

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-(METİLTİOSÜBSTİTÜEFENİL)-3,5-Dİ-TERT-BÜTİL-
SALİSİLALDEMİNLERİN BAKIR(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Nazlı KONAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2006**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-(METİLTİOSÜBSTİTÜEFENİL)-3,5-Dİ-TERT-BÜTİL-
SALİSİLALDEMİNLERİN BAKIR(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Nazlı KONAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2006**

Doç. Dr. Eşref TAŞ danışmanlığında Nazlı KONAK'ın hazırladığı “ **N-(metiltiosübtüefenil)-3,5-di-tert-bütıl-salisilaldeminlerin Bakır(II) Kompleksinin Sentezi, Spektroskopik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi** ” konulu bu çalışma 27/01/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ

Üye: Doç. Dr. Hamdi TEMEL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Veli KASIM

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

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 649

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
EKLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Schiff Bazları.....	5
2.1.1. İki dişli schiff bazları ve metal kompleksleri.....	5
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri.....	5
2.1.3. Schiff bazlarında tautomerizasyon.....	7
2.2. Cu(II) Schiff Bazlarında Kompleksler.....	11
2.3. Üç Dişli Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	22
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	24
4.1. N-(Metiltiosübtitüefenil)-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandlarının sentezi (L _x H).....	24
4.1.1. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L ₁ H).....	24
4.1.2. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L ₂ H).....	25
4.1.3. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L ₃ H).....	25
4.2. N-(Metiltiosübtitüefenil)-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi (Cu(L _x) ₂).....	26
4.2.1. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L ₁) ₂].....	26
4.2.2. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L ₂) ₂].....	27
4.2.3. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L ₃) ₂].....	28
4.3. Schiff Bazı Ligandlarının Karakterizasyonu.....	28
4.4. Cu(L _x) ₂ Komplekslerin Karakterizasyonu.....	31
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	40
EKLER.....	41
ÖZET.....	47
SUMMARY.....	48

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

N-(METİLTİOSÜBSTİTÜEFENİL)-3,5-Dİ-TERT-BÜTİL-SALİSİLALDEMİNLERİN BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nazlı KONAK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Eşref TAŞ

Yıl: 2006, Sayfa: 48

Bu çalışmada metiltiosübstitüefenil ve 3,5-di-tert-bütilsalisilaldehit temelinde bazı yeni N-(metiltiosübstitüefenil)-3,5-di-tert-bütilsalisilaldeminlerin Schiff bazları ve onların Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Cu(II) komplekslerin ve Schiff bazı ligandların yapılarının karakterizasyonunda elementel analiz, manyetik süsseptibilite, dönüşümlü voltametri ve spektroskopik (IR, UV/Vis, NMR) teknikleri kullanıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda ligandlar, Cu(II) ile kompleks oluşturmuştur. Cu (II) komplekslerinin manyetik momentum değerleri ($1.82 - 1.90 \mu_B$), bu iyonların beklenen spin momentum değerlerinde olduğu saptanmıştır. Cu(II) komplekslerinin $CHCl_3$, DMSO, DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlerine dayanarak, bozuk tetrahedral geometride oldukları söylenebilir.

ANAHTAR KELİMELER : Geçiş Metal Kompleksleri, N-(metiltiosübstitüefenil)-3,5-di-tert-bütilsalisilaldeminler, onların Cu(II) Kompleksleri, Spektroskopi, Elektrokimyasal Davranışlar.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Cu(II) COMPLEX WITH N-(METHYLTIOSUBSTITUEPHENLY)-3,5-DI-TERT- BUTLYSALICYLALDEMINE

Nazlı KONAK

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Eşref TAŞ
Year: 2006, Page: 48

In this study some new N-(methyltiösübstitüephenly)-3,5-di-tert-butlysalicylaldemine Schiff bases and their Cu(II) complexes derived on the basis of methyltiösübstitüephenly and 3,5-di-tert-butlysalicylaldehyde. The structure of Cu(II) complexes and Schiff base ligands have been characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility, cyclic voltammetry and spectroscopic (IR, UV/Vis., NMR) techniques.

It has been found that all ligands formed Cu(II) complexes. The obtained magnetic moments of Cu(II) (1.82-1.90 μ_B) complexes were expected for spin moments for these ions. On the basis of electronic spectral data recorded in CHCl₃, DMF and DMSO, the Cu(II) complexes have a distorted tetrahedral geometry in above solvents.

KEY WORDS : Transition Metal Complexes, N-(methyltiösübstitüephenly)-3,5-di-tert-butlysalicylaldemine and their Cu(II) Complexes, Spectroscopy, Electrochemical Properties.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca ve tezimin hazırlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. EŞref TAŞ'a teŐekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Yrd. Doç. Dr. Veli KASIM'a, Bedriye DEVECİ'ye, Zeynep AKPINAR'a ve Mehmet Emin ÇOBAN'a teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Ligandların elektronik spektrumları.....	31
Çizelge 4.2. Cu(L _x) ₂ komplekslerinin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve manyetik momentum değerleri.....	32
Çizelge 4.3. Ligand ve komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları (M.A.), erime noktaları (E.N.), verimleri ve elementel analiz sonuçları.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi	5
Şekil 2.2. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) schiff bazları.....	6
Şekil 2.3. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları.....	7
Şekil 2.4. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü.....	8
Şekil 2.5. Salisilaldiminlerle enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	9
Şekil 2.6. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu.....	10
Şekil 2.7. Üç dişli schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar.....	11
Şekil 2.8. Cu(II) schiff bazlarıyla kompleksleri.....	12
Şekil 2.9. d-d geçişleri.....	13
Şekil 2.10. İki dişli n-alkil salisilaldiminatların Cu(II) kompleksleri.....	14
Şekil 2.11. Bis(N-Aril salisilaldimin) kompleksi.....	16
Şekil 2.12. Salisilaldemin grubunun paralel-basamak hali.....	16
Şekil 2.13. Salisilaldemin grubunun düzlemsel hali.....	16
Şekil 2.14. Cu(II) salisilaldeminatları.....	18
Şekil 2.15. β-ketoiminat kompleksleri.....	19
Şekil 2.16. “Adduct” kompleksleri.....	19
Şekil 2.17. Üç dişli schiff bazları kompleksleri.....	20
Şekil 4.1. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının sentezi (L ₁ H).....	24
Şekil 4.2. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının sentezi (L ₂ H).....	25
Şekil 4.3. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının sentezi (L ₃ H).....	26
Şekil 4.4. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L ₁) ₂].....	27
Şekil 4.5. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L ₂) ₂].....	27
Şekil 4.6. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L ₃) ₂].....	28
Şekil 4.7. Fenolimin (A), keto-amin (B) tautomer yapıları.....	29
Şekil 4.8. Cu(L ₁) ₂ kompleksinin katodik (-1.75 ÷ 0.0 V) ve anodik (0.0 ÷ +1.5 V) alanlarda alınmış voltammetrik eğrileri.....	34
Şekil 4.9. Cu(L ₂) ₂ kompleksinin asetonitril çözeltisinde ve azot ortamında -1.75 ÷ 1.25 V (a) aralığında ve anodik (0.0-1.85 V) (b) bölgede taranmış voltamogramları.....	35
Şekil 4.10. Cu(L ₃) ₂ kompleksinin asetonitril çözeltisinde katodik bölgede -1.5 ÷ 0.0 V bölgesinde (a) ve -1.5 ÷ + 1.25 V (b) aralığında alınmış voltamogramları.....	36

EKLER DİZİNİ

	Sayfa No
EK 1. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları.....	41
EK 1a. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının IR spektrumu (L ₁ H).....	41
EK 1b. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (Cu(L ₁) ₂).....	41
EK 1c. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının IR spektrumu (L ₂ H).....	42
EK 1d. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (Cu(L ₂) ₂).....	42
EK 1e. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının IR spektrumu (L ₃ H).....	43
EK 1f. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (Cu(L ₃) ₂).....	43
EK 2. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin ¹ H ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	44
EK 2a. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının ¹ H-NMR spektrumu (L ₁ H).....	44
EK 2b. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının ¹³ C-NMR spektrumu (L ₁ H).....	44
EK 2c. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının ¹ H-NMR spektrumu (L ₂ H).....	45
EK 2d. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının ¹³ C-NMR spektrumu (L ₂ H).....	45
EK 2e. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının ¹ H-NMR spektrumu (L ₃ H).....	46
EK 2f. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının ¹³ C-NMR spektrumu (L ₃ H).....	46

SİMGELER DİZİNİ

CHCl ₃	Kloroform
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin en önemli sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve geniş kullanım alanlarıdır.

Geçiş metallerinin Schiff bazlarıyla kompleksleri 1930 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 yıllarda başlayarak daha geniş şekilde incelenmiştir. Özellikle süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared ve elektronik spektrumları etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar ağırlıklı olarak yapılmıştır (Sacconi ve ark., 1962; Yamada ve ark., 1966; Kogan ve ark., 1963). Daha sonraki çalışmalarda iki-, üç-, dört- dişli salisilaldiminler ve onların geçişi 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; Haris ve Sinn, 1968) gibi kimyanın temel problemlerinin incelenmesinde, elektronik ve geometrik faktörlerin rolünün açıklanmasına kolaylık sağlandığı için araştırmacılar tarafından geniş surette incelenmektedir. Son yıllarda Schiff bazlarının metal kompleksleri karbonilleme hidroformilasyon, indirgeme, yükseltgenme ve epoksitleşme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmalarından dolayı ilgili çalışmalar daha çok önem taşımaktadır. (Hüseynova ve ark., 1982; Kasumov, 2001). O zamandan günümüze kadar geçiş metalleri kompleksleri; organik kimyanın,

fizikokimyanın, analitik kimyanın, biyoinorganik kimyanın sıkı incelenen dalları arasında özel bir yer tutmaktadır.

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

Bir kompleks veya şelat bileşiğinin oluşumu, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak davranan ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile, moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna dayanmaktadır. Bu nedenle koordinasyon bileşikler organik ve inorganik karakterlerin bileşimi olarak karşımıza çıkarlar ve klasik kimyasal teoriler bu bağ karakterlerini aydınlatmada güçlük çeker .

Periyodik sistemin yaklaşık olarak bütün metalleri kompleks ve şelat oluşturabilirler. Çok sayıda kompleks ve şelat oluşturucu metal bilinmekle beraber, metalle bağ oluşturan donör atomları yalnız 5. ve 6. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir.

Şelatlar renkli çözeltiler vermelerinden, iç kompleks tarzında olanların sudaki çözünürlüklerinin az olmasından yararlanılarak spektrofotometrik ve gravimetrik olarak tayin edilebilirler. Şelatların bu özellikleri analitik kimyada bir çok metalin nicel ve nitel tayinlerinde kullanım alanı bulmuştur. Metallerle şelat kompleksleri verebilen ligandlar kullanılarak metallerin nitel ve nicel analizleri yapmak mümkündür. Analize imkan veren şelat bileşiklerinin uygun çözücülerde renkli çözeltiler oluşturmaları ve iç tuz yapısında olanların sudaki çözünürlüklerinin az olmasıdır.

Genellikle aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri “Model Bileşikler” olarak bir çok enzimlerin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerin rolü ve fonksiyonlarını açıklaması, onlarda gerçekleşen elektron transferi reaksiyonlarının 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 bu konuda araştırmacılar tarafından geniş çalışmalar yapılmaktadır (Dwyer ve Mellor, 1964). Son yıllarda sterik engelli tert-bütül sübstitüe fenol grupları taşıyan ligandların kompleksleri, özellikle Mannich tepkimesine göre 2-hidroksi-aminlerin kompleksleri ve 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehit temelinde sentezlenen şelatlarla ve salen tipi metal komplekslerine ilgi daha da artmıştır. 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-butül-2-hidroksibenzaldehitin bazı salen tipi Mn(III), Co(III), ve Cr(III) kiral kompleksleri etkili katalizör olarak uygulanmaktadır. V.T. Kasumov ve Arkadaşları 80 yıldan başlayarak 2,6-di-tert-butül-fenol ve di-tert-butül-sübstitüe anilinler temelinde sterik engelli redoks-aktif özelliği taşıyan iki dişli, üç dişli ve dört dişli salisilaldiminler, arilazoligantlar, naftaldiminler, β-ketoiminler ve onların geçiş metal komplekslerinin koordinasyon kimyasını geliştirmiştir. Bu çalışmalarda beklenmedik enteresan reaksiyonlar ve radikal kompleksler sentezlenerek onların kristal yapıları, spektroskopik ve redoks özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmaların geliştirilmesi açısından onların yapısal benzerleri olan fakat araştırmacıların dikkatini pek çekemeyen di-tert-bütül-sübstitüe salisilaldehidin aromatik ve alifatik birincil aminlerle bidentat salisilaldiminleri ve onların komplekslerinin pek incelenemediği literatür taramasından anlaşılmıştır.

Koordinasyon bileşikleri günümüzde tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, suların sertliğini giderilmesi, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör, maddelerin sentezi gibi alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bunların yanında iyon değiştiriciler ve otooksidasyon

katalizörlerin bir çoğu metal şelatlarıdır. Şelatlar son yıllarda büyük ilerlemeler kaydeden polimerizasyon endüstrisinde önemli ölçüde kullanım alanı bulmuştur. Diğer taraftan özellikle metal-karbonil kompleksleri, organik aldehit ve asitlerin sentezinde ve olefinlerin hidrejenasyonunda katalizör olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

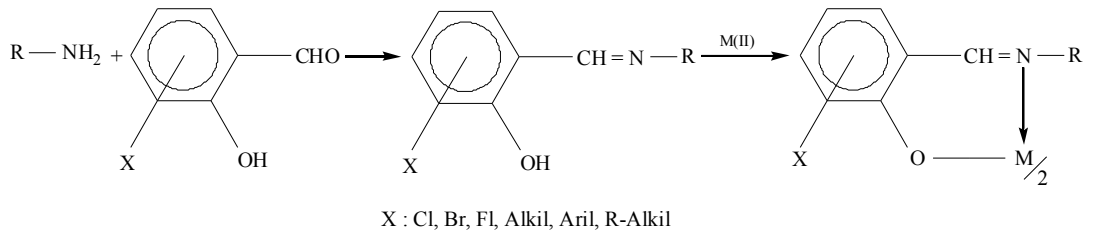
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

Schiff Bazları Alman kimyacı H. Schiff tarafından 1869 yılında ilk kez çalışıldı. Aldehidin farklılığına göre isimlendirilir. Schiff bazları primer alkil aminler, diaminler, poliaminler, aromatik aminlerin farklı çeşitlerinin salisilaldehit ve başka hidroksi karbonilli bileşiklerle kondenzasyonu üzere sentezlenmektedir. Bu bileşikler kuvvetli kompleksiyon olmakla beraber çözücünün polarlığına bağlı olarak proton tautomerizasyonuna maruz kalabilmekte ve aynı zamanda cis- trans- izomerleri halinde bulunabilmektedirler. Aşağıda değişik dişli Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin sentezleri ile ilgili bazı reaksiyonlar gösterilmiştir (Dwyer ve ark., 1964).

2.1.1. İki dişli schiff bazları ve metal kompleksleri

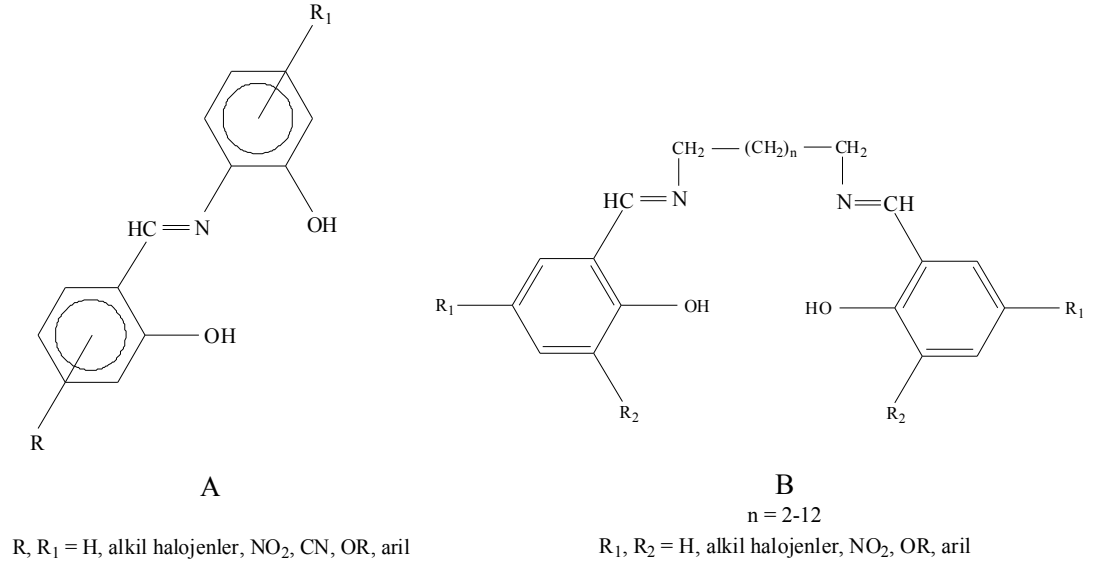
Primer aminlerin, salisilaldehitlerle kondensasyon reaksiyonu ile dişli Schiff bazları oluşur. Daha sonra Schiff bazları ligantları metal tuzları (metal asetatları, metal klorürleri, nitratları v.s.) ile tepkimeye sokularak kompleks bileşikler elde edilebilir. Aşağıdaki tepkimeleri bunlara örnek verebiliriz (Holm ve ark., 1966).



Şekil 2.1. Bis(N-Alkil salisilaldimin) kompleksi

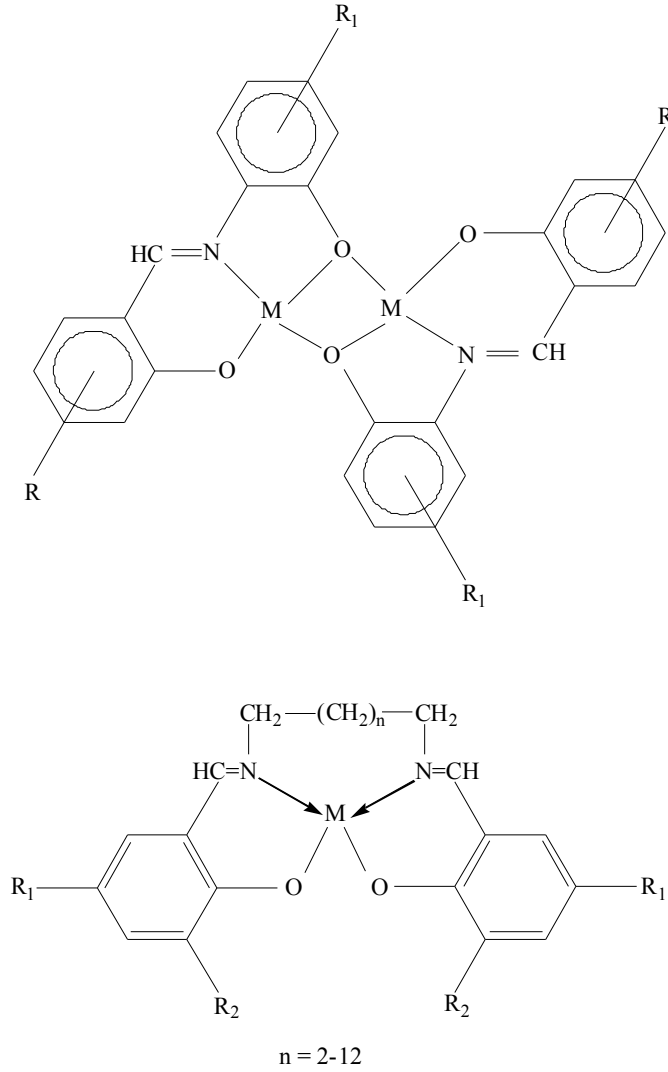
2.1.2. Üç dişli ve dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri

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



Şekil 2.2. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) schiff bazları

Üç dişli ligandlar geçiş metallerle iki çekirdekli M_2L_2 tipi metal komplekslerin oluşturuyor. Bu kompleksler de metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerine 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 oluşturuyorlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır (Harris and Sinn, 1968).



M_2L_2

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

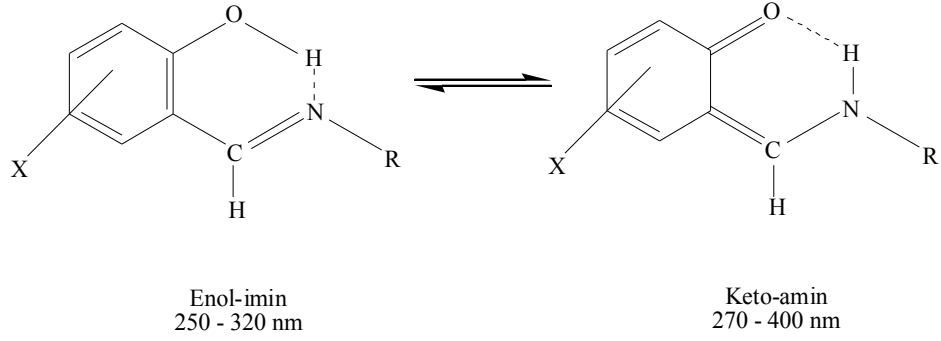
$R, R_1, R_2 = H, \text{halojenürler}, NO_2, CN, CHO, OR, \text{alkil, aril}$

Şekil 2.3. Üç dişli ve dört dişli salisilaldiminlerin oluşturdukları iki çekirdekli ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

2.1.3. Schiff bazlarında tautomerizasyon

Asidik α , β hidrojeni olan, çift bağ içeren hetero atomun (N, O, S, P) fonksiyonel gruplu bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen, birbirine dönüşebilen, özel

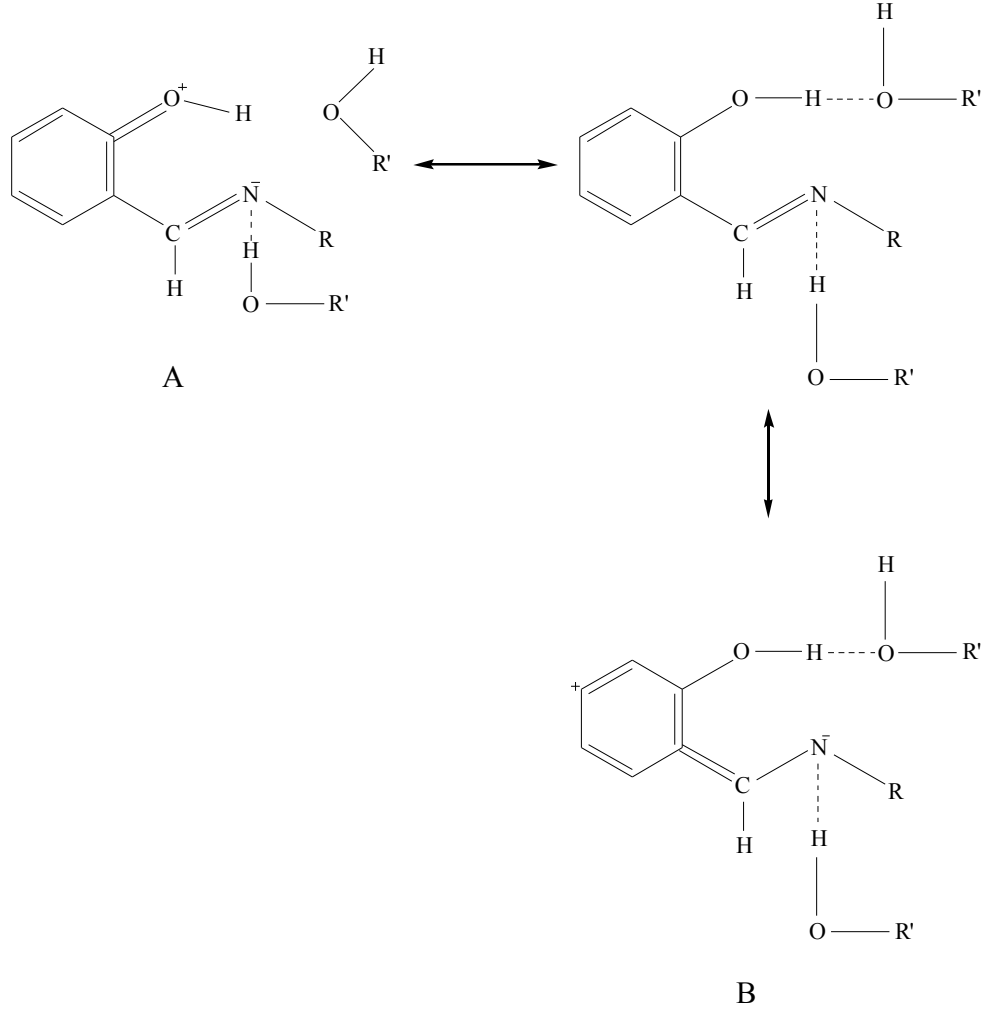
bir yapı izomerleridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve α hidrojenin yerinden kaynaklanır. İki dişli salisilaldiminlerde en fazla incelenen özelliklerden birisi onların yapılarından kaynaklanan enol-imin \leftrightarrow keto-amin tautomerizasyonudur(Holm ve ark., 1966).



Şekil 2.4. Schiff bazlarının tautomer dönüşümü

Enol-imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha karardır. 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 ya da çok zayıf şiddetli omuz olarak gözükür (Lewis ve Wilki, 1960).

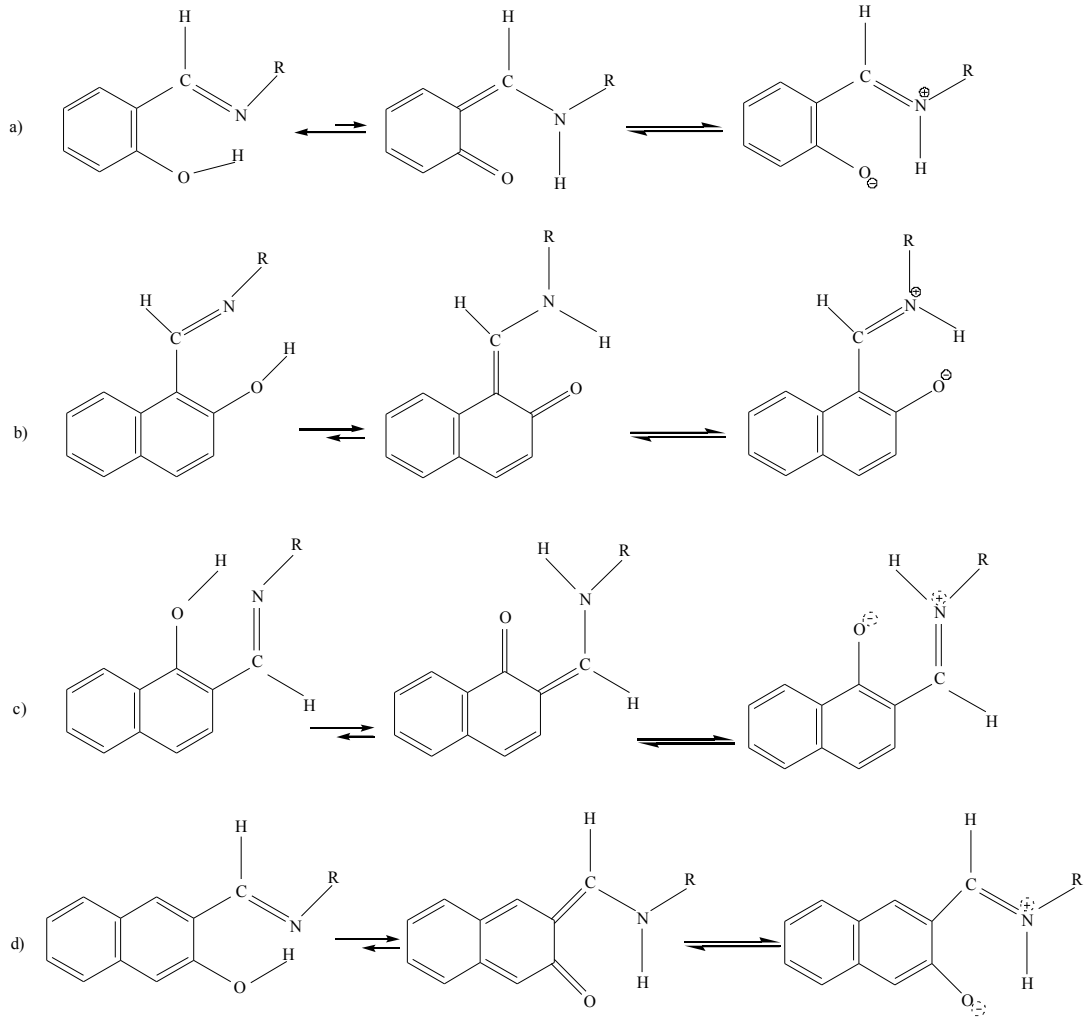
Keto-amin tautomeri değişik bipolar rezonans yapıları (A ve B) hidroksil grubu içeren kuvvetli polar çözücü (alkollerde) moleküllerin oluşturduğu H-bağı vasıtası ile daha da kararlı hale getirilir (Holm ve ark., 1966).



Şekil 2.5. 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 ligandların kristal yapılarında bipolar iyonların varlığı net şekilde gözükmemektedir. Hatırlatalım ki, tautomerizim olayı hem sıvılarda hem de katılarda sadece ısı (termokromizim) ve radyasyon (fotokromizim) etkisi ile de ortaya çıkabilir. Bundan başka tautomerizimin bu veya diğer şekilde gözüküp gözükmemesi Schiff bazının yapısındaki süstitüentlerin pozisyonuna ve süstitüentin sterik etkisine de bağlıdır. Aşağıdaki değişik salisilaldiminler ve naftalaldiminlerde tautomer yapıların ligandın yapısına bağlılığı gösterilmiştir. Şekilden gözüktüğü gibi naftaldiminlerde denge ağırlıklı olarak kinoid yapısına

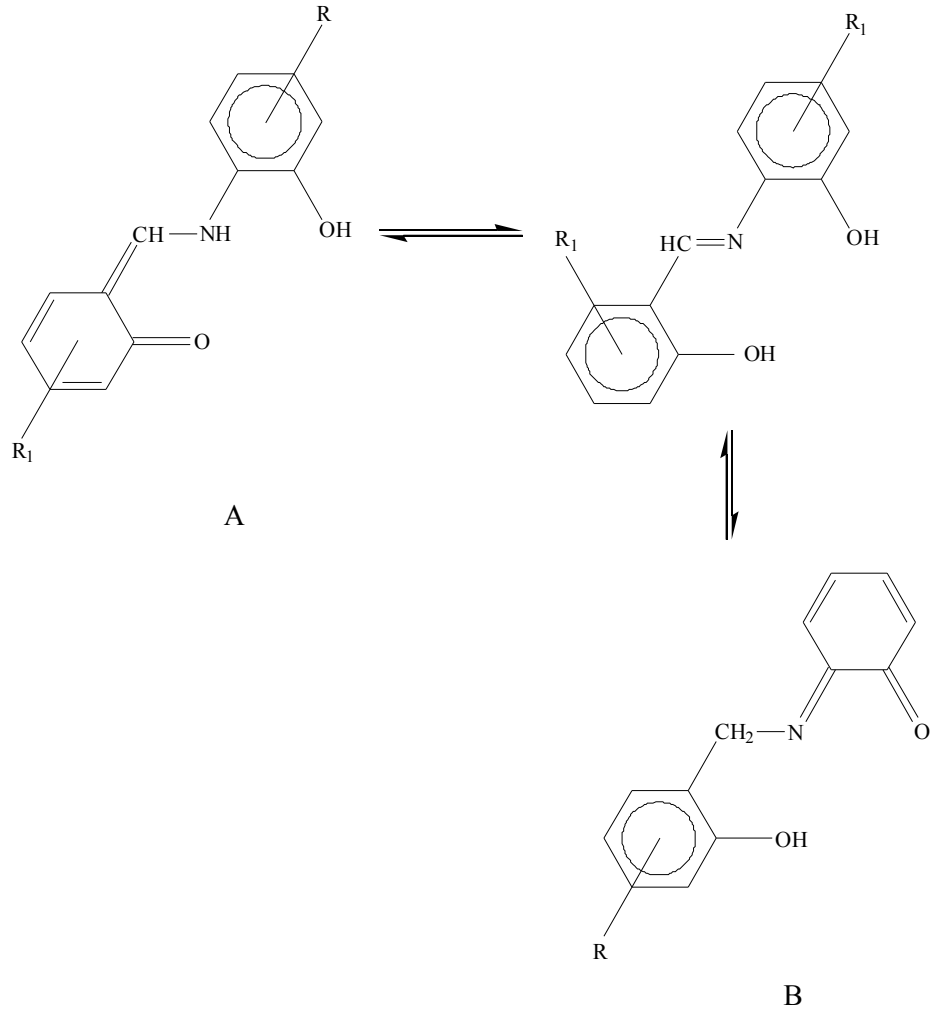
doğru kaymaktadır. Şekilde gösterilen N-Arilsüstitüe-3,5-di-tert-bütilsaliöldiminlerden bazılarında sterik etki nedeniyle 400 nm civarında ve daha yüksek dalga boylarında keto-imin tautomerinden kaynaklanan bant alkollerde gözükmemiştir.



Şekil 2.6. Değişik naftaldiminlerde enol imin-keto amin tautomerizmasının oluşumu

Keto-amin ve enol-imin yapılarının aynı çözücüde aynı zamanda var olması onların elektronik, IR ve bazen de $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından ayırt edilebilir.

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



R, R₁ : Degisik alkil, aril ve diger guruplar

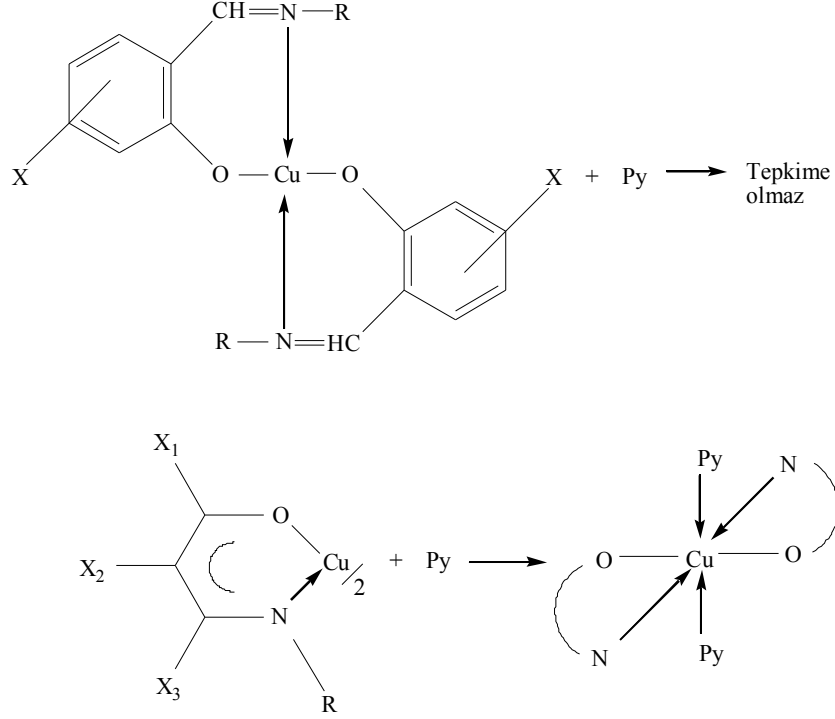
Şekil 2.7. Üç dişli schiff bazlarında oluşan tautomer yapılar

Şekil 2.7'deki tautomer yapıların üçü de metal iyonu ve tepkime koşullarına bağlı olarak kompleks oluşturabilirler.

2.2. Cu(II) Schiff Bazlarında Kompleksler

Cu(II) Schiff bazlarıyla kompleksleri incelenirken onların manyetik süsseptibilitelerinin metal iyonu koordinasyon sayısına, ligand alan kuvvet ve simetrisine bağlı olarak birçok bağıntı bulunmuştur.

Cu(II)'nin şelatları için 4,5,6 koordinasyon sayıları daha önemlidir ve bu şelatlar da ligandların donör atomlarından kaynaklanan ligand alan kuvveti önemli rol üstlenmiştir. Zayıf ligandlarla oluşan şelatlar koordinasyon sayısının artırılmasına meyillidir.



Şekil 2.8. Cu(II) schiff bazlarıyla kompleksleri

Lewis ve Walton Ligand Alan Teorisine göre oktahedral Cu(II) komplekslerinin manyetik momentumlarının 1.9-2.0 μ_B olduğunu ve bu manyetik momentumlarını

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \left(1 - \frac{\alpha\lambda}{\Delta} \right)$$

bağıntısı ile hesaplanabileceğini göstermiştir.

Burada μ_0 – Spinden kaynaklanan manyetik momentum değeridir.

$$\mu_{\text{Cu}} = 1.73 \mu_B$$

λ - Cu iyonunda spin-orbital etkileşme sabitidir.

Δ - Temel enerji ile uyarılmış enerji arasındaki enerji farkıdır.

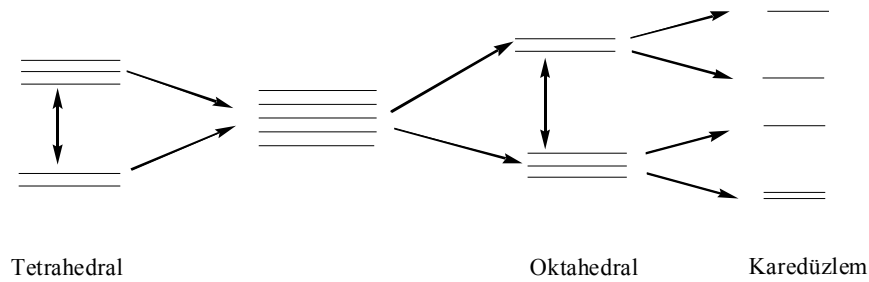
Karedüzlem Cu(II) komplekslerde oktahedral komplekslere göre manyetik momentum biraz düşük olur ($1.8 - 1.9 \mu_B$). Bunun sebebi karedüzlem alanda enerji seviyeleri arasında yarıma, oktahedrik alandakinden daha büyük olmasıdır (yani Δ büyür, μ_0 küçülür).

Cu(II)'in tetrahedral komplekslerinde ise μ_{eff} değeri 2.2'dir ve böyle komplekslerin μ_{eff} değeri sıcaklığa bağlılık gösterir.

İdeal düzgün tetrahedral simetriden sapmalarda μ_{eff} değeri azalır. Bazı durumlarda böyle konfigürasyonlar için (bozuk geometri için) yapısının belirtilmesine kesin karar verilemez.

Diğer yandan cis ve trans düzlemsel izo yapılarının farklandırılması oldukça zordur. Kompleks bileşiklerin geometrisinin belirlenmesinde elektronik spektrumları ile μ_{eff} değerlerinin birlikte değerlendirilmesi ile daha fazla bilgi elde edilebilir.

Örneğin; Sacconi-Sinn çalışmalarında iki dişli salisilaldehitlerini inceleyerek karedüzlem konfigürasyonundan tetrahedral konfigürasyonuna geçişte d-d geçişlerinden kaynaklanan bantların daha uzun dalga boylarına kaydığını göstermiştir. Bu da Ligand Alan Teorisi ile bağdaşmaktadır.

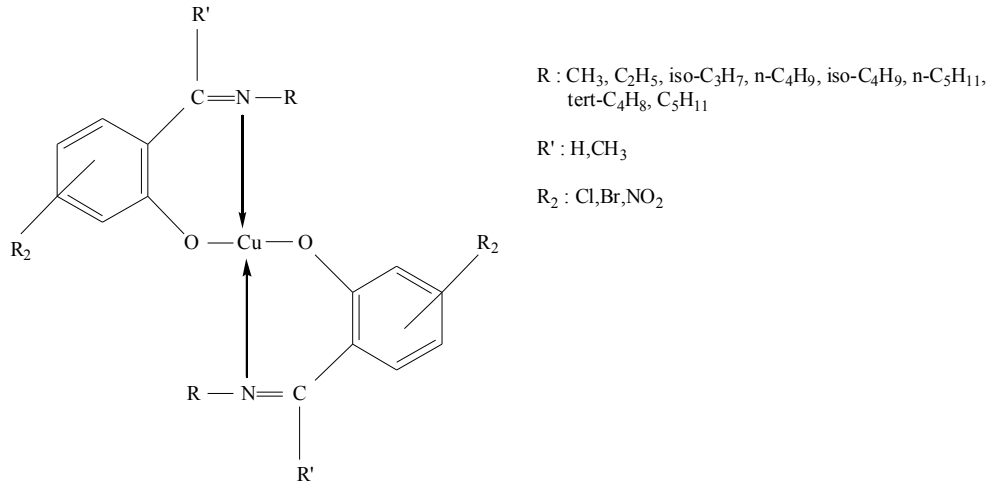


Şekil 2.9. d-d geçişleri

Fakat bu n-alkil salisilaldiminatların ara konfigürasyonların (ideal tetrahedral ile karedüzlem arasındaki yapılar) belirtilmesinde başarılı olmamıştır.

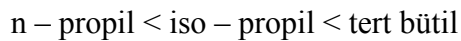
Ancak X-ışınları yapı verilerine dayanarak Cu(II) n-alkil salisilaldiminatların geometrilerinin düzgün tetrahedral ve karedüzlem arasında olduğu bulunmuştur. Buna rağmen elektronik spektrumlarda karedüzlemden tetrahedral geometriye geçişte önemli değişiklikler olmamıştır. Bu yüzden sadece elektron spektrumlarına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

Kompleks bileşiklerin yapılarını daha mükemmel karakterize edebilmek ancak onların dipol momentumuna bakmakla mümkündür. Bu çalışmada ilk kez olarak Holm, Sacconi, Kogan, Osipov ve arkadaşları tarafından yapılmıştır.



Şekil 2.10. İki dişli n-alkil salisilaldiminatların Cu(II) kompleksleri

Bir dentat N-alkil salisilaldiminatların steriokimyası, spektroskopi ve röntgen yapı analizi yönetimiyle birçok araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalarda R₂ sübsititüentlerden bağımsız olarak n-alkillerde oluşan komplekslerin karedüzlem, tert-bütilde tetrahedrik, diğerlerinde (R₂ sübsititüentlerinden) ise bozuk tetrahedrik yapıli şelat halkalarının olduğu bulunmuştur. Bununla beraber iso alkil sübsititüentlerin komplekslerinin yapıları R₂'ye bağlı olduğu bulunmuştur. Bu bileşiklerin dipol momentumları μ_{eff} R sübsititüentine bağlı olarak



olacak şekil de sağa doğru arttığı bulunmuştur.

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

Bu bileşiklerin ESR spektrumu incelendiğinde R alkil grubunun hacminin büyümesiyle spektrumun 9L (9 – dikey) bölgesindeki N atomundan kaynaklanan yarılmaların zayıfladığı bulunmuştur. Bu davranış Cu(II) iyonu çevresindeki atomuna bağlı olan süstitüentlerin hacminin artması, (sterik engelin) artması karedüzlemin geometrisini bozduğunu gösteriyor. Bu sırada alkil grupların hacminin büyümesiyle A_{\parallel} (Paralel) $I = 3/2$ 'sini çekirdeğinden $g_z(g_{\parallel})$ komponentinden olan yarılmaların azaldığı g_{\parallel} 'nin büyüdüğü bulunmuştur. Bu (A_{\parallel} ve g_{\parallel} çalışmalarından yararlanarak) karedüzlem yapının bozulma derecesi ile ilgili bir kriter olarak kullanılabilir.

Karedüzlemden tetrahedral yapıya geçişte

$A_{\parallel} \rightarrow$ Azalır

$g_{\parallel} \rightarrow$ Artar

Genelde karedüzlem yapılarda;

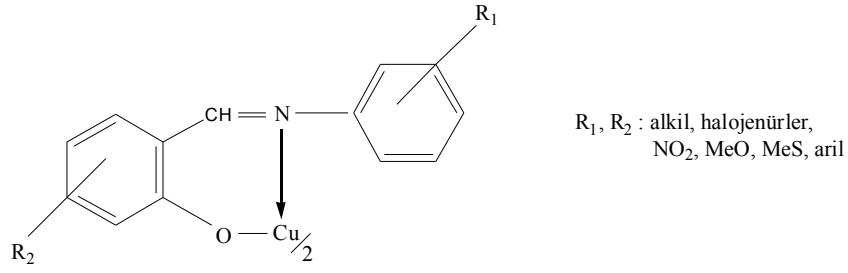
$A_{\parallel} \cong 180 - 200 \text{ G}$

$g_{\parallel} \cong 2.1 - 2.2$

Bozuk tetrahedral yapılarda;

$A_{\parallel} \cong 140 - 150 \text{ G}$

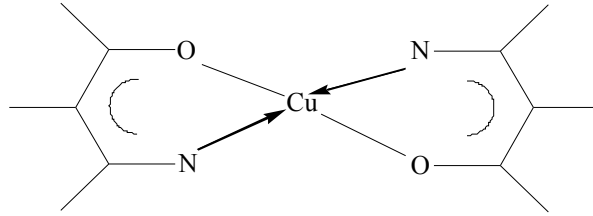
$g_{\parallel} \cong 2.25 - 2.50$ değişimleri gözlenir.



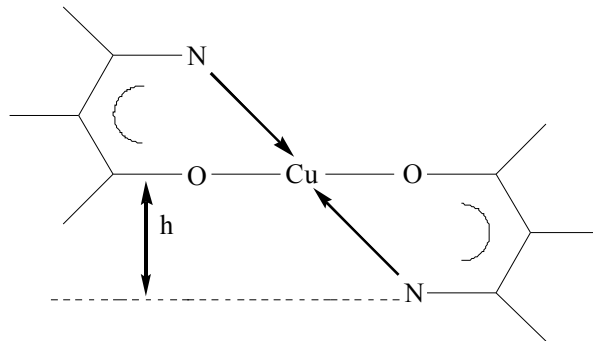
Şekil 2.11. Bis(N-Aril salisilaldimin) Cu(II) kompleksleri

Şekildeki bileşiklerin, kristal kimyasında renk izomerisinin (değişiminin) farklı metallere aynı ligandlarla yaptığı komplekslerle veya farklı ligandların aynı metallerle yaptığı kompleksleri arasında iso yapıli komplekslerinin incelenmesi, salisilaldeminlerin koordinasyon bileşiklerinde enteresan yönlerine ulaşılmıştır. Bu bileşiklerin yapılarının özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

I – Kompleksteki iki salisilaldemin grubunun paralel basamaklı (aynı seviyeli) olduğu görülür.



Şekil 2.12. Salisilaldemin grubunun paralel-basamak hali (bu yapı X-Ray ile aydınlatıldı)



Şekil 2.13. Salisilaldemin grubunun düzlemsel hali

II – N (Azot) atomuna bağlı olan alkil sübsitüentlerin Cu-N bağının uzunluğu arttığı bulunmuştur.

III – Merkez simetrisi olmayan N-alkil Cu(II) salisilaldiminatlarının meydana gelmesi büyük Cu(II)'ın Ni(II)'e göre daha aktif(istemli) olduğunu gösterir.

VI – Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının iso yapılı kompleksleri her zaman merkez simetride olduğu bulunmuştur.

V – Bu komplekslerde paralel basamaklı yapının ortaya çıkması, metal halkasındaki sübsitüentlerin sterik etkiden kaynaklandığı bulunmuştur.

IV – Basamaklı yapının meydana gelmesi molekülün yapılarını bozar ve bunun sonucunda elektron yoğunluğu şelat halkada (aromatik halkada) delokalizasyon olmasını azaltır. Bu da moleküllerin enerjisi açısından zor bir durumdur.

Moleküllerdeki sterik gerilme karedüzlem yapılı şelat halkasının tetrahedral veya bozuk tetrahedral konfigürasyonlara geçmesi yolu ile de aradan kalkar.

Sterik gerilimin ortadan kaldırılmasıyla bu veya diğer yolu verilen kompleksteki metal atomunun enerji açısından hangisinin en kararlı konfigürasyonu oluşturduğuna bağlıdır.

Örneğin iki dişli salisilaldeminlerle Ni(II) iyonu çoğunlukla karedüzlem yapılı, Cu karedüzlem veya bozuk tetrahedrik geometrili Zn(II) ve Co(II) iyonları ise her zaman tetrahedrik yapılı kompleksleri oluşturduğu biliniyor. Pt(II), Pd(II) çok kuvvetli sterik etki olduğunda bile karedüzlem yapılı kompleksler oluşturur. Bunun yanı sıra şelat halkasında ortaya çıkan bozulmanın derecesi metal atomuna bağlanan hetero atomlarının (S, N, O, ...) türüne bağlıdır.

Örneğin N-tert-bütil salisilaldiminatın Cu(II) kompleksi

a – (N-t-but-sal)₂Cu(II) (CuN₂O₂)

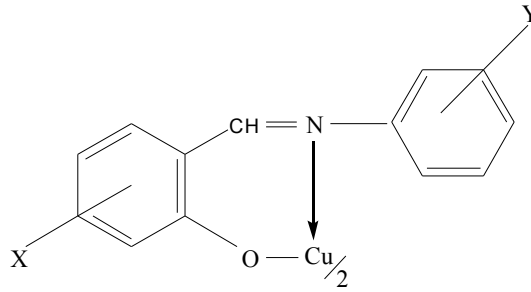
b – (N-t-but-pirrolidinat)₂Cu(II)

Komplekslerin yapıları karşılaştırıldığında b'nin a'dan farklı olarak karedüzlem olduğu, şelat S(kükürt) atomlarının sayısı arttıkça metal atomları genellikle karedüzlem yapıyı tercih ettikleri görülmüştür.

Ayrıca bir çok araştırmacı çalışmalarında;

a) Cu(II) salisilaldeminatları

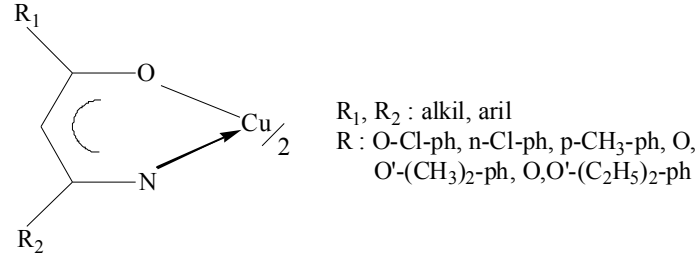
b) β-ketoiminat komplekslerinin stereokimyasal, manyetokimyasal özelliklerini incelemiştir. Yamada ve arkadaşları yukarıda adı geçen komplekslerinin yapılarını onların absorpsiyon elektronik spektrumları ve yansıma elektronik spektrumlarına göre ve de onların manyetik momentum değerlerine dayanarak adı geçen komplekslerin sterik engelli olmasına rağmen katı halde karedüzlem konfigürasyonunda olduğu bulunmuştur.



X : H, Cl, Br, NO₂, 3,4-Benzo

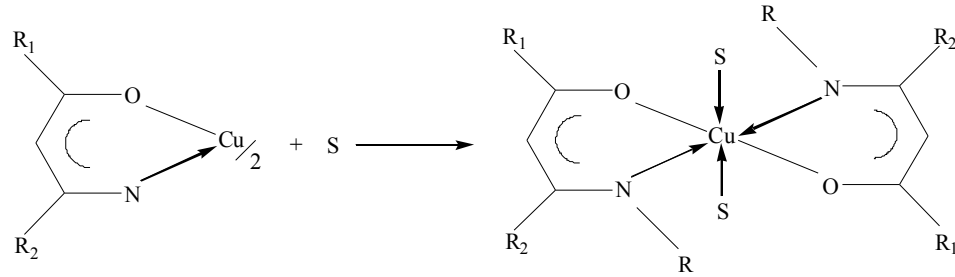
Y : 2,6(CH₃)₂, 2,6(C₂H₅)₂, 2,4(CH₃)₂, 2,4,6,(CH₃)₃

Şekil 2.14. Cu(II) salisilaldeminatları

Şekil 2.15. β -ketoiminat kompleksleri

Gerloch Holm ve arkadaşları, Kogan ve arkadaşları a-b tipi komplekslerde O (oksijen) atomu yerine S(kükürt) atomunun bağlandığı durumlarda şelat halkasının karedüzlem geometriye geçtiği ESR(EPR) ve X-Ray yöntemlerin yardımıyla bulunmuştur.

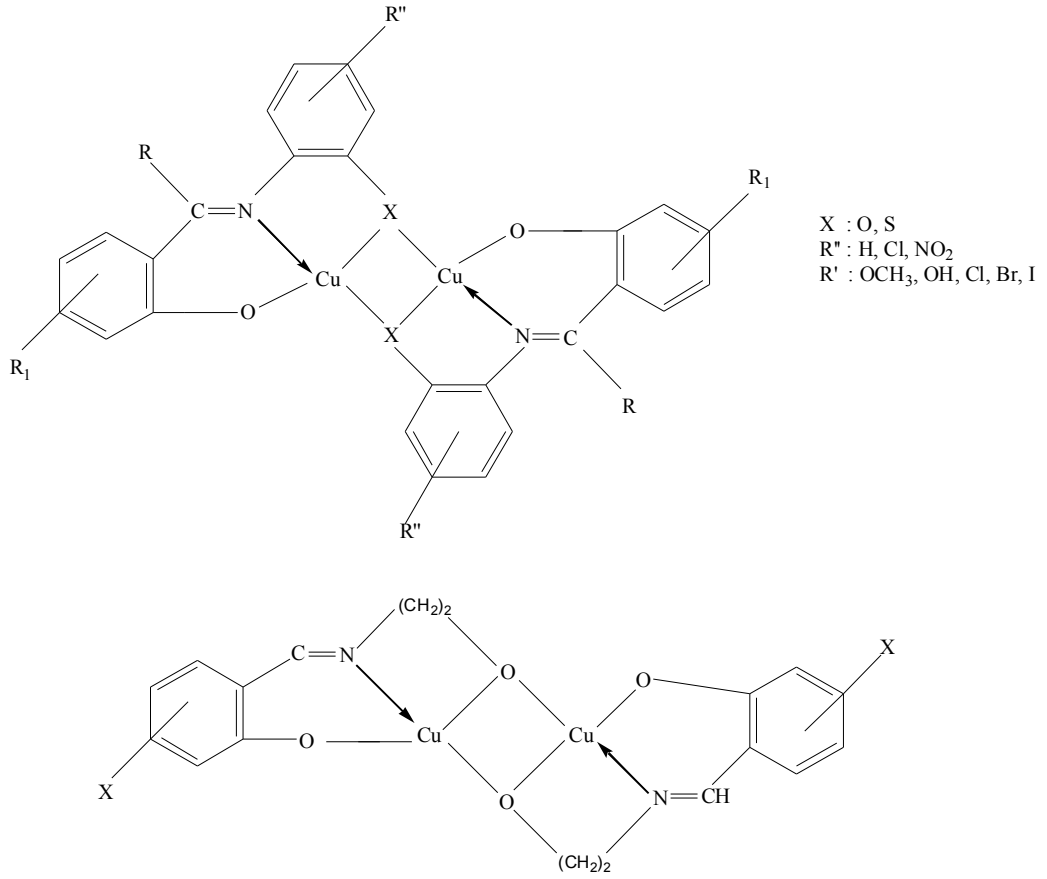
β -di ketonat ve β -ketoiminat(b)-Cu şelatlarının ESR ile incelerken çözücünün (donar) e^- verici artmasıyla ve sübsititüentlerinin elektronegativitesinin artmasıyla g-faktörü ve A^{Cu} (Cu' nın çekirdeğindeki yarıлма) değerlerinin arttığı bulunmuştur ki bu da polar çözücü moleküllerinin akseptorlerinin (e^- çekici grup) Cu ile elektrikleştiğini göstermiştir. Bu tür komplekslere “Adduct” kompleksleri denir.



Şekil 2.16. “Adduct” kompleksleri

2.3. Üç Dişli Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri

Aromatik ve alifatik aminlerinin salisilaldehiti ve kompleksleşmesi sonucunda meydana gelir. Bu ligandlar genellikle Cu(II) iyonu ile iki çekirdekli kompleksler oluşturur. Buna örnek olarak aşağıdaki yapılar yazılabilir.



Şekil 2.17. Üç dişli schiff bazları kompleksleri

Bu kompleks bileşiklerin en önemli özelliği onların manyetik momentleri ile ilgilidir. Bu komplekslerde Cu atomlarının d orbitalleri köprü görevini yapan X atomunun p orbitali üzerinden kendi aralarında antiferromanyetik etkileşme yaparak manyetik momentumunu düşürürler.

Bu tip komplekslerde paramanyetik Cu çekirdeklerinde 3 hal görülür.

1) Cu çekirdekleri arasında etkileşme ya yoktur ya da çok azdır. Buradan bir moleküle uygun gelen manyetik momentum değeri $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2$ şeklinde bulunur.

Eğer Cu atomlarının geometrisi birbiriyle aynıysa

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_t \Rightarrow \mu = \sqrt{2} \mu_t$$

μ : Bir Cu atomuna uygun gelen manyetik momentum sayısı

2) Eğer bir moleküle uygun gelen μ_{eff} değeri, iki Cu atomu için beklenen iki Cu atomunun (spin manyetik momentum) daha büyükse, Cu atomları arasında ferromanyetik etkileşme olduğu söylenir. Bu durum Cu atomundaki çiftleşmemiş e^- bulunduran orbitallerin birbirine ortogonal olduğu zaman rastlanır.

3) Eğer moleküle uygun gelen manyetik momentum değeri, iki Cu atomunun spin manyetik momentum değerinden küçükse, Cu atomları arasında antiferromanyetik etkileşme olduğu söylenir. Bu durum Cu atomlarında ortaklanmamış elektron içeren orbitallerin çakışması(örtüşmesi) durumunda gerçekleşir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlen mayerler, beherler, kılcal borular ve geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar.
- Tartım için; Sartorius BP110S model hassas terazi.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360°C arasını gösteren dijital termometre
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- Azot gazı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında kullanılan bütün hidroksi aldehitler, amin, metal asetatı Cu (Ac)₂H₂O, DMF, DMSO çözücüleri Merck Firmasından satın alınmıştır ve alındığı şekilde de kullanılmıştır. Diğer çözücüler (etil alkol, metil alkol, kloroform) yerli kimyasallardır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

- I) FT-IR : Perkin Elmen Spectrum RXI, FT-IR
- II) UV-Vis. Spektrofotometrisi : Shimadzu 1601
- III) Etüv : Nüve FN 500, Safety Termostat
- IV) Manyetik Susseptibilite : Sherwood Scientific Magnetic Susseptibiltiy Balance(Model MKI)
- V) Rotary Evaporatör : Buchi Rotavapor-Waterbath R-114
- VI) Hassas Terazi : Sartorius-BP 110S
- VII) Erime Noktası Tayin Cihazı : Stuart Scientific Melting Point Apparatus.

VIII) Elementel Analiz : İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.

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

X) NMR Spektrumları : İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda Varian XL-400 cihazında yapılmıştır.

IR Spektrumları KBr pelleti halinde 450-4000 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır. Elektronik Spektrumlar değişik çözücülerde 200-1100 nm aralığında alınmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu PC-kontrollü ECO Chemie-Autolab potensiyostat/galvanostat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrotlar olarak Pt disk ve Pt levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotları kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0.04 M Bu_4NBF_4 (TBATFB)'nin dimetil formamid (DMF) 2.0V potansiyelleri arasında 0,01-0,1V/s tarama hızı ve dönüşüm sayısı 1-2 arasında tutularak yapılmıştır.

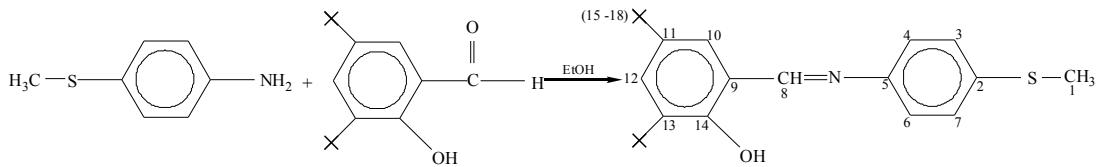
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. N-(Metiltiosübtüefenil)-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Ligandlarının Sentezi (L_xH)

2.3 mmol (0.297 gr) anilin türevi 10 ml etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 2.1 mmol (0.492 gr) 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksi-benzaldehitin 15 ml etanoldeki çözeltisi eklendi. Formik asitten 1-2 damla eklenerek, çözelti ısıtılarak buharlaştırıldı. 10 ml kalıncaya kadar ısıtılan çözelti soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzülde ve soğuk metanolle yıkandıktan sonra 2-3 gün süreyle oda sıcaklığında kurutuldu.

4.1.1. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının sentezi (L₁H)

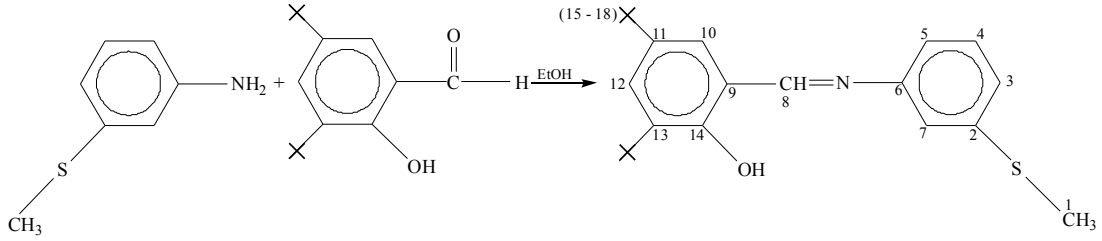
2.3 mmol (0.297 gr) 4-(metilmerkapt)anilin 10 ml etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 2.1 mmol (0.492 gr) 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksi-benzaldehitin 15 ml etanoldeki çözeltisi eklendi. Formik asitten 1-2 damla eklenerek, çözelti ısıtılarak buharlaştırıldı. 10 ml kalıncaya kadar ısıtılan çözelti soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakıldığında sarı renkte kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzülde ve soğuk metanolle yıkandıktan sonra 2-3 gün süreyle oda sıcaklığında kurutuldu. Erime noktası : 113°C; Verim : %84; Renk : sarı



Şekil 4.1. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının sentezi (L₁H)

4.1.2. N-[3-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L₂H)

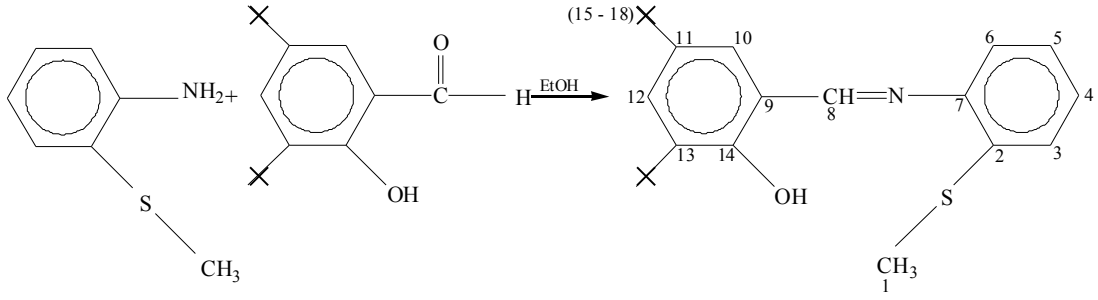
2.3 mmol (0.297 gr) 3-(metilmerkpto)anilin 10 ml etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 2.1 mmol (0.492 gr) 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksi-benzaldehitin 15 ml etanoldeki çözeltisi eklendi. Formik asitten 1-2 damla eklenerek, çözelti ısıtılarak buharlaştırıldı. 10 ml kalıncaya kadar ısıtılan çözelti soğumaya bırakıldı. Soğumaya bırakıldığında koyu sarı renkte kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzüldü ve tekrar metanol de ısıtılarak çözüldü ve tekrar kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Erime noktası : 93°C; Verim : %65; Renk : koyu sarı



Şekil 4.2. N-[3-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L₂H)

4.1.3. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L₃H)

2.3 mmol (0.297 gr) 2-(metilmerkpto)anilin 10 ml etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 2.1mmol (0.492 gr) 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksi-benzaldehitin 15 ml etanoldeki çözeltisi eklendi. Formik asitten 1-2 damla eklenerek, çözelti ısıtılarak buharlaştırıldı. 10 ml kalıncaya kadar ısıtılan çözelti, kristallenmeye bırakıldı. Kristaller süzülüp tekrar metanolde ısıtılarak çözülüp, daha sonra tekrar kristallenmeye bırakıldı. Kristaller süzüntüden ayrılıp, 2-3 gün oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Erime noktası : 135°C; Verim : %60; Renk : açık sarı



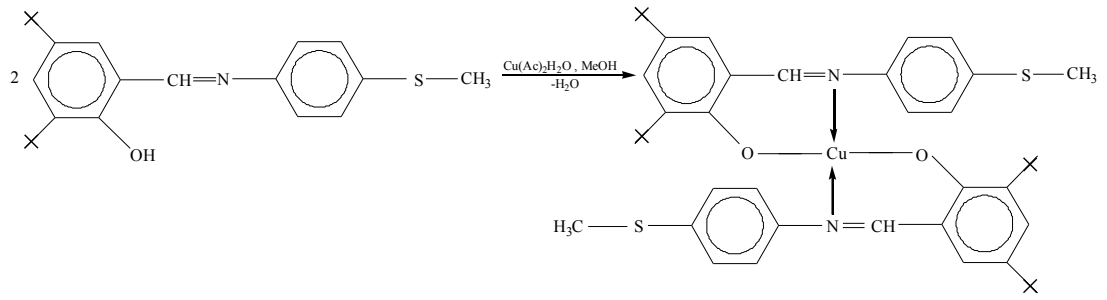
Şekil 4.3. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin ligandının sentezi (L₃H)

4.2. N-(Metiltiosüstitüefenil)-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) Komplekslerinin Sentezi (Cu(L_x)₂)

0.85 mmol (0.302 gr) ligand metanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.43 mmol (0.086 gr) Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 50-60°C 'de 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan kristaller tekrar etanolde ısıtılarak çözülmeye çalışıldı. Çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp, 100°C'de etüvde kurutuldu.

4.2.1. N-[4-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L₁)₂]

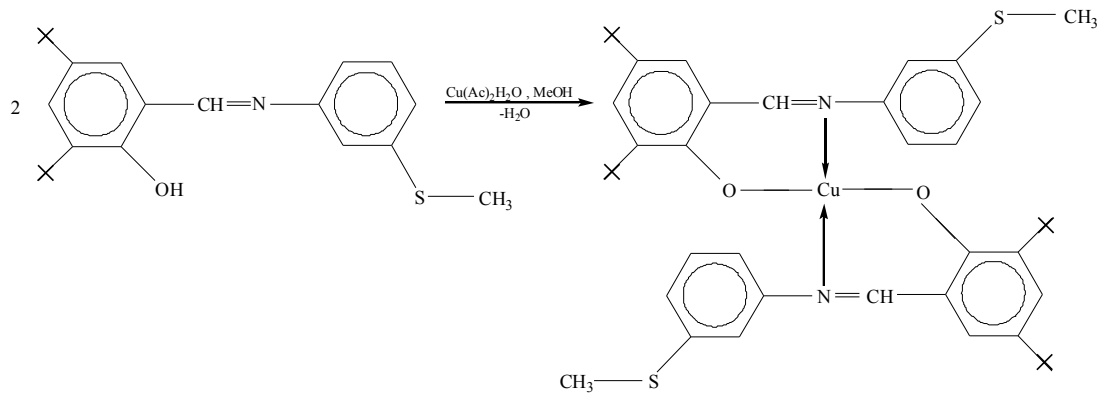
0.85 mmol (0.302gr) N-[4-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin metanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.43 mmol (0.086 gr) Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 50-60°C 'de 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan kristaller tekrar etanolde ısıtılarak çözülmeye çalışıldı. Çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp, 100°C'de etüvde kurutuldu. Erime noktası : 249°C; Verim : %42; Renk : koyu kahverengi



Şekil 4.4. N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L₁)₂]

4.2.2. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L₂)₂]

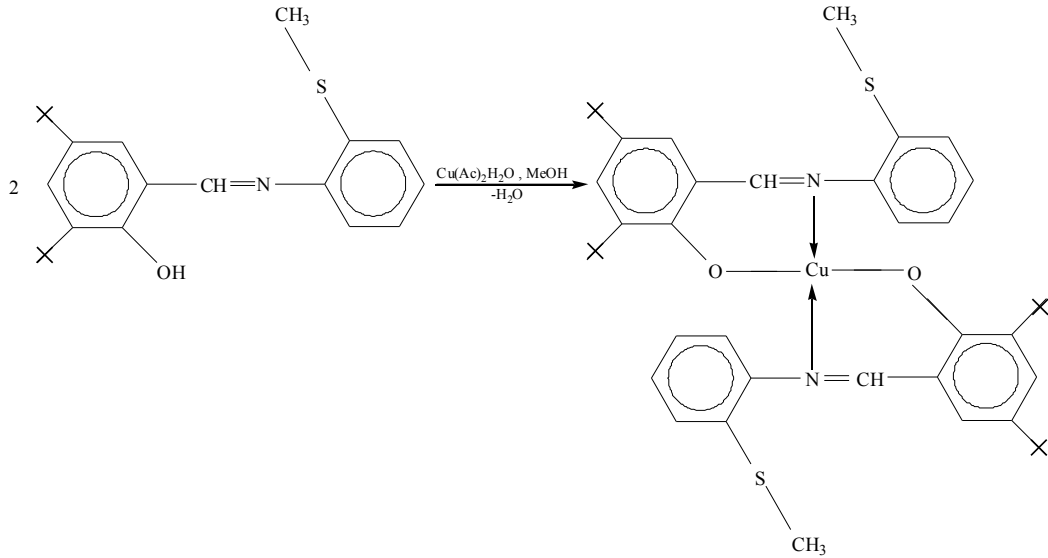
0.85 mmol (0.302 gr) N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin metanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.43 mmol (0.086 gr) Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 50-60°C 'de 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan kristaller tekrar etanolde ısıtılarak çözülmeye çalışıldı. Çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp, 100°C'de etüvde kurutuldu. Erime noktası : 244°C; Verim : %47; Renk : kahve-yeşil



Şekil 4.5. N-[3-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L₂)₂]

4.2.3. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu(L₃)₂]

0.85 mmol(0.302 gr) N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin metanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.43 mmol (0.086 gr) Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 50-60°C 'de 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Oluşan kristaller tekrar etanolde ısıtılarak çözülmeye çalışıldı. Çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp, 100°C'de etüvde kurutuldu. Erime noktası : 258°C; Verim : %41,2; Renk : koyu yeşil

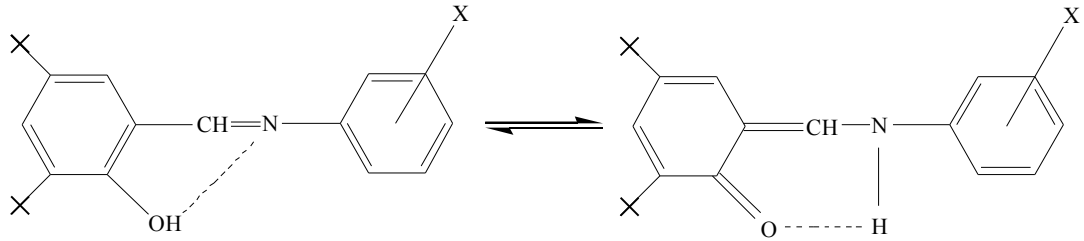


Şekil 4.6. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütilsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin sentezi [Cu (L₃)₂]

4.3. Schiff Bazı Ligandlarının Karakterizasyonu

IR Spektrumları : L_xH ligandlarının IR spektrumlarında CH=N azometin grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler (1613-1620 cm⁻¹) aralığında gözlenmiştir. OH için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler (2490-2790 cm⁻¹) aralığında orta şiddetli omuz şeklinde gözlenmiştir. Alifatik C-H'tan kaynaklanan pikler (2861-2958 cm⁻¹) aralığında gözlenmiştir.

Elektronik Spektrumları : Ligandların elektronik spektrumları etanol ve metanol çözücülerinde alınmıştır. L_xH ligandlarının elektronik spektrumlarında 239-360 nm aralığında gözükten absorpsiyonlar, litaretür bilgilerine dayanarak, $CH=N$ kromoforu ile benzen halkalarını kapsayan molekül orbitallerdeki (MO) molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait edilmiştir (Holm, R.H. ve ark., 1966). Ligandların, EtOH ve MeOH çözeltilerinde alınan spektrumlarında ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bantlarla beraber, keto-amin tautomer yapısından kaynaklandığı beklenen ve genellikle 400-500 nm aralığında gözlenen absorpsiyon pikleri de gözükmiştir. Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi L_1H-L_3H ligandlarının hepsinin spektrumlarında 400-470 nm aralığında bir veya iki omuz şeklinde absorpsiyon piki gözükmiştir. Bu piklerin gözükmesi polar çözücülerde keto-amin tautomer yapısının varlığını kanıtlar (Holm, R.H. ve ark., 1966). Başka bir deyişle bu ligandların EtOH ve MeOH çözücülerinde hem fenolimin (A) hem de keto-amin (B) tautomer yapılarının var olduğunu gösterebilir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Fenolimin (A), keto-amin (B) tautomer yapıları

^1H-NMR ve $^{13}C-NMR$ Spektrumları : N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin maddesinin $CDCl_3$ da alınan ^1H-NMR spektrumunda; OH grubuna ait 1 protonluk pik 13.7 ppm'de singlet, $H-C=N$ azometin grubundaki 1 protonluk pik 8.64 ppm'de singlet, Ar-CH protonları 7.25-7.45 ppm arasında 6 protonluk multipler pikleri, S- CH_3 grubuna ait CH protonları 2.51 ppm'de 3 protonluk singlet ve C-(CH_3)₃ grubuna ait CH protonları sırasıyla 1.47 ve 1.33 ppm'lerde 9'ar protonluk singlet halinde çıkmıştır.

N-[4-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının $^{13}C-NMR$ spektrumunda sırasıyla karbon pikleri : 16.19; 29.43; 31.49; 34.21; 35.15; 118.31; 121.70; 126.76; 127.57; 128.00; 136.76; 136.96; 140.60; 158.22 ve 162.98

ppm'lerde pikler görüldü. C₈(162.98), C₅(145.86) ve C₁₄(158.22) ppm'lerde gözlenen pikler sırasıyla azometin grubundaki C atomuna ve aromatik halkadaki N ve O'ye bağlı C atomlarına aittir. Geriye kalan C₂, C₃, C₄, C₆, C₇, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ (118.30-140.60) aralığındaki pikler aromatik C atomlarına, C₁, C₁₅₋₁₈ (16.19-35.15) aralığındaki pikler ise C(CH₃)₃ ve SCH₃ gruplarındaki karbon atomlarından kaynaklandığı söylenilebilir.

N-[3-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin maddesinin CDCl₃ da alınan ¹H-NMR spektrumunda; OH grubuna ait 1 protonluk pik 13.7 ppm'de singlet, H-C=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 13.59 ppm'de singlet, H-C=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 8.63 ppm'de singlet, Ar-CH protonları 6.99-7.52 ppm arasında 6 protonluk multipler pikleri, S-CH₃ grubuna ait C-H protonları 2.53 ppm'de singlet ve C-(CH₃)₃ tersiyel bütül grubundaki C-H protonları sırasıyla 1.47 ve 1.33 ppm'lerde 9'ar protonluk singlet şeklinde ortaya çıkmıştır.

N-[3-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının ¹³C-NMR spektrumunda sırasıyla karbon pikleri : 15.73; 29.42; 31.48; 34.21, 35.12; 117.63; 118.20; 119.11; 124.41; 126.31; 128.23; 129.61; 137.02; 139.92; 140.66; 149.30; 158.28; 164.18 ppm'lerde pikler görüldü. C₈(164.18), C₆(149.30) ve C₁₄(158.28) ppm'lerde gözlenen pikler sırasıyla azometin grubundaki C atomuna ve aromatik halkadaki N ve O'ye bağlı C atomlarına aittir. Geriye kalan C₂, C₃, C₄, C₅, C₇, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ (117.63-140.66) aralığındaki pikler aromatik C atomlarına, C₁, C₁₅₋₁₈ (15.73 - 35.12) aralığındaki pikler ise C(CH₃)₃ ve SCH₃ gruplarındaki karbon atomlarından kaynaklandığı söylenilebilir.

N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin maddesinin CDCl₃ da alınan ¹H NMR spektrumlarında; OH grubuna ait 1 protonluk pik 13.43 ppm'de singlet, H-C=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 8.63 ppm'de singlet, Ar-CH protonları 6.86-7.47 ppm aralığında 6 protonluk multipler pikleri, S-CH₃ grubuna ait C-H protonları 2.48 ppm'de 3 protonluk singlet ve C-(CH₃)₃ tersiyel bütül grubundaki C-H protonları sırasıyla 1.49 ve 1.34 ppm'lerde 9'ar protonluk singlet şeklinde ortaya çıkmıştır.

N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının ¹³C-NMR spektrumunda sırasıyla karbon pikleri : 14.79; 29.46; 31.49; 34.20; 35.18; 117.48; 118.39; 124.75; 125.24; 126.91; 127.06; 128.28; 134.66; 137.13; 140.51; 145.90; 158.39; 163.28 ppm'lerde pikler görüldü. C₈(163.28), C₇(145.90) ve C₁₄(158.39)

ppm'lerde gözlenen pikler sırasıyla azometin grubundaki C atomuna ve aromatik halkadaki N ve O'ye bağlı C atomlarına aittir. Geriye kalan C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ (117.48-140.51) aralığındaki pikler aromatik C atomlarına, C₁, C₁₅₋₁₈ (14.79-35.18) aralığındaki pikler ise C(CH₃)₃ ve SCH₃ gruplarındaki karbon atomlarından kaynaklandığı söylenilebilir.

¹H-NMR ¹³C-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri sentezlenen bütün ligantların beklenen yapılarını desteklemektedir. Böylece, elementel analiz değerleri, elektronik, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen bütün veriler ligantların yapılarını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.1. Ligandların elektronik spektrumları

Ligand	Çözücü	Elektronik Spektrum λ_{nm} , (log ϵ)
L ₁ H	EtOH	239(4.99), 278(4.82), 279*(5.71), 364*(5.40), 411*z.(2.38)
	MeOH	277*(5.38), 280*(1.80), 343*(5.53), 362*(5.54), 370*(1.87), 413*ç.z. (3.23), 470*
L ₂ H	EtOH	273*z.(5.03), 275*z.(5.28), 357*(4.73), 360*(4.99), 460*z.
	MeOH	272*(5.12), 273*(5.45), 354*(4.83), 420*z.
L ₃ H	EtOH	272*(5.06), 274*(5.23), 364*(4.84), 366*(5.07), 416*ç.z.(2.48)
	MeOH	271(2.11), 272*(2.75), 364*(2.54), 408*ç.z.(0.20)

*(Omuz), z(zayıf), ç.z.(çok zayıf)

4.4. Cu(L_x)₂ Komplekslerin Karakterizasyonu

Cu(L_x)₂ komplekslerinin yapıları onların elemental analizleri, spektroskopik ve manyetik ölçmelerin sonuçlarına dayanılarak aydınlatılmıştır. Elementel analiz sonuçları komplekslerde metal-ligand oranını 1:2 olduğunu göstermektedir.

IR Spektrumları : Serbest ligandların IR spektrumlarında CH=N grubun frekanslarına kıyasla komplekslerde ν (C=N) frekansından kaynaklanan absorpsiyonların daha düşük frekanslara kayması, azometin grubunun azot atomu üzerinden metal iyonuna bağlandığını gösteriyor. Bundan başka ligandların spektrumlarında OH'den kaynaklanan orta şiddetli omuz şeklinde gözlenen pikler (2490-2790 cm⁻¹) molekül içi H- bağlarına ait edilmiştir. Bu piklerin komplekslerin IR spektrumunda kayıp olması ve koordine olmamış ligantlardaki ν (C=N) frekanslarının (1613-1615 cm⁻¹) daha düşük değerlere (1598-1600 cm⁻¹) kayması metal iyonlarının ligantlarla deprotonize olunmuş O atomu ve azometin N atomu üzerinden bağ yaptığını gösterir (Çizelge 4.3).

Elektronik spektrumları : $\text{Cu}(\text{L}_x)_2$ komplekslerinin elektronik spektrumları CHCl_3 , DMF ve DMSO'da çözücülerinde alınmış elektronik spektrumlarında 260-282 nm aralığında molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ yanı sıra 390-420 nm aralığında pikler gözükümüştür. Bu piklerin molar absorpsiyon kat sayılarının çok yüksek olması onların metal-ligand ve ligand-metal yük transferi geçişlerinden kaynaklandığı göstermektedir. Ayrıca komplekslerin UV-Vis spektrumlarında görünür bölgede 490-500 nm ve 640-690 nm aralıklarında omuz şeklinde düşük şiddetli bantlar da ortaya çıkmıştır. 470-500 (çok zayıf omuz) ve 670-690 nm (geniş belirgin omuz) aralıklarında gözükken düşük şiddetli bantlar bozuk tetrahedral simetrlili ligand alanında $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz,yz}$ geçişlerine ait edilebilir (Kogan,V.A. ve ark., 1963).

Manyetik Momentum Ölçümleri : $\text{Cu}(\text{L}_x)_2$ komplekslerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik süseptibilite değerlerine göre bulunmuş manyetik momentum μ_{eff} değerleri 1.82-1.90 μ_B aralığındadır. Literatürden bilindiği gibi manyetik momentum değerlerine dayanarak Cu(II) komplekslerinin geometrisi türü ile ilgili bilgi elde edilebilir (Lewis ve ark., 1966). Örneğin, kare düzlem geometrlili tek çekirdekli Cu (II) komplekslerinin μ_{eff} değerleri genellikle 1.82-1.95 μ_B aralığında olduğu halde tetrahedral Cu(II) komplekslerinin μ_{eff} değerleri 2.0-2.2 μ_B olduğu bilinmektedir (Lewis ve ark., 1966). Bu bilgiler ışığında sentezlediğimiz $\text{Cu}(\text{L}_x)_2$ komplekslerinin karedüzlem veya bozuk tetrahedral yapılarda olduklarını söylenebilir.

Çizelge 4.2. $\text{Cu}(\text{L}_x)_2$ komplekslerinin değişik çözücülerdeki elektronik spektrumları ve manyetik momentum değerleri

$\text{M}(\text{L}_x)_2$	Manyetik Momentum μ_B	Çözücü	Elektronik Spektrum $\lambda, \text{nm}, (\log \epsilon)$
$\text{Cu}(\text{L}_1)_2$	1.90	CHCl_3	276*(5.61), 314*(5.25), 408*(4.97), ~500*ç.z., ~690*
		DMF	314*(4.95), 316(4.72), 414*ç.z.(4.04), ~690*z.
		DMSO	317*(5.14), 415*(4.94), ~500*ç.z., ~680*
$\text{Cu}(\text{L}_2)_2$	1.87	CHCl_3	274*(5.62), 415*(4.72), 419*z.(4.57), ~500*ç.z., 615 (4.14), ~680*
		DMF	291*z.(5.29), 416*(4.63), 418*(4.87), 419*(5.17), ~650*, 680*z.
		DMSO	263(4.64), 290*(4.34), 291*(4.64), 415*(4.28), ~500*ç.z., ~680*
$\text{Cu}(\text{L}_3)_2$	1.82	CHCl_3	~300*z., 426*(5.15), 437*(5.09), 683*ç.y., 695*ç.y., 698*
		DMF	267(5.25), 295(5.24), 427*(4.94), 695*ç.y.(2.60), 698*ç.y.(2.76)
		DMSO	262*z.(4.27), 296*(5.06), 427*(4.77), 307(4.27), 694*(2.32)

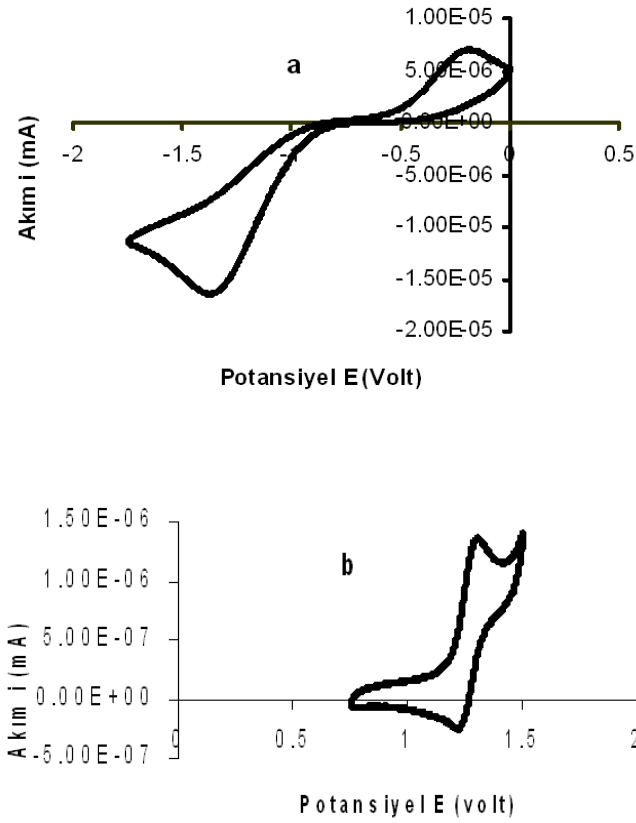
* (omuz), z. (zayıf), ç.y. (çok yayvan), ç.g. (çok geniş), ç.z. (çok zayıf)

Çizelge 4.3. Ligand ve komplekslerin formülleri, molekül ağırlıkları(M.A.), erime noktaları (E.N.), verimleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	MA	IR Spektrum(cm ⁻¹)			E.N. (°C)	Vrm %	Elementel Analiz % hesap (bulunan)			
		vC=N	vOH	vAlifatik-CH			C	H	N	S
L ₁ H C ₂₂ H ₂₉ NSO	355	1615	2500- 2750	2864-2958	113	84	74.37 (73.43)	8.17 (8.43)	3.94 (3.72)	9.01 (9.06)
Cu(L ₁) ₂ C ₄₄ H ₅₆ N ₂ S ₂ O ₂ Cu	771	1600	-	2861-2950	249	42	68.48 (67.79)	7.26 (7.34)	3.63 (3.24)	8.30 (7.97)
L ₂ H C ₂₂ H ₂₉ NSO	355	1615	2460- 2780	2867-2955	93	65	74.34 (73.40)	8.17 (8.45)	3.94 (3.71)	9.01 (9.02)
Cu(L ₂) ₂ C ₄₄ H ₅₆ N ₂ S ₂ O ₂ Cu	771	1593	-	2867-2955	244	47	68.48 (68.09)	7.26 (7.33)	3.63 (3.20)	8.30 (8.06)
L ₃ H C ₂₂ H ₂₉ NSO	355	1613	2490- 2790	2869-2957	135	60	74.37 (73.43)	8.17 (8.46)	3.94 (3.71)	9.01 (9.03)
Cu(L ₃) ₂ C ₄₄ H ₅₆ N ₂ S ₂ O ₂ Cu	771	1594	-	2869-2957	258	41.2	68.48 (67.67)	7.26 (7.29)	3.63 (3.19)	8.30 (8.09)

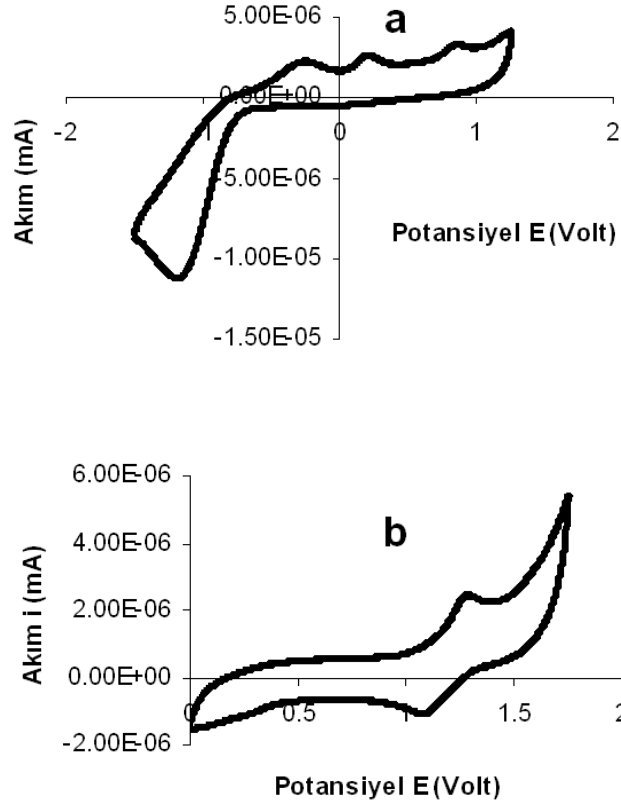
Elektrokimyasal incelemeler : Sentezlenen Cu(L_x)₂ komplekslerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri cihazında asetonitril çözücüsünde ve -1.5 ÷ +1.5 V aralığında anodik ve katodik yönlerde tarama yapmak sureti ile incelenmiştir. Bütün voltammetrik deneylerde referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve çalışma elektrodu olarak ise 2 mm çaplı Pt elektrodu kullanılmıştır. Ölçmeler yapılmadan önce komplekslerin çözeltisinden yaklaşık 5 dak. süresince N₂ gazı geçirerek ortamdaki O₂ uzaklaştırılmıştır.

Cu(L₁)₂ kompleksinin voltamogramları : Bu kompleksin voltamogramları Şekil 4.8 de verilmiştir. -1.75 ÷ 0.0 V bölgesinde katodik taramada (Şekil 4.8a) E_{pc} = -1.42 V da gözlenen yüksek şiddetli pik Cu(II)/Cu(0) redoks çiftine ait edilebilen indirgenme eğrisi gözlenmiştir. Katodik bölgede ters yönde yapılan anodik taramada E_{pa} = -0.148 V gözlenen pik ise Cu(0)/Cu(I) redoks çiftine ait olan tek elektronlu yükseltgenme prosesi gözlenmiştir. Pozitif alanda (0.0 ÷ +1.5 V) taramada (Şekil 4.8b) E_{1/2} = 1.25 V (E_{pa} = 1.32 V, E_{pc} = 1.18 V) civarında yarı-tersinir davranışı (ΔE = 0.134 V) gösteren tek elektron transferine uygun gelen pik gerçekleşmiştir. Bu redoks pikin ligand merkezli ve fenolat/fenoksil redoks çiftine ait olduğu varsayılmıştır.



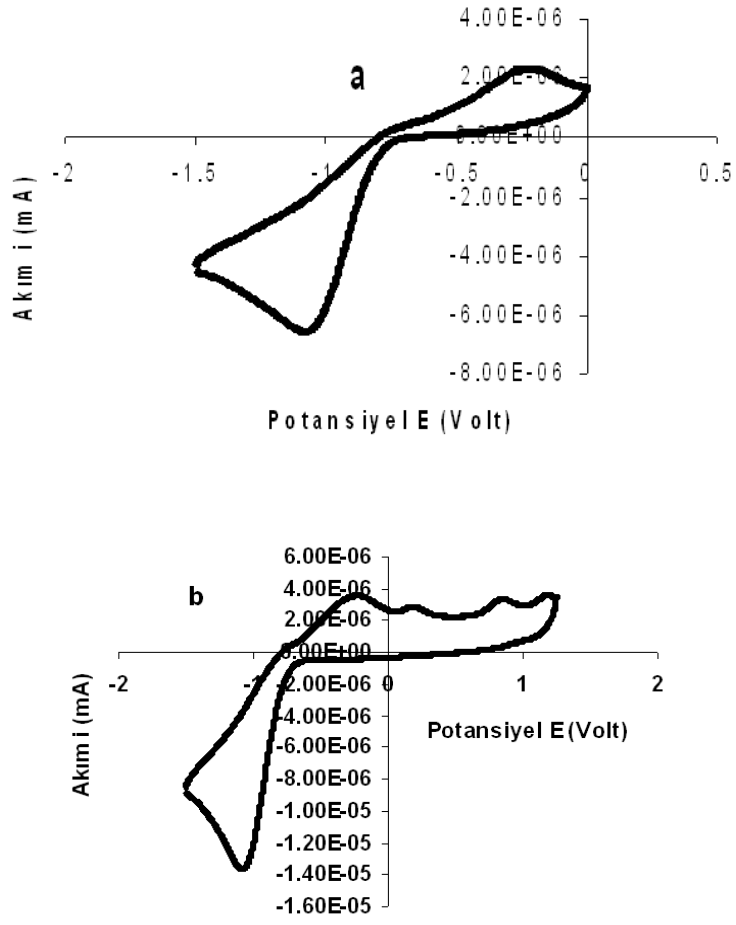
Şekil 4.8. $\text{Cu(L}_1\text{)}_2$ kompleksinin katodik (-1.75 ÷ 0.0 V) ve anodik (0.0 ÷ +1.5 V) alanlarda alınmış voltammetrik eğrileri.

Cu(L₂)₂ kompleksinin voltamogramları : Bu kompleksin voltamogramları şekil 4.9 da verilmiştir. -1.5 ÷ +1.25 V aralığında taramada (Şekil 4.9a) $E_{pc} = -1.27$ V da gözlenen yüksek derinlikli pikin Cu(II)/Cu(0) redoks çiftine ait iki elektronlu indirgenme prosesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ters yönde yapılan anodik tarama sırasında $E_{pa}^1 = -0.204$ V, $E_{pa}^2 = 0.252$ V ve $E_{pa}^3 = 0.915$ V değerlerinde gözlenen tersinmez pikler ise sırasıyla Cu(0)/Cu(I) , Cu(I)/Cu(II) ve Cu(II)/Cu(III) yükseltgenme redoks çiftlerine ait edilmiştir. Bu yükseltgenme eğrilerinin tersinmez olmaları oluşan yükseltgenme ara ürünlerinin kararsız olmasına işaret etmektedir. Pozitif alanda (0.0 ÷ +1.5 V) taramada (Şekil 4.9b) $E_{1/2} = 1.189$ V ($E_{pa} = 1.322$ V, $E_{pc} = 1.055$ V) civarında tersinmez ($\Delta E = 0.268$ V) davranışı gösteren tek elektron transferi gerçekleşmiştir. Bu redoks pikin ligant merkezli olduğu ve fenolat/fenoksil çiftinden kaynaklandığı söylenilebilir.



Şekil 4.9. Cu(L₂)₂ kompleksinin asetonitril çözeltisinde ve azot ortamında -1.75 ÷ 1.25 V (a) aralığında ve anodik (0.0-1.85 V) (b) bölgede taranmış voltamogramları.

Cu(L₃)₂ kompleksinin voltamogramları : Bu kompleksin voltamogramları Şekil 4.10 da verilmiştir. -1.5 ÷ 0.0 V aralığında taramada (Şekil 4.10a) $E_{pc} = -1.141$ V da gözlenen yüksek derinlikli pikin Cu(II)/Cu(0) redoks çiftine ait iki elektronlu indirgenme prosesi ile ilgili olduğu varsayılmıştır. Ters yönde yapılan anodik taramada $E_{pa} = -0.184$ V da gözlenen pik Cu(0)/Cu(I) redoks çiftine ait edilmiştir. -1.5 ÷ +1.25 V aralığında yapılan taramada sırasında katodik bölgede $E_{pc} = -1.141$ V indirgenme piki ile beraber $E^1_{pa} = -0.184$ V, $E^2_{pa} = 0.238$ V ve $E^3_{pa} = 0.898$ V değerlerinde gözlenen tersinmez pikler ise sırasıyla Cu(0)/Cu(I), Cu(I)/Cu(II) ve Cu(II)/Cu(III) yükseltgenme redoks çiftlerine ait edilmiştir. Bu yükseltgenme eğrilerinin tersinmez olmaları oluşan yükseltgenme ara ürünlerinin kararsız olmasına işaret etmektedir. Bu kompleksin voltamogramında 0.0 ÷ + 1.5 V aralığında ligand merkezli redoks proses gözlenmemiştir.



Şekil 4.10. $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$ kompleksinin asetonitril çözeltisinde katodik bölgede -1.5 ÷ 0.0 V bölgesinde (a) ve -1.5 ÷ + 1.25 V (b) aralığında alınmış voltamogramları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksi-benzaldehit ile 4-(metilmerkapt)anilin, 3-(metilmerkapt)anilin ve 2-(metilmerkapt)anilinlerden şekillenen Schiff bazı ligandları ve Cu(II) ile komplekslerinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve oksidasyon davranışları incelendi. Ligand ve komplekslerin yapılarını açıklamada, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları, magnetik süsseptibilite ve voltametri kullanıldı. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarda gözlenen kimyasal kayma değerleri sentezlenen bütün ligantların beklenen yapılarını desteklemektedir. Böylece, elementel analiz değerleri, elektronik, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen bütün veriler ligandların yapılarını kanıtlamaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)'nin ligandların tümü ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan elektronik spektral değerlerine dayanarak bozuk tetrahedral yapıda olduğu söylenebilir. Manyetik süsseptibilite ölçmeleri Cu(II) komplekslerinin bozuk tetrahedral yapıda olduğunu göstermektedir. IR çalışmaları komplekslerde merkez Cu(II) atomunun ligandlarla onların O ve N atomları üzerinden bağlandığını göstermektedir. Elektrokimyasal çalışmalar, sentezlenen kompleks bileşiklerde metal ve ligand merkezli elektron transferinin redoks proseslerinin tarama aralığına bağlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin biyolojik aktiviteleri, kinetikleri ve radikallik özellikleri ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir. Bununla birlikte bu ligand ve komplekslerin katalizör olarak da kullanılabilceği düşünülmektedir.

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.
- 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.
- DWYER, F.D., and MELLOR, D.P., 1964. *Chelating Agents and Metal Chelates.*, New York-London. Academic Press, 480p.
- GERLOCH, D.H., and HOLM, R.H., 1969. Preparation and Stereochemistry of Bis (Chelate) Chromium(II), Manganese(II), Cobalt(II) Complexes of the Types M-O₄ and M-O₂S₂. *Inorg. Chem.*, 8(11): 2292-2297.
- HARRIS, C.M., and SINN, E., 1968. Metal Complexes as Ligands and Binuclear Copper(II) Complexes Derived from Schiff Base Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30(10): 2723-2736.
- HERZFELD, R., and NAGY, P., 1999. Roles of the Acidity and Basicity of the Solvent in the Solvent Effect Observed in the Absorption Spectra of Certain Types of Schiff Bases. *Spectrosc. Letters*, 31(1): 57.
- HOLM, R.H., EVERETT, G.W., and GHAKRAVORTY, A.J., 1966. Metal Complexes of Schiff Bases and β -Keto-amines. *Inorg. Chem.*, (7): 83-214.
- KASUMOV, V.T., and KÖKSAL, F., 2001. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Salicylaldehydes Containing Sterically Hindered Phenol, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, 627: 2553-2558.
- 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 Schiff-type Bases. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 153(3): 594-596.
- LEWIS, J., and WALTON, R.A., 1966. *Modern Coordination Chemistry.* Interscience Publishers, 355p. New York.
- LEWIS, J., and WALTON, R.A., 1966. Magnetic and Spectral Studies of Some Schiff Base Complexes Derived from Bis-(salicylaldehyde) Copper(II). *J. Chem. Soc.(A)*, 11: 1559-1562.
- REDDY, K.H., and LINGAPPA, Y., 1994. Synthesis and Characterization of Copper(II) Complexes of Physiologically Active Tridendate Schiff Base. *Indian J. Chem.*, 33: 919-924.

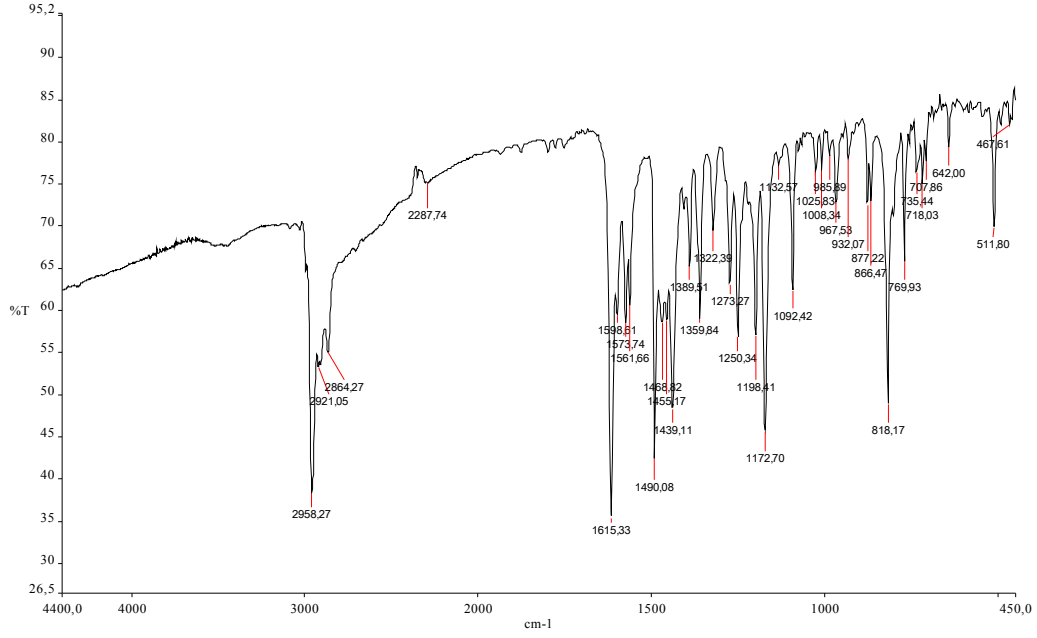
- SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F., and REDEL, G., 1960. Studies in Coordination Chemistry the Dielectric Polarization of Some Metal Complexes of N-alkylsalicylaldehyde. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82(4): 815-818.
- SACCONI, L., 1966. Tetrahedral Complexes of Nickel(II) and Copper(II) With Schiff Bases. *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., 1996. 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., EVERETT, G.W., and CHAKRAVORTY, A.J., 1966. Metal Complexes of Schiff Bases and Copper(II) and β -ketoamines. *Progr. Inorg. Chem.* New York-London-Sidney. John Willey & Sons, 7: 83-214.
- YAMADA, S., 1999. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 8: 537-555.

ÖZGEÇMİŞ

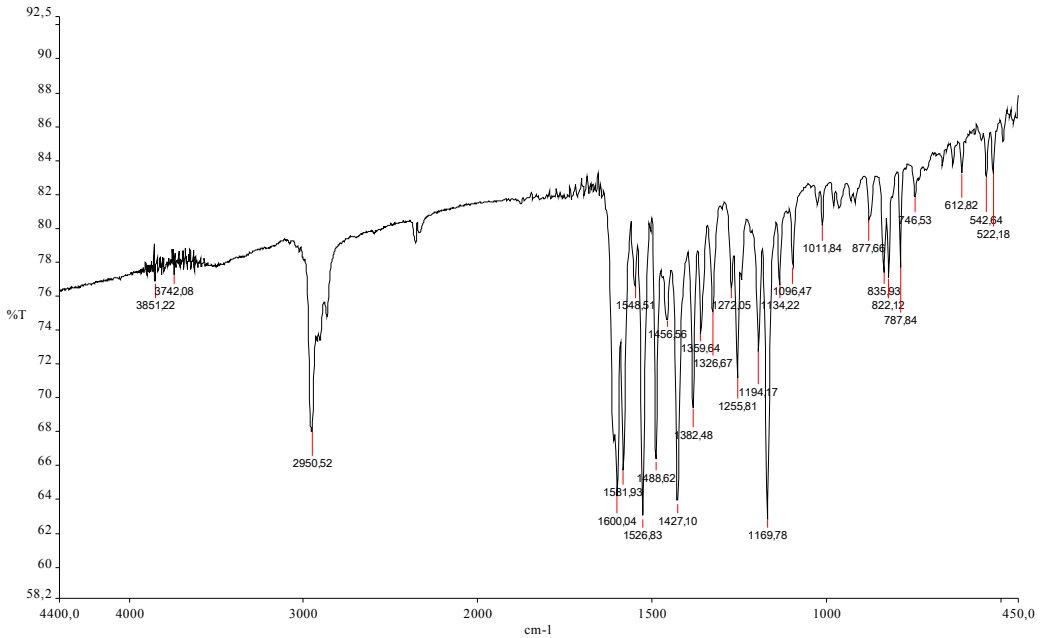
1977 yılında Hatay'ın Yayladağı ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Hatay'ın Antakya ilçesinde tamamladı. 2001 yılında Hacettepe Üniversitesin Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdi. 2004 yılında Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans kazandı.

EKLER

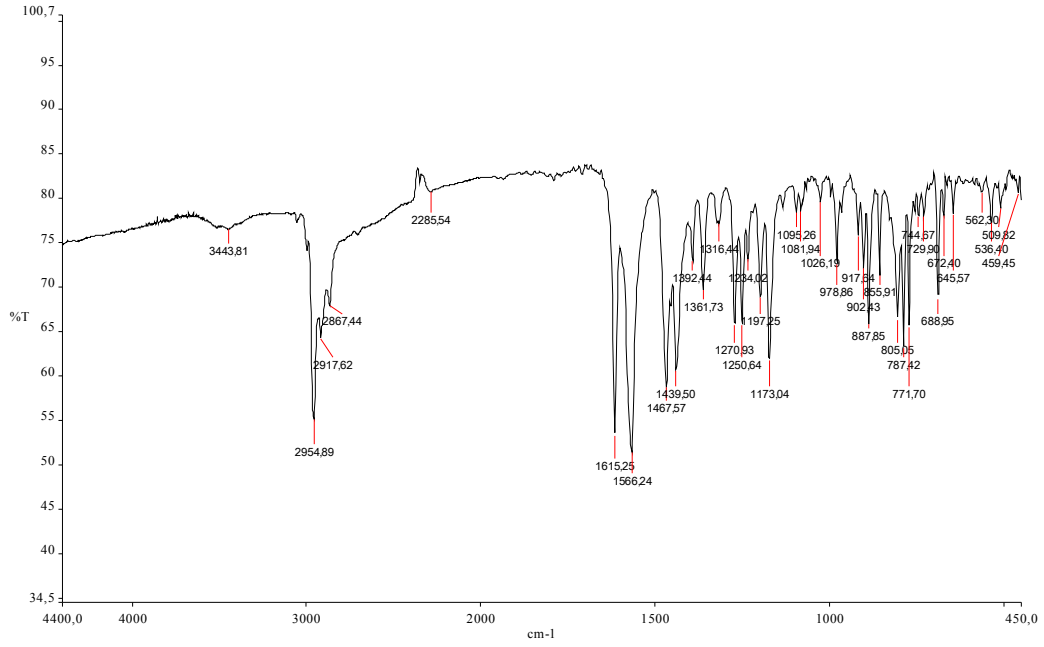
EK 1. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



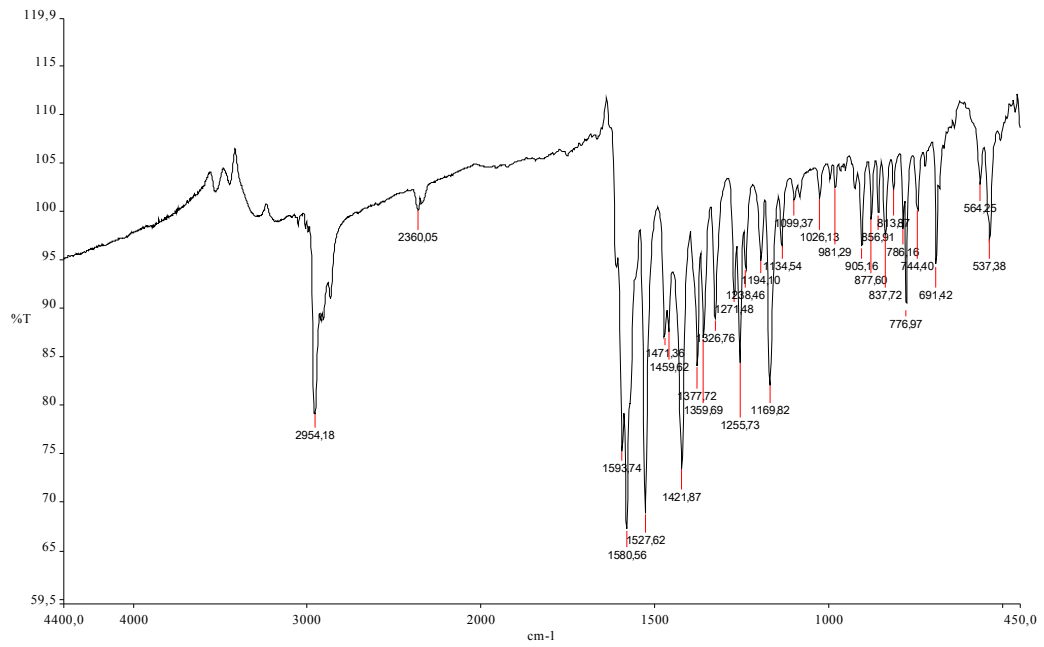
Ek 1a. N-[4-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının IR spektrumu (L₁H)



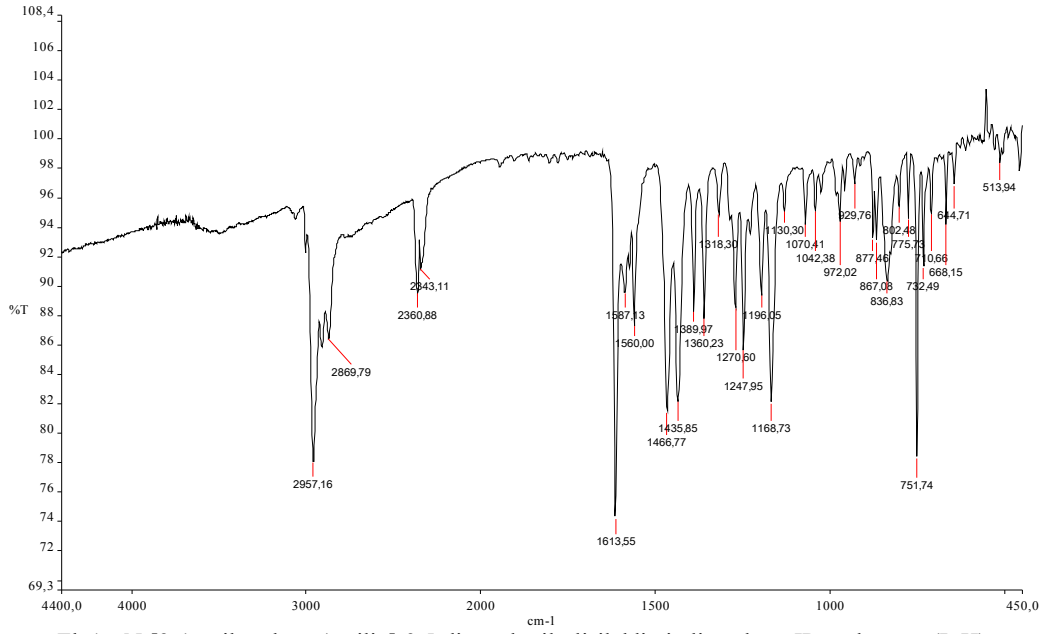
Ek 1b. N-[4-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (Cu(L₁)₂)



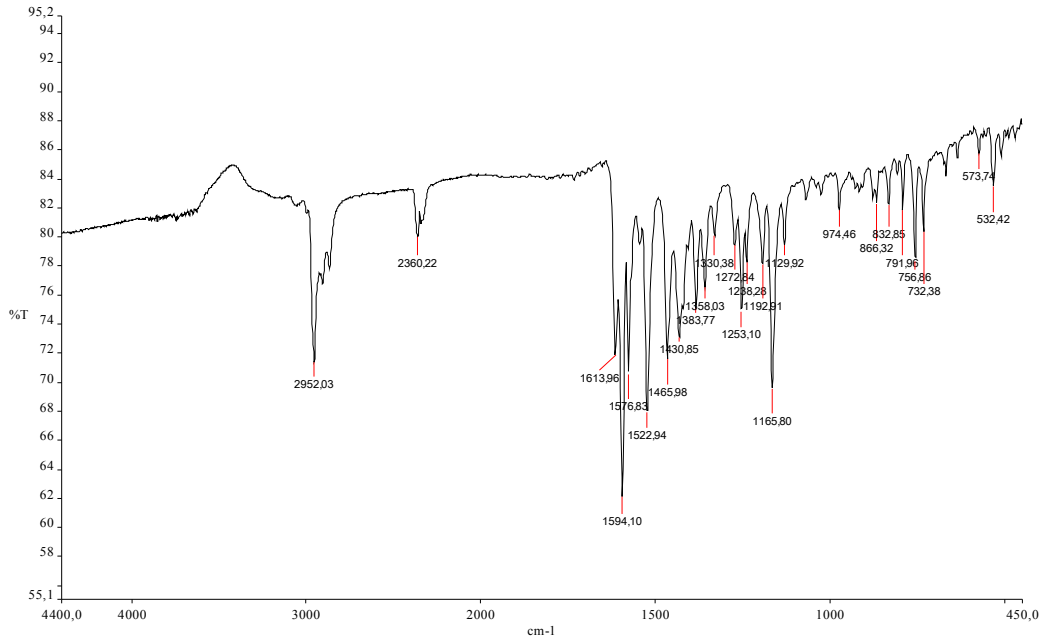
Ek 1c. N-[3-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının IR spektrumu (L₂H)



Ek 1d. N-[3-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (Cu(L₂)₂)

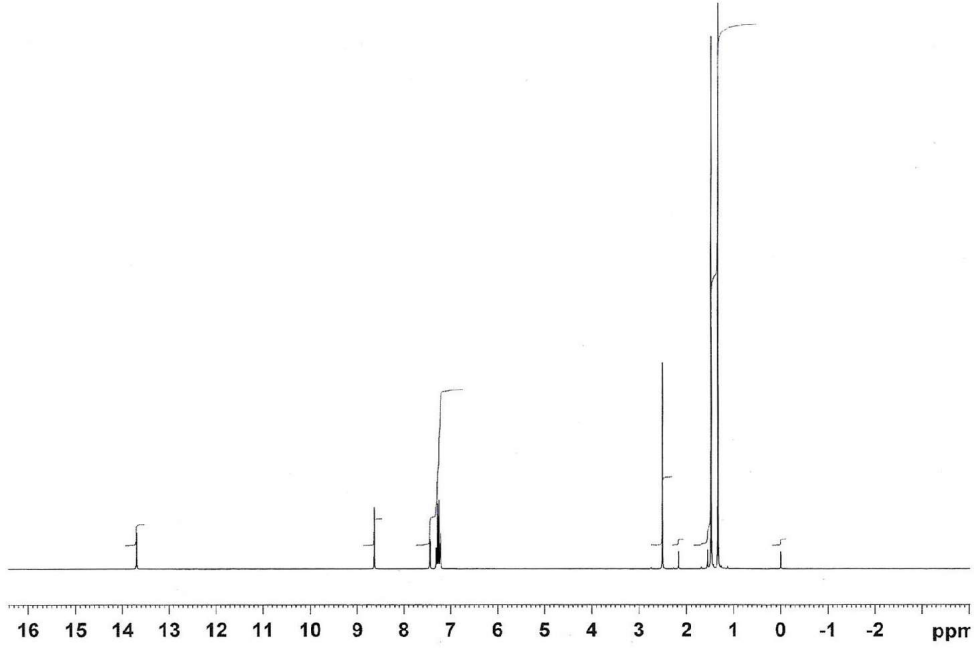


Ek 1e. N-[2-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının IR spektrumu (L₃H)

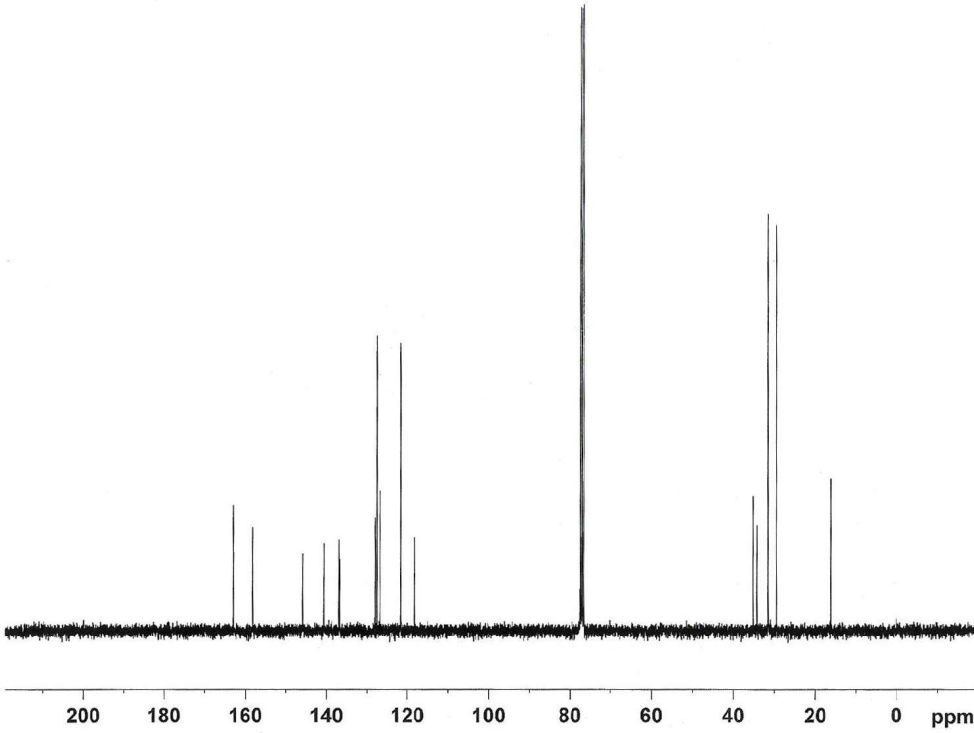


Ek 1f. N-[2-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (Cu(L₃)₂)

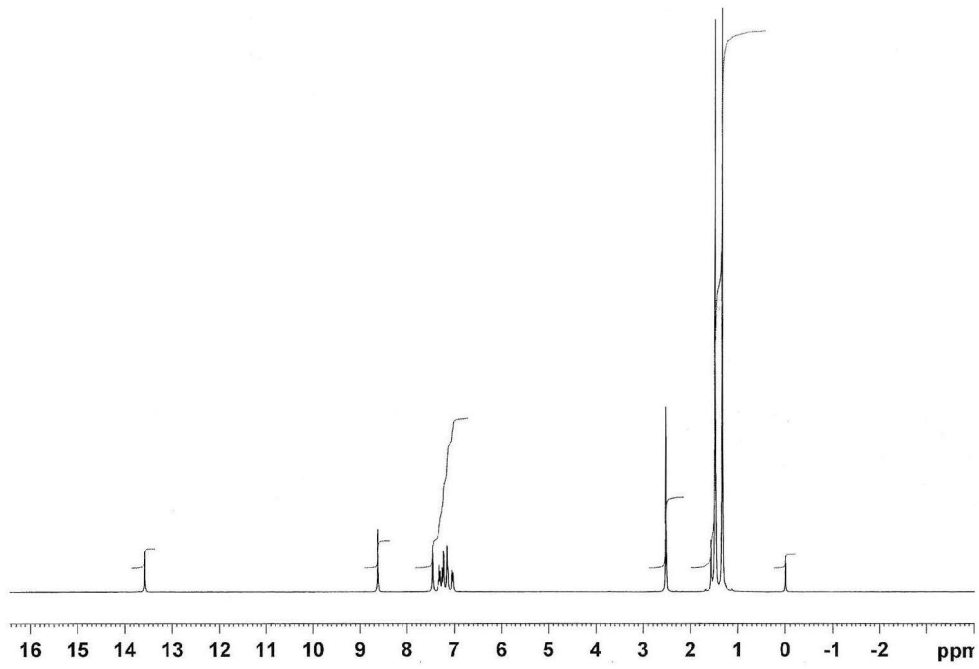
EK 2. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları



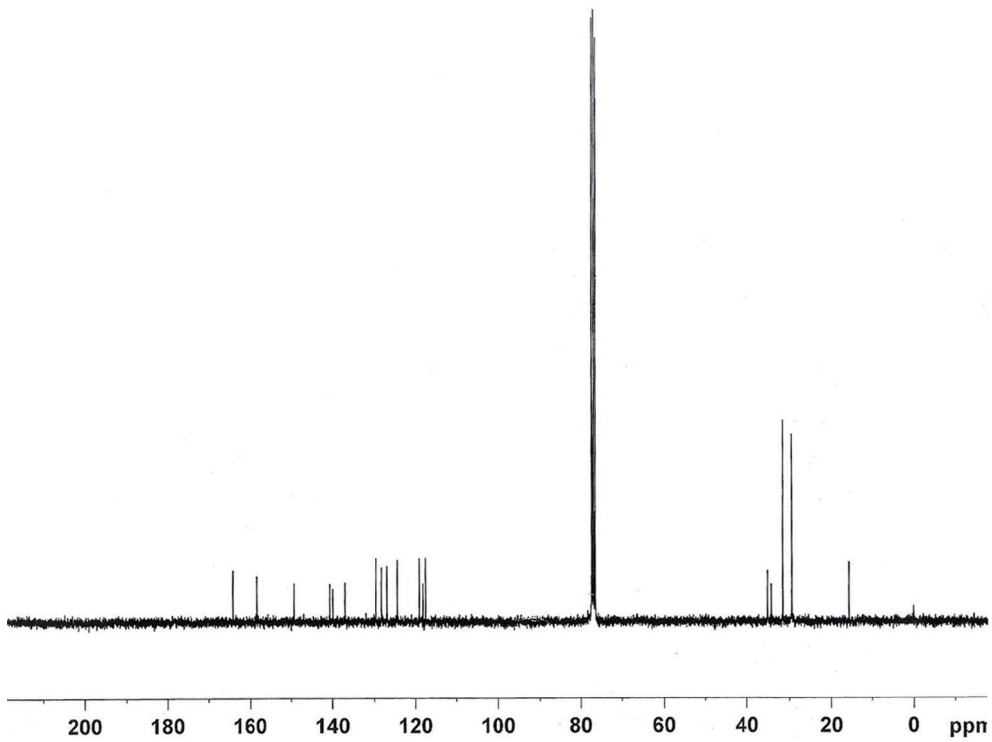
Ek 2a. N-[4-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının ^1H -NMR spektrumu (L_1H)



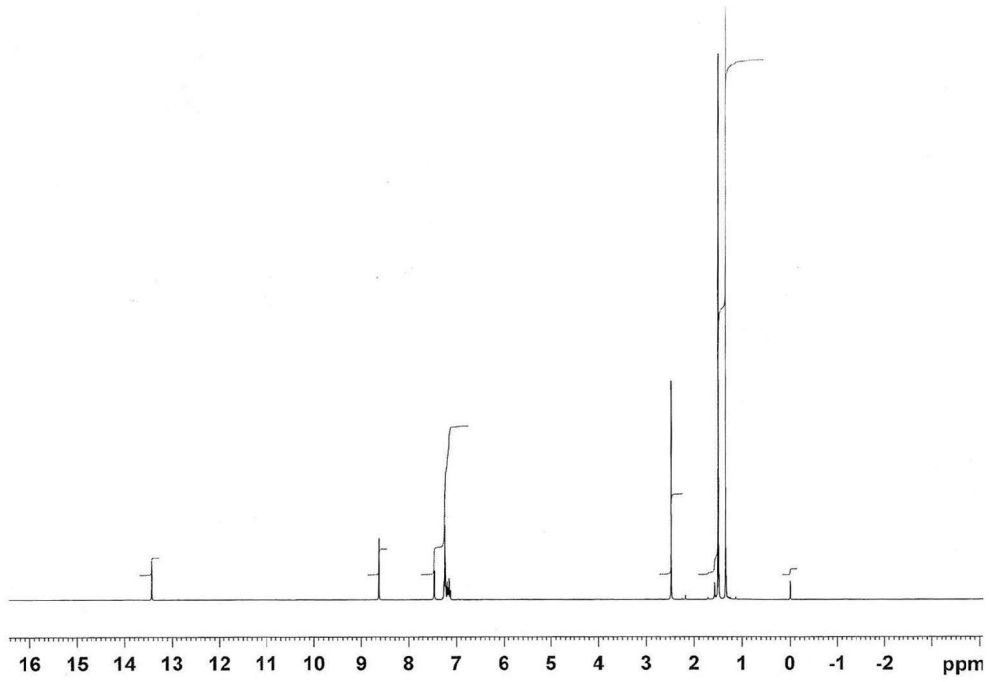
Ek 2b. N-[4-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının ^{13}C -NMR spektrumu (L_1H)



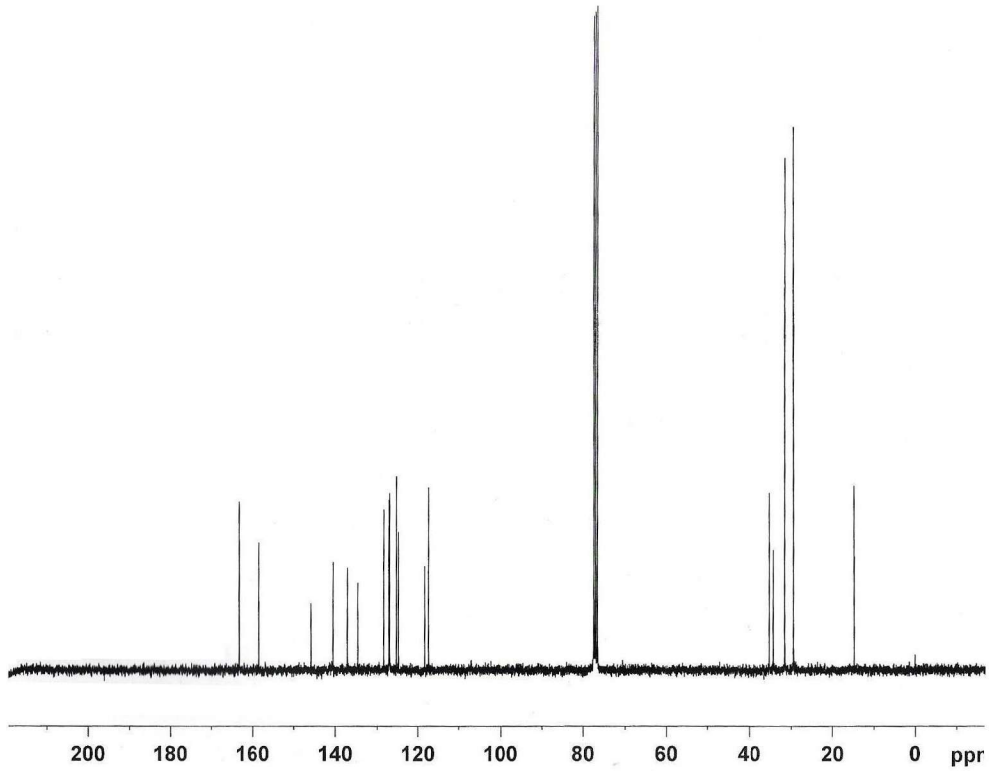
Ek 2c. N-[3-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının ^1H -NMR spektrumu (L_2H)



Ek 2d. N-[3-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının ^{13}C -NMR spektrumu (L_2H)



Ek 2e. N-[2-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (L_3H)



Ek 2f. N-[2-(metilmerkapto)anilin]-3,5-di-tert-bütülsalisilaldimin ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (L_3H)

ÖZET

Bu çalışmada 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksi-benzaldehit ile 4-(metilmerkapt)anilin, 3-(metilmerkapt)anilin ve 2-(metilmerkapt)anilinlerden şekillenen Schiff bazı ligandı ve Cu(II) ile kompleksinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve oksidasyon davranışları incelendi. Ligand ve komplekslerin yapılarını açıklamada, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu, magnetik süseptibilite ve voltametri kullanıldı. Böylece, elementel analiz değerleri, elektronik, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen bütün veriler ligantların yapılarını kanıtlamaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II)'ın ligandların tümü ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Cu(II) komplekslerinin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerinde alınan UV-Vis spektrumlarında görünür bölgede 490-500 nm ve 640-690 nm aralıklarında omuz şeklinde düşük şiddetli bantlar da ortaya çıkmıştır. 470-500 (çok zayıf omuz) ve 670-690 nm (geniş belirgin omuz) aralıklarında gözükken düşük şiddetli bantlar bozuk tetrahedral simetrlili ligand alanında $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz,yz}$ geçişlerine ait edilebilir.

Cu(L_x)₂ komplekslerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik süseptibilite değerlerine göre bulunmuş manyetik momentum μ_{eff} değerleri 1.82-1.90 μ_B aralığındadır. Kare düzlem geometrili tek çekirdekli Cu(II) komplekslerinin μ_{eff} değerleri genellikle 1.82-1.95 μ_B aralığındadır. Tetrahedral Cu(II) komplekslerinin μ_{eff} değerleri 2.0-2.2 μ_B aralığındadır. Bu bilgiler ışığında sentezlediğimiz Cu(L_x)₂ komplekslerinin karedüzlem veya bozuk tetrahedral yapılarda olduklarını söylenebilir.

SUMMARY

In this study it is analysed that the synthesis, spectroscopic, characterization and oxidation behaviour of the Schiff base ligands and Cu(II) complexes formed from 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde and 4-(methylmercapto)anilin, 3-(methylmercapto)anilin, 2-(methylmercapto)anilin. The complexes and ligands have been characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy, magnetic susceptibility and cyclic voltammetry techniques. In addition it has been found that all ligands formed Cu(II) complexes. According electronic spectral data recorded in CHCl_3 , DMF and DMSO Cu(II) complexes, the weak violence band like shoulder have been seen in range 490-500nm and 640-690nm in visible regions. The weak violence band have been seen in range 470-500nm (a very weak shoulder) and 670-690nm (clear wide shoulder) indicated that the transition $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz,yz}$ in distorted tetrahedral symmetrical ligand field. It has been found μ_{eff} values in range of 1.82-1.90 μ_{β} according the values measured magnetic susceptibilities of Cu(II) complexes in room temperature.

Generally, the values μ_{eff} square planar geometrical mononuclear Cu(II) complexes are in range of 1.82-1.95 μ_{β} . The values μ_{eff} tetrahedral Cu(II) complexes are in range of 2.0-2.2 μ_{β} . According these information, we said that the structures of $\text{Cu}(\text{L}_x)_2$ complexes should have been square planar or tetrahedral geometry.