CuL₁ kompleksinin IR spektrumunda (Ek şekil 5) gözlenen $\nu_{\text{CH=N}}$ (1612) ve $\nu_{\text{C=O}}$ (1664), frekansların aynı grupların serbest ligandı değerlerine (1619 ve 1682 cm⁻¹) nazaran daha düşük frekanslara kaydığı bu gruplardaki heteroatomların metal atomuna bağlandığını göstermektedir. Fakat serbest ligandın IR spektrumunda 3452 cm⁻¹'de gözlenen dar pikin kompleksin spektrumunda gözlenmediği, bundan başka L₁H₂'nin spektrumunda $2600-2760$ cm⁻¹ civarında molekül içi H-bağından kaynaklanan yayvan pikin CuL₁'in spektrumunda gözlenmediği protosuzlaşmış O atomunun metal atomuna bağlandığını göstermektedir. CuL₂ kompleksinin IR spektrumu Şekil 6'da L₂H₂'nin spektrumu ile beraber gösterilmiştir. Bu spektrumlar karşılaştırıldığında CuL₂'deki CH=N grubunun N atomu üzerinden Cu(II) iyonuna bağlandığından dolayı onun frekansının serbest liganda göre daha düşük bölgede (1614 cm⁻¹) ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca ligandın spektrumundaki molekül içi H-bağından kaynaklanan geniş pikin ($2500 - 2770$ cm⁻¹) komplekslerin IR'de tamamen kaybolduğu da gözlenmektedir (Ek şekil 6). IR spektrumlarının $450-770$ cm⁻¹ aralığı karşılaştırıldığında da bu aralıkta da ligand spektrumundaki bazı piklerin ($689, 728, 773$ cm⁻¹) kompleksin

spektrumunda kaybolmuş veya kaymış olduğu, 512, 538, 630 cm^{-1} 'de ise yeni piklerin olduğu gözükmiştir. Meydana gelen yeni pikler $\nu\text{Cu-N}$ ve $\nu\text{Cu-O}$ frekanslarından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında ortaya çıkmış olan bu yeni pikler ligantların metallere N ve O⁻ atomları üzerinden bağlandığını kanıtlar.

Elektronik spektrumlar. CuL_1 kompleksinin elektronik spektrumu CHCl_3 ve DMF de alınmıştır (Ek şekil 7 a, b). CuL_2 şelatı CHCl_3 ve DMF gibi çok iyi çözücülerde bile iyi çözünmediğinden onun spektrumunda görünür bölgedeki absorpsiyonların gözlenmesi mümkün olmamıştır. CuL_1 kompleksinin DMF'de alınan spektrumunda ~ 650 ($\epsilon = 316 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) omuz şeklindeki çok geniş bant, 318 ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 424 nm ($\epsilon = 2320 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) maksimum pikler gözlenmiştir. CuL_1 'in CHCl_3 'de 432 nm'de gözlenen pik DMF'de 424 nm'ye maviye kaymıştır ve onun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklandığı düşünülebilir. Fakat absorpsiyon katsayısının yüksek olması hem CuL_1 hem de CuL_2 'nin spektrumlarında 420 – 430 nm civarında gözlenen piklerin oksijen \rightarrow Cu(II) yük aktarımı geçişinden kaynaklandığı daha mantıklı olur diye düşünmekteyiz.

Manyetik momentum ölçümleri. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik süsseptibilite değerlerinden hesaplanan χ_{mol} değerinin $\mu_{\text{eff}} = 2.83(\chi_{\text{mol}} \cdot T)^{1/2}$ bağıntısından bir mol Cu(II) iyonuna düşen etkin manyetik momentum değerinin sırasıyla 1.85 B.M ve 2.79 B.M olduğu bulunmuştur. Cu(II) kompleksleri için spin-orbital katkısı dikkate alındığında ölçülen bu değerler CuL_1 'in tek çekirdekli kare düzlem veya kare-piramit olduğu, CuL_2 'in ise iki çekirdekli şelat olduğu kesinlikle söylenebilir. İki çekirdekli kompleks için bulunan μ_{eff} değerinin iki spinden kaynaklanan teorik değerinden ($2.45 \mu_B$) yüksek olması oda koşullarında (20-25 °C) Cu(II) merkezleri arasında ferromanyetik etkileşmenin yer aldığı düşünülebilir. Fakat Cu_2L_2 içerikli olası iki çekirdekli komplekste (Ek şekil 8) Cu(II) iyonlarının birbirinde çok uzak olduğu ve dolayısıyla bunlar arasında kuvvetli ferromanyetik etkileşmenin olabileceği pek inandırıcı değildir. Bu kompleksin gerçek kristal yapısı çözülmedikçe ve manyetik süsseptibilitenin sıcaklığa bağlılığı incelenmedikçe onun manyetik davranışının yorumunun pek inandırıcı olmayacağını da unutmamız lazım. Fakat manyetik süsseptibilite ölçümünden alınan $\chi^{\text{cor.}}$ ($6.697 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$) [$(\chi^{\text{cor.}} \cdot T = 1.9356) 16 \text{ }^\circ\text{C}$] değerinden iki çekirdekli Cu_2L_2 kompleksi için

hesaplanan μ_{eff} değerinin 3.94 M.B. olması (bir mol Cu(II) için 2.78 B.M.) Cu(II) merkezleri arasında kuvvetli ferromanyetik etkileşimin olduğunu göstermektedir. Ferromanyetik etkileşimin olmadığı kare düzlem yapılı iki çekirdekli Cu(II) kompleksleri için beklenen en yüksek μ_{eff} 'in 2.8 B.M olması gerekmektedir.

CuL_x komplekslerinin ESR spektrumları. Cu(II) bileşiklerinin kat hal ve çözeltilerde moleküler değişik yapı türleri (tetrahedral, kare düzlem, bozuk kare düzlem, kare piramit ve üçgen çift piramit, oktahedral), elektronik yapıları ve manyetik özellikleri ile ilgili en fazla bilgi verebilen spektroskopi metodu ESR (Elektron Spin Rezonans) olduğu çok iyi bilinmektedir. Özellikle, oda sıcaklığı ve He sıcaklığına varan çok düşük sıcaklıklarda yapılan ölçmeler daha çok informatik olur. CuL₁ kompleksinin oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumu Ek şekil 9'da gösterilmiştir. Geniş yaklaşık izotrop EPR spektrumundan $g_{\text{iso}} = 2.104$, $g_{\perp} = 2.055$ ve $g_{\parallel} = 2.148$ değerleri hesaplanmıştır. G-faktörler arasında $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$ ilişkisinin olması ve pik genişliğinin, $\Delta H_{\text{pp}} = 175$ G, dar olması komşu moleküllerin Cu(II) merkezleri arasında kuvvetli dipol-dipol etkileşmesinin olduğunu göstermektedir ve ayrıca Cu(II) iyonundaki eşleşmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ ve ya d_{xy} orbitalin'de olduğu da kesinlikle söylenile bilir [Hathaway B.J. ve ark. 1970; Yokoi H., ve ark., 1977]. Çekirdekler arası eşleşme faktörü olarak bilinen, $G = (g_{\parallel} - g_e)/(g_{\perp} - g_e)$, parametresi bulunan değerin, $2.77, < 3.5$ olması komşu moleküllerin Cu(II) iyonları arasında eşleşmenin olduğunu bir daha kanıtlamaktadır [Hathaway B.J. ve ark. 1970]. CuL₂ kompleksi'nin oda sıcaklığında ölçülen katı hal EPR spektrumu EK şekil 9'da gösterilmiştir. Bu spektrumun analizi onun iki çekirdekli $S = 1/2$ sistemleri için karakteristik olan bir spektrum olduğunu göstermiştir. Spektrumun merkezinde daha şiddetli rombik simetrik pikin ($g_1 = 2.096$, $g_2 = 2.051$, $g_3 = 2.034$), spin izinli $\Delta M_s = 1$ geçişinden, bu spektrumun sol ve sağ taraflarında gözlenen düşük şiddetli ve yaklaşık olarak $A_{\parallel} = 70$ G luk yarımalar gösteren düşük şiddetli piklerin ise spin yasaklı $\Delta M_s = 2$ geçişinden kaynakladığı düşünülmektedir [Hasty E.F., ve ark. , 1978].

4.11. CoL₁ ve CoL₂ Komplekslerinin Karakterizasyonu

CoL₁ ve CoL₂ şelatları çözüldüklerinde katı fazdan sıvı hale geçerken sahip oldukları geometri değişimleri onların manyetik süsseptibiliteleri ve elektronik spektrumlarının değişik çözücülerde incelenmesi yolu ile değerlendirilebilir (Carlin, 1966).

IR spektrumlar. CoL₁ kompleksinin IR spektrumunda (Ek şekil 10) ν_{NH} , $\nu_{CH=N}$ ve $\nu_{C=O}$ frekanslarının sırasıyla 3347, 1615 ve 1651 cm^{-1} değerlerinde gözlemlendiği ve serbest L₁H₂'ninki aynı grupların değerlerine (ν_{NH} 3452, $\nu_{CH=N}$ 1619 ve $\nu_{C=O}$ 1682) kıyasla daha düşük frekanslara kaydığı bulunmuştur. Bu frekansları karşılaştırdığımızda kompleksteki ν_{NH} , ve $\nu_{C=O}$ değerlerinin önemli derecede azaldığı anlaşılmaktadır. Bu durum - C(O)NH grubunun Co(II) ile koordine olduğu olasılığını akla getirmektedir. O halde CoL₁ metalin koordinasyon çevresinin kare-piramit yapıda ve CoN₃O₂ şeklinde koordine olduğunu söyleyebiliriz. CoL₂'nin IR spektrumunda CH=N grubunun 1613 cm^{-1} 'de şiddetli pik şeklinde gözlemlendiği ve ligandın IR'de gözükken molekül içi H-bağının karakteristik 2700 cm^{-1} civarındaki yayvan pikinin kaybolduğu Ek şekil 11'de verilen spektrumlardan anlaşılmaktadır. Bu gözlemler L₂H₂ ligandının Co(II) iyonuna N ve O atomları üzerinden bağlandığını göstermektedir. Şekil 11'da verilen CoL₂'nin spektrumunda 3428 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pikin koordine olmamış H₂O ν_{OH} kaynaklandığı bilinmektedir. Bu değerleri temel alarak CoL₂'yi oluşturan metal iyonunun ligantla CoN₂O₂ şeklinde koordine olduğunu söyleyebiliriz.

Elektronik spektrumlar. CoL_x komplekslerin elektronik spektrumları (Ek şekil 12) 200-1100 nm aralığında CHCl₃ ve DMF çözücülerinde tarandığında aşağıdaki değerler bulunmuştur: CoL₁, DMF çözücüsünde, $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1} cm^{-1})$: 287^{om} (30397 $M^{-1} cm^{-1}$), 341 (44560) 368, (44905), 431^{om} (7890), 904(15) ve $\lambda > 1100$ nm bölgesinde pik var. Absorpsiyon katsayısının (ϵ) değerine dayanarak 431 nm'deki band, metal→ligant yük transferine, 904 nm'deki pik ise $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ elektronik geçişine ait edilmiştir. CoL₂, CHCl₃ çözücüsünde, $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1} cm^{-1})$: 304(31690), 327^{om} (15420), 500^{om}(760), 638(40), 888(38), bölgesinde pik var. Şekil 11 de görüldüğü gibi bu komplekslerin her ikisinin de spektrumunda $\lambda > 1100$ nm

bölgesinde kullandığımız spektrometre çalışma bölgesinin üst sınırı olan 1100 nm'den daha uzun dalga boyunda da absorpsiyonları vardır. Genellikle, tetrahedral ve karepiramit geometrili Co(II) komplekslerin elektronik spektrumlarında $\lambda > 1100$ nm bölgesinde absorpsiyon pikleri olduğu bilinmektedir (R. H. Holm, G. W. Everett, Jr. and A. Chakravorty, 1966). Fakat tetrahedral Co(II) komplekslerde en düşük enerjili adsorpsiyon ~1200-1300 nm'de rastlandığı halde kare-piramit geometrili bileşiklerde 1650-1700 nm'de gözlenir. Dolayısıyla bizim spektrumlarımızın şekline baktığımızda bu komplekslerin DMF çözeltilisinde tetrahedral geometride olduğunu söylemek gerçeğe daha uygun olur diyebiliriz. Absorpsiyon katsayısının (ϵ) değerine dayanarak 500 nm'deki band, metal→ligant yük transferine, 638 nm'deki pik $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$, 888 nm'deki pik ise $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ elektronik geçişlerine ait edilmiştir [M. Hariharman, 1968).

Manyetik momentum ölçümleri. CoL_1 için bulunan manyetik momentum değeri ($\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$) onun düşük spinli olduğunu göstermektedir. Benzer değerler düşük spinli kare düzlem ve kare piramit düzenlerde bulunan Co(II) komplekslerinde rastlanmaktadır ve onlar için bulunan deneysel manyetik momentum değerleri genellikle 2.1-2.9 M.B. aralığında olduğu bilinmektedir (Figgis, Nyholm, 1959). Oda sıcaklığında CoL_2 için ölçülen manyetik süsseptibilite değerlerinden bulunan manyetik momentumun $\mu_{eff} = 4.35$ B.M olması bu kompleksin yüksek spinli olduğunu göstermektedir. Bulunan bu değer CoL_2 'de Co(II) iyonunun üç tane çiftleşmemiş elektron içerdiğini göstermektedir. Deneysel olarak bulunan manyetik momentum değerinin, $\mu_{eff} = [n(n+ 2)]^{1/2}$ (n-çiftleşmemiş elektronların sayısıdır) bağıntısına göre üç tane çiftleşmemiş spinden kaynaklanan teorik spin manyetik momentum değerinden ($\mu_s = 3.87$ B.M.) yüksek olması spinorbital etkileşmesinde kaynaklandığı bilinmektedir (Carlin, 1986). Bu kompleks için bulunan μ_{eff} değeri ve onun elektronik spektrumunun yakın-IR bölgesinde gözlenen absorpsiyon piklerinin gözlenmesine dayanarak CoL_2 'nin CoN_2O_4 koordinasyon küresine ve dörtyüzlü yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4. 3. L_1H_2 , L_2H_2 , CuL_x VOL_x ve CoL_x komplekslerin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve manyetik momentum değerleri

ML_x	Magnetik Momentum (μ_B)	Çözücü	Elektronik Spektrum λ (nm log ϵ)
L_1H_2		C_2H_5OH	216*, 236(95000), 334(98500), 369(11400)
L_2H_2		C_2H_5OH	207(44600), 228(42550), 278(27720), 313(300009), 327(29770)
CuL_1	1.85	DMF	318(4000) 424(2320), 650(316),
CuL_2	2.79	DMF	287*(30397), 341(44500), 368(44905), 431*(7890), 904(15), $\lambda > 1100(max)$
CoL_1	2.54	DMF	287*(30397), 341(44500), 368(44905), 431*(7890), 904(15), $\lambda > 1100(max)$
CoL_2	4.35	$CHCl_3$	304(31690), 327*(15420), 500*(760), 638(40), 888(38), $\lambda > 1100(max)$
VOL_1	—	$CHCl_3$	180*(zayıf omuz), 292, 301, 370, 580*(zayıf omuz), 800 (geniş band)

*omuz

4.12. VOL_x Komplekslerinin Karakterizasyonu

Yaptığımız çalışmalar $Cu(II)$ ve $Co(II)$ iyonlarından farklı olarak $VO(IV)$ iyonunun L_1H_2 ve L_2H_2 ligantları ile kompleks oluşturmasının pek kolay olmadığını ortaya koymuştur. L_2H_2 'nin $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ reaksiyonunu defalarca değişik sıcaklıklarda ve değişik çözücülerde ($CHCl_3$, asetonitril, DMF, DMSO, EtOH) N_2 ve hava ortamında yapmamıza rağmen reaksiyon sonucunda elde edilen maddenin IR spektrumunun L_2H_2 'ninki ile yaklaşık olarak aynı olduğu gözlenmiştir (Ek şekil 13). Benzer IR spektrumları $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ ve L_2H_2 ile yapılan reaksiyonların hepsinde gözlenmiştir. Pentaakua vanadilsülfat yerine $VO(ac)_2$ ve $VO(acac)_2$ kullandığımızda da aynı sonuçlar gözlenmiştir. Başka bir deyişle bütün çabalarımıza rağmen VOL_2 'in sentezlenmesi mümkün olmamıştır. VOL_1 kompleksinin sentezi de pek kolay olmamıştır. Genellikle bu ligantlarla yüksek sıcaklıklarda (60-80 °C) yapılan deneylerde oluşan kompleks kısmen parçalanıyor ve reaksiyon sonucunda saflaştırılması zor olan ürünler oluşuyor. Saf halde elde edebildiğimiz maddeler ya ligant yada diyamagnet $VO(+5)$ kompleksi olabilen başka ürün meydana geldiği gözlenmiştir. VOL_1 kompleksini asetonitril çözücüsünde N_2 ortamında ve 34-45 °C de düşük verimle (% 45) sentezlenmesi mümkün olmuştur. Ek şekil 14'de VOL_1 ve

L_1H_2 'nin IR spektrumları gösterilmiştir. Şekilden VOL_1 ve L_1H_2 'nin IR spektrumlarındaki karakteristik fonksiyonel grupların frekansları VOL_1 için gözlenen $\nu(\text{cm}^{-1})$: NH (3319), C=O (1644), CH=N (1608) değerlerin L_1H_2 'in IR'de NH (3452), C=O (1682), CH=N (1619) değerlerine kıyasla önemli derecede düşük frekanslara kaymaların gerçekleştiği kompleksin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca kompleksin IR'de 984 cm^{-1} 'de şiddetli pikin gözlenmesi $\nu(\text{V}=\text{O})$ kompleksleşme sırasında V=O grubunun değişmediğini göstermektedir. VOL_1 'in DMF ve CHCl_3 gibi çok iyi çözücülerde bile çözünürlüğünün düşük olması onun elektronik spektrumlarında d-d geçişlerinden kaynaklanan bantların net olarak gözlenmemesine sebep oldu (Şekil 14). Fakat bu bileşiğin elektronik spektrumunda 800 nm civarında düşük şiddetli geniş band, 580 ve 480 nm'de çok zayıf omuz şekilli absorpsiyonlar, 370 nm'de belirgin omuz, 301 ve 292 nm'de ise maksimum pikler gözlenmiştir (Ek şekil 15). Manyetik duyarlılık ölçümleri VOL_1 kompleksinin diyamanyetik olduğunu göstermiştir. Bu ise sentezlenen kompleksin iki çekirdekli ya da VO(V) kompleksinin oluştuğu anlamına gelmektedir.

Elektrokimyasal inceleme. Sentezlediğimiz L_xH_2 ligantlarının ve ML_x komplekslerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri cihazında N_2 ortamında DMF'de ve derişimi 10^{-3} M olan çözeltilerde -2.25 – (+) 1.5 V ve -2.25 ve 0.0 V aralıklarında incelenmiştir. Yapılan çalışmalar L_xH_2 ligantların -1.5 ve (+) 1.5 V aralığında taranan dönüşümlü voltammogramda merkezi 0 V yakınlığında olan geniş ve asimetric bir indirgenme eğrisi gözlenmiştir (Ek şekil 16). Değişik tarama hızlarında bu indirgenme eğrisinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Genellikle ne ligantların ne de komplekslerin CV sinde 0 – (+) 1.5 V anodik bölgede tarandığında ligant veya metal iyon merkezli herhangi bir redoks süreç gözlenmedi. Şekil 15'de CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin DMF çözeltilerinde ve değişik tarama hızı ve negatif voltajın artması yönünde (-2.0- (+) 0.5 V vs. Ag/AgCl aralığında) taranmış dönüşümlü voltammogramları gösterilmiştir. Ardışık olarak taranan voltammogramların (Ek şekil 17 a, b, c) redoks değerlerinde azda olsa farklılığın ortaya çıkması indirgenme ara ürünlerinin tarama süresinde bile kararsız olduğu anlamına gelmektedir. Ancak bu eğrilerin genel görünümü indirgenme sürecinin $\text{Cu}^{II}\text{L}_x + e \rightarrow \text{Cu}^I\text{L}_x$ ve $\text{Cu}^I\text{L}_x + e \rightarrow \text{Cu}^0\text{L}_x$ şeklinde tek elektron transferi üzere gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Yükseltgenme sürecinde ise bu elektron transferi reaksiyonları

bunların tam tersi yönünde yani $\text{Cu}^0 - e \rightarrow \text{Cu}^{+1}$ ve $\text{Cu}^{+1} - e \rightarrow \text{Cu}^{+2}$ şeklinde dönüşümsüz olarak gerçekleşecektir. CuL_2 kompleksinin CV'si (Ek şekil 17 d) CuL_1 'den tamamen farklıdır. Bu eğriden katodik indirgenmenin ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) $E_{\text{pc}} = -0.84$ V'de ters yönde taramada ise $E_{\text{pa}} = -0.33$ V ($E_{1/2} = -0.59$, $\Delta E = 0.51$ V) yükseltgenmenin gerçekleştiği ve bu redoks sürecin dönüşümsüz olduğu anlaşılmıştır.

CoL_1 kompleksinin DMF'de $-2.5 - 0.0$ V vs. AgCl aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile taranan CV eğrisinde katodik bölgede -0.94 , -1.49 ve -2.0 V değerlerinde indirgenme süreçleri, -1.8 , -1.26 , -0.45 ve 0.21 V değerlerinde yükseltgenme pikleri gözlenmiştir (Ek şekil 18). Bu voltammogramda çok sayıda redoks piklerin gözlenmesi elektron transferi sürecinin hem metal hem de ligand merkezli olduğuna işaret etmektedir. İndirgenmenin ilk iki pikinin $\text{Co}^{+2} + e \rightarrow \text{Co}^{+1}$ ve $\text{Co}^{+1} + e \rightarrow \text{Co}^0$ redoks süreçlerine, -2.0 V civarındaki indirgenme pikinin ligandın içerdiği CH=N azometin bağının $-\text{CH}_2\text{-NH-}$ grubuna dönüşümsüz olarak indirgenmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. CoL_2 kompleksinin voltammogramları $-2.25 \div 0.5$ V vs. Ag/AgCl aralığında ve DMF'de katodik bölge voltajın negatif potansiyelin artması yönde taranmıştır (Ek şekil 19). Şekil 19'dan görüldüğü gibi a) ve b) CV'nin katod tarafındaki görünüşü ve $E_{\text{pc}} = -0.90$ V civarındaki çok geniş ve derin pik hariç, E_{pc} değerler aynıdır. Fakat Ek şekil 19 b'de anod bölgesinde $E_{\text{pa}} = 0.23$ V'de bir yükseltgenme piki gözükmemektedir. Bu CV'lerin analizi -0.90 V civarında gözlenen çukur şekilli derin pikin $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^0$ indirgenmesine karşılık geldiğini göstermiştir. $E_{\text{pa}} = -0.64$ V ve -0.41 V pikleri ise $\text{Co}^0/\text{Co}^{+1}$ ve $\text{Co}^{+1}/\text{Co}^{+2}$ yükseltgenme redoks çiftine karşı geldiğini düşünmekteyiz.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada 3,5-di-*tersiyer*-butilsalisilaldehit ile 4,4'-dibenzanilid ve 4,4'-dibenzilamin temelinde sentezlenen beş dişli (L_1H_2) ve dört dişli (L_2H_2) N,N'-bis(3,5-di-*tersiyer*-butilsalisilaldimin)difenildiamin ligantları ve onların Cu(II), Co(II) ve VO(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları, elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis, 1H NMR, EPR), manyetik süsseptibilite ve elektrokimyasal teknikleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II) ve Co(II) iyonları ligantların her ikisi ile, VO(II) ise sadece L_1H_2 ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Komplekslerin manyetik momentum değerleri CuL_1 (1.85 B.M.) in tek çekirdekli, CuL_2 (2.79 B.M.) in iki çekirdekli olduğunu, CoL_1 (2.45 B.M.) ve CoL_2 (4.35 B.M.) ise sırasıyla düşük spinli kare piramit ve tetrahedral yapıda oldukları saptanmıştır. CuL_1 , CoL_1 ve CoL_2 komplekslerinin yapıları onların $CHCl_3$ ve DMF de alınan elektronik spektrumları ile de desteklenmiştir. VO(II) iyonunun sadece L_1H_2 ile kompleks oluşturduğu saptanmıştır. Ligantların, CuL_x ve CoL_x komplekslerinin elektrokimyasal davranışları DMF de incelendiğinde negatif potansiyel bölgesinde sadece CuL_x ve CoL_x komplekslerinde ligant ve metal merkezli redoks prosesleri gözlenmiştir. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin katı hal EPR CuL_1 in tek çekirdekli, CuL_2 nin ise iki çekirdekli olduğunu göstermiştir.

5.2. Öneriler

Yapılan bu çalışmada sentezlenen ligantların VO(IV) ile kompleks metdana getirmemesi ve CuL_2 kompleksinin manyetik momentumunun teorik olarak beklenen değerden daha büyük olması çekirdekler arasında ferromanyetik etkileşmenin yer aldığı söylenilebilir. Fakat daha detaylı bilgi için bu kompleksin manyetik süsseptibilitesinin ve EPR spektrumunun sıcaklığa bağlılığının incelenmesi gerekmektedir.

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.
- HOLM, R.H. G. W. EVERETT, Jr., A. Chakravorty 1966. *Prog. Inorg. Chem.* 83
- 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-Alkylsalicylaldehyde) Zinc(II) Complexes in Aprotic Solvent., *Inorg. Chem. Acta.*, 303 (1) : 40-46.
- CARLIN, R. L., 1986. *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1986, p. 65
- CARLIN, R. L. *Transition Metal Chemistry Vol. 1*, Macel-Dekker, Inc. New York, N.Y. 1966.
- CHAUDHURI, P., HESS, M., WEYHERMÜLLER, T., and WIEGHARDT, K., 1999. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols by a new Mononuclear Cu(II) Radical Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (8) : 1095-1098.
- CHESSMAN, T. P., HALL, D., and WATES, T. N., 1966. The Absorption Spectra of Copper(II) Complexes of Intermediate Stereochemistry. *J. Chem. Soc. (A)*. (6) : 694-695.
- DIAMONTIS, A.A., WEIGOLD, H., and WEST, B.O., 1967. The Coordination of Salicylidene-imines with Transition Metal Ions. Charge-Transfer Spectra of Cobalt(II) Complexes. *J. Chem. Soc. (A)*, (4) : 1281-1284.
- DWYER, F.D., and MELLOR, D.P., 1964. *Chelating Agents and Metal Chelates.*, New York-London. Academic Press, 480p.
- FIGGS, B. N., NYHOLM, R. S., 1959 *Chem. Soc.*, 338
- FIGGS, B. N., 1967. *Introduction to Ligand Fields*. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York-London-Sdney, 510p.
- GERLOCH, D. H., and HOLM, R. H., 1970. The Solution Stereochemistry of Four-Coordinate Bis(Chelate) Metal Complexes. Further Experimental Results and Summary of Stereochemical Trends. *Inorg. Chem.*, 9 (3) : 588-594.
- GERLOCH D. H., and HOLM, R. H., 1969. Preparation and Stereochemistry of Bis-Chelate Chromium(II), Manganese(II), Iron(II) and Cobalt(II) Complexes of the Types M-O₄ and M-O₂S₂-*Inorg. Chem.*, 8 (11) : 2292-2297.
- HARHARMAN, M. F.L. URBACH., 1968. The Stereochemistry of tetradentate Schiff Base Complexes of Cobalt(II) *Inorg. Chem.* v. 13, 556-559.

- HARRIS, C. M., and SINN, E., 1968. Metal Complexes as Ligands. V. Binuclear Copper(II) Complexes Derived From Schiff Base Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (10) : 2723-2736.
- HASTY E.F., WILSON L.J. HENDRICKSON D.N., 1978. Magnetic Exchange Interactions in Transition Metal Dimers. 14. Binuclear Copper(II) Schiff Base Compounds of Salicylaldehydes with Aromatic Polyamines // *Inorg.Chem.* V. 17. N 7. P. 1834-1841
- HATHAWAY B.J. AND BILLING D.E., 1970. The Electronic Properties and Stereochemistry of mono-Nuclear Complexes of the Copper(II) Ion // *Coord.Chim.Rev.* V. 5. N 1. P. 143-207.
- HÜSEYİNOVA, M. K., KASUMOV, V. T., MEDJİDOV, A. A., ve MAMEDOV, H. S., 1982. (3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diokso-disikloheksan-2,2',5,5', trans-1,1-Dialisilindeniminato)Cu(II) ve Bis(N-3,5-di-tert-butyl-4-oksosikloheksa-2,5-dien-1-imino)-oksivinil-orto oksibenzilidenato) Cu(II) komplekslerinin kristal ve moleküler yapısı, *J.Strukt.Khimii.*, 23 (4) : 114-119.
- KASUMOV, V.T., MEDJİDOV, A.A., GOLUBEVA, İ.A., ŞUBİNA, O.V., ve RZAEV, R.Z. 1991. Geçiş Metallerin Sterik Engelli Fenoller içeren dört dişli Ligandlarla Komplekslerinin Sentezi ve Magnetik özelliklerinin İncelenmesi. *Koord. Khim.*, 17 (32) : 1698-1703.
- KASUMOV, V.T., MEDJİDOV, A.A., RZAEV, R.Z., GOLUBEVA, ve I. A., 1993. Yeni Bis(N-3,5-di-tert-butyl-4-hidroksifenil)-2,4-di-tert-tylsalisilaldiminato) Cu(II) ve onun Serbest Radikal Komplekslerinin Sentezi. *Rus.J.Coord.Chem.*, 19 (12) : 933-938.
- KASUMOV, V.T. and KÖKSAL, F. 2001. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Salicylaldimines Containing Sterically Hindered Phenol. Further Studies of Oxidative C-C Coupling in a New Cu(II) Salicylaldimines, *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) salicylaldiminato] Cu(II) Complexes with PbO₂ and PPh₃, *Spectrochimical 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-butyl-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. Khim.*, 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-

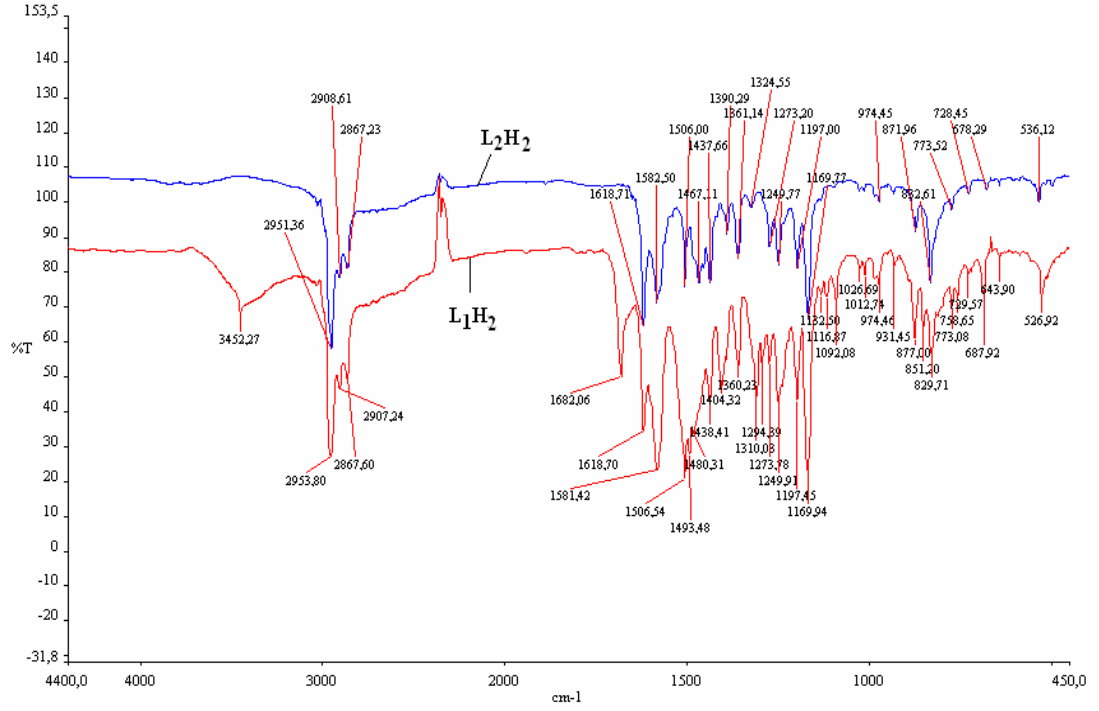
- alkylsalicylaldiminato)Copper(II) Complexes: A Study on the Existence of Planar \leftrightarrow Tetrahedral Configuration Equilibria, *Inorg. Chem.*, 29 (19) : 3799-3805.
- KOGAN, V. A., OSIPOV, O. A., MINKIN, V. I., and GORELOV, M. I., 1963. Dipole Moments and the Structure of the Internally Complex Connections of Copper With the Aromatic Schiffovyimi Bases. *Dokl. Akad. Nauk SSSr*, 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.
- MARTELL, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963).
- MEDJİDOV, A.A., KASUMOV, V.T., ve MAMEDOV, H.S., 1981. Sterik Engelli Fenoller içeren Şelat Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi. *Koord. Khim.*, 7 (1): 66-71.
- NAKAMOTO, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 th ed., Wiley – Interscience, New York, 484p.
- NONAKA, Y., TOKII, T.T., and KIDA, S., 1974. Factors Affecting The Line With of Nitrogen Suprhyperfine Structure in the ESR Spectra of Copper(II) Complexes *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47(2) : 312-315.
- ROSENBERG, R. C., ROOT, C. A., BERNSTEIN, P. K., and CARY, H. B., 1975. Spectral Studies of Copper(II) Carboxypeptidase and Related Model Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (8) : 2096-2097.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and REDEL, G., 1960. Studies in Coordination Chemistry. IV. The Dielectric Polarization of Some Metal Complexes of N-Alkylsalicylaldimine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (4) : 815-818.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and CAVASINO, F. P, 1962. Studies in Coordination Chemistry. Investigation of the Stereochemistry of Some Complex Compounds of Cobalt(II) with N-Substituted Salicylaldimines, *J. Amer. Chem.*, 84 : 3246-3248
- SACCONI, L., PAOLETTI, I., and CIAMPOLINI, M., 1963. The Existence of Tetrahedral α -Branched Bis-(R-N-Salicylaldimine)-Nickel(II) Chelates. *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (4) : 411-416.
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., PSEUDO, C., 1964. Tetrahedral Structure of Some α -branched Copper(II) Chelates With Schiff Bases. *J. Chem. Soc.*, 1 : 276-280.
- SACCONI, L., 1966. Tetrahedral Complexes of Nickel(II) and Copper(II) With Schiff Bases. *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1) : 126-132.
- SHELDON, R. A. and KOCHI, J. K., 1981. *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York.

- WHITHER, M. M., 1993. Bioinorganic Chemistry of Copper, K. D. Karlin., Z. Tyeklar., eds.; Chapman&Hall, New York, London
- YAMADA, S., 1966. Recent Aspects of The Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 1 (4) : 415-437.
- YAMADA, S., and TAKEUCHI, A., 1982. The Conformation and Intereconversion of Schiff Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II), *Coord. Chem. Rev.*, 43: 187-204.
- YAMADA, S., 1999. R. H., EVERETT, G. W., and CHAKRAVORTY, A. J., 1966. Metal Complexes of Schiff Bases and β -ketoamines. *Progr. Inorg. Chem.* New York-London-Sidney. John Wiley&Sons, 7 : 83-214.
- YAMADA, S., 1999. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, (190-192) : 537-555.
- YOKOI H., ADDISON A.W., 1977. Spectroscopic and Redox Properties of pseudotetrahedral Copper(II) Complexes. Their Relationship to Copper Proteins // *Inorg.Chem.* V. 16. N 6. P.1341-1349.

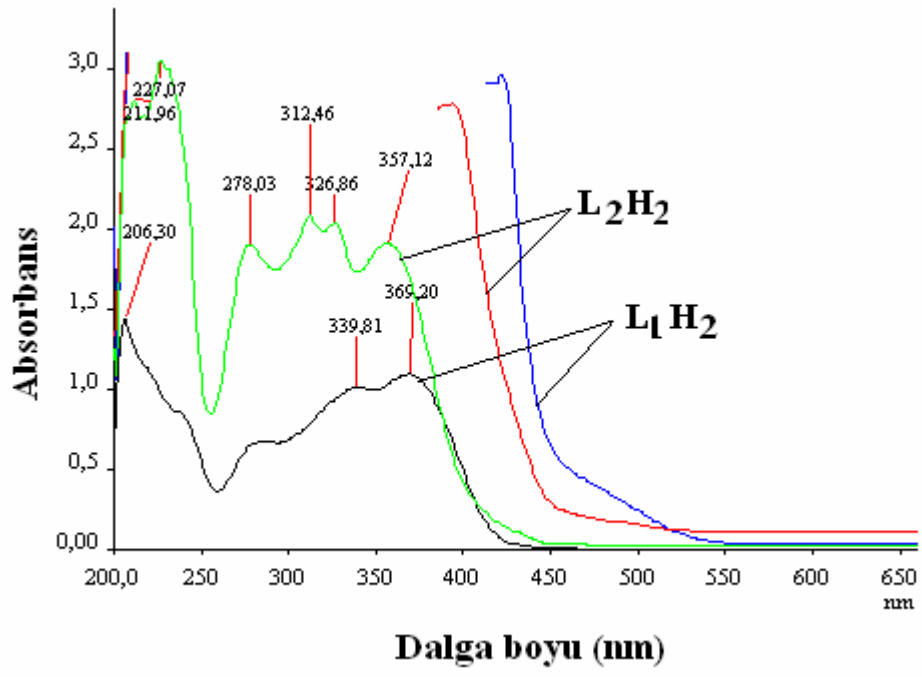
ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Şanlıurfa'nın Bozova ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 1996 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında Şanlıurfa merkez Bilgiç İlköğretim Okulu'na sınıf öğretmeni olarak atandı. 2008 yılında Anadolu Otelcilik ve Turizm Meslek Lisesi'ne kimya öğretmeni olarak geçiş yaptı.

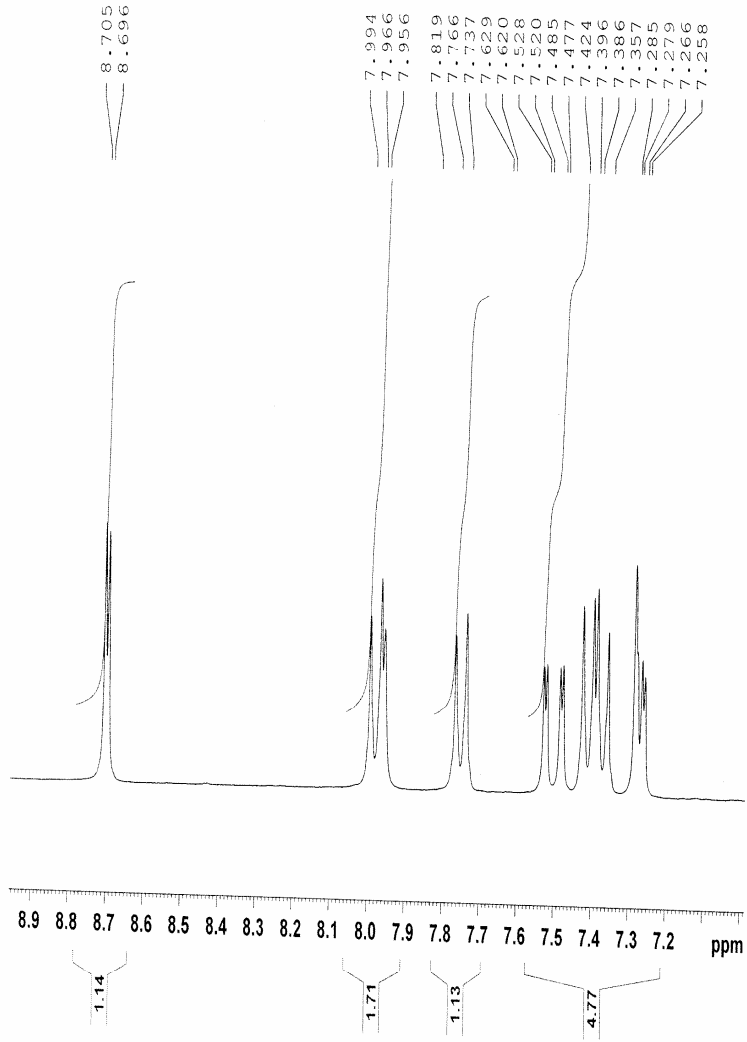
EKLER



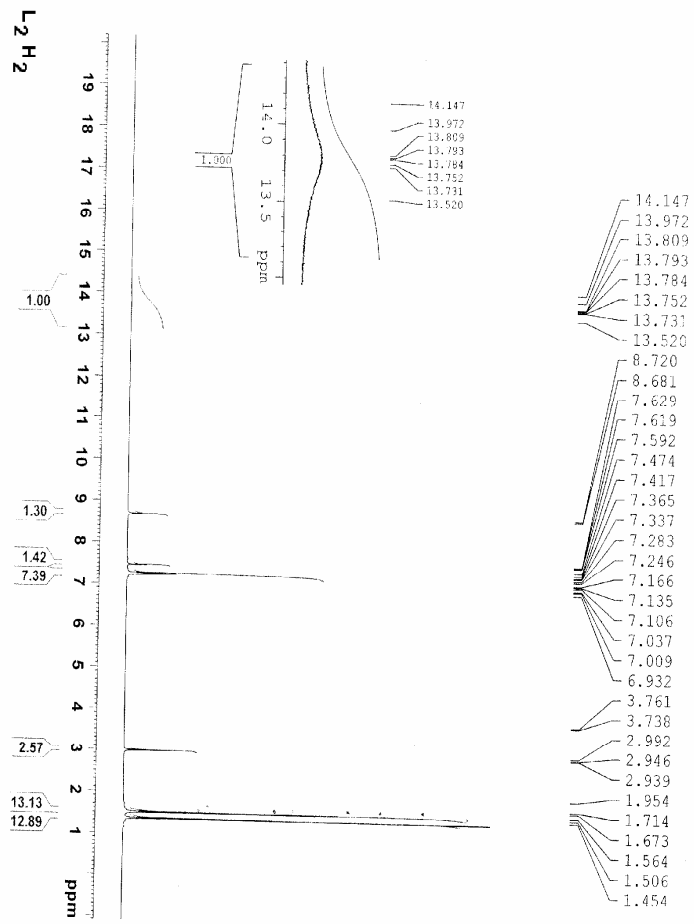
Ek şekil 1. L_1H_2 ve L_2H_2 ligantlarının IR spektrumları



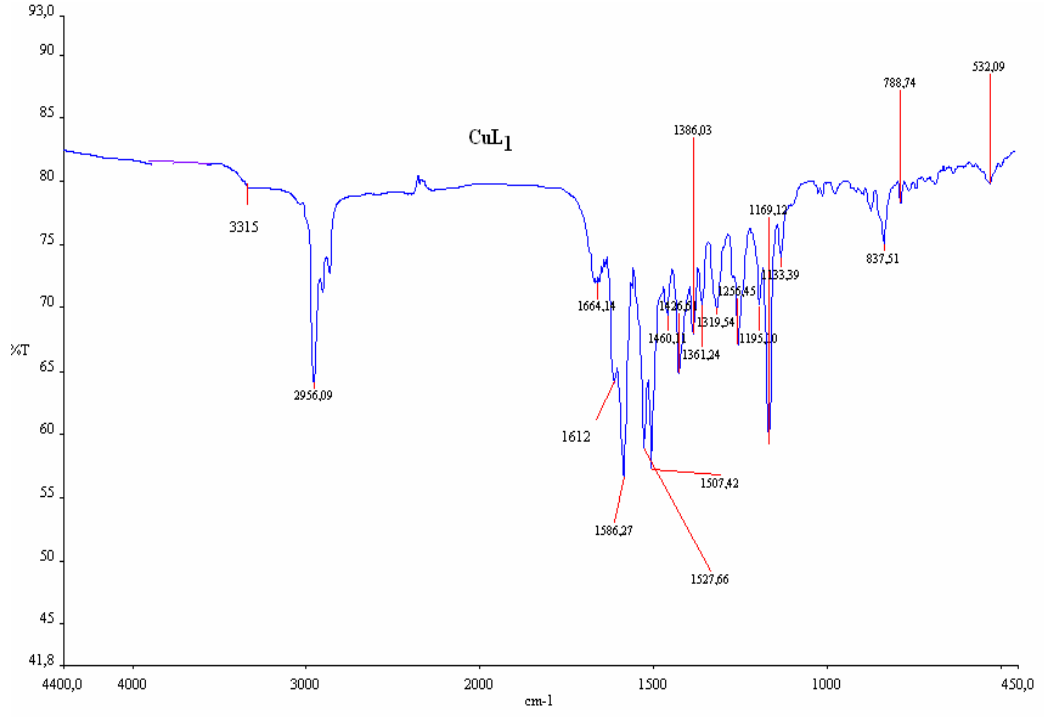
Ek şekil 2. L_1H_2 ve L_2H_2 ligantlarının EtOH çözeltilisinde alınmış elektronik spektrumları



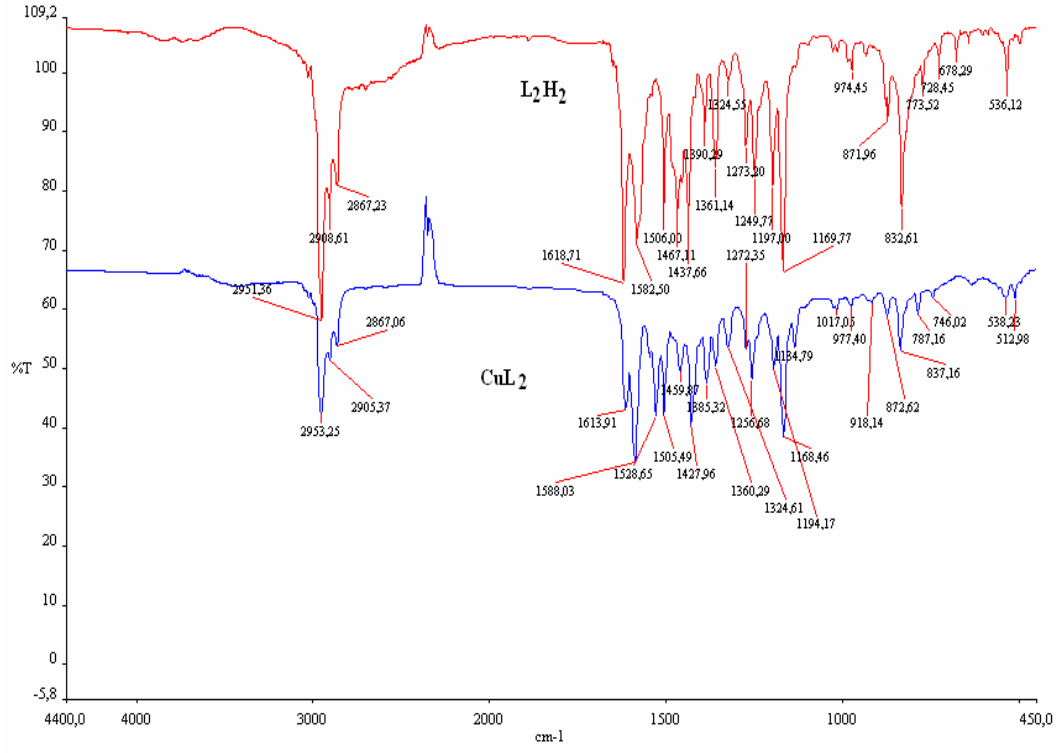
Ek şekil 3. L_1H_2 ligandının ^1H NMR spektrumu



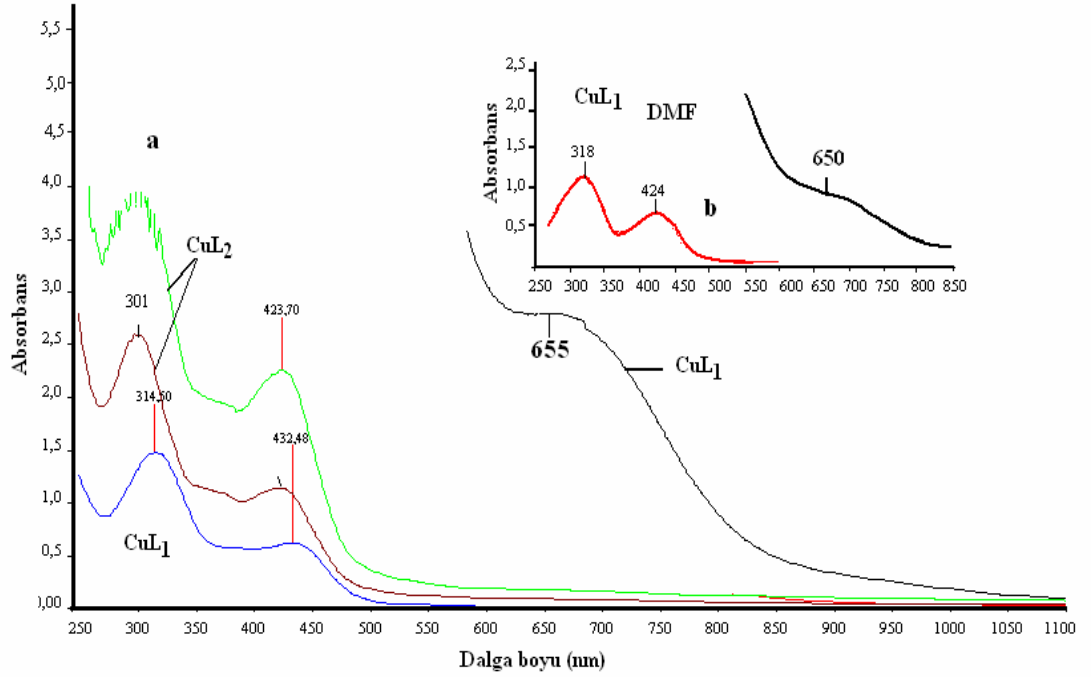
Ek şekil 4. L_2H_2 ligandının 1H NMR spektrumu



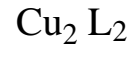
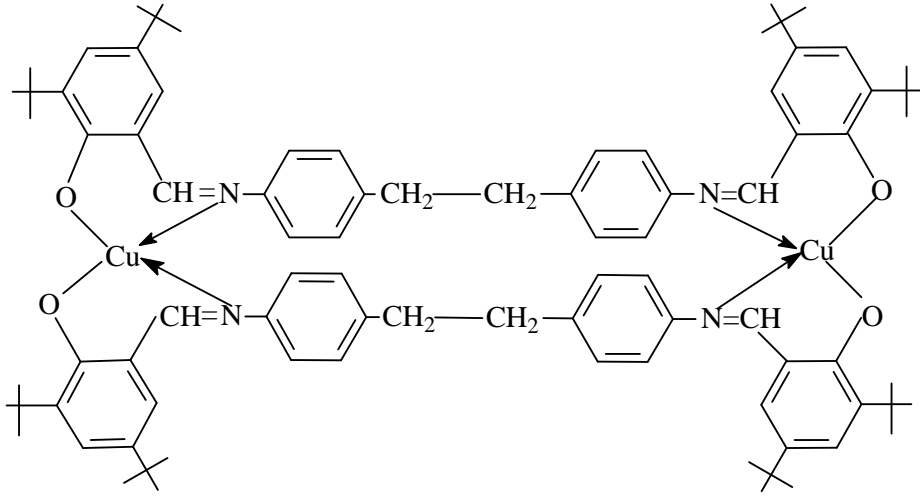
Ek şekil 5. CuL₁ kompleksinin IR spektrumu



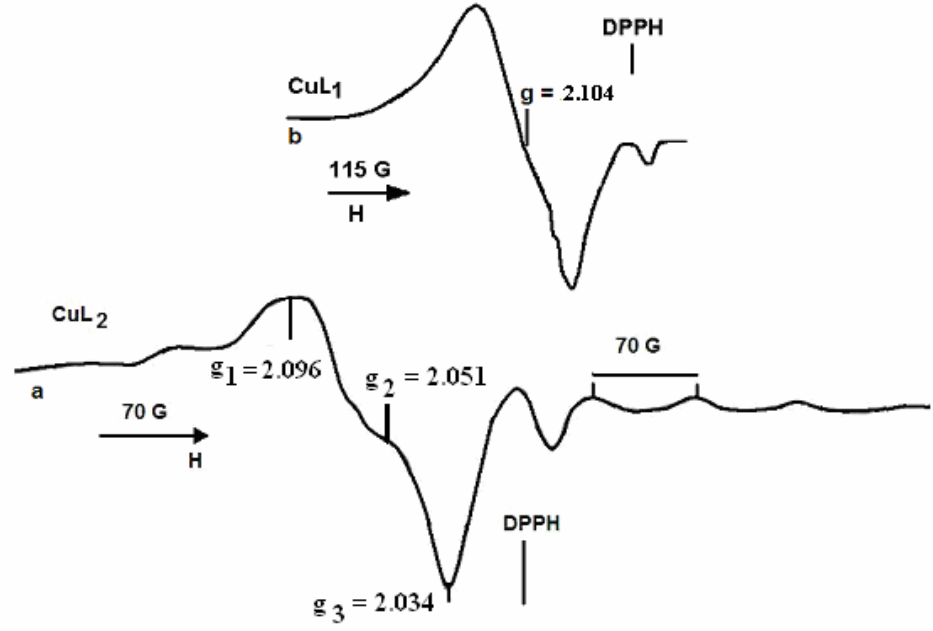
Ek şekil 6. CuL_2 ve L_2H_2 ligantlarının IR spektrumlarının karşılaştırılması.



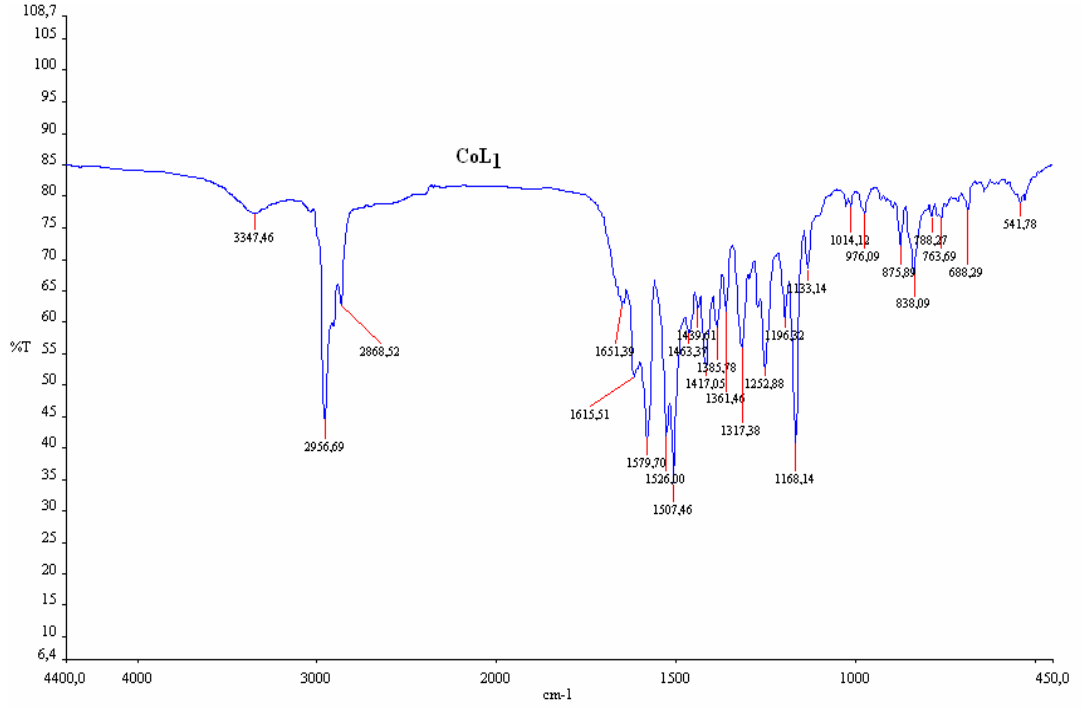
Ek şekil 7. CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin UV-visible spektrumları: a) CuL_1 ve CuL_2 komplekslerinin CHCl_3 'de alınmış spektrumları; b) CuL_1 'in DMF'de alınmış spektrumu.



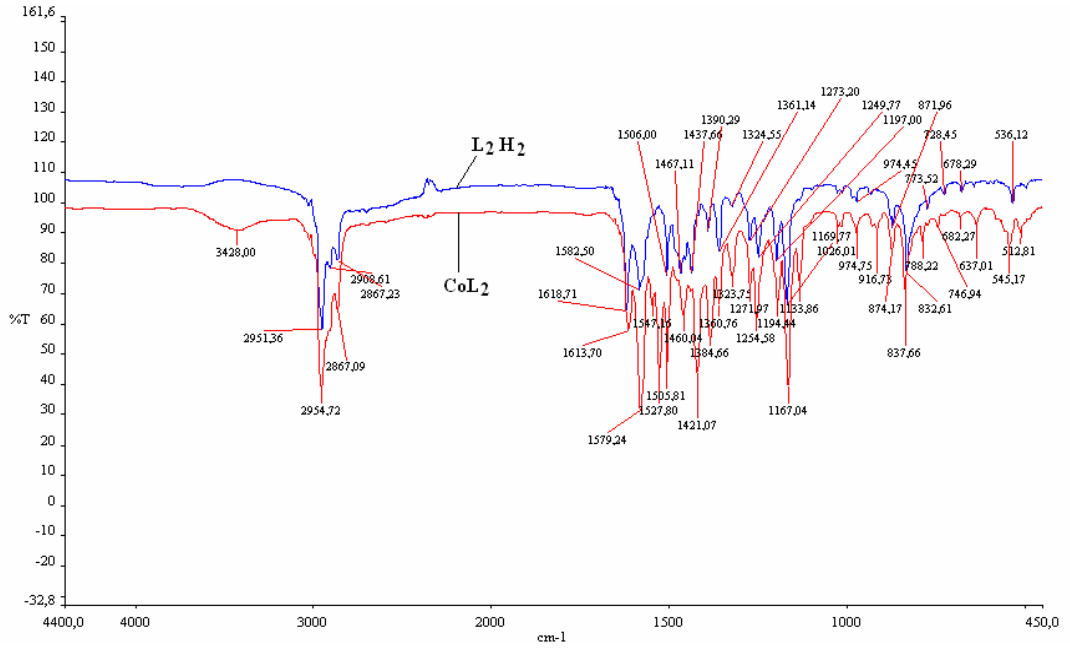
Ek şekil 8. İki çekirdekli Cu_2L_2 kompleksi için önerilen yapı



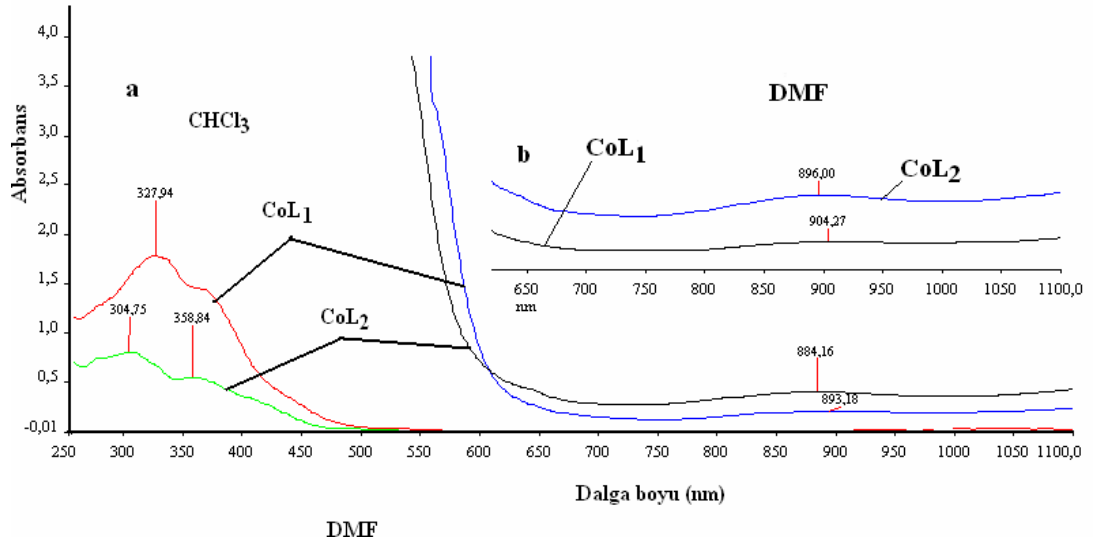
Ek Şekil 9. CuL_x komplekslerinin oda sıcaklığında alınmış katı hal EPR spektrumları: a) CuL₁ ve b) CuL₂ kompleksleri



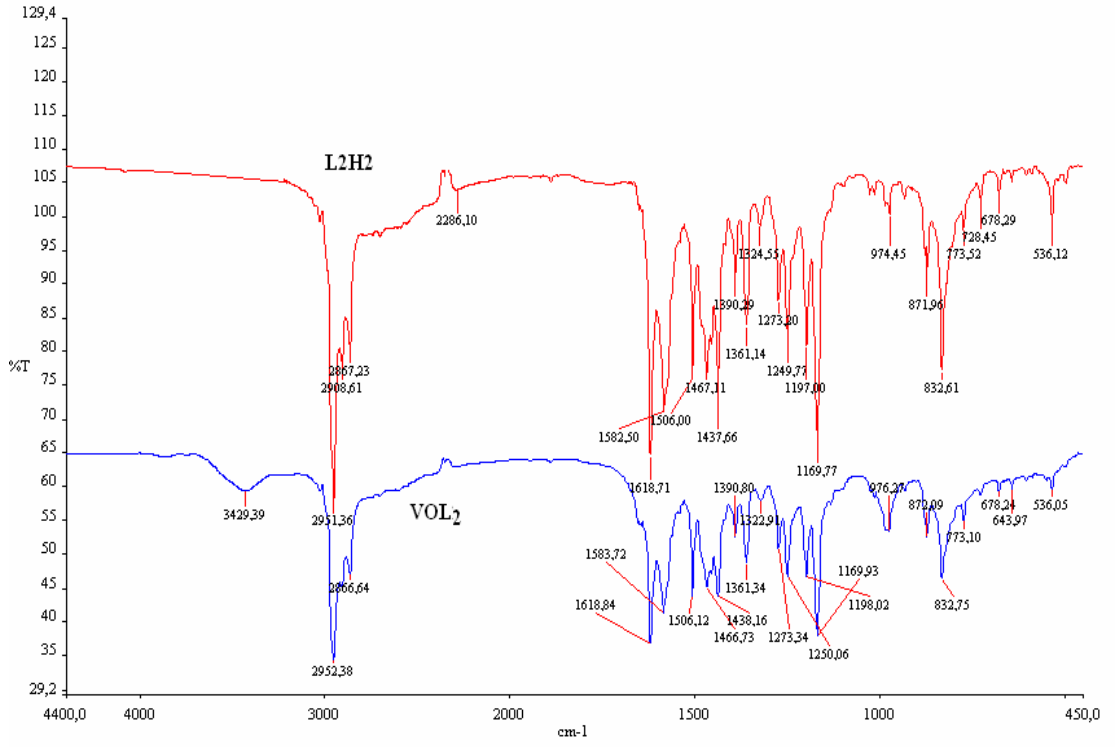
Ek şekil 10. CoL₁ kompleksinin IR spektrumu



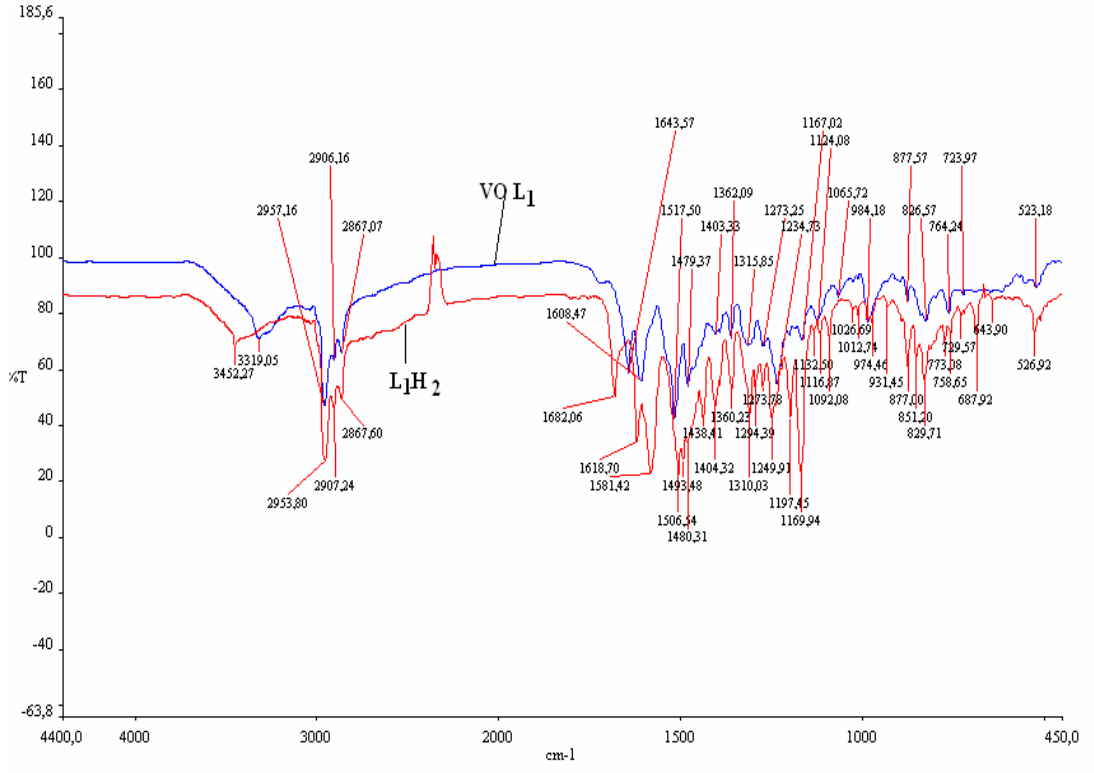
Ek şekil 11. CoL_2 kompleksi ve L_2H_2 ligandının IR spektrumlarının karşılaştırılması



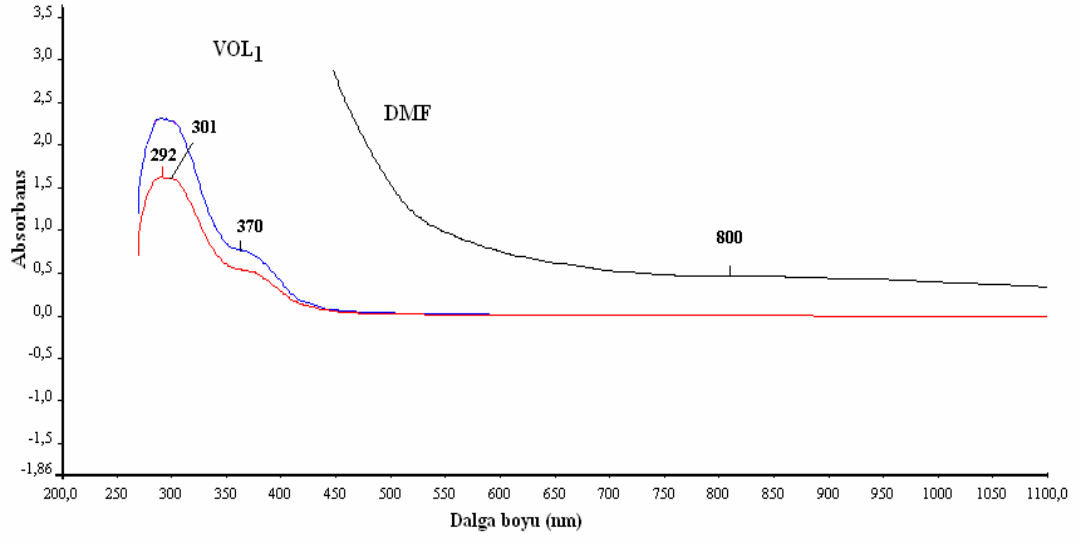
Ek şekil 12. CoL₁ ve CoL₂ komplekslerinin elektronik spektrumları: a) CoL₁ ve CoL₂'nin CHCl₃'de alınmış spektrumları; b) CoL₁ ve CoL₂ komplekslerinin DMF'de alınmış yakın-IR elektronik spektrumları



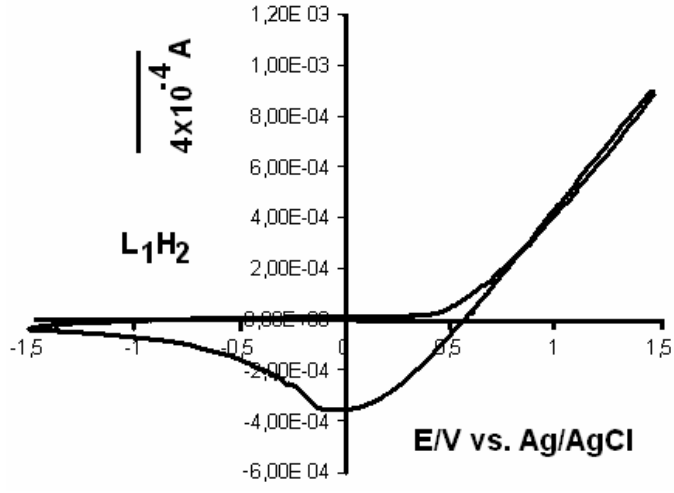
Ek şekil 13. L_2H_2 ligandının DMF ve metanol çözücülerinde ve Et_3N eşliğinde N_2 ortamında $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ ile kompleksleşmesinden oluşan VOL_2 kompleksi ile L_2H_2 'nin IR spektrumlarının karşılaştırılması.



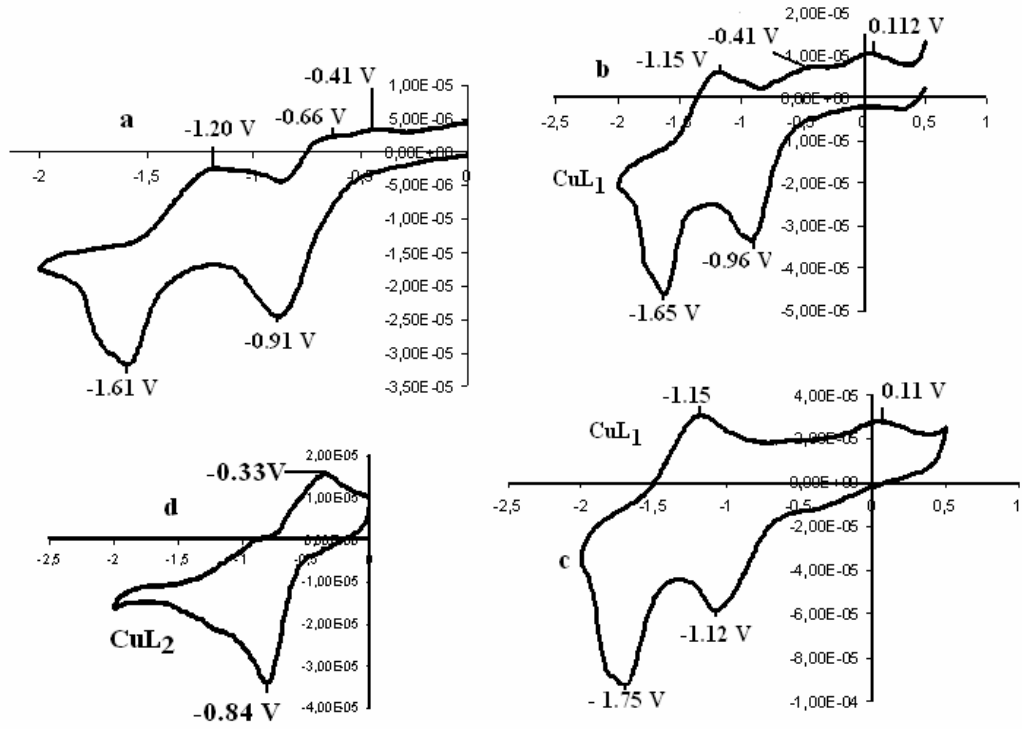
Ek şekil 14. VOL_1 kompleksi ve L_1H_2 ligandının spektrumlarının karşılaştırılması



Ek Şekil 15. VOL₁ kompleksinin DMF de alınmış elektronik Őektrumu.

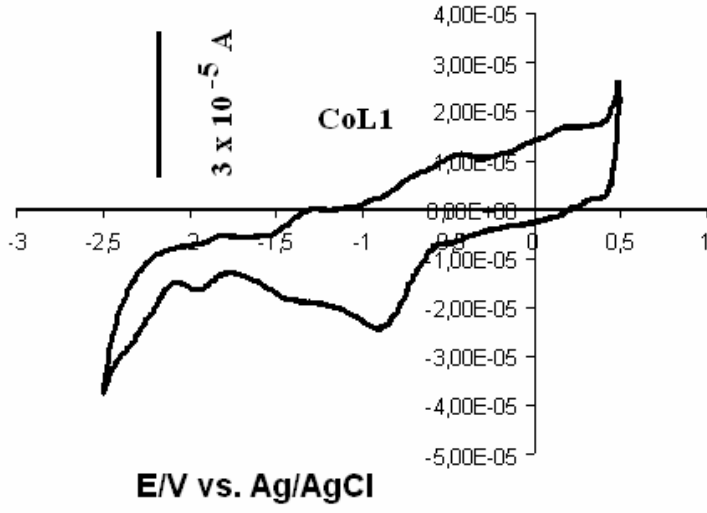


Ek Şekil 16. L_1H_2 'ın DMF özeltisinde (10^{-3} M) -1.5 ÷ + 1.5 V aralığında eşliğinde ve 0.3 M Et_4NBF_4 yardımcı elektrolit eşliğinde alınmış dönüşümlü voltammetri eğrileri.

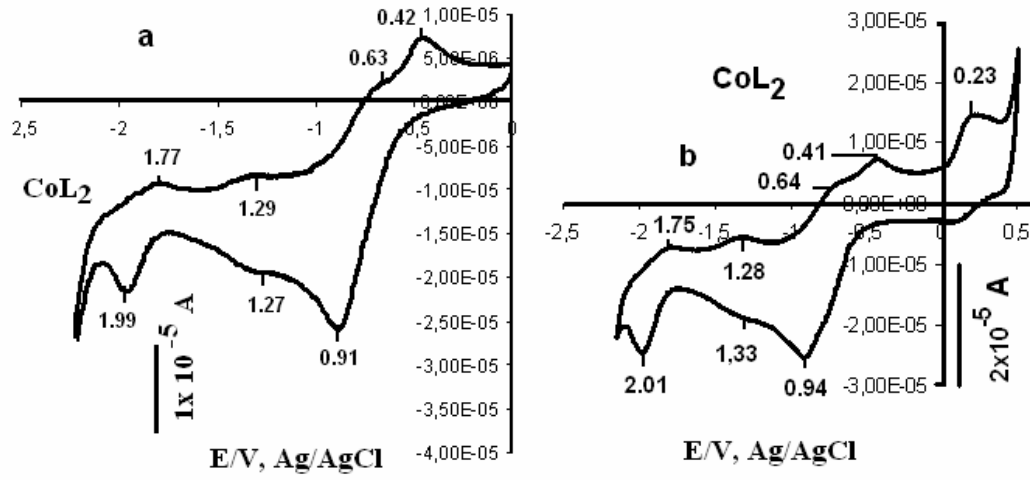


E/V vs. Ag/AgCl

Ek şekil 17. CuL₁ ve CuL₂ komplekslerinin DMF çözeltisi ve değişik voltajlarda ardışık olarak taranan voltammogramları, tarama hızı 0.3 V/san: a) -2.0 ÷ 0.0 V aralığında; b) ve c) -2.0 ÷ (+) 0.5 V aralığında taranmıştır. Eğrilerin üzerinde indirgenme ve yükseltgenme değerleri gösterilmiştir; d) CuL₂ nin -2.0 ÷ 0.0 aralığında katodik indirgenme eğrisi.



Ek şekil 18. CoL₁ komplekslerinin (8x10⁻⁴ M) DMF çözeltilisinde taranan voltammogramı; tarama hızı 0.3 V/san.



Ek şekil 19. CoL₂ kompleksinin (5×10^{-4} M) DMF çözeltisi ve değişik voltajlarda ardışık olarak taranan voltammogramlar a) $-2.25 \div 0.0$ V ve b) $2.25 \div 0.50$ V vs. AgCl aralıklarında ve $v = 0.3$ V/s. tarama hızında

ÖZET

Bu çalışmada 4,4'-dibenzanilid ve 4,4'-dibenzilamin bis-fenil diaminleri ve 3,5-di-*tert*-butilsalisilaldehit temelinde yeni beş dişli (L_1H_2) ve dört dişli (L_2H_2) bis(3,5-di-*tersiyer*-butilsalisilaldimin)difenildiamin ligantları ve onların Cu(II), Co(II) ve VO(II) metal iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları, elementel analiz, spektroskopik (IR, UV/Vis, 1H NMR, EPR), manyetik ve elektrokimyasal teknikleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II) ve Co(II) iyonları ligantların her ikisi ile, VO(II) ise sadece L_1H_2 ligandı ile kompleks oluşturduğu kanıtlanmıştır.

CuL_1 kompleksinin IR (ν_{NH} , $\nu_{C=O}$ ve $\nu_{CH=N}$ düşük frekanslara kayması), elektronik (650 nm) spectral ve manyetik momentum (1.85 B.M) verilerine dayanarak onun kare piramit yapısında olduğunu önerilmiştir. CuL_2 kuvvetli çözücülerde bile iyi çözünmediğinden onun elektronik spektrumunda d-d geçişlerinden kaynaklanan pikler gözlenmemiştir. Manyetik süsessibilitite ölçümleri CuL_2 de bir mol Cu(II) ye karşı gelen manyetik momentum değerinin beklenen 1.8-2.0 B.M yerine 2.79 B.M olması bu kompleksin iki çekirdekli yapıda, (Cu_2L_2), olduğunu kanıtlamıştır. Bu değer beklenenden (1.73-1.95 B.M) çok büyük olması Cu_2L_2 de Cu(II) merkezleri arasında ferromanyetik etkileşimin yer aldığını göstermektedir. CoL_1 ve CoL_2 kompleksleri için 2,54 B.M ve 4.35 B.M manyetik momentum değerinin bulunması ve elektronik spektrumlarında sırasıyla [904 (15) ve $\lambda > 1100$ nm] ve 888(15) ve $\lambda > 1100$ nm bölgelerinde piklerin gözlenmesi CoL_1 in düşük spinli kare piramit yapıda, CoL_2 in ise yüksek spinli ve tetrahedral yapıda olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalar L_2H_2 ligandının VO(IV) ile kompleks oluşturmadığını ortaya koymuştur. VO_L_1 kompleksi diamanyetiktir ve oktahedral geometride olduğu önerilmiştir. VO_L_1 nin DMF, DMSO ve $CHCl_3$ pekiyi çözünmediğinden onun elektronik spektrumlarında d-d geçişlerinden kaynaklanan piklerin gözlenmemiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışları DMF de incelendiğinde sadece CuL_1 , CuL_2 , CoL_1 ve CoL_2 komplekslerinin voltammogramlarında ligand ve metal merkezli yarı dönüşümlü redoks proseslerin yer aldığı gözlenmiştir. Pozitif potansiyel bölgelerdeki taramalarda herhangi bir eğri gözlenmemiştir. Bu sonuç gösteriyor ki, sentezlenen kompleksler yükseltgenmeye karşı çok dayanıklıdır.

SUMMARY

In this study some new pentadentate (L_1H_2) and tetradentate (L_2H_2) bis(3,5-di-*tert*-butyl-salicylidene)diphenyldiamine ligands derived from 4,4'-dibenzanilid ve 4,4'-dibenzilamin bis-phenyl diamines and 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde their Cu(II), Co(II) and VO(IV) complexes have been prepared. The compounds have been studied by elemental analysis, spectroscopic (IR, UV/Visible, 1H NMR, EPR), magnetic and electrochemical techniques. It has been found that both ligands formed Cu(II) and $Cu_2(II)$ complexes but VO(IV) ion is complexed only with L_1H_2 ligand.

According to IR (ν_{NH} , $\nu_{C=O}$ ve $\nu_{CH=N}$ shifts to lower frequencies), electronic (650 nm) spectral and magnetic moment (1.85 B.M) data for CuL_1 a square pyramid geometry is suggested that this complex. Due to weak solubility of CuL_2 even in strong polar solvents the bands of d-d transitions in its electronic spectra did not observed. The obtained magnetic of CuL_2 (2.79 B.M) per 1 mol Cu(II) is higher than those expected (1.8-1.95 B.M) which indicate that this complex has binuclear structure. The fact that Cu_2L_2 possess significantly higher magnetic moment suggests the existence ferromagnetic interactions between Cu(II) centers.

The obtained magnetic moments of 2.54 and 4.35 B.M for CoL_1 and CoL_2 complexes and appearance the absorption bands in the ranges [904 (15) and $\lambda > 1100$ nm] and [888 (15) and $\lambda > 1100$ nm] suggest that CoL_1 is low spin and has square-planar pyramid geometry and CoL_2 is higher spin and has tetrahedral geometry, respectively.

It has been found that no complexation takes place between L_2H_2 ligand and VO(IV). $VO(L_1)$ is diamagnetic and for this complex octahedral geometry suggested. Because of $VO(L_1)$ exhibits low solubility in DMF, DMSO and $CHCl_3$ solvents no absorptions originated from d-d transitions were detected in its electronic spectra.

The study of the electrochemical behaviors of these complexes revealed that only CuL_1 , CuL_2 , CoL_1 ve CoL_2 complexes exhibit metal centered reduction processes in the negative potentials. Scanning in the positive side did not give any curve. This indicates that the synthesized complexes are not redox active in this region.