T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TRİMETİL ANİLİNLER TEMELİNDE YENİ STERİK ENGELLİ SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II) VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sümeya HARTAVİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Veli KASIM danışmanlığında, Sümeya HARTAVİ 'nin hazırladığı "**Trimetil Anilinler Temelinde Yeni Sterik Engelli Salisilaldiminlerin ve Onların Cu(II) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**" konulu bu çalışma 29/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Prof. Dr. Veli KASIM …….

Üye: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ …….

Üye: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ …….

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HUBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 16195

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…….. i
ABSTRACT…….. ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…… iv
ÇİZELGELER DİZİNİ…….. v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..…….... vi
1. GİRİŞ…….. 1
1.1. Schiff Bazları……... 1
1.2 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları…….. 3
1.3. Schiff Bazlarının Olusum Mekanizması…….... 4
1.4. Schiff Bazlarının Adlandırılması……..... 4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…….. 6
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..…….... 12
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar …… 12
3.2. Analiz Yöntemleri……..... 12
3.3. Ligandların sentezi…….. 13
3.3.1. 2,4-di-tert-butil-6-((mesitilimino)metil)fenol (L^1) ligandının sentezi……. 13
3.3.2. 2-(tert-butyl)-6-((mesitilimino)metil)fenol (L^2)ligandının sentezi…….. 13
3.3.3. 4-(tert-butil)-2-((mesitilimino)metil)fenol ligandının (L^3) sentezi…….. 14
3.3.4. 2,4-di-tert-butil-6-((2,4,6-tri-tert-butilfenil)imino)metil)fenol (L^4) ligandının sentezi……... 15
3.3.5. 4-(tert-butil)-2-(((2,4,6-tri-tert-butilfenil)imino)metil)fenol (L^5) ligandın sentezi…….…. 15
3.3.6. 2-(tert-butil)-6-(((2,4,6-tri-tert-butilfenil)imino)metil)fenol (L^6) ligandın sentezi……..……. 16
3.4. Komplekslerin Sentezi ……..……... 17
3.4.1. $Cu(L^1)_2$ Kompleksinin Sentezi ……..... 17
3.4.2 $Cu(L^2)_2$ Kompleksinin Sentezi ……..…….. 18
3.4.3. $Pd(L^2)_2$ Kompleksinin Sentezi ……..…… 18
3.4.4. $Cu(L^3)_2$ Kompleksinin Sentezi ……...…… 19
3.4.5. $Cu(L^4)_2$ Kompleksinin Sentezi ……...…… 19
3.4.6. $Cu(L^6)_2$ Kompleksinin Sentezi ……...…… 20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……..….. 22
4.1. Bileşiklerin Analiz Bulğuları …… 22
4.1.1. Ligandlara Ait Bazı Fiziksel Özellikler…… 22
4.1.2 Metal Komplekslerine Ait Bazı Fiziksel Özellikler..... 23
4.1.3. Ligandların FT-IR Bulguları…… 24
4.1.4. Metal Komplekslerin FT-IR Bulguları…….…….. 25
4.1.5. Ligandların UV-VIS Bulguları……..……. 25
4.1.6. Metal Komplekslerin UV-VIS Bulguları…….…… 26
4.1.7. Ligandların ^{13}C-NMR Bulguları…….…..... 27
4.1.8. Ligandların ^{1}H-NMR Bulguları…….…… 27
5. SONUÇ ve ÖNERİLER……..... 28
5.1.Sonuçlar……..….. 28
5.2.Öneriler……..…. 31
KAYNAKLAR……..... 32
ÖZGEÇMİŞ……..…. 34
EKLER……..... 35
EK 1 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları..……. 35
EK 2 Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ……..…… 42
EK 3 Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS spektrumları ……..…….…..... 47

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TRİMETİL ANİLİNLER TEMELİNDE YENİ STERİK ENGELLİ SALİSİLALDİMİNLERİN Cu(II) VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sümeya HARTAVİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veli KASIM
Yıl: 2019, Sayfa: 53

Bu çalışmada 2,4,6-trimetilanilin ve 2,4,6-tri-tert-butilanilin ile 3,5-di-tert-butil-2-hidroksi benzaldehit, 3-tert-butil salisilaldehit ve 5-tert-butil salisilaldehitin reaksiyonundan altı tane Schiff bazı ligandı sentezlendi. Daha sonra bu ligandların Cu(II) ve Pd(II) tuzları ile reaksiyonundan 5 tane Cu(II) 1 tane de Pd(II) kompleksleri olmak üzere toplam 6 ligand ve 6 metal kompleks sentezlendi. Sentezlenen bu ligand ve metal komplekslerinin yapıları, Erime Noktası, UV-VIS, FT-IR, Elemental analiz, Manyetik süseptibilite, ^{1}H ve ^{13}C-NMR ile karekterize edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Schiff bazı ligantlar, Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri, Anilin, Sentez, Karekterizasyon

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATING THE EFFECTS SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu(II) AND Pd(II) COMPLEXES WITH NEW STERICALLY HINDERED TRIMETHYL ANILINES SALICYILALDIMINES

Sümeya HARTAVİ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Veli KASIM
Year: 2019, Page: 53

In this study, Six Schiff base ligands were synthesized from reaction whic 2,4,6-trimethylaniline and 2,4,6-tri-tert-butylaniline awith 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy benzaldehyde, 3-tert-butyl salicylaldehyde and 5-tert-butyl salicylaldehyde.Then, total 6 ligands and 6 metal complexes were synthesized from 5 Cu(II), 1 Pd(II) complexes whice the reaction of with Cu(II) and Pd(II) salts. The structures of these synthesized ligands and metal complexes were characterized by Melting Point, UV-VIS, FT-IR, Elemental analysis, Magnetic susceptibility, featured of ^{1}H and ^{13}C-NMR.

KEY WORDS: Schiff bases ligands, Cu(II) and Pd(II) complexes, Aniline, Synthesis, Characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans bitirme tezi olarak sunduğum bu çalışmamda danışmanım sayın Prof. Dr. Veli KASIM' a teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a çok teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anımda yanımda olan özellikle bu süreçte desteklerini esirgemeyen sevgili annem İslim ACAR HARTAVİ'ye, babam Emin HARTAVİ'ye abim Muhammed HARTAVİ'ye, ablam Hatice HARTAVİ'ye, abim Abdullah HARTAVİ'ye ve yengem Özge HARTAVİ'ye çok teşekkür ederim.

Her daim yanımda olan çalışmalarıma destek olan sevgili hocam Öğr. Gör. Dr. Emine AYTAR'a ve yardımlarından dolayı değerli hocam Yakup DEMİR'e, çalışma arkadaşım Hasan TAMAR'a ayrıca teşekkür ederim.

Bu süreçte moral veren arkadaşlarım Mihriban DURAP'a, Esra ACAR'a, Asiye AKYEL'e, Aslı İLBARS'a, Melisa ÇAT'a, Nurşen ÜÇDAĞ'a, Necla BEŞALTI'ya, Nergiz AYBAKAN'a ve Esmehan Gül ÇOBANOĞLU'na teşekkür ederim.

Dualarını ve desteğini eksik etmeyen Filiz PARMAKSIZ'a, Funda PARMAKSIZ'a ve Esra PARMAKSIZ'a da ayrıca teşekkür ederim.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. İmin oluşumuna ait rekasiyonun mekanizması……..... 4
Şekil 1.2. Bazı bileşiklerin adlandırılması……..... 5
Şekil 2.1.Coppinger radikali…….... 7
Şekil 2.2. Polimetilen Polimetilen, aril ve heteroatom köprülü salen tipi ligantların 3. ve 4. grup geçiş metallerinin kompleksleri…….. ……..……..... 7
Şekil 2.3. Sterik engelli (HL^X) ligantları ve onların (ML_2^X) komplekslerinin M-di-radikal komplekslerine dönüşümü……..... 8
Şekil 2.4. Bazı triflorlu salisilaldiminlerin Cu(II) komplekslerinin sentezi ve onların radikal jenerasyonu……..... 10
Şekil 2.5. Ligantlar (HL^1-HL^6) ve onların bis-ligant Cu(II) kompleksleri (1-6)……..... 10
Şekil 2.6. Florlu salisilaldiminler ve onların Pd(II) kompleksinin sentezi ……..……..…..... 10
Şekil 2.7. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi……..... 11
Şekil 3.1. L^1 bileşiğinin sentez şeması……..... 13
Şekil 3.2. L^2 bileşiğinin sentez şeması……..... 14
Şekil 3.3. L^3 bileşiğinin sentez şeması……..... 15
Şekil 3.4. L^4 bileşiğinin sentez şeması……. 15
Şekil 3.5. L^5 bileşiğinin sentez şeması……..... 16
Şekil 3.6. L^6 bileşiğinin sentez şeması……..... 17
Şekil 3.7. $Cu(L^1)_2$ kompleksinin sentez şeması……..…….... 17
Şekil 3.8. $Cu(L^2)_2$ kompleksinin sentez şeması……..…….. 18
Şekil 3.9. $Pd(L^2)_2$ kompleksinin sentez şeması……..…….... 19
Şekil 3.10. $Cu(L^3)_2$ kompleksinin sentez şeması……..…….....19
Şekil 3.11. $Cu(L^4)_2$ kompleksinin sentez şeması……...…….20
Şekil 3.12. $Cu(L^6)_2$ kompleksinin sentez şeması……..…….21
Şekil 4.1. NMR bileşikleri için halka (a,b)adlandırması……..…. 27

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Ligandlara ait bazı fiziksel özellikler……..…… 22
Çizelge 4.2. Ligandlara ait elementel analiz sonuçları……..... 23
Çizelge 4.3. Metal komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler……..… 23
Çizelge 4.4. Metal komplekslerine ait elementel analiz sonuçları…… . 24
Çizelge 4.5. Ligandlar için seçilmiş fonksiyonel gruplara ait karakteristik değerler……..…. 24
Çizelge 4.6. Metal kompleksler için seçilmiş fonksiyonel gruplara ait karakteristik değerler…..….. . 25
Çizelge 4.7. Ligandların UV-Vis Spektrum değerleri.…….…… 26
Çizelge 4.8. Metal komplekslerin UV-Vis Spektrum değerleri……. …….. 26
Çizelge 4.9. Ligandların ^{1}H-NMR Bulguları ……..…….. 27
Çizelge 5.1.1 Ligand ve oluşan kompleksler……..…... 31

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Cu : Bakır

Pd : Palladyum

NMR : Nükleer manyetik rezonans

FT-IR : Infrared Spektroskopisi

UV-Vis : Ultraviyole ve Görünür ışık

EN : Erime Noktası

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

Schiff bazlarını ilk sentezleyen bilim adamı H. Schiffttir (Schiff, 1869).

Pfeiffer 1930'da Schiff bazlarını ligand olarak kullanılan ilk bilim adamıdır. Bu ligantlar analitik kimya ve koordinasyon kimyası için önemli bir yeri vardır. Çünkü o güne kadar sadece küçük moleküllü maddeler ligand olarak (NH_3, H_2N-NH_2, $C_2O_4^{-2}$, CN^- gibi) kullanılmaktaydı (Gündüz, 1987).

Pfeiffer'den sonra da Schhiff bazlarının ve koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine devam edilmiştir. Schiff bazları ve bu bazların koordinasyon bileşikleri araştırma söz konusudur.

Alfred Werner'in çalışmalarında ligand olarak kullanılan Schiff bazları koordinasyon kimyasında önemli bir çığır açmıştır. Werner'in çalışmalarından esinlenerek koordinasyon kimyasını geliştirmek için komplekslerin birçoğu analitik alanında da kullanılmaya başlanmıştır. Metal katyonların bir kısmı bu tip ligandlarla analiz edilmiştir. Bu yüzden koordinasyon kimyası analizleriyle analitik ve anorganik kimya analizleri sürekli iç içedir ve birbirlerinden ayrılmaları söz konusu değildir.

Schiff bazlarıyla ilgili çalışmalara bakıldığında, yayınlanan makalelerin sayısı artmıştır. Schiff bazlarıyla yapılan analizlerin nedenleri: (Vigato et al.2004).

a) Uygun aldehit ve ketonun primer aminle kondenzasyon sonucuyla çok çabuk Schiff bazları elde edilebilir. Birden fazla kondenzasyon süreçlerinde kompleksin düzlemsel veya üç boyutlu bileşikleri tek basamakta elde edilebilir.

b) Genellikle dönor gupları (O, S, P, vb) içerebilir ayrıca oluşan yapılar biyolojik sistemlerin aydınlatılması ile metal iyon kompleksleri için orantılı yapılardır.

c) Alternatif olarak Schiff bazları template etkleşimiylede elde edilebilir. Yapılan yöntemde doğrudan doğruya istenilen kompleksleri verir. Bu kompleksler değişik metal tuzlarıyla reaksiyon verir ve metallerin yer değiştirmesine neden olabilirler. Sentetik olan bu yöntem, farklı yöntemle gerçekleşmeyen kompleksleri verir. Yöntemde istenilen kompleksleri istenilen saflıkta ve yüksek yüzdede verir.

ç) Schiff bazlarının işlevsel hale gelebilmesi için aldehit veyahut ketonun bir amin gruplarının alifatik ve aromatik zincirlere uygun grupların konulmasıyla oluşabilir.

d) Oldukça esnek veya hidrolize çok az duyarlı poliimin türevleri, uygun indirgenlerin temasıyla indirgenir böylelikle kompleksin bozulmasına neden olur. Uygun sentez yöntemleriyle ise indirgendiğinde NH grupları ihtiva eden bileşikler oluşur ve işlevsel özelliği artar.

e) Schiff bazları bazı farklı kompleksleşme gerçekleşebilir, mesela sarmal yapılar, uygun dönor veya uygun zincirler içeren imin türevleriyle de elde edilebilirler.

f) Uygun bir desteğe silika ile bağlanabilir. Bu sayede farklı katalizör ile değişik yüzey elde edilir.

g) Özgün metal iyonları olan taç eter, tiyoeter, poliaza türevleri vs. Ligandlarla birlikte bulunduğunda daha güçlü liganlardır. Böylece bir liganda (taç eter parçası ve yahut Schiff bazı) farklı koordinasyonların etkileşimi ile değişik metal iyonlarını tanıma süreçlerini veya çeşitli seçicilik kabiliyetiyle özgün sistemler içerir.

1.2. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

İlk örnekleri, bilim çevresinde önemli bir ilgi gördü ve hayatımızda önemi her gün artmaktadır. Kauçuğun vulkanizasyonunda, petrol ürünlerinin metalik safsızlıkların çökmesinin önlenmesinde, atom transfer radikal polimerizasyonu, elektronik endüstrisinde kullanılan sıvı kristallerin oluşumu gibi çok değişik uygulama alanlarında bu maddeler ayrıntılı araştırma konusudur (Fessenden and Fessenden, 1990).

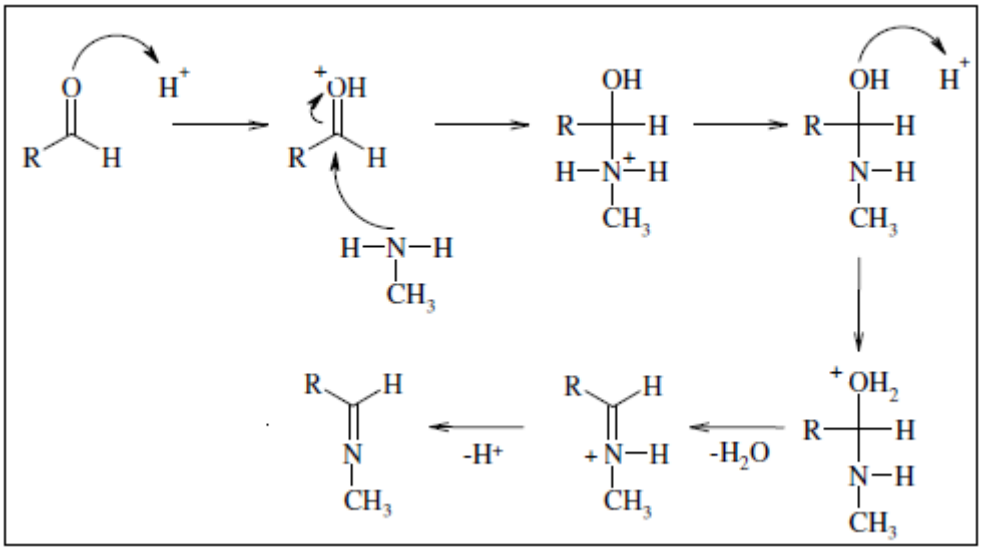
Birçok bilim adamı Schiff bazları konusu ve koordinasyon bileşikleriyle ilgilenmiştir. Ligand sentezi olarak kullanılan değişik kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazları yapılarındaki guplardan sentezlenen metal kompleksleri renkli madde olarak boya endüstrisinde, tekstil sektöründe ise boyar madde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

Schiff bazı komplekslerinin tıp dünyasındaki önemi antikanser aktivite özelliğinden dolayı giderek artmaktadır. Reaktif olarak kanserle mücadele amacıyla araştırılmaktadır (Scovil vd., 1982).

Biyolojik aktivite bakımından önemli olan Cu(II) kompleksleri antitümör, antiviral ile anti inflamatuar ajanları olarak bilinirler. Özellikle Schiff bazı ligandları ile oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesiyle ciddi model bileşikler oldukları belirlenmiştir (Reddy ve Reddy, 2000).

Schiff bazı kompleklerinden aromatik aminler birincil olarak kemoterapi alanında kullanılmaktadır. Kimyasal reaksiyon sonucunda değişik substratlara oksijen taşıyıcı görevi yapmaktadır (Trafder ve Miah, 1986). Bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler amacıyla antistatik madde olarak kullanılır (Allan vd., 1992). Bazı metal kompleksleri içerisinde görülen sıvı kristal niteliğinden faydalanılarak uçak sanayinde, televizyon ile bilgisayar ekranlarında, dijital saat göstergelerinde kullanılır (Öztürk, 1998).

1.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması



Şekil 1.1. İmin oluşumuna ait rekasiyonun mekanizması

Schiff bazlarının mekanizması primer aminlerin karbonil bileşiklerinin reaksiyonuyla iki basamakta elde edilmektedir.

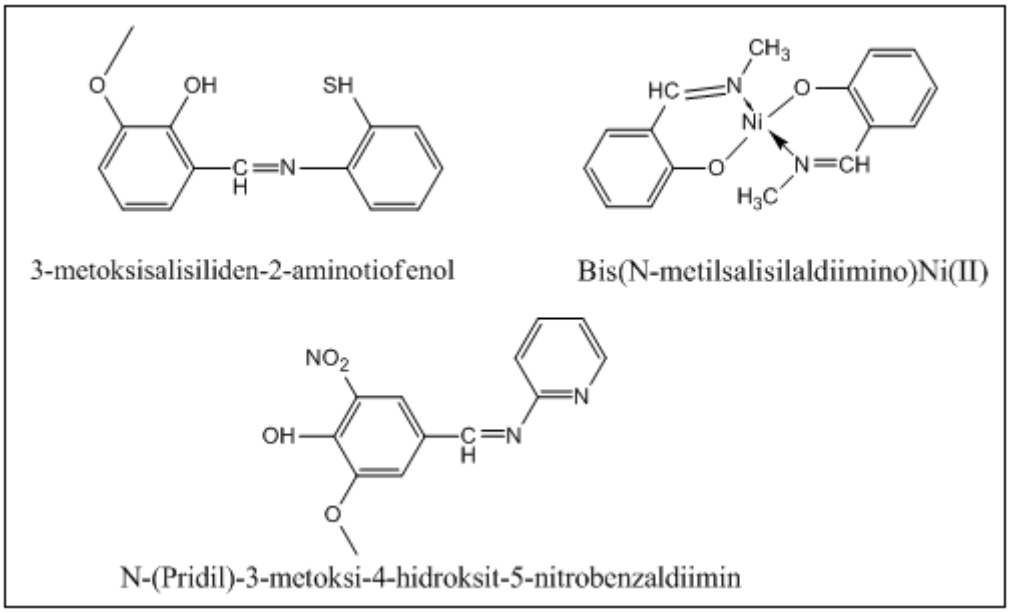
Primer aminlerin karbonil grubu kondenzasyonuyla ilk basamağında, karbinolamin ara ürün bileşiği gerçekleşir. İkinci basamakta ise karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu ile Schiff bazı oluşur.

NH_3 kullanıldığında sübstitüe iminlerin dayanıklı olmadıkları ve bunların bekletilmesiyle polimerleşmeye uğradığı görülmüştür. Daha dayanıklı bileşiklerin elde edilebilmesi için amonyak yerine birincil aminlerin kullanılması gerekir.

1.4.Schiff Bazlarının Adlandırılması

Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşikler salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır.

Schiff bazları R-CH=N-R genel formülleri bu şekilde gösterilirken formülünde R ve R' alkil veya alkil sübstitüentlerindendir (Özbülbül, 2006).



Şekil.1.2. Bazı bileşiklerin adlandırılması

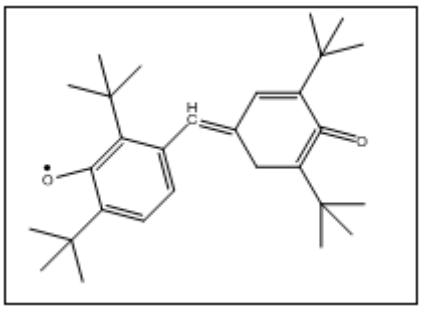
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Salisilaldimin ligantlarının kompleks bileşiklerinin yaygın ve ayrıntı incelenebilmesinin sebebi kolaylıkla sentezlenebilmesidir. Değişik türleri metallerle kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli ve değişik klaster tipi kompleksler oluşturması, aromatik halkadaki sübstitüentlerin elektronik ve sterik etkenlerinin komplekslerin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağıntılarının daha sağlam incelenebilir olmasından da kaynaklanır (Holm ve ark., 1966).

Sterik engelli 2, 6-di-tert-bütilfenol ve onun değişik türevlerinin antioksidan özellik gösterdiklerinden dolayı bu fenol bileşiklerinin sentezi ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi 1956 da Amerikan bilim adamı Harman yaşlanmanın serbest radikal teorisini yayımladıktan sonra araştırmacı grupların ilgisini daha çok çekmiştir (Harman, 1956).

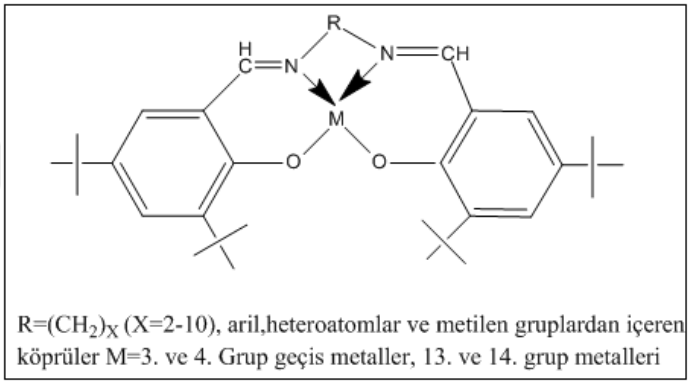
Sterik engelli fenol bileşikleri kolaylıkla PbO_2, $K_3[Fe(CN)]_6$, Ce(IV) ve diğer yükseltgenleri ile oksitlenerek kararlı fenoksil radikaller oluşturması, ayrıca onların toksik etkilerinin olmamasından dolayı bu bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi organik kimyacılar, fizikçiler, biyofizikçiler ve tıp alanında çalışan araştırmacıların da dikkatini çekmişti.

1901 Gomberg tarafından sentezlenen hava ortamında kararlı olan ilk kararlı organik radikal trifenilmetan radikalinden (Ph_3C**)** olmuştur (Gomberg, M., 1900). 1950 den başlayarak tersiyer bütil grupları taşıyan sterik engelli fenol türevleri temelinde değişik kararlı fenoksil radikalleri sentezleyerek onların kimyasal özellikleri Cook ve ark. (Cook ve ark. , 1953) tarafından geliştirilmiştir. Sterik engelli fenollerden üretilen bis fenol bileşikleri üzerine çalışan Coppinger O_2 ye karşı kararlı olan ve kendi ismi ile anılan 2.kararlı organik radikali, bis-(2,6-di-tert-bütilfenol) metan (Şekil 1.3.) temelinde sentezlenmiştir (Coppinger, 1957).



Şekil 2.1. Coppinger radikali

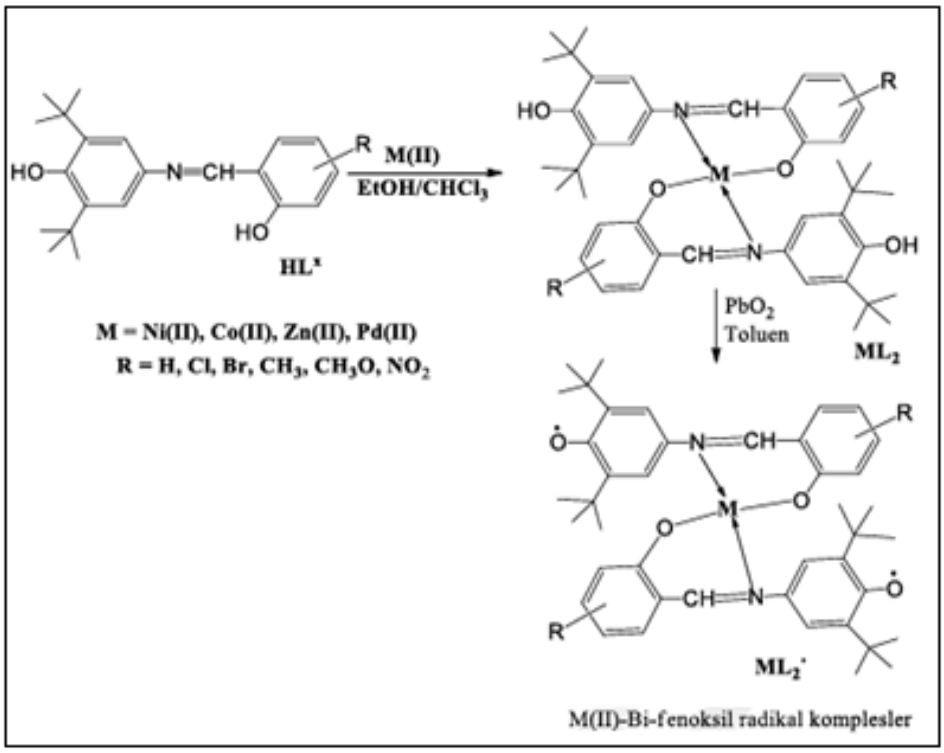
Sterik engelli salen ve salen tipi ligantların III. ve IV. peryot değişik geçiş metallerle oluşturdukları kompleksleri (Şekil 2.2.) temelinde kimyasal ve elektrokimyasal teknikler yardımıyla metal-fenoksil koordine radikallerinin sentezleri, redoks davranışları ve reaktiviteleri üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır ve halen de yapılmaktadır.



Şekil 2.2. Polimetilen, aril ve heteroatom köprülü salen tipi ligantların 3. ve 4. grup geçiş metallerinin kompleksleri

İki dişli Schiff bazları primer aminlerin, aldehitlerle kondenzasyon reaksiyon sonucu oluşur. Salisilaldehit türevlerinden sentezlenen Schiff bazı ligandlarının metal tuzları (metal klorürleri, metal asetatları, nitratları gibi) reaksiyonlarından bis-ligant metal kompleksleri kolaylıkla elde edilebilirler. Bu ligantlar genellikle tek çekirdekli kompleks bileşikler oluştururlar. Geçiş metallerinin kompleks bileşiklerinin spektroskopik, manyetik, katalitik ve redoks davranışları metallerin türleri ile beraber ligantlarında türlerine ve içerdikleri sübstitüentlerin elektronik ve sterik etkilerinede bağlıdır. Salisilaldehit temelinde geliştirilen ligantlar Schiff bazları ligantları arasında en yaygın olarak kullanılan ligantlardır (Holm ve ark., 1966).

İki dişli salisilaldimin ligantları arasında sterik engelli tersiyer bütil grupları içeren anilin ve salisisilaldehit türevleri temelinde geliştirilen ligantlar ve onların geçiş metal kompleksleri ilk kez 1980' de Kasumov ve ark. tarafından dizayn edilmiştir.

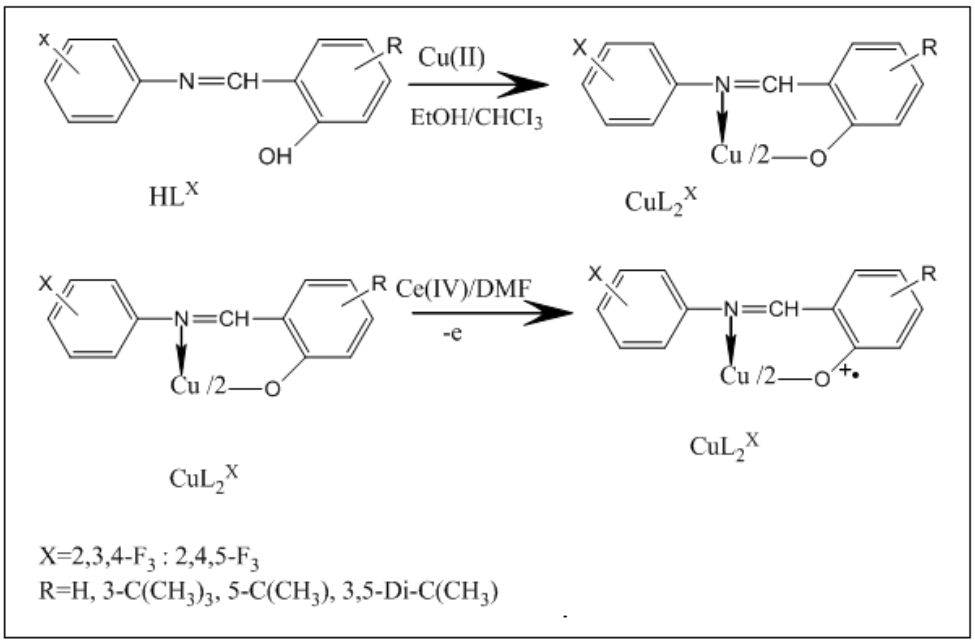


Şekil 2.3. Sterik engelli (HL^X) ligantları ve onların (ML_2^X) komplekslerinin M-di-radikal komplekslerine dönüşümü

Kasumov ve ark. tarafından Şekil 2.3.' de yer alan reaksiyon şemasında ML_{2x} komplekslerinin PbO_2 yükseltgeni ile havasız ortamda oksitleştiğinde kararlı M(II)- di-radikal komplekslerin jenere edildiği ESR spektrometre ile kanıtlanmıştır. Bazı radikal içeren komplekslerde perferiyel konumda bulunan radikal elektronu ile paramanyetik metal iyonunun çekirdeğinin spini ile etkileştiği onların ESR spektrumunda gözlenmiştir.

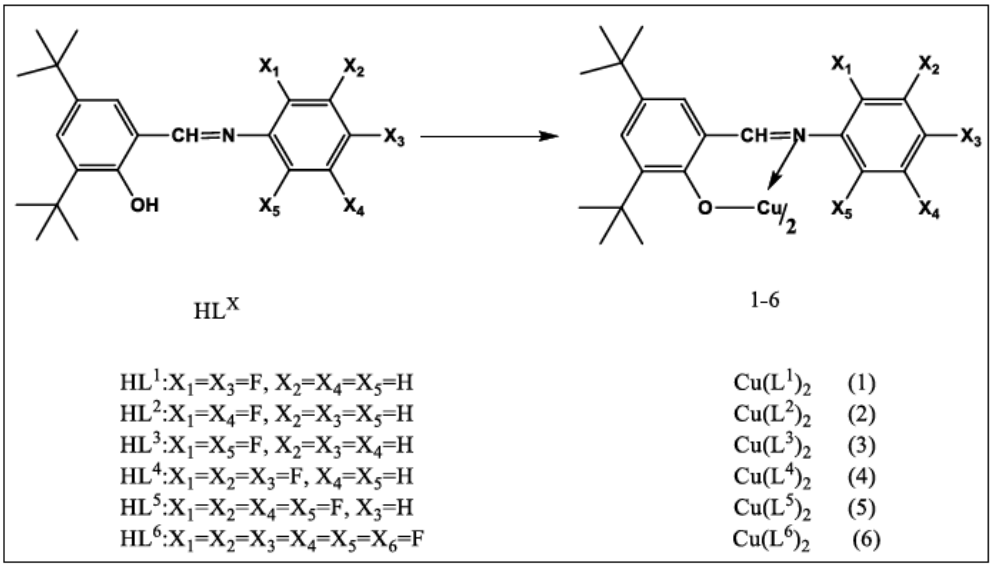
Yapılan literatür taraması florlu salisilaldiminlerden farklı olarak flor sübistitüe benzilaminlerin Schiff bazları ve komplekslerinin pek çalışılmadığı gözlemlenmiştir (Kasumov ve ark., 2004). Kasumov ve ark. tarafından Şekil 2.4.'da şemaları çizilmiş olan sterik engelli tersiyer bütil grupları içeren iki dişli, üç dişli ve dört

dişli salisilaldimin ligantları Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II) kompleks bileşiklerini sentezleyerek onların yapılarını manyetik ve elektron transferi özelliklerini, katalitik etkilerini ve antikanser davranışlarını incelemişlerdir.

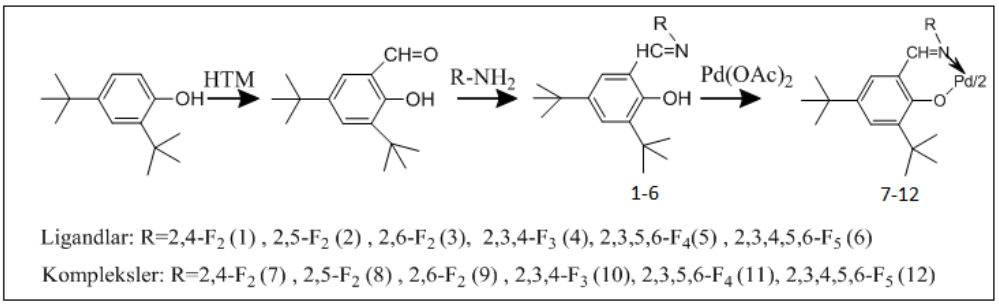


Şekil 2.4. Bazı triflorlu salisilaldiminlerin Cu(II) komplekslerinin sentezi ve onların radikal jenerasyonu

Poliflorlu anilin ve 3,5-di-tert-bütilsalisilaldehit temelinde bidentat Schiff bazı ligantları sentezleyerek bunların Cu(II) ve Pd(II) komplekslerini tasarlayarak elde ettikleri ligant ve komplekslerin yapılarını, spektroskopik özelliklerine etkilerini incelemişler. (Şekil 2.5. ve Şekil 2.6.) Araştırma sonucunda florlu komplekslerin flor içermeyen benzer komplekslerlerden farklı olarak kimyasal oksidanla yükseltgendiğinde 2- ,3- , 4- ve 5-florlu Cu(II) komplekslerin oda şartlarında kararlı Cu(II)-Fenoksil radikalleri meydana geldiğini bulmuşlar. Ayrıca bu ligant ve komplekslerin kuvvetli antikanser etkilerininde olduğu gözlenmiştir (Kasumov, 2014).

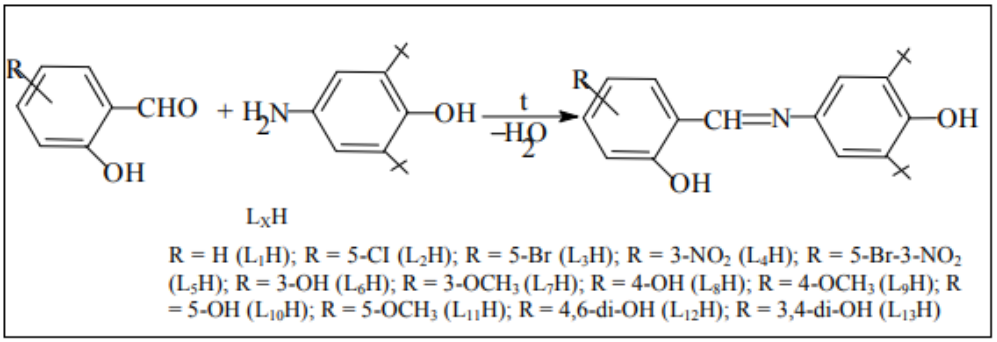


Şekil 2.5. Ligantlar (HL^1-HL^6) ve onların bis-ligant Cu(II) kompleksleri (1-6)



Şekil 2.6. Florlu salisilaldiminler ve onların Pd(II) kompleksinin sentezi

1980'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). Fenoksil radikalleri doğada gerçekleşen birçok biyolojik önemli reaksiyonlarda veya metabolik işlemlerde yer aldığından dolayı yükseltgendiğinde nisbeten kararlı radikaller oluşturabilen koordinasyon bileşiklerin 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 2.7.) geliştirilmiştir.



Şekil 2.7. N-2,6-di-tert-butil-1-hidroksifenil-salisilaldimin Schiff bazlarının sentezi

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Çalışmamızda 2,4,6-trimetilanilin, 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, 5-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, 2,4,6-tri-tert-butilanilin, $Cu(ac)_2$, $Pd(ac)_2$, Asetik asit, Formik asit, Kloroform, Aseton, Asetonitril, Etanol, Metanol kimyasalları kullanıldı. Kullanılan bütün kimyasal Sigma- Aldrich firmasından temin edildi.

- **Nükleer Manyetik Rezonans (^{1}H-NMR):** Agilent NMR 400 Mhz NMR Spektroskopi Cihazı Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuarı (HÜMEL).
- **Nükleer Manyetik Rezonans (^{13}C-NMR):** Agilent NMR 400 Mhz NMR Spektroskopi CihazıHarran Üniversitesi Merkezi Laboratuarı (HÜMEL).
- **FT-IR:** Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Analiz Laboratuarı.
- **Ultraviyole-Visible(UV-Vis) Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific SMP3 Melting Point Apparatus.
- **Magnetik Süssebtibilite Cihazı:** Sherwood Scientific, Cambridge, England.
- **Hassas Terazi:** AND GR 200.
- **Etüv:** AKDEMİR SA 120.

3.2. Analiz Yöntemleri

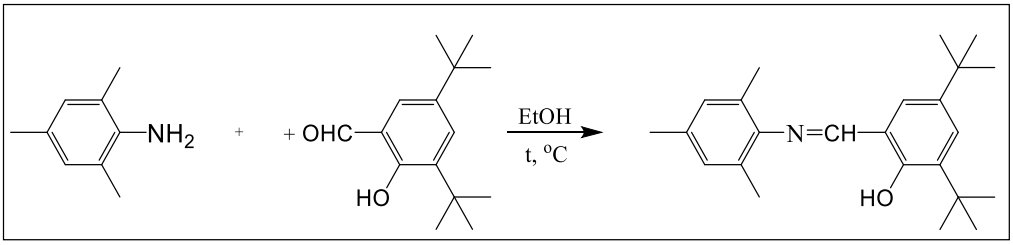
Bileşiklerin karakterizasyonu ve yapılarının aydınlatılmasında ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR, FT-IR ve UV-Vis Erime Noktası, Elementel Analiz ve Manyetik

Süseptibilite yöntemleri kullanıldı. UV-Vis çözeltisi etanol, NMR çözeltisi dötero kloroformda ($CDCl_{3)}$ alındı.

3.3. Ligandların sentezi

3.3.1. 2,4-di-tert-butil-6-((mesitilimino)metil)fenol (L^1) ligandının sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 0,15 g 2,4,6-trimetilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0.24 g 3,5-di-tert-butil-2 hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşıncaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlendi. Etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.29 g olarak alındı. Verim: %75; Renk: Sarı; (EN)Erime Noktası: 118ºC ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 2.32 (3H, CH_3); 1.32 (6H, C*H*$_3$); 6.93 (2H, Ar-C*H*); 7.52-7.48(2H, Ar- C*H*); 5.84(OH); 8.39(N=C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 21.9; 128.9; 129.2; 126.4; 150,2; 18.9; 160.0; 117.7; 123.7; 153.7; 137.7; 128.3; 138.4; 34,5; 31,3; 34.4; 31,6.

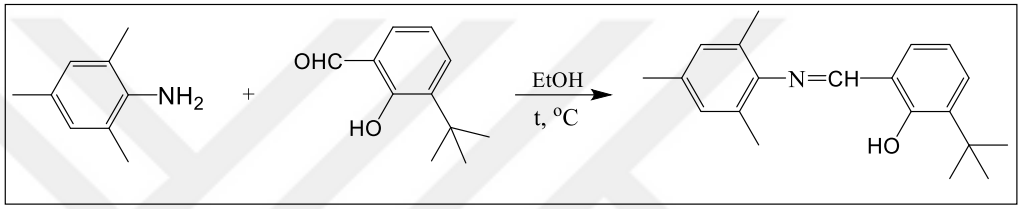


Şekil 3.1. L^1 bileşiğinin sentez şeması

3.3.2. 2-(tert-butyl)-6-((mesitilimino)metil)fenol (L^2)ligandının sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 0,27 g 2,4,6-trimetilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0,46 g 3-terst-butil-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör

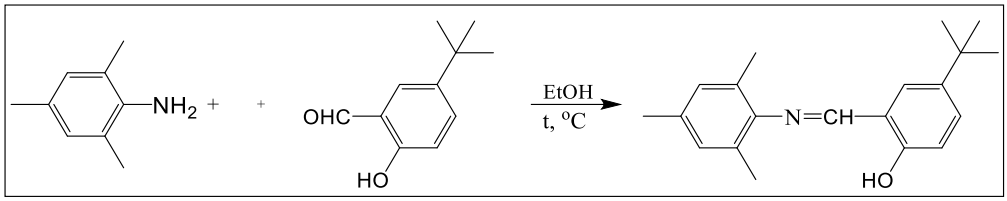
olarak 2-3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 10 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşıncaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlendi. Etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0,59 g olarak alındı. Verim:% 80; Renk: Sarı; EN: 59.6^{o}C ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 2.34 (3H, CH_3); 1.35(6H, C*H*$_3$); 6.91 (2H, Ar-C*H*); 7.46-7.00-7.34(2H, Ar- C*H*); 5.34(OH); 8.34(N=C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm):21.9;128.9;129.2;126.4;150.2;18.9;160.0;118.1;129.0;121.0;130.9;138.1;156.8 ;34.1;31.6.



Şekil 3.2. L^2 bileşiğinin sentez şeması

3.3.3. 4-(tert-butil)-2-((mesitilimino)metil)fenol ligandının(L^3) sentezi

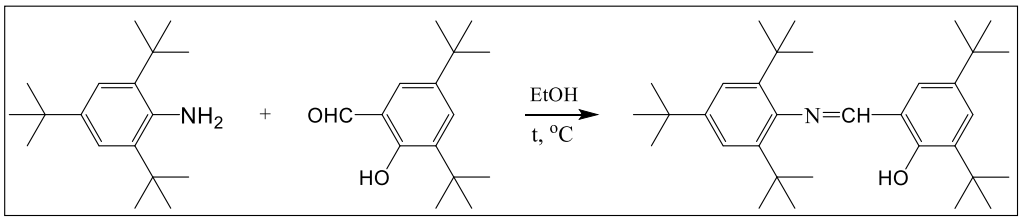
100 mL'lik balon içerisinde 0.24 g 2,4,6-trimetilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0,28 g 5-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit 20 mL etanol ile çözülüp ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek geri soğutucu altında 6,5 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşıncaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0. 37 g olarak alındı. Verim: % 69; Renk: Turuncu; EN: 76^{o}C ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 2.36 (3H, CH_3); 1.34(6H, C*H*$_3$); 6.97 (2H, Ar-C*H*); 7.72-7.34-6.94 (2H, Ar- C*H*); 5.32(OH); 8.32(N=C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm):21.9;128.9;129.2;126.4;150.2;18.9;160.0;118.1;126.8;158.0;116.7;146.6;34.2; 31.3.



Şekil 3.3. L^3 bileşiğinin sentez şeması

3.3.4. 2,4-di-tert-butil-6-((2,4,6tritertbutilfenil)imino)metil)fenol(L^4)ligandının sentezi

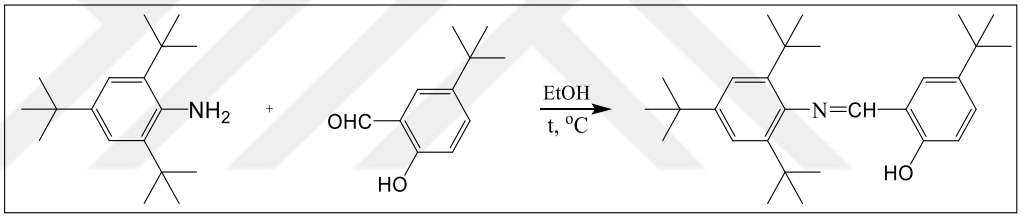
100 mL'lik balon içerisinde 0.16 g 2,4,6-tri-tert-butilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0.24 g 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 1saat kaynatılarak, rengi sarımsı olmaya başlayınca katalizör olarak 17 mg p-toluen sulfonikasit eklendi. Renk sarımtırak oldu. 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşıncaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.25 g olarak alındı. Verim: % 61; Renk: Sarı; EN:178.5°C ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 1.39 (3H, CH_3); 1.38(6H, C*H*$_3$); 7.36 (2H, Ar-C*H*); 7.52-7.48 (2H, Ar- C*H*); 5.35(OH); 8.33(N=C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm):31.3;34.81;41.4;123.3;133.2 ;142.1 ;36.3; 31.3; 160.0; 117.7 ;153.7 ;137.7 ;34.4 ;31.6;128.3;138.4;34.5;31.3.



Şekil 3.4. L^4 bileşiğinin sentez şeması

3.3.5. 4-(tert-butil)-2-(((2,4,6-tri-tert-butilfenil)imino)metil)fenol(L^5) ligandın sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 0.38 g 2,4,6-tri-tert-butilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0.26 g 5-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör olarak 3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak, renginde değişim olmadığından katalizör olarak 12 mg p-toluen sulfonik asit eklendi. Renk biraz sarıya döndü. 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşıncaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.18 g olarak alındı. Verim: %28; Renk: Turuncu; EN:124 ^{o}C ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 1.37 υ (3H, CH_3); 1.39(6H, C*H*$_3$); 7.38 (2H, Ar-C*H*); 7.72-7.34-6.92 (2H, Ar- C*H*); 5.33(OH); 8.38(N=C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 31.3;34.8;41.4 ; 123.3;133.2;142.1 ;36.3 ; 31.3 ;160.0 ;118.1 ;158.0 ;116.7; 128.7;146.6;126.8 ; 34.2 ;31.3 .

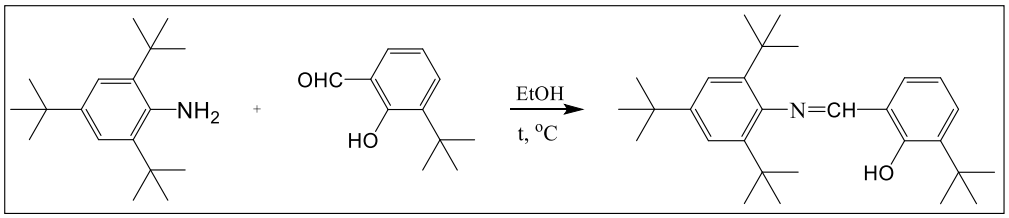


Şekil 3.5. L^5 ligandın sentezi

3.2.6. 2-(tert-butil)-6-(((2,4,6-tri-tert-butilfenil)imino)metil)fenol(L^6) ligandın sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 1.44 g 2,4,6-tri-tert-butilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0.94 g 3-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 1saat kaynatılarak, renginde değişim olmadığından katalizör olarak p-toluen sulfonik asit eklendi. Renk sarımtırak oldu. 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşıncaya kadar çekerocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 1.16 g olarak alındı. Verim: % 49; Renk: Sarı;

EN:117.4ºC ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 1.31 (3H, CH_3); 1.36(6H, C*H*$_3$); 7.35 (2H, Ar-C*H*); 7.46-7.00-6.34 (2H, Ar- C*H*); 5.31(OH); 8.31(N=C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm):31.3;34.81;41.4;123.3 ;133.2; 36.3; 31.3; 142.1; 160.0; 118.1;129.0;156.8;121.0;198.1;130.9;138.1 ;34.1;31.6.

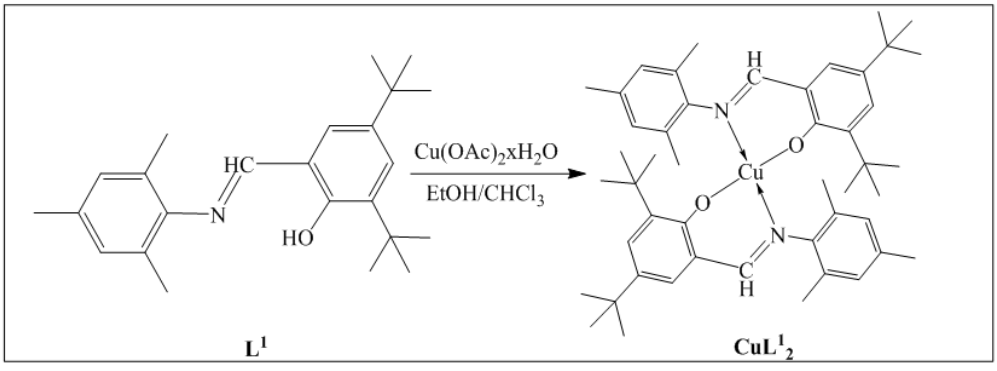


Şekil 3.6. L^6 ligandın sentezi

3.4. Komplekslerin Sentezi

3.4.1. $Cu(L^1)_2$Kompleksinin Sentezi

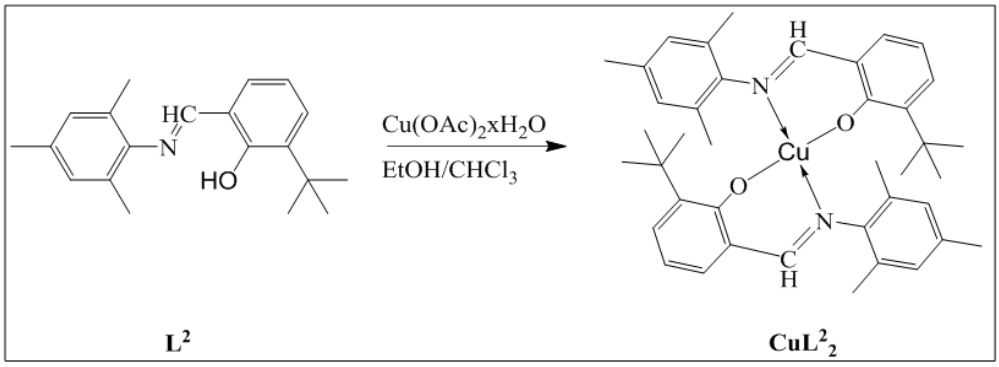
0.25 g L^1 ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.07 g $Cu(Ac)_2H_2O$, 10 mL etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyu yeşil oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.26 g, EN: 254.3 °C; Verim : %59 Renk: Koyu yeşil. μ_{eff}=1.84 B.m.



Şekil 3.7. $Cu(L^1)_2$ kompleksinin sentez şeması

3.4.2. $Cu(L^2)_2$ Kompleksinin Sentezi

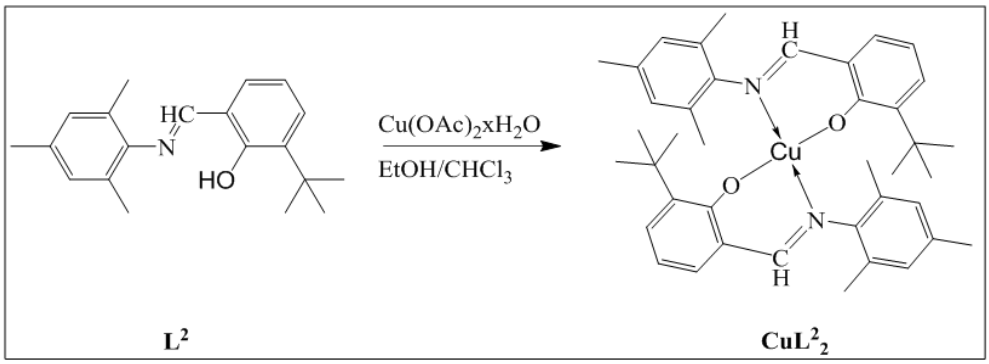
0.30g L^2 ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.10 g $Cu(Ac)_2H_2O$ 10 mL etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk siyah oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.10 g, EN: 162 °C;Verim: %25, Renk: Siyah μ_{eff}=1.75 B.m.



Şekil 3.8. $Cu(L^2)_2$ kompleksinin sentez şeması

3.4.3. $Pd(L^2)_2$Kompleksinin Sentezi

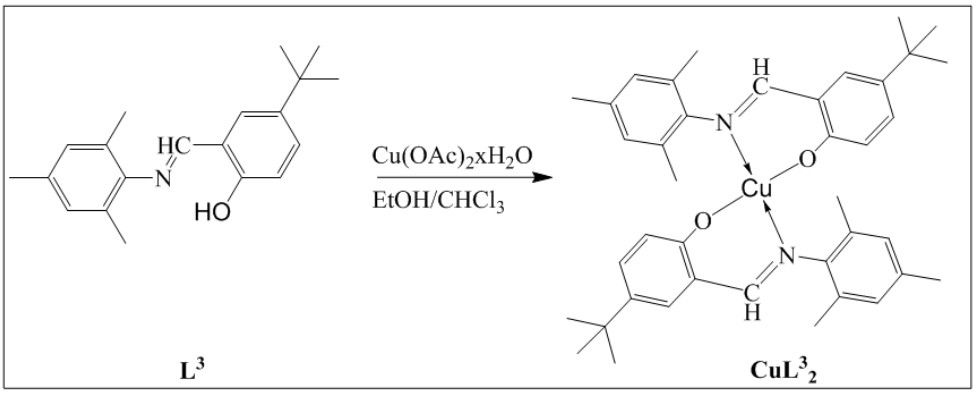
0.296 g L^2 ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.112 g $Pd(Ac)_2$ direk ligandın üzerine ilave edildi. Renk kırmızı oldu. Üzerine asetik asit eklenip 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkanıp kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.177 g, EN:95 °C; Verim: % 43; Renk: Kırmızı



Şekil 3.9. $Pd(L^2)_2$ kompleksinin sentez şeması

3.4.4. $Cu(L^3)_2$ Kompleksinin Sentezi

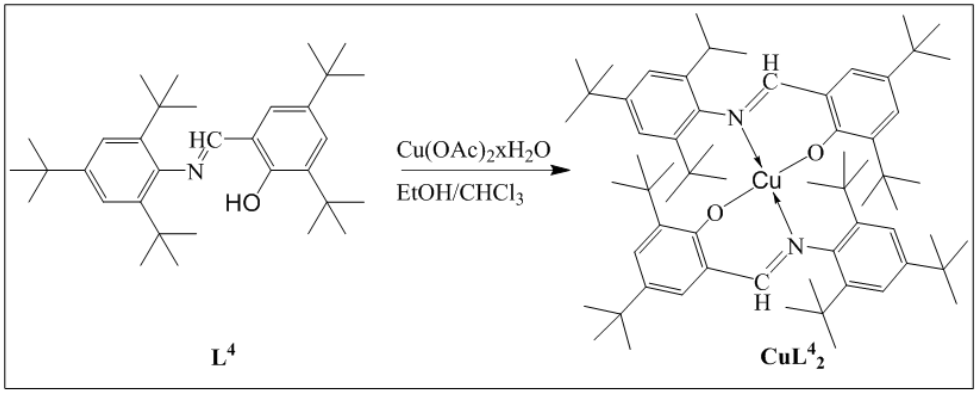
0.29 g L^3 ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.10 g $Cu(Ac)_2H_2O$, 10 mL metanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk siyah oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.171 g, EN:187.5 °C; Verim : % 43 Renk: Siyah μ_{eff}=1.75 B.m.



Şekil 3.10. $Cu(L^3)_2$ kompleksinin sentez şeması

3.4.5. $Cu(L^4)_2$ Kompleksinin Sentezi

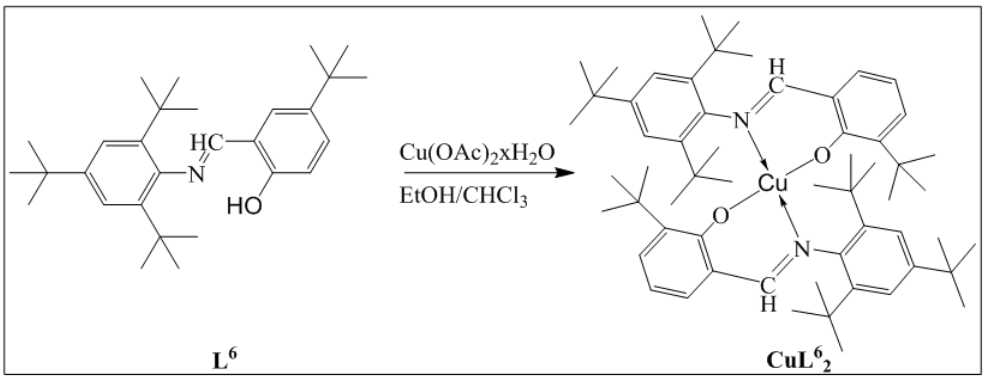
0.23 g L^4 ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.05 g $Cu(Ac)_2H_2O$, 10 ml etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyu yeşil oldu. 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılıp, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkanıp kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.18 g, EN: 254.3 °C; Verim :% 67 Renk: Koyu yeşil. μ_{eff}=1.87 B.m.



Şekil 3.11. $Cu(L^4)_2$ kompleksinin sentez şeması

3.4.6. $Cu(L^6)_2$ Kompleksinin Sentezi

0.21 g L^6 ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.10 g $Cu(Ac)_2H_2O$, 10 mL etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyu yeşil oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılıp, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.196 g, EN: 174 °C;Verim : %62, Renk: Koyu yeşil. μ_{eff}=1.86 B.m.



Şekil 3.12. $Cu(L^6)_2$ kompleksinin sentez şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çalışmada elde edilen ligand ve kompleksleri ile ilgili olarak elde edilen bulgular bu bölümde detaylı olarak verilmiştir.

4.1. Bileşiklerin Analiz Bulğuları

Çalışmada elde edilen toplam 6 ligand için fiziksel özellikler ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, Manyetik Süseptibilite, Elementel Analiz ve Erime Noktası tayin yöntemleriyle yapıldı, sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü.

4.1.1. Ligandlara Ait Bazı Fiziksel Özellikler

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, renkleri, verimleri ve kapalı formülleri Çizelge 4.1 de verildi. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 28 -% 80'dır.

Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları Scihff bazı ligantlarından beklenildiği üzere daha yüksek çıktı. Schiff bazı ligantların erime aralığı 59 – 178°C arasında iken metal komplekslerinin ise > 95°C'den büyük olduğu tespit edildi. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında sarı, turuncu, olmak üzere çeşitlilik gözlendi.

Çizelge 4.1. Ligandlara ait bazı fiziksel özellikler

Bileşikler	Renk	Verim (%)	Erime noktası (°C)	Kapalı formül
L^1	Sarı	75	118	$C_{24}H_{33}NO$
L^2	Sarı	80	59	$C_{20}H_{25}NO$
L^3	Turuncu	69	76	$C_{20}H_{25}NO$
L^4	Sarı	61	178	$C_{33}H_{51}NO$

L^5	Turuncu	28	124	$C_{29}H_{43}NO$
L^6	Sarı	49	117	$C_{29}H_{43}NO$

Çizelge 4.2'de de görüldüğü üzere ligand bileşikleri için yapılan elemental analiz sonuçları ile teorik hesaplanan elemental analiz sonuçları birbirine oldukça yakın olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.2. Ligandlara ait elementel analiz sonuçları

Bileşikler	**Hesaplanan (%)**			**Bulunan (%)**		
	C	**H**	**N**	**C**	**H**	**N**
L^1	82,00	9,46	3,98	81.35	9.612	3.769
L^2	81,31	8,53	4,74	78.50	8.613	4.301
L^3	81,31	8,53	4,74	79.90	8.911	4.242
L^4	82,96	10,76	2,93	80,23	11,21	3,11
L^5	82,60	10,28	3,32	82.11	9.730	3.331
L^6	82,60	10,28	3,32	81.29	9.271	3.338

4.1.2. Metal Komplekslerine Ait Bazı Fiziksel Özellikler

Sentezlenen metal komplekslerin erime noktaları, renkleri, verimleri ve kapalı formülleri Çizelge 4.3 te verildi. Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 25 -% 67'dir.

Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları Scihff bazı ligantlarından beklenildiği gibi daha düşük çıktı. Schiff bazı metal komplekslerinin erime aralığı 95 – 254 °C arasında iken ligant komplekslerinin ise ≤ 178 °C'den küçüktür. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görüldü.

Çizelge 4.3. Metal komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler

Bileşikler	**Renk**	**Verim (%)**	**Erime noktası**	**Kapalı formül**
$Cu(L^1)_2$	Koyu yeşil	59	254	$C_{26}H_{38}CuNO$
$Cu(L^2)_2$	Siyah	25	162	$C_{22}H_{30}CuNO$
$Cu(L^3)_2$	Siyah	43	187	$C_{22}H_{30}CuNO$
$Cu(L^4)_2$	Koyu yeşil	67	254	$C_{35}H_{56}CuNO$

$Cu(L^6)_2$	Koyu yeşil	62	174	$C_{31}H_{48}CuNO$
$Pd(L^2)_2$	Kırmızı	43	95	$C_{22}H_{30}NOPd$

Çizelge 4.4'de de görüldüğü üzere metal kompleks bileşikleri için yapılan elemental analiz sonuçları ile teorik hesaplanan elemental analiz sonuçları verilmiştir. Bazı kompleksler tam saflaştırılamadığından kısmen farklılıklar meydana geldiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Metal komplekslerine ait elementel analiz sonuçları

Bileşikler	**Hesaplanan (%)**			**Bulunan (%)**		
	C	**H**	**N**	**C**	**H**	**N**
$Cu(L_1)_2$	70,31	8,62	3,15	67.50	6.844	3.075
$Cu(L_2)_2$	68,10	7,79	3,61	61.58	4.757	3.820
$Cu(L_3)_2$	68,10	7,79	3,61	60.86	4.657	3.948
$Cu(L_4)_2$	73,70	9,90	2,46	74.65	9.512	2.525
$Cu(L_6)_2$	72,40	9,41	2,72	78.47	9.286	3.111

4.1.3. Ligandların FT-IR Bulguları

Sentezlenen ligandların FT-IR'de alınan spektrumlarından elde edilen sırasıyla 1605-1627 cm^{-1} de görülen bandların bileşikteki C=N gruplarına, sırasıyla 2460-2769 cm^{-1} OH gruplarına ve 2849-2969 cm^{-1} de gözlenen bandların ise C-H gruplarına ait olduğu gözlemlendi. Spektrumlardan elde edilen fonksiyonel gruplara ait değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ligandlar için seçilmiş fonksiyonel gruplara ait karakteristik değerler

Bileşik	**C=N**	**OH**	**C-H**
L^1	1627	2729-2460	2966-2864
L^2	1605	2754-2486	2963-2850
L^3	1624	2769-2559	2969-2850
L^4	1623	2757-2479	2955-2869
L^5	1626	2732-2484	2957-2868
L^6	1620	2741-2463	2952-2849

4.1.4. Metal Komplekslerin FT-IR Bulguları

Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-IR'de alınan spektrumlarından elde edilen değerler beklenildiği gibi metal komplekslerin oluşumuna bağlı olarak sırasıyla 1613-1619 cm^{-1} de görülen bandların C=N grubuna bağlı olarak , sırasıyla 2852-2954 cm^{-1} de görülen bandların C-H grubuna bağlı olduğu gözlemlendi. Fonksiyonel gruplarda gözlenen kaymalardaki düşüş kompleks oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koydu.

Spektrumdan elde edilen fonksiyonel gruplara ait değerler Çizelge 4.6'da detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.6. Metal kompleksler için seçilmiş fonksiyonel gruplara ait karakteristik değerler

Bileşik	C=N	C-H
$Cu(L^1)_2$	1618	2954-2856
$Cu(L^2)_2$	1619	2913-2852
$Cu(L^3)_2$	1617	2954-2855
$Cu(L^4)_2$	1618	2955-2863
$Cu(L^6)_2$	1615	2950-2857
$Pd(L^2)_2$	1613	2953-2855

4.1.5. Ligandların UV-Vis Bulguları

Yapılan çalışmada ligant bileşiklerinin UV çalışmaları her bir bileşik için etanolde alındı. Bileşiklerin UV değerleri genel olarak 205-336 nm bölgeleri arasında pik verildiği gözlemlendi.

Ligandların spektrumlarından elde edilen 205-336 nm arasındaki geçişlerin $\pi-\pi^*$, ve n-π^* geçişlerine ait olduğu görüldü. Eğer absorbans katsayısı (ε) 1000 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklanan d-d geçişleri veya ligandın n$-\pi^*$ absorbasyon katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerin altında kalır.

Çizelge 4.7. Ligandların UV-Vis Spektrum değerleri

Bileşikler	Çözücü	Elektronik Spektrum λ(nm)
L_1	Etanol	207 nm, 220* nm, 263 nm, 328 nm
L_2	Etanol	307 nm, 220 nm, 261nm, 325 nm
L_3	Etanol	205 nm, 222 nm, 258nm, 326 nm
L_4	Etanol	208 nm, 235 nm, 264 nm, 336 nm
L_6	Etanol	207 nm, 231nm, 263 nm, 330 nm

*omuz

4.1.6. Metal Komplekslerin UV-VIS Bulguları

Çizelge 4.8. Metal komplekslerin UV-Vis. Spektrum değerleri

Bileşikler	Çözücü	Elektronik Spektrum (λ nm)
$Cu(L_1)_2$	Etanol	271 nm, 325 nm, 377 nm
$Cu(L_2)_2$	Etanol	267 nm, 272 nm, 325 nm, 375 nm
$Cu(L_3)_2$	Etanol	271 nm, 305 nm, 378 nm
$Cu(L_4)_2$	Etanol	271 nm, 334 nm, 402* nm
$Cu(L_6)_2$	Etanol	271 nm, 328 nm, 401* nm

* omuz

Yapılan çalışmada metal kompleks bileşiklerinin UV çalışmaları her bir bileşik için etanolde alındı. Metal komplekslerinin UV değerleri genel olarak 267-402 nm bölgeleri arasında pik verildiği gözlemlendi.

Komplekslerde ise 267-402 nm aralığındaki piklerin $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Eğer absorbans katsayısı (ε) 1500 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklı d-d geçişleri veya kompleksin $n-\pi^*$

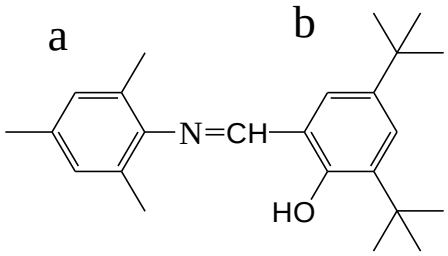
absorbans katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerin altında kalır.

4.1.7. Ligandların ^{13}C-NMR Bulguları

Ligandların NMR spektrumları dötoro kloroformda alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen araştırma bulğuları kısmında bileşiklerin sentezinde detaylı bir şekilde verilmiştir. Elde edilen kayma değerleri ligand sisteminin amaçlandığı gibi gerçekleştiğini göstermekte ve yapıyı desteklemektedir. Ligandların ^{13}C-NMR değerleri bileşiklerin sentezinde yer verilmiştir.

4.1.8. Ligandların ^{1}H-NMR Bulguları

Ligandların ^{1}H-NMR spektrumlarında OH grubuna ait proton piki singlet ligandının kloroformda alınan ^{1}H-NMR spektrumunda OH grubuna ait proton piki 12.76-13.89 ppm'de singlet, HC=N azometin grubunda proton piki 8.31-8.29 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler 6.92-7.72 ppm'de multiplet pik şeklinde gözlenmektedir.



Şekil 4.1.NMR bileşikleri için halka (a,b) adlandırması

Çizelge 4.9. Ligandların ^{1}H-NMR bulguları

Molekül	-OH	HC=N	a-CH	b-CH	a-CH_3	b-CH_3
L_1	13.89	8.39	6.93	7.52,7.48	2.32	1.32
L_2	13.52	8.34	6.91	7.46,7.00,7.34	2.34	1.35
L_3	12.76	8.32	6.97	7.72,7.34,6.94	2.36	1.34
L_4	13.32	8.33	7.36	7.52,7.48	1.39	1.38
L_5	13.10	8.38	7.38	7.72,7.34,6.92	1.37	1.39
L_6	13.86	8.31	7.35	7.46,7.00,7.34	1.31	1.36

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu bölümde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş, önerilerde bulunulmuştur.

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada 2,4,6-trimetilanilin ve 2,4,6-tri-tersiyer-butilanilin ile 3,5-di-tersiyer-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-tersiyer-butilsalisilaldehit ve 5-tersiyer-butilsalisilaldehitin reaksiyonundan altı adet Schiff bazı ligandı ve bu ligandların Cu(II) ve Pd(II) tuzları ile reaksiyonundan 5 adet Cu(II), 1 adet de Pd(II) metal kompleksleri literatürde yeni olarak sentezlenmiştir. Bununla birlikte Çizelğe 5.1.1. de görüldüğü üzere L^5 ligandının Cu(II) kompleksi elde edilememiştir. Ayrıca L^2 ligandları dışındaki ligandların Pd(II) kompleksleri elde edilememiştir.

Elde edilen bütün bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, Erime Noktası, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, Manyetik Süseptibilite, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmış ve ligand sisteminin öngörülen yapısı ile uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, renkleri, verimleri ve kapalı formülleri Çizelge 4.1 de verildi. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 28 -% 80'dır.

Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları Scihff bazı ligantlarından beklenildiği üzere daha yüksek çıktı. Schiff bazı ligantların erime aralığı 59 – 178 °C arasında iken metal komplekslerinin ise > 95 °C'den büyük olduğu tespit edildi. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında sarı, turuncu, olmak üzere çeşitlilik gözlendi.

Çizelge 4.2'de de görüldüğü üzere ligand bileşikleri için yapılan elemental analiz sonuçları ile teorik hesaplanan elemental analiz sonuçları birbirine oldukça yakın olduğu tespit edildi.

Sentezlenen metal komplekslerin erime noktaları, renkleri, verimleri ve kapalı formülleri Çizelge 4.3 te verildi. Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 25 - % 67'dir.

Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları Scihff bazı ligantlarından beklenildiği gibi daha düşük çıktı. Schiff bazı metal komplekslerinin erime aralığı 95 – 254 °C arasında iken ligant komplekslerinin ise ≤ 178 °C'den küçüktür. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görüldü.

Çizelge 4.4'de de görüldüğü üzere metal kompleks bileşikleri için yapılan elemental analiz sonuçları ile teorik hesaplanan elemental analiz sonuçları verilmiştir. Bazı kompleksler tam saflaştırılamadığından kısmen farklılıklar meydana geldiği tespit edilmiştir.

Sentezlenen ligandların FT-IR'de alınan spektrumlarından elde edilen sırasıyla 1605-1627 cm^{-1} de görülen bandların bileşikteki C=N gruplarına, sırasıyla 2460-2769 cm^{-1} OH gruplarına ve 2849-2969 cm^{-1} de gözlenen bandların ise C-H gruplarına ait olduğu gözlemlendi. Spektrumlardan elde edilen fonksiyonel gruplara ait değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-IR'de alınan spektrumlarından elde edilen değerler beklenildiği gibi metal komplekslerin oluşumuna bağlı olarak sırasıyla 1613-1619 cm^{-1} de görülen bandların C=N grubuna bağlı olarak , sırasıyla 2852-2954 cm^{-1} de görülen bandların C-H grubuna bağlı olduğu gözlemlendi. Fonksiyonel gruplarda gözlenen kaymalardaki düşüş kompleks oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koydu. Spektrumdan elde edilen fonksiyonel gruplara ait değerler Çizelge 4.6'da detaylı olarak verilmiştir.

Yapılan çalışmada ligant bileşiklerinin UV çalışmaları her bir bileşik için etanolde alındı. Bileşiklerin UV değerleri genel olarak 205-336 nm bölgeleri arasında pik verildiği gözlemlendi.

Ligandların spektrumlarından elde edilen 205-336 nm arasındaki geçişlerin $\pi-\pi^*$, ve n-π^* geçişlerine ait olduğu görüldü. Eğer absorbans katsayısı (ε) 1000 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklanan d-d geçişleri veya ligandın n$-\pi^*$ absorbasyon katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerin altında kalır.

Yapılan çalışmada metal kompleks bileşiklerinin UV çalışmaları her bir bileşik için etanolde alındı. Metal komplekslerin UV değerleri genel olarak 267-402 nm bölgeleri arasında pik verildiği gözlemlendi.

Komplekslerde ise 267-402 nm aralığındaki piklerin $\pi-\pi^*$ ve n$-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Eğer absorbans katsayısı (ε) 1500 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklı d-d geçişleri veya kompleksin n$-\pi^*$ absorbans katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerin altında kalır.

Ligandların NMR spektrumları dötoro kloroformda ($CDCl_3$) alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen araştırma bulğuları kısmında bileşiklerin sentezinde detaylı bir şekilde verilmiştir. Elde edilen kayma değerleri ligand sisteminin amaçlandığı gibi gerçekleştiğini göstermekte ve yapıyı desteklemektedir.

Ligandların ^{1}H-NMR spektrumlarında OH grubuna ait proton piki singlet ligandının kloroformda alınan ^{1}H-NMR spektrumunda OH grubuna ait proton piki 12.76-13.89 ppm'de singlet, HC=N azometin grubunda proton piki 8.31-8.29 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler 6.92-7.72 ppm'de multiplet pik şeklinde gözlenmektedir.

Ligandların ^{13}C-NMR değerleri bileşiklerin sentezinde ayrıca yer verilmiştir.

Çizelge 5.1.1 Ligand ve oluşan kompleksler

LİGANT	1.Madde	2.Madde	Cu(II)	Pd(II)
L^1	2,4,6-trimetilanilin	3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit	+	-
L^2		3-tert-butilsalisilaldehit	+	+
L^3		5-tert-butilsalisilaldehitin	+	-
L^4	2,4,6-tri-tert-butilanilin	3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit	+	-
L^5		5-tert-butilsalisilaldehitin	-	-
L^6		3-tert-butilsalisilaldehit	+	-

5.2. Öneriler

Çalışmada sentezlenen bileşikler literatürde ilk olarak sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan bu bileşiklerin biyolojik ve katalitik aktivitelerinin incelenmesiyle yüksek aktivite göstereceği öngörülmüştür. Literatürde yeni olan bu bileşiklerin diğer bilimsel çalışmalarda da referans olacağı öngörülmektedir. Ayrıca salisil adliminler alanında da yeni olan bu bileşikler önemli çalışma olanakları sunacaktır.

KAYNAKLAR

ALLAN, J.R., GARDNER, A.R., MCCLOY, B. ve SMiTH, W.E., 1992. Thermoch. Acta., 208, 125-131.ve Redox Chemistry of Bis(N-Aryl-3,5-ditert-butylsalicylaldiminato) Copper(II) Complexes, J. Coord. Chem., 57: 591-603.

COOK, C. D., WOODWORT, R., 1953. Oxidation of Hindered Phenols. II. The 2, 4, 6-Tri-t-Butylphenoxy. J. Am. Chem. Soc. , 75: 6242-6244.

COPPİNGER, G. M., 1957. A Stable Phenoxy Radikal Inert to Oxygen. J. Am. Chem. Chem. Soc.79(2):501.

FESSENDEN R.J., FESSENDEN J.S., 1990 , Organik Kimya, Güneş Kitabevi, pp16-192.

GOMBERG, M., 1900. An Instance of Trivalent Carbon; Triphenylmethyl. J.Am. Chem. 1.Soc.20; 757-771.

GÜNDÜZ, T., 1987 Enstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, pp 71-185.

HARMAN, D., 1956. Aging: A Theory Based On Free Radical ve Radiation Chemistry. Journal of Gerontology, 11(3); 298-30.

HOLM, R. H., EVERETT, G. W. ve CHAKRAWORTY A., 1966. Metal Complexes of Schiff Basesand β-ketoamines. Progr. Inorg. Chem. New York, London-Sidney. Ohn Wileyand Sone. 7: 83-214.

KASUMOV, V.T., HÜSEYĐNOVA, M.K., MEDJĐDOV, A.A. ve AMĐRASLANOV, Đ.R., 1981. Cu(II)' nin 1-metoksi-2,6-di-tert-butil-4-Nsalisilaldiminlerle Selat Bileşiklerinin Sentezi, Özellikleri, ve Kristal Yapısı, J. Strukt.Khim., 2 (6) : 129-134.

KASUMOV, V. T., KÖKSAL, F., KÖSEOĞLU, R., 2004. Synthesis, Spectroscopy ve Redox Chemistry of Bis(N-Aryl-3,5-*di-tert*-butylsalicyaldiminato) Copper(II) Complexes, J.Coord.Chem. , 57:591-603.

KASUMOV, V. T., SÜZERGÖZ, F., SAHİN, E., ÇELİK, Ö., ASLANOĞLU, M., 2014. Synthesis, Characterization ve Effect of the Fluorine Substitution on the Redox Reactivity ve İn Vitro Anticancer Behaviors of N-Polyfluorophenyl-3, 5-di-tert-butylsalicylaldimines ve Their Cu(II) Complexes. J. JFluChem. , 162.78-89.

ÖZBÜLBÜL, A., "Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s. 2-3, Adana, 2006.

ÖZTÜRK N.S., Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçis Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1998).

REDDY, S.P., and REDDY, H.K., 2000. Transition Metal Complexes of benzil-αmonoxime (BMO); X-Ray structure determination of Co(BMO)3, Polyhedron, 19, 1687- 1692.

SCOVILL J. P., KLAYMAN, D. Ve FRANCHİNO, F.. 1989 J. Med. Chem.25,1261.

SCHİFF, H., 1869. Untersuchungen Uber Salicin Derivate. Eur. J. Org. Chem.,150: 193-200.

SERİN, S. ve GÖK, Y.,1980. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, T. Kimya D.C. 12(3), 325-331.

TARAFDER, M.T.H. and MİAH, M.A.L., 1986. Inorg. Chem., 25 (13), 2265-2268.

VİGATO, P.A.TAMBURİNİ S., (2004) Thechallenge of cyclic ve acyclic Schiff bases ve relatedderivatives, Coord. Chem. Rev., Vol 248, pp 1717-2128.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Sümeya HARTAVİ
Uyruğu	: T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	: Şanlurfa 01.01.1991
Telefon	: 05536369011
e-mail	: sumeyahartavi@gmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	: Esentepe İMKB Lisesi	2010
Üniversite	: Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2015
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü	2019

İŞ DENEYİMLERİ

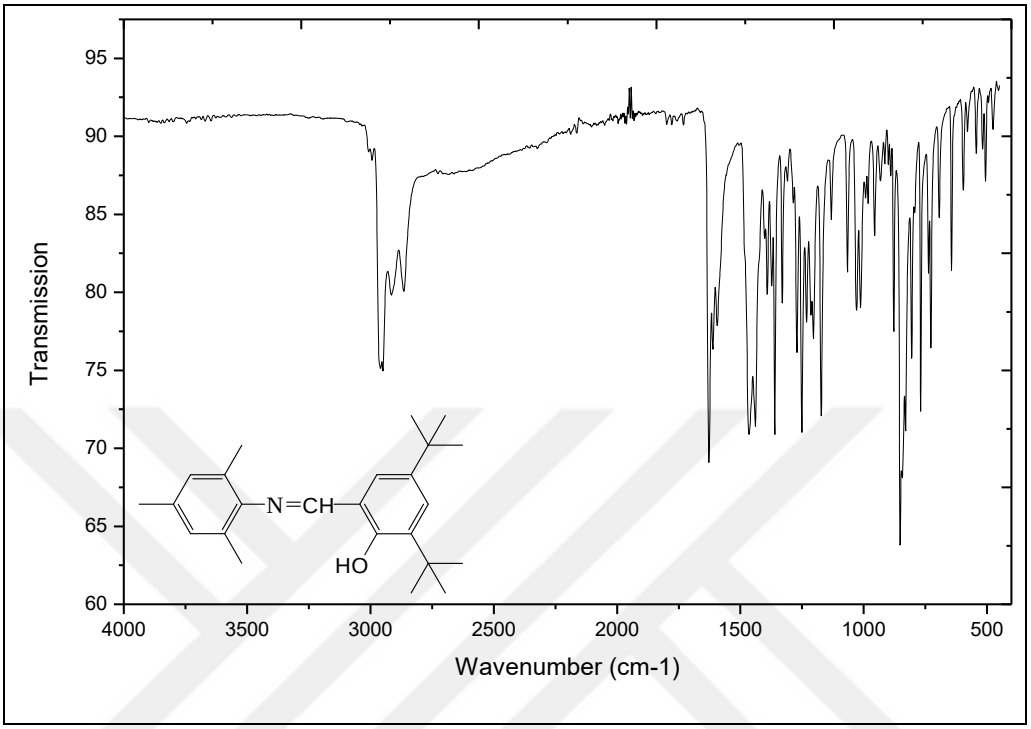
Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2019	Göbeklitepe Teknoloji Koleji	Öğretmen

UZMANLIK ALANI

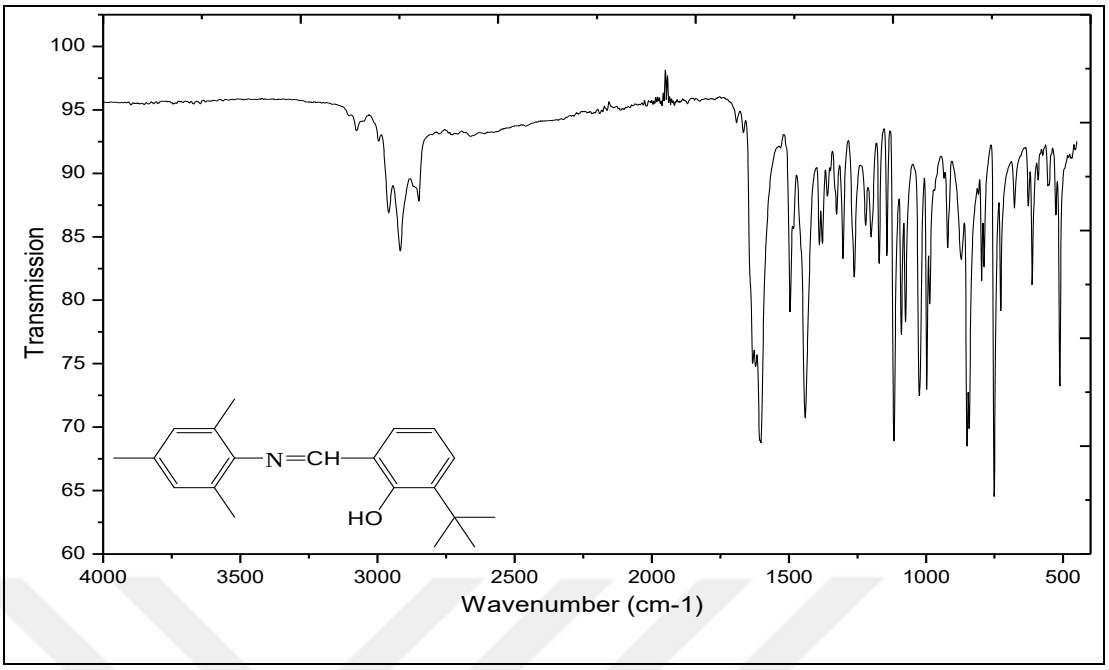
Anorganik Kimya

EKLER

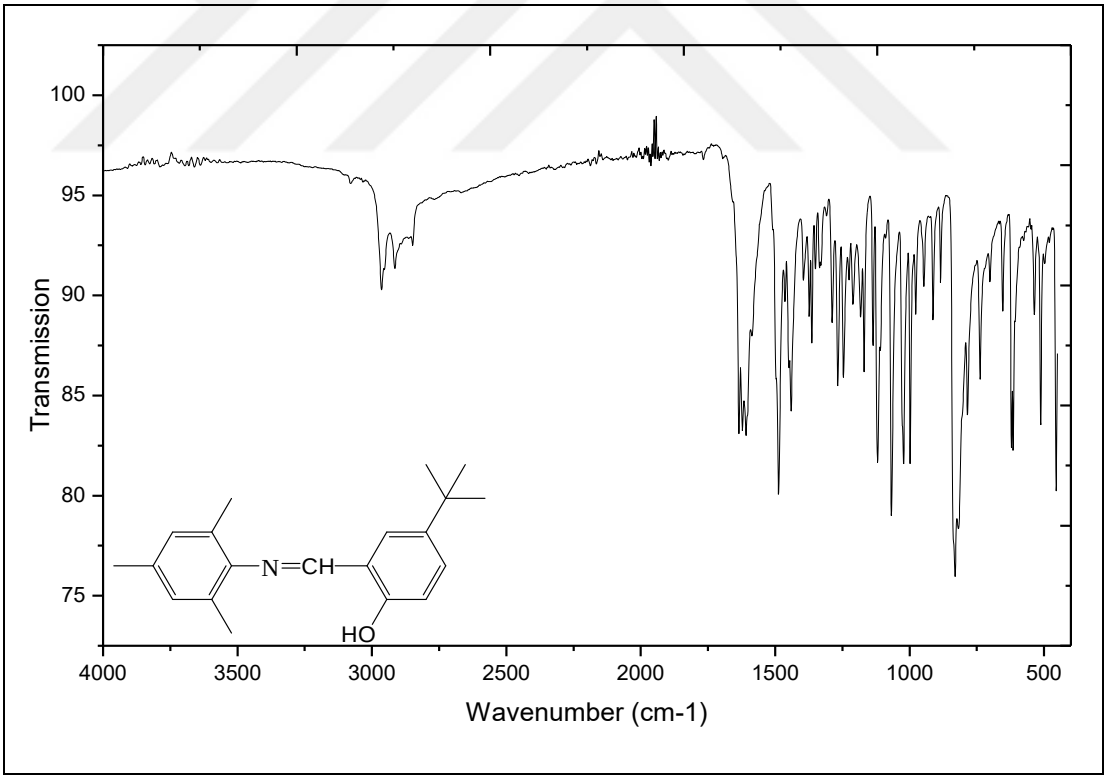
EK 1 Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin FT-IR spektrumları



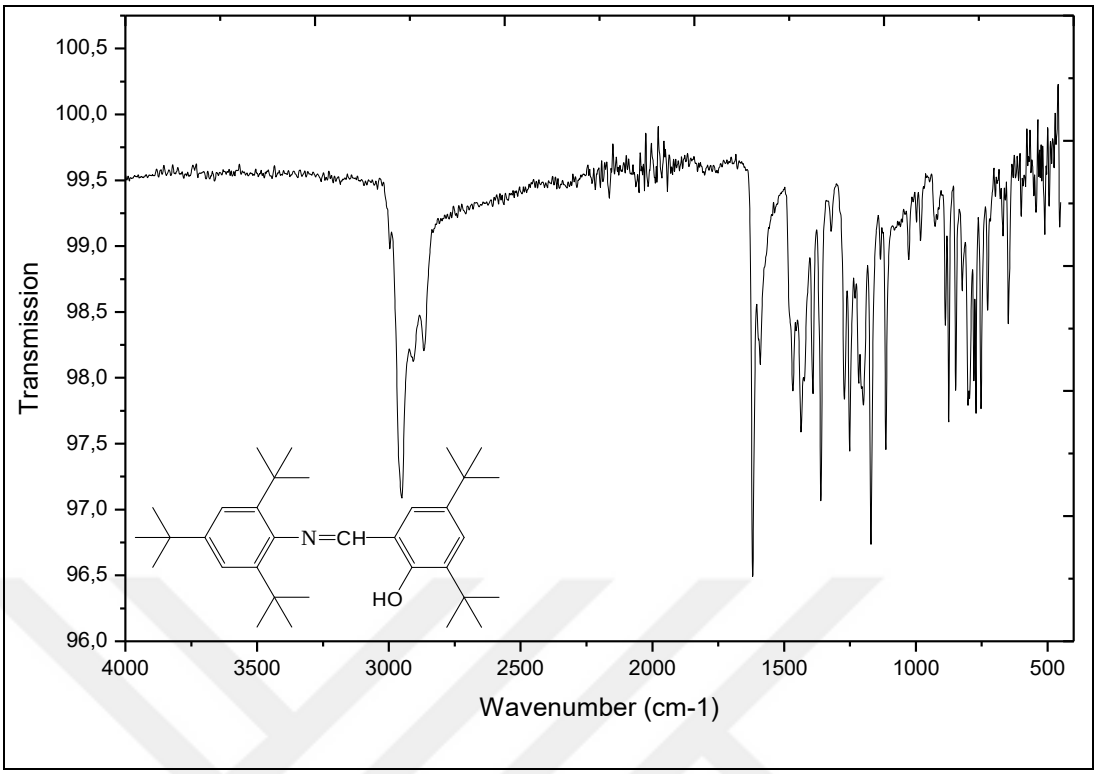
L^1 ligandının FT-IR spektrumu



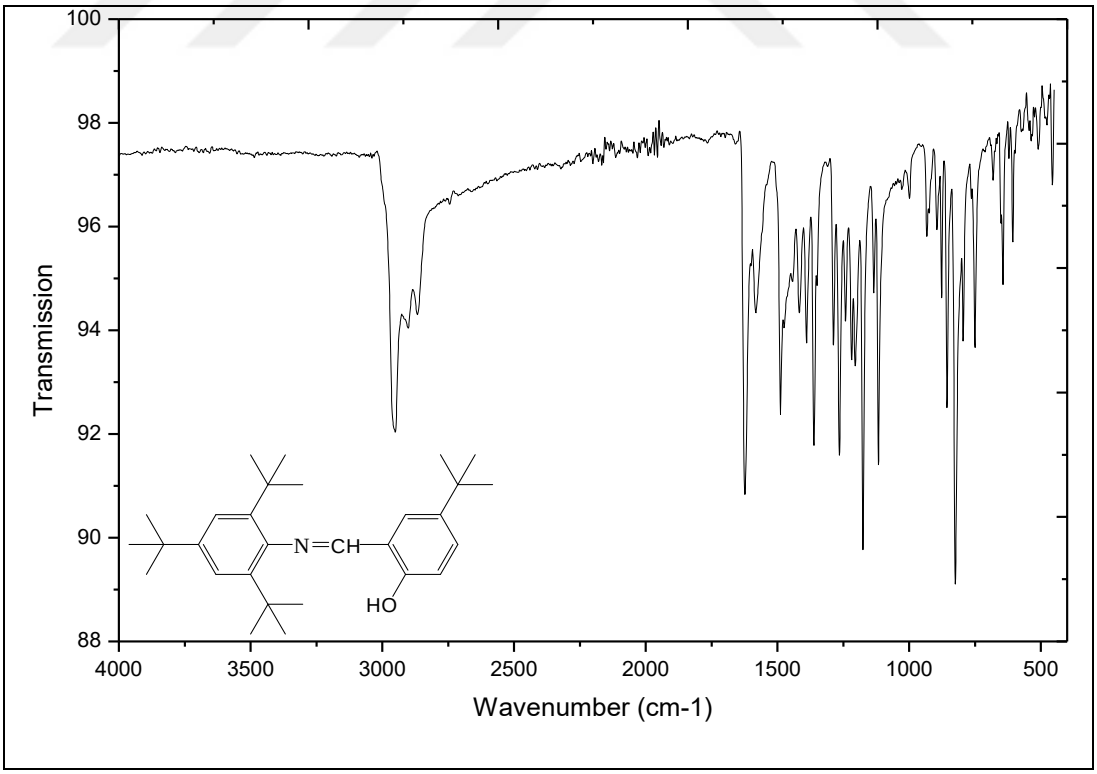
L^2 ligandının FT-IR spektrumu



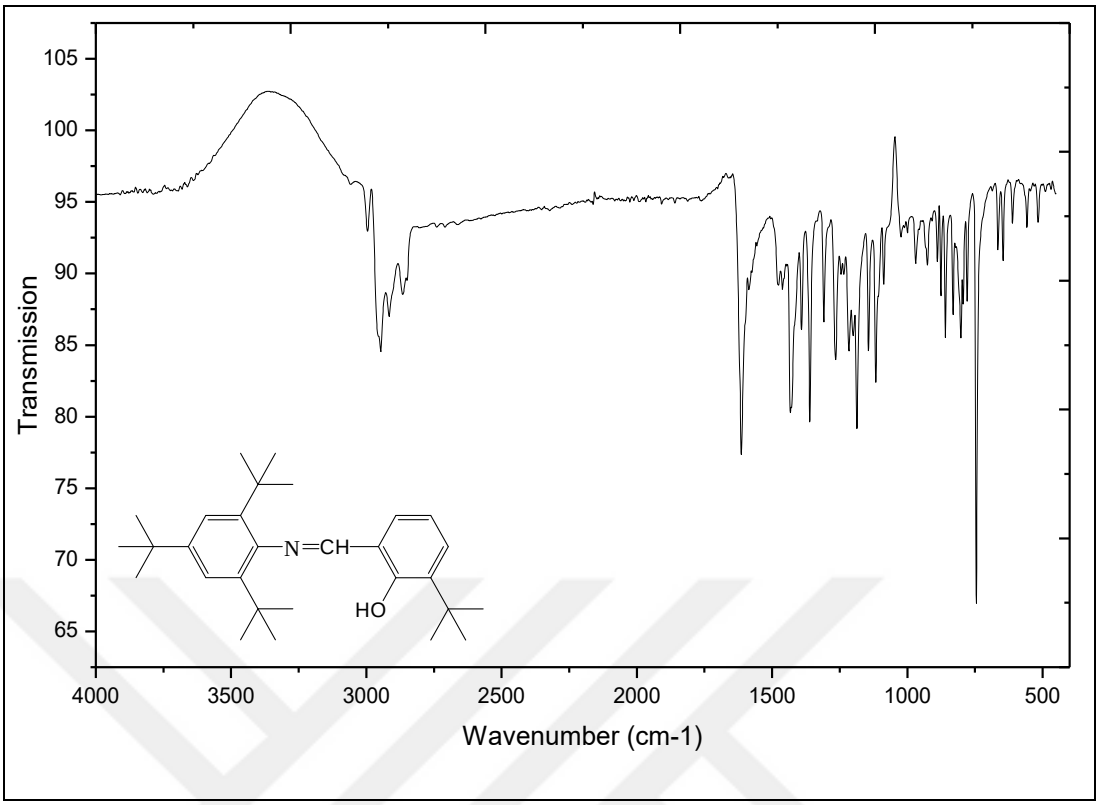
L^3 ligandının FT-IR spektrumu



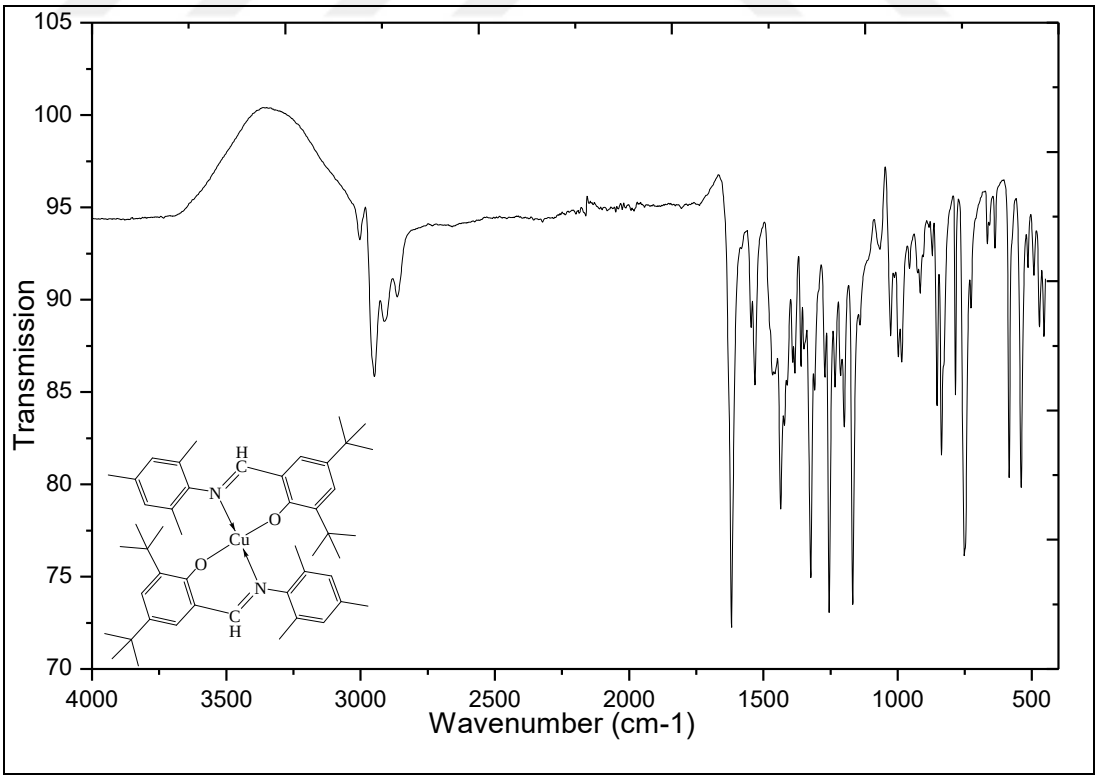
L^4 ligandının FT-IR spektrumu



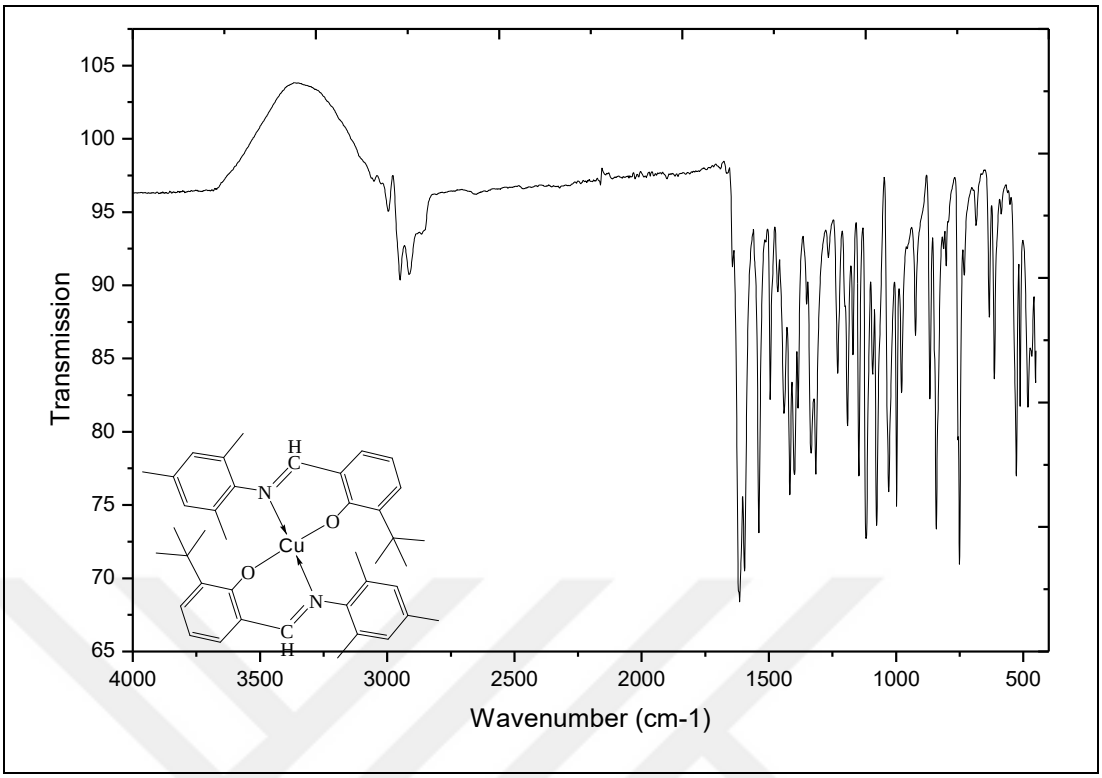
L^5 ligandının FT-IR spektrumu



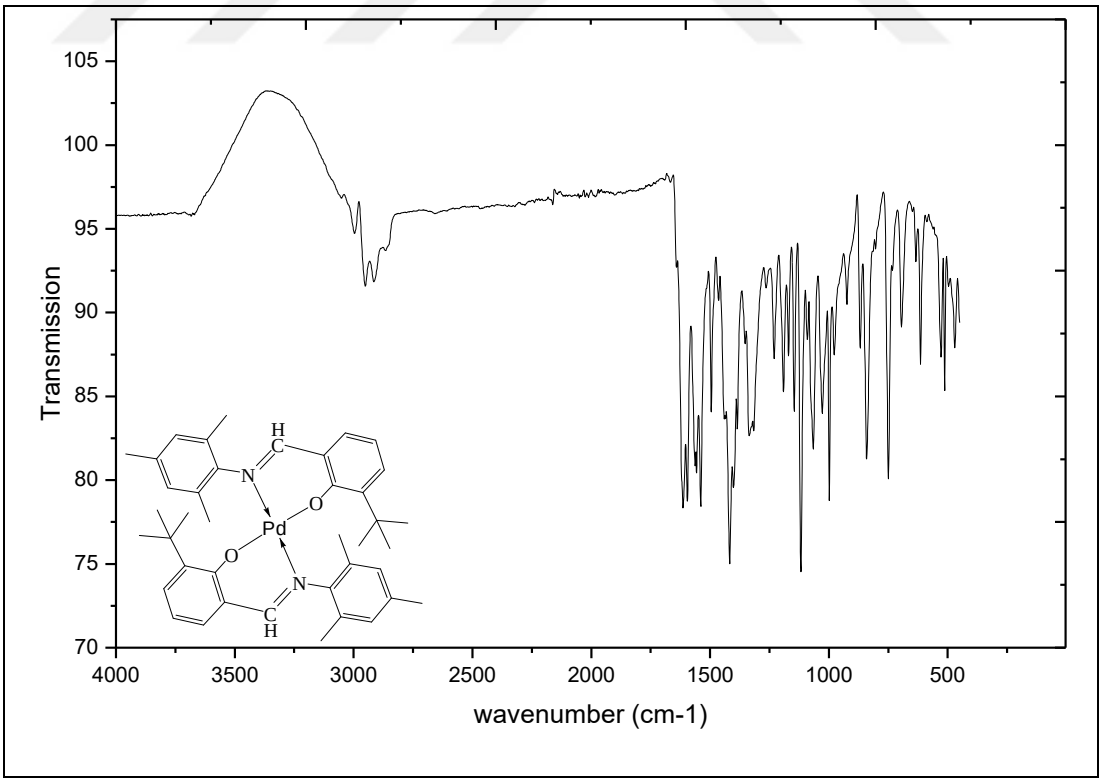
L^6 ligandının FT-IR spektrumu



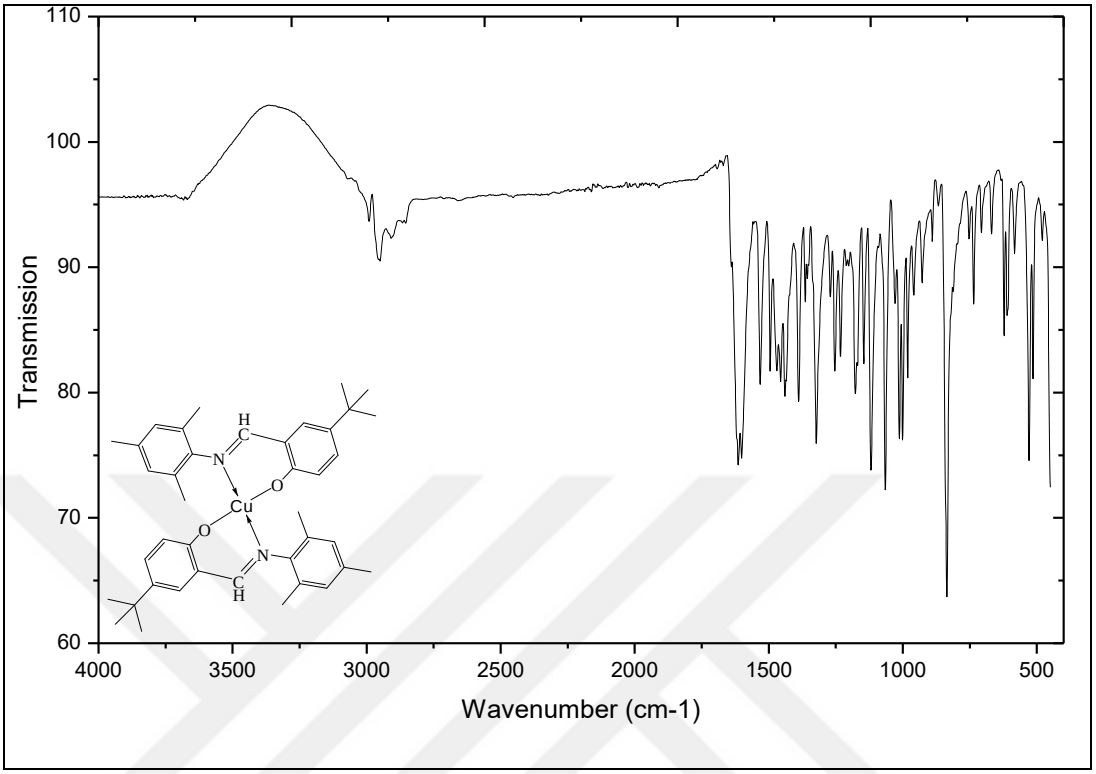
$Cu(L^1)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu



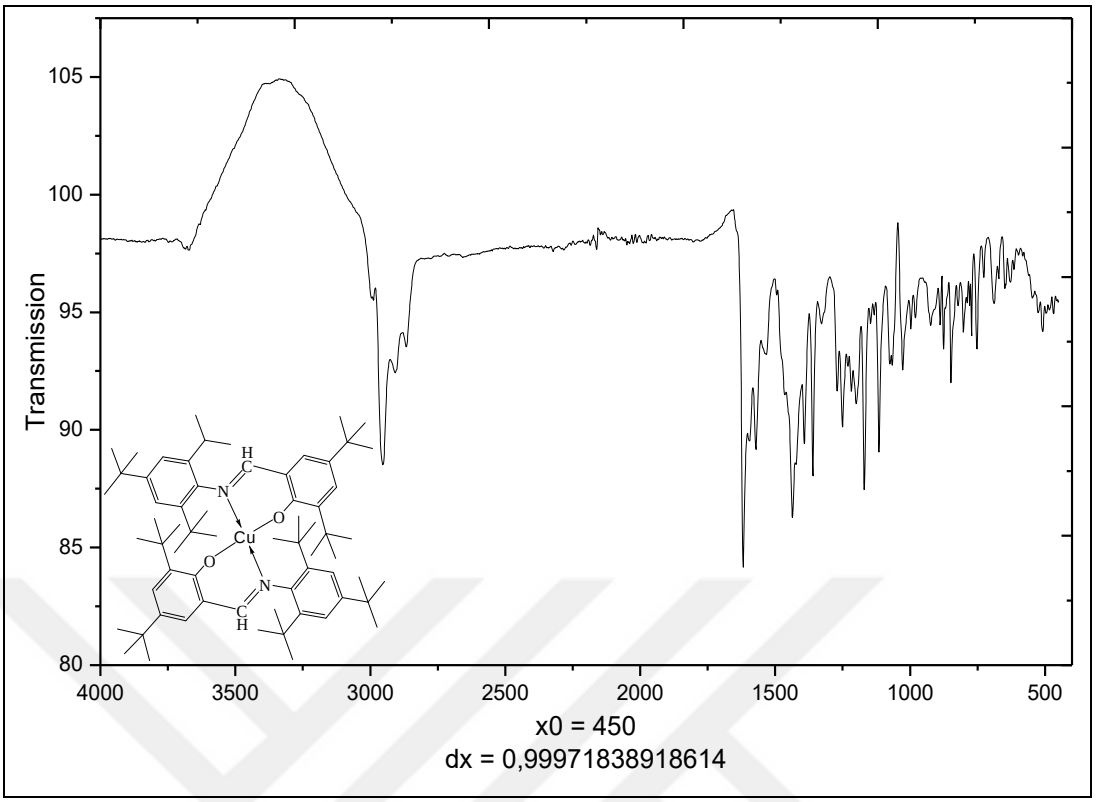
$Cu(L^2)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu



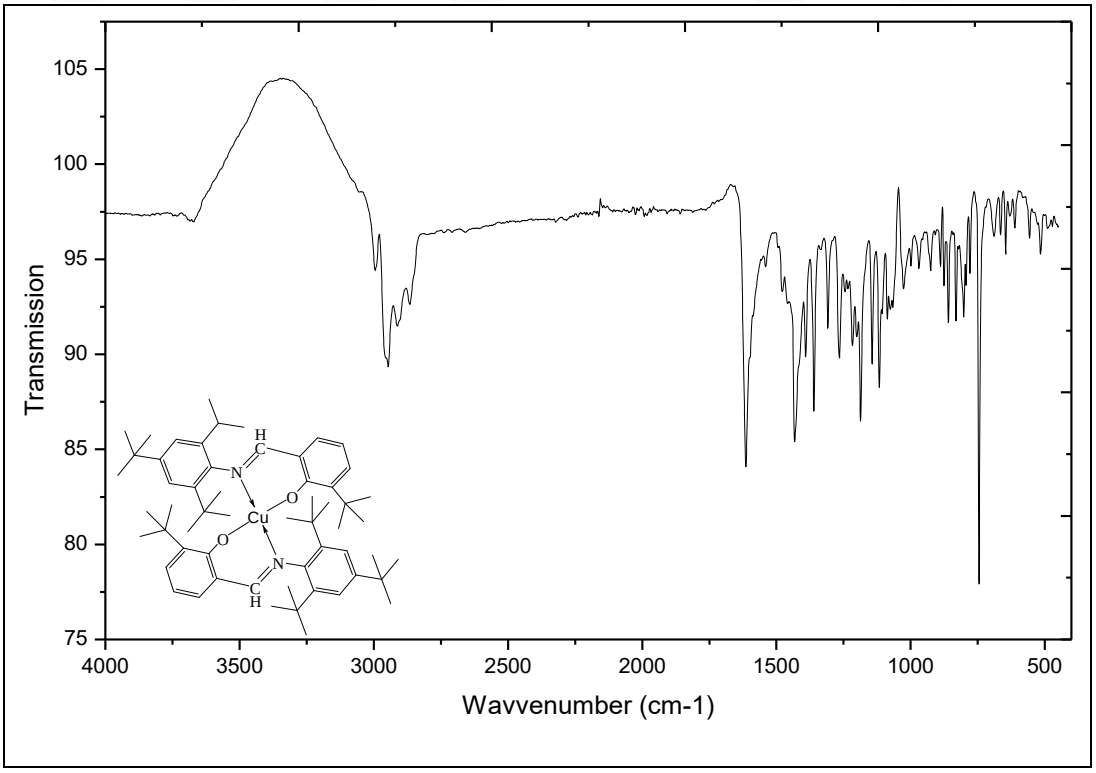
$Pd(L^2)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu



$Cu(L^3)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu

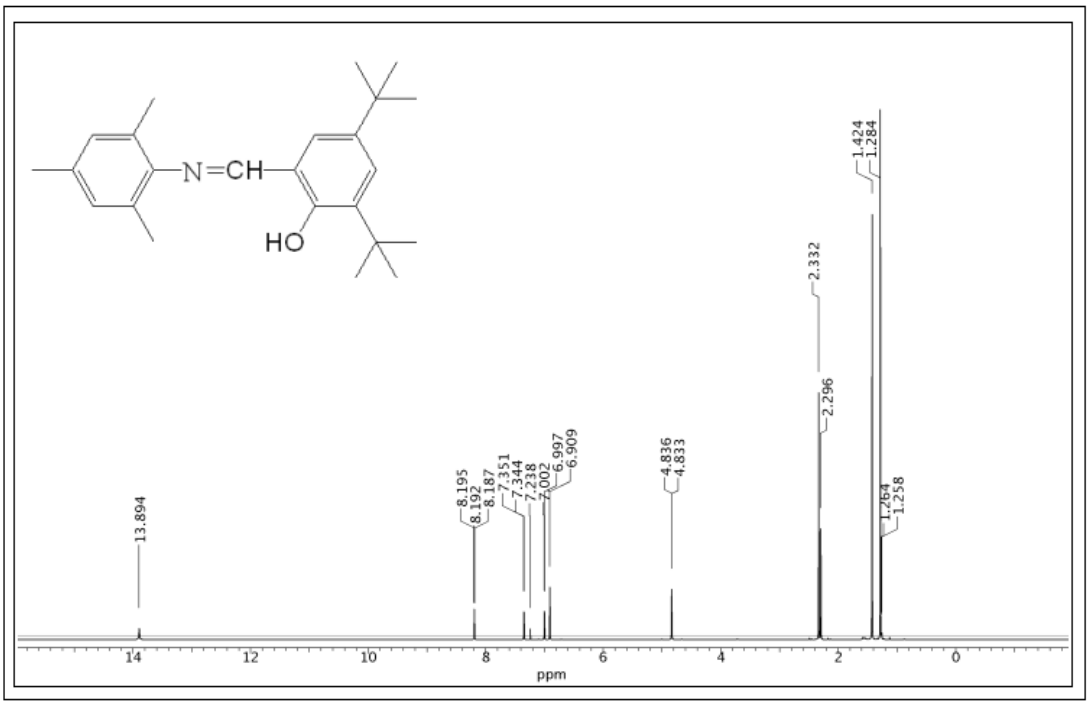


$Cu(L^4)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu

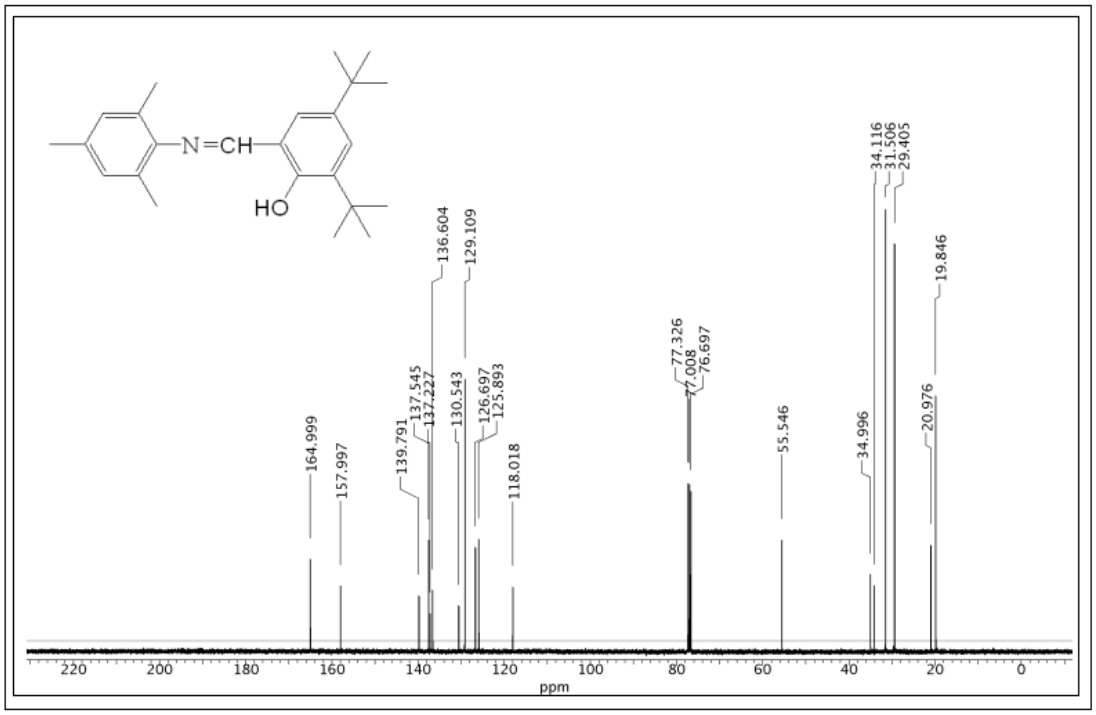


$Cu(L^6)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu

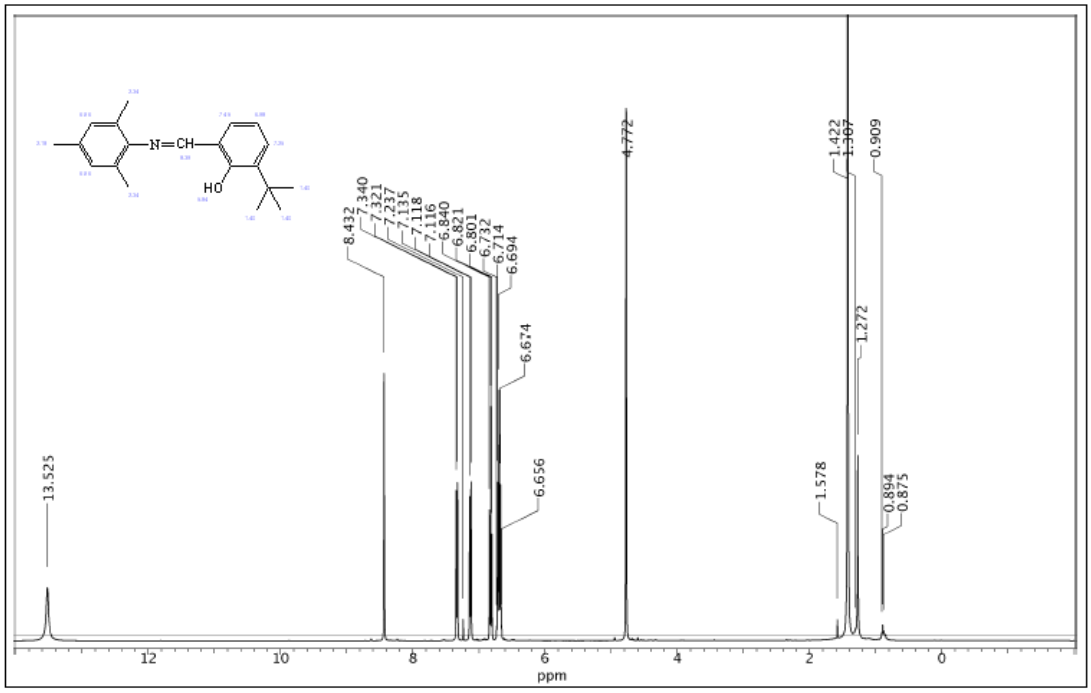
EK 2 Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları



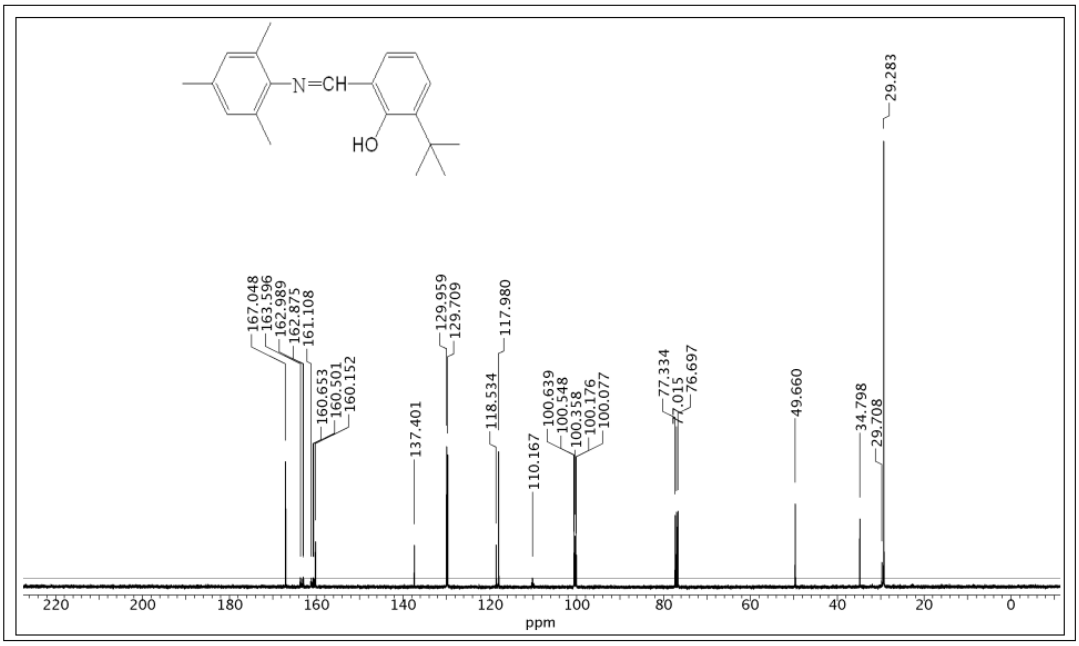
L^{1} ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



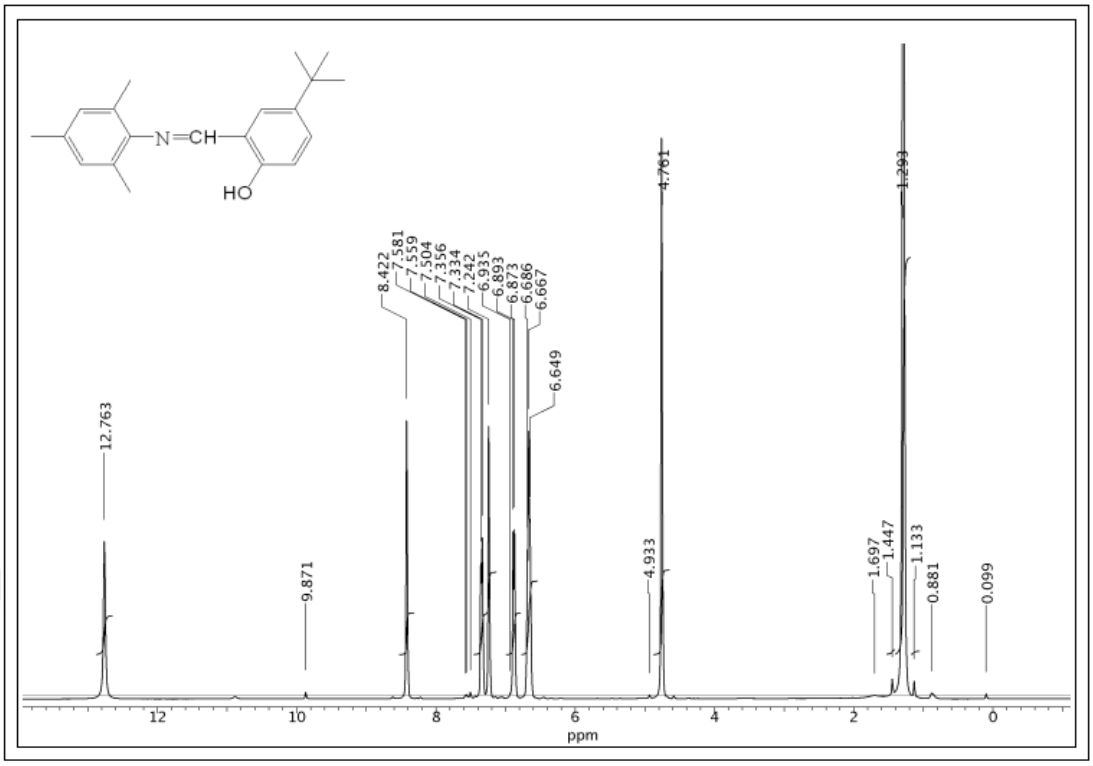
L^{1} ligandının ^{13}C-NMR spektrumu



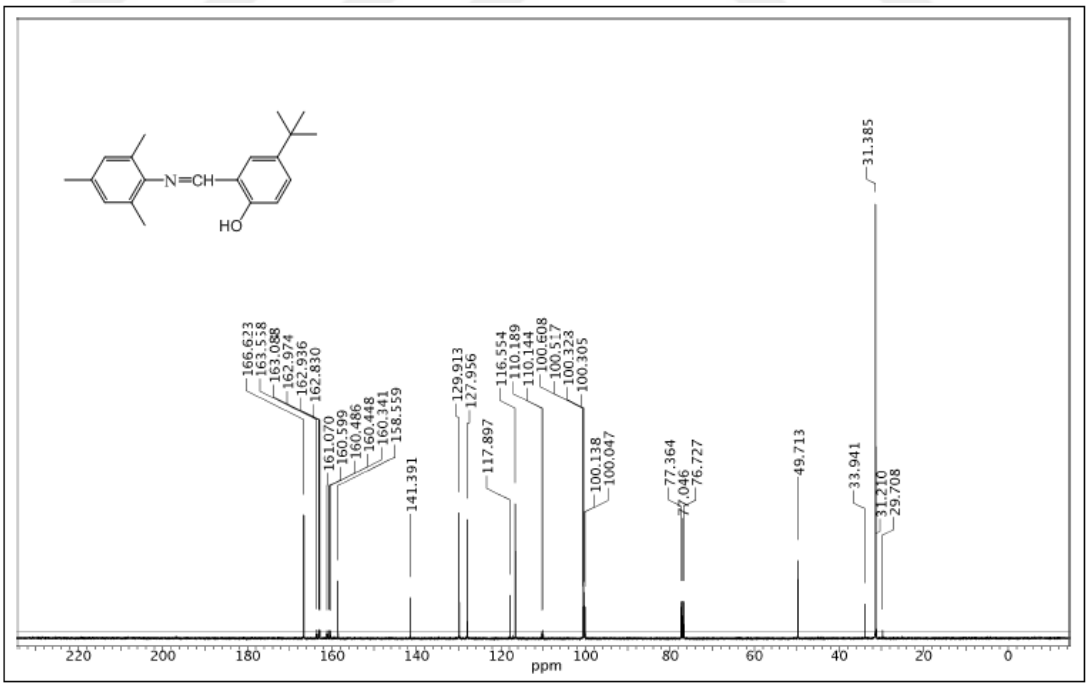
L^2 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



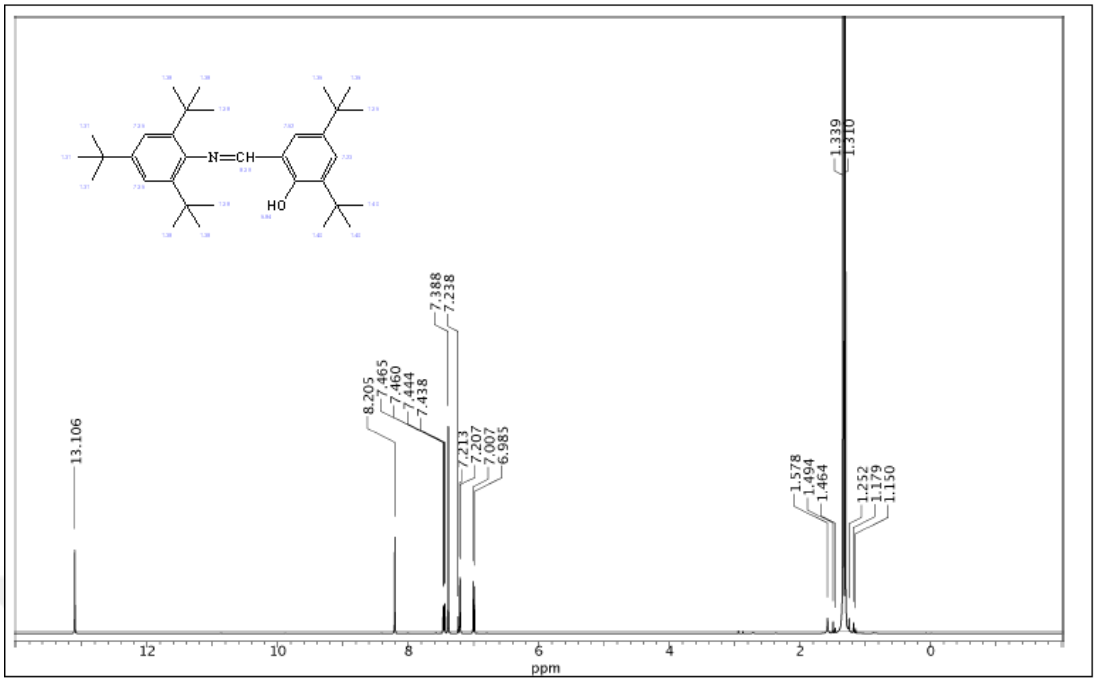
L^2 ligandının ^{13}C-NMR spektrumu



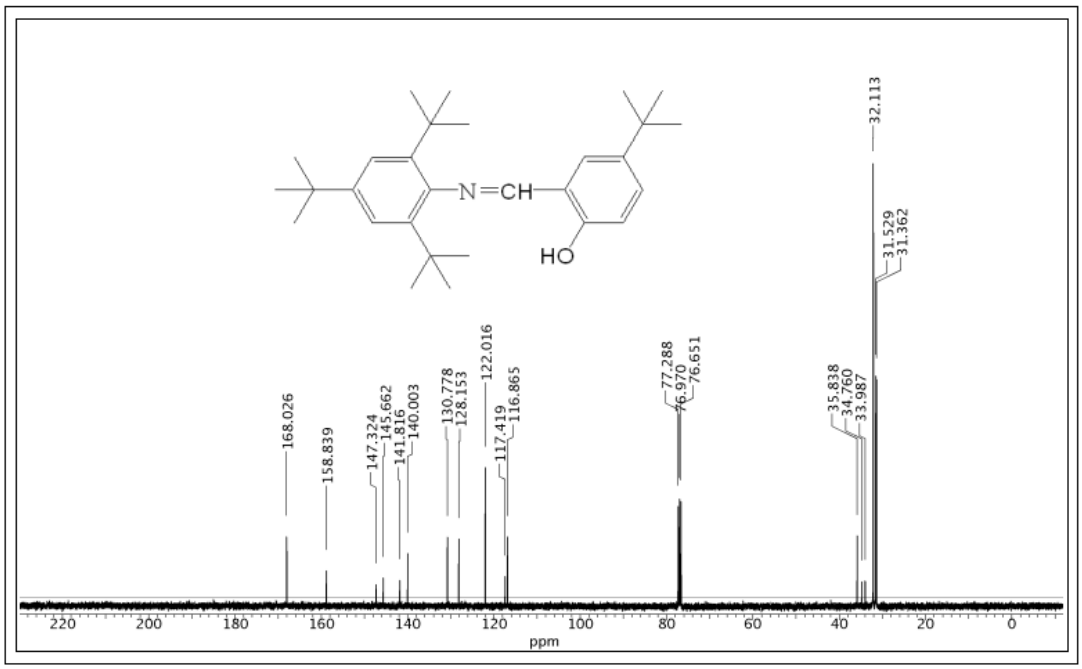
L^3 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



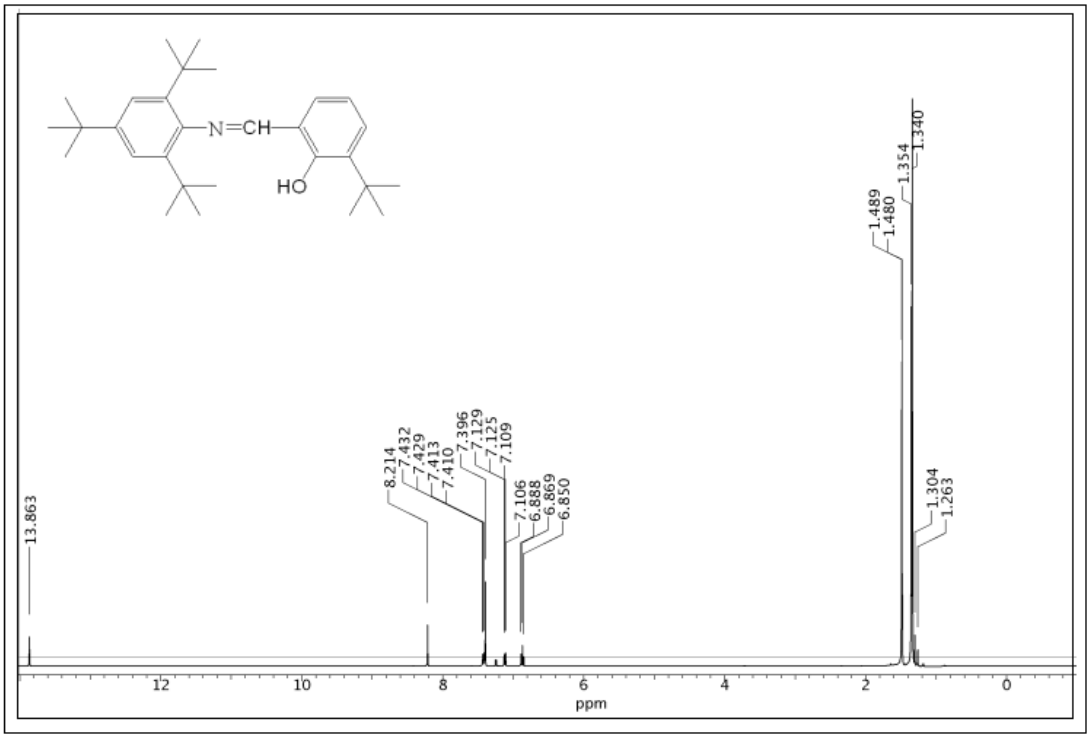
L^3 ligandının ^{13}C-NMR spektrumu



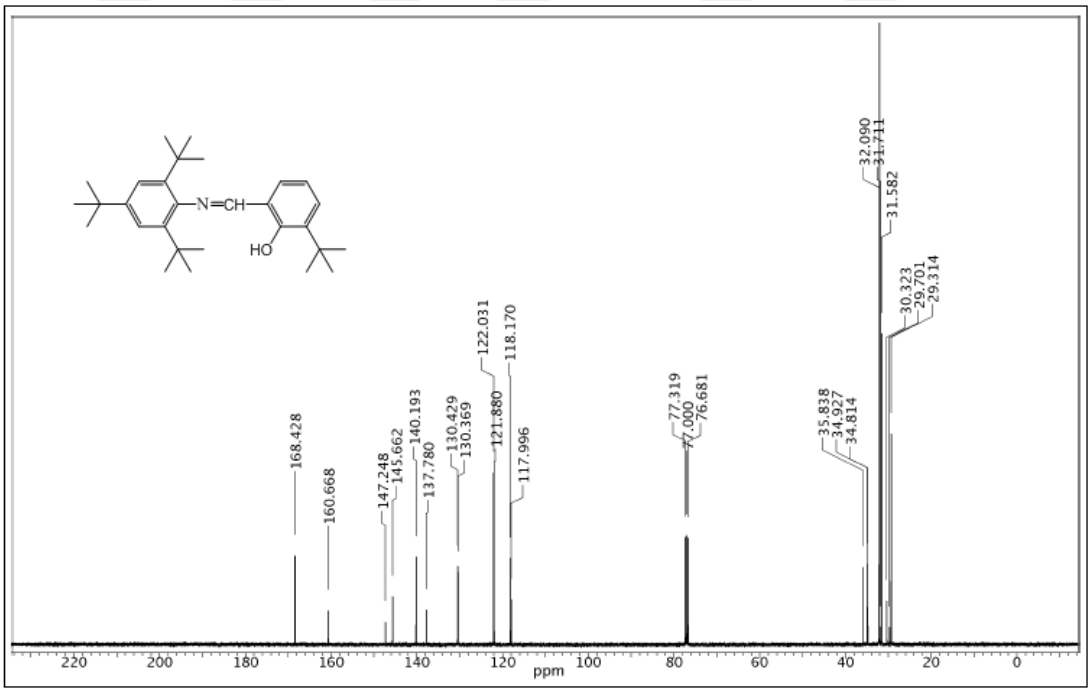
L^5 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



L^5 ligandının ^{13}C-NMR spektrumu

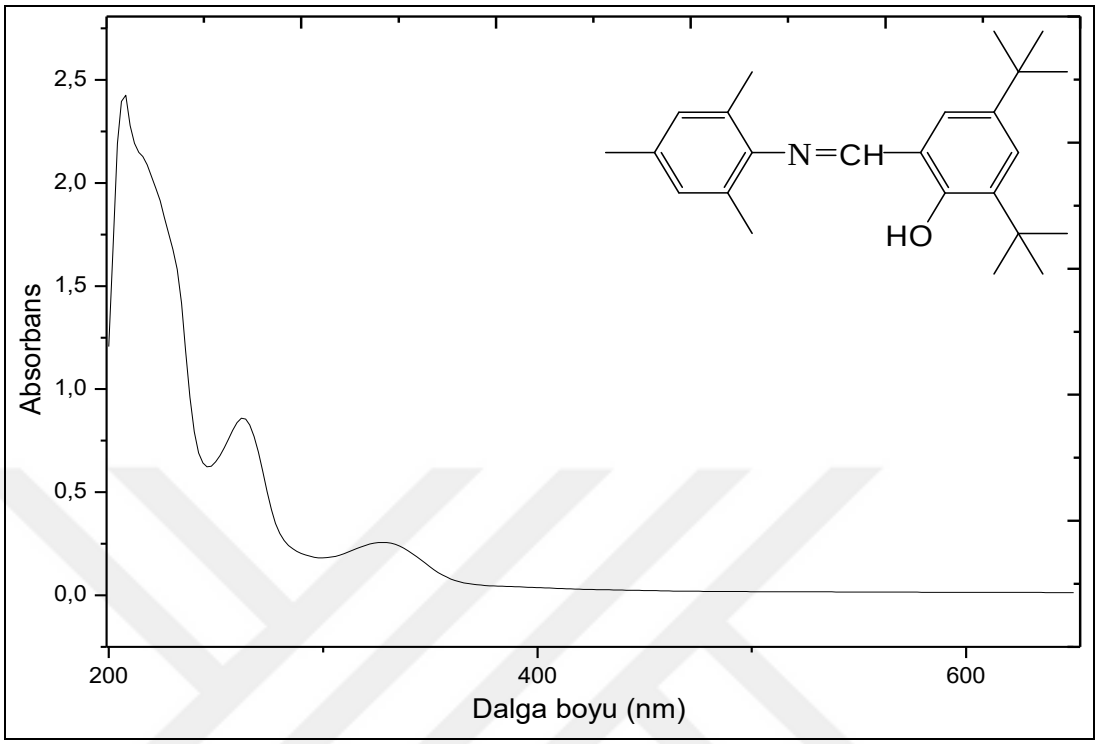


L^6 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

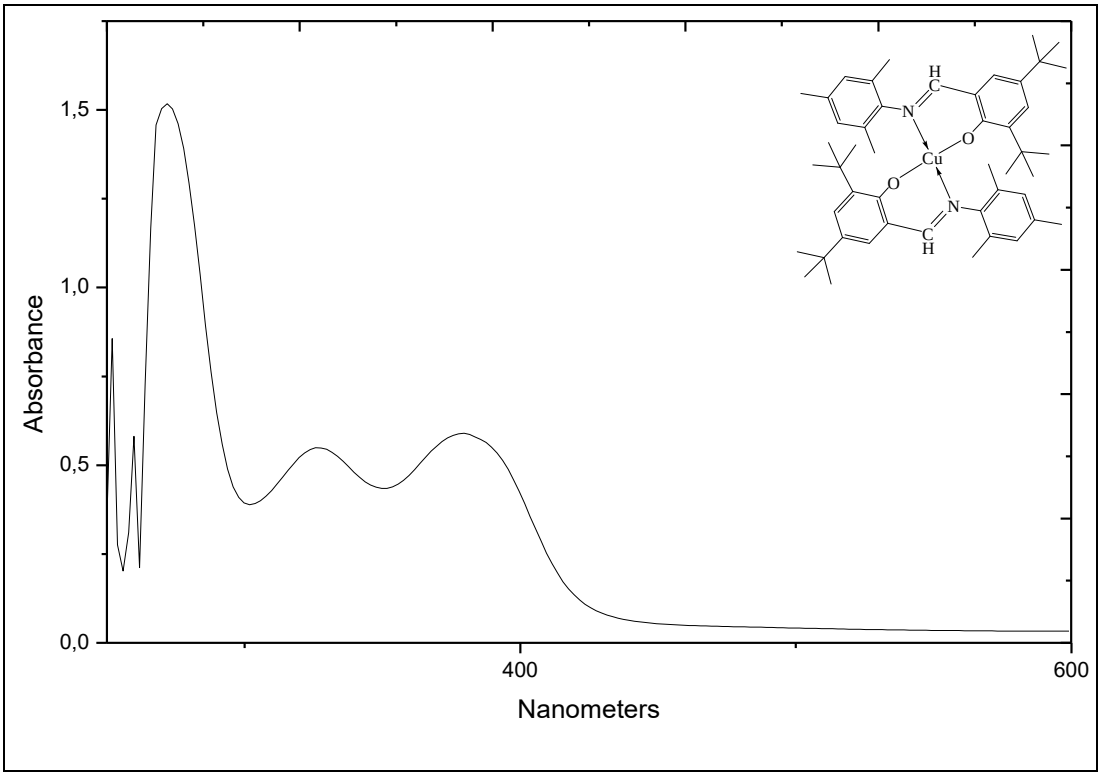


L^6 ligandının ^{13}C-NMR spektrumu

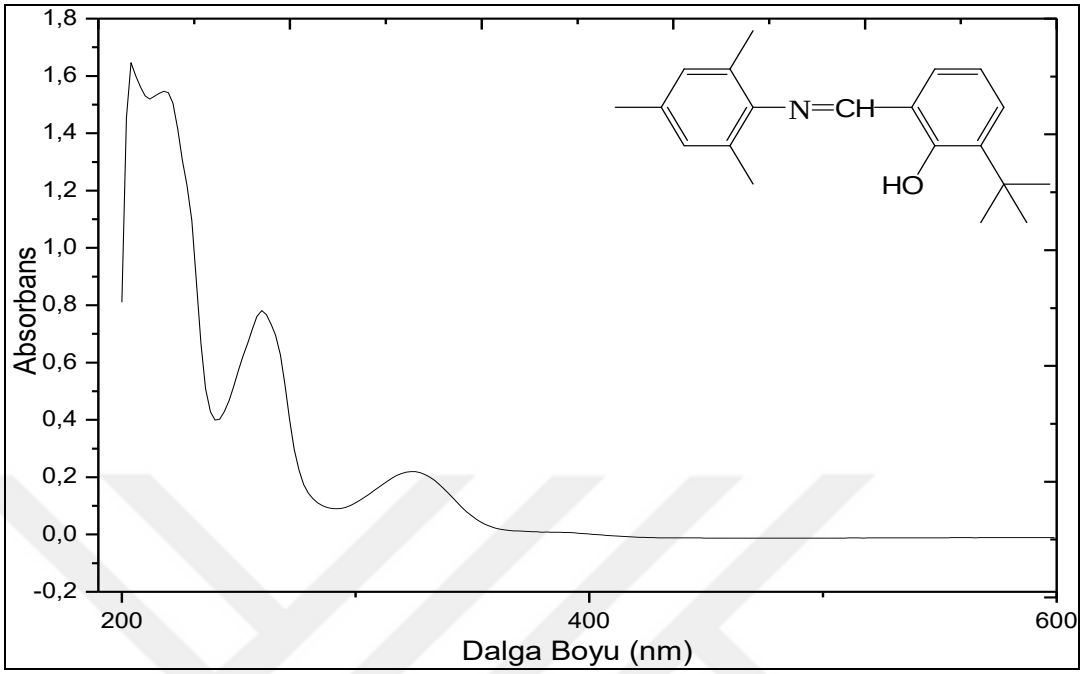
EK 3 Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin UV-VIS Bulguları



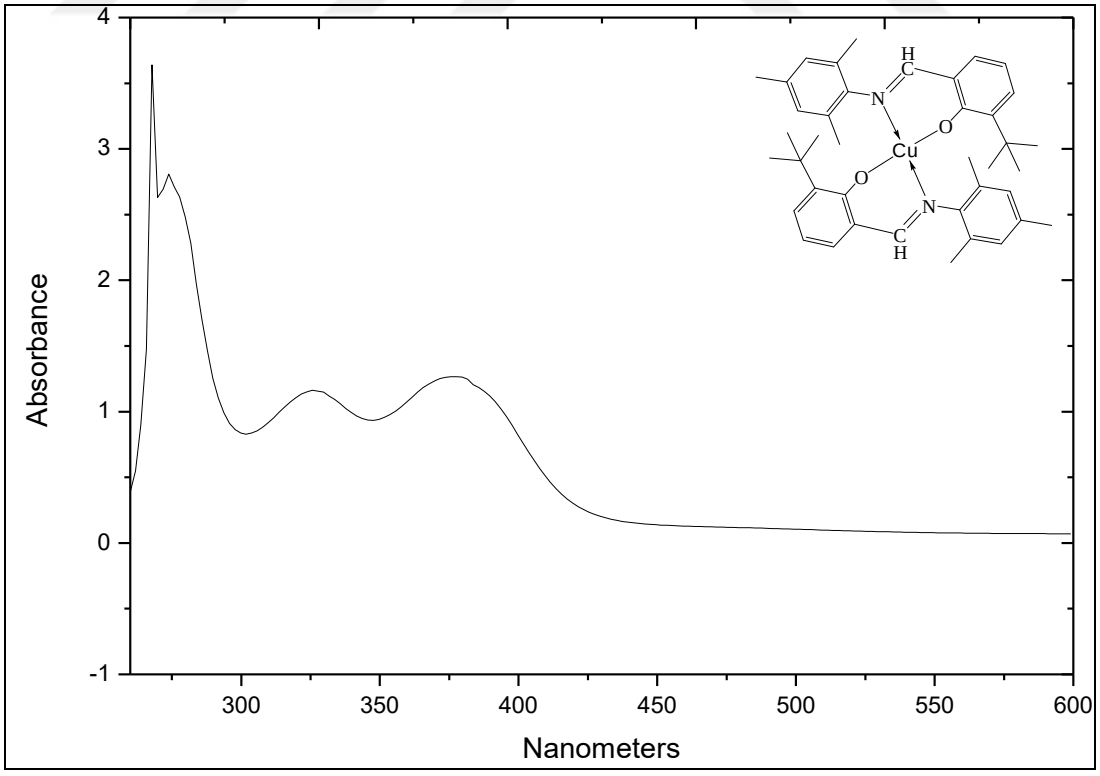
L^1 ligandının UV-VIS spektrumu



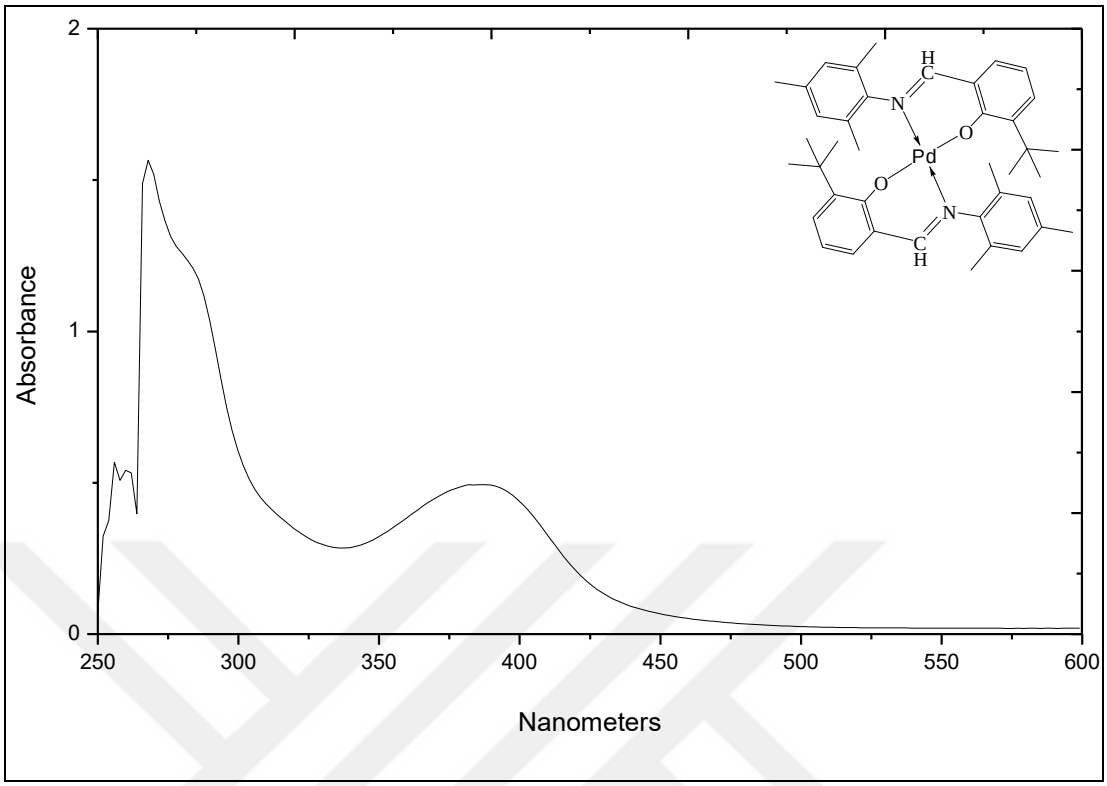
$Cu(L^1)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



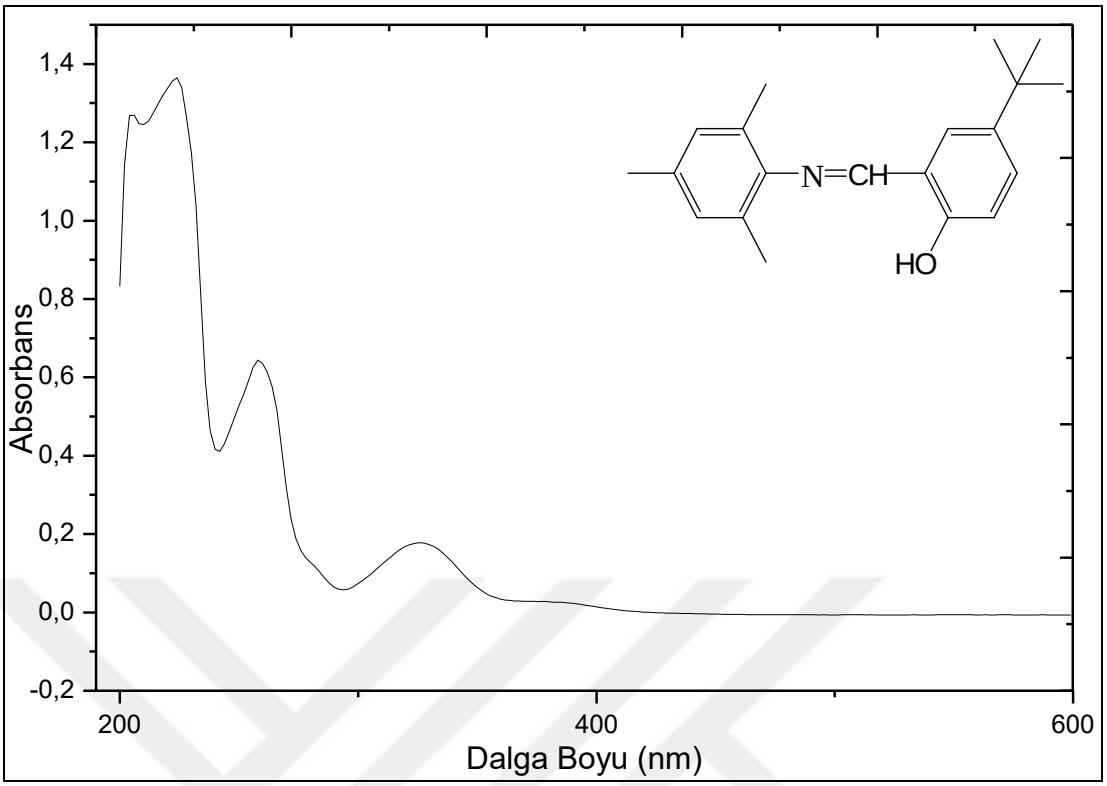
L^2 ligandının UV-VIS spektrumu



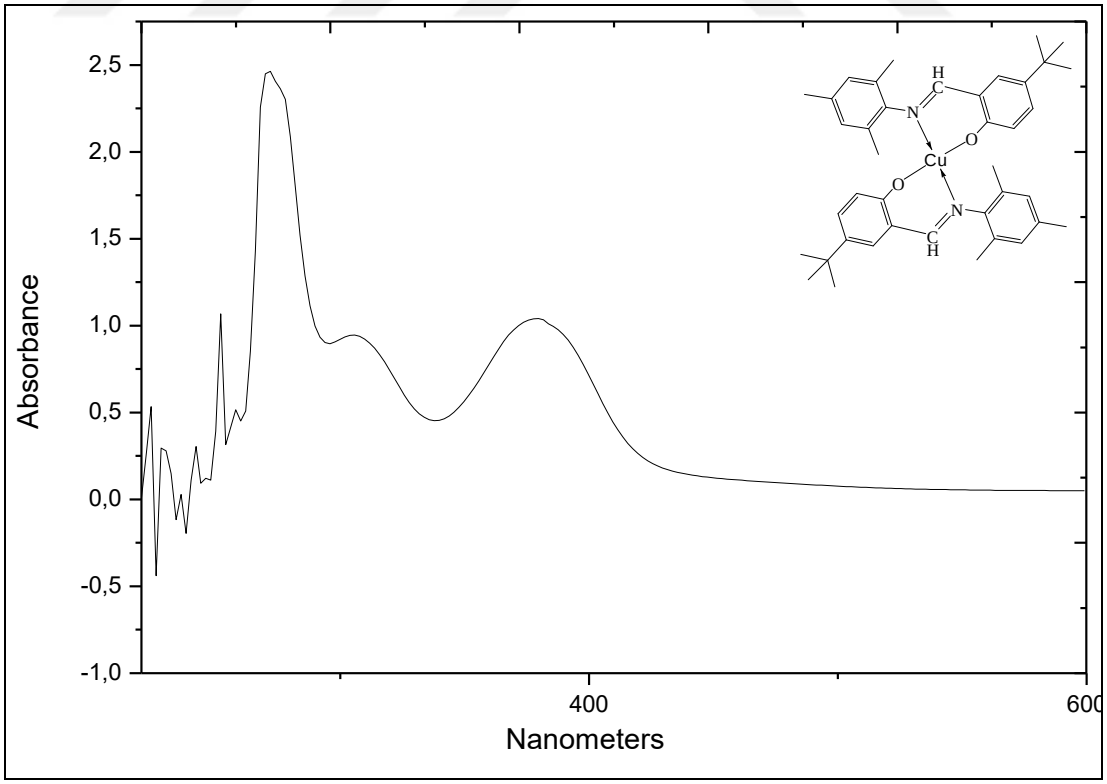
$Cu(L^2)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



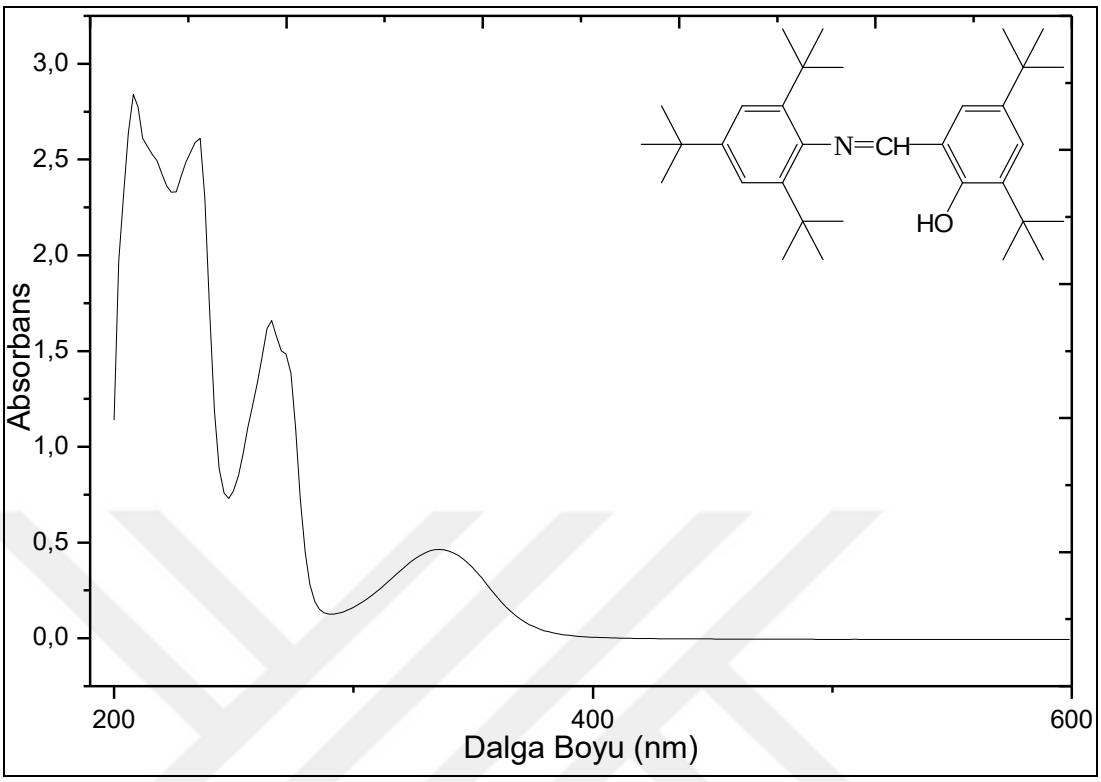
$Pd(L^2)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



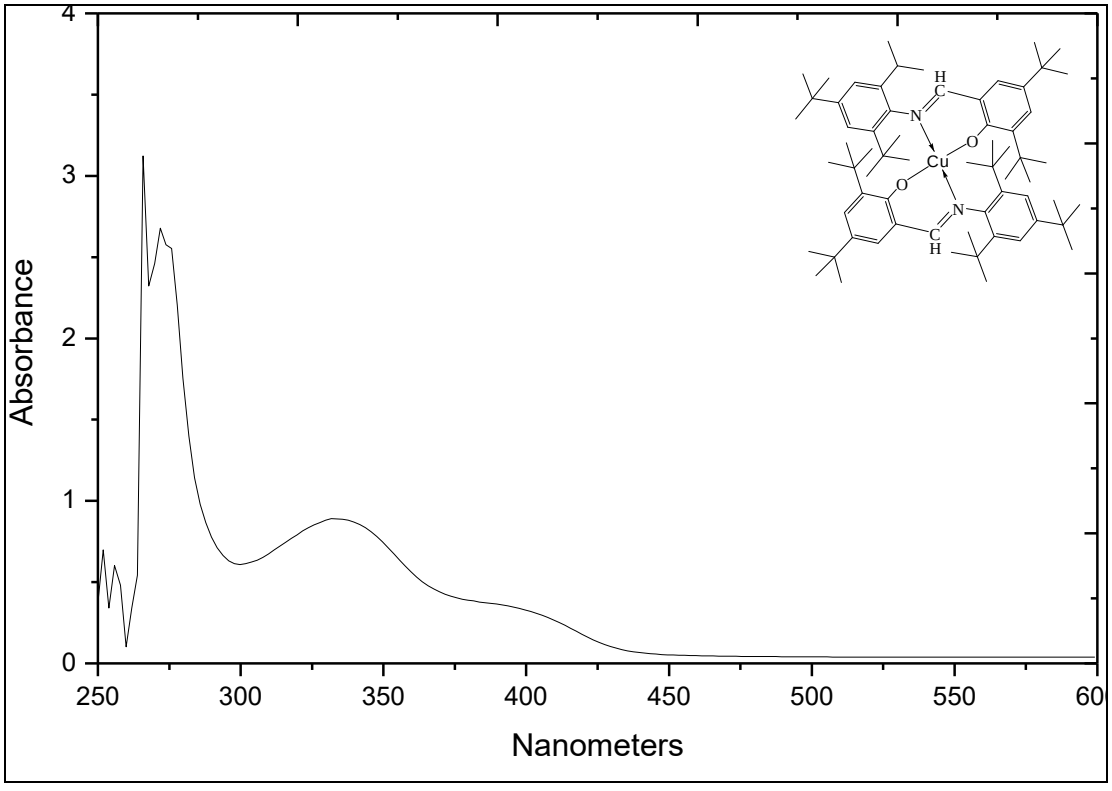
L^3 ligandının UV-VIS spektrumu



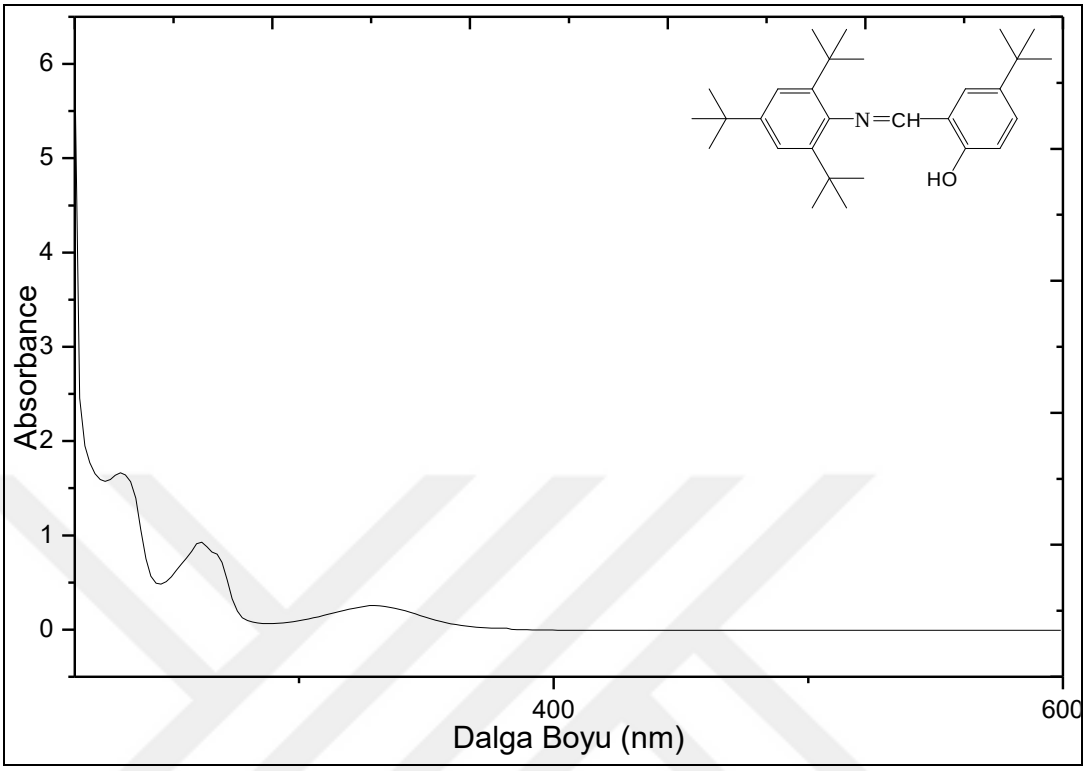
$Cu(L^3)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



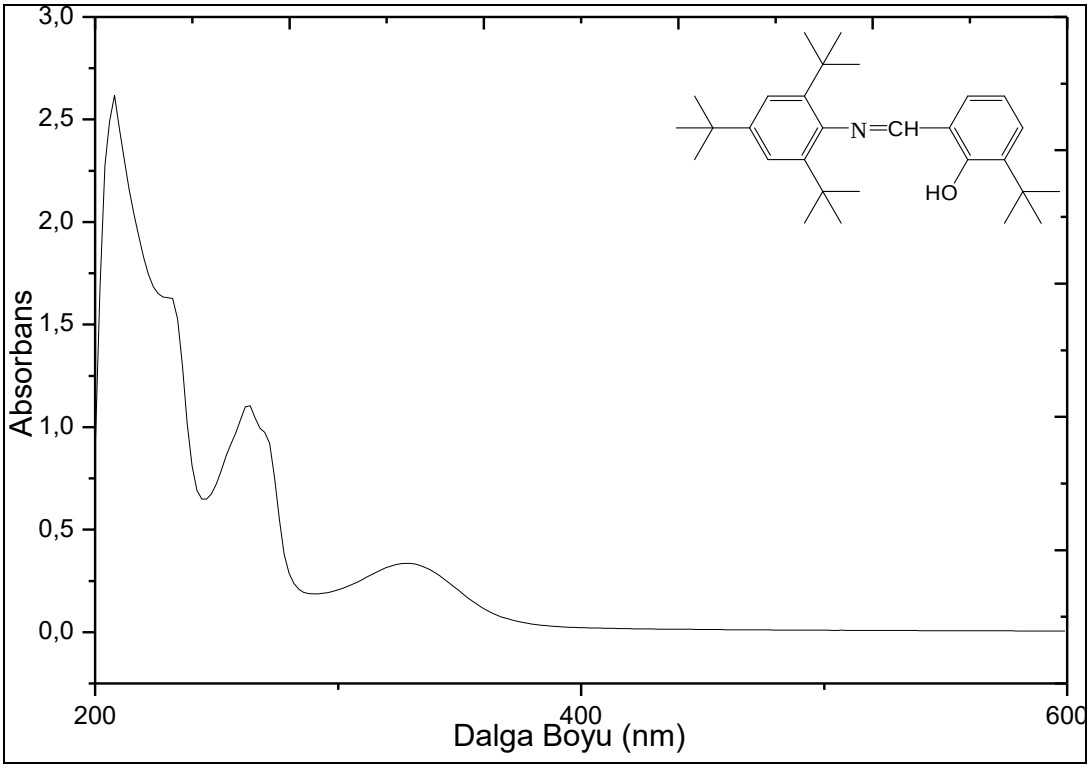
L^4 ligandının UV-VIS spektrumu



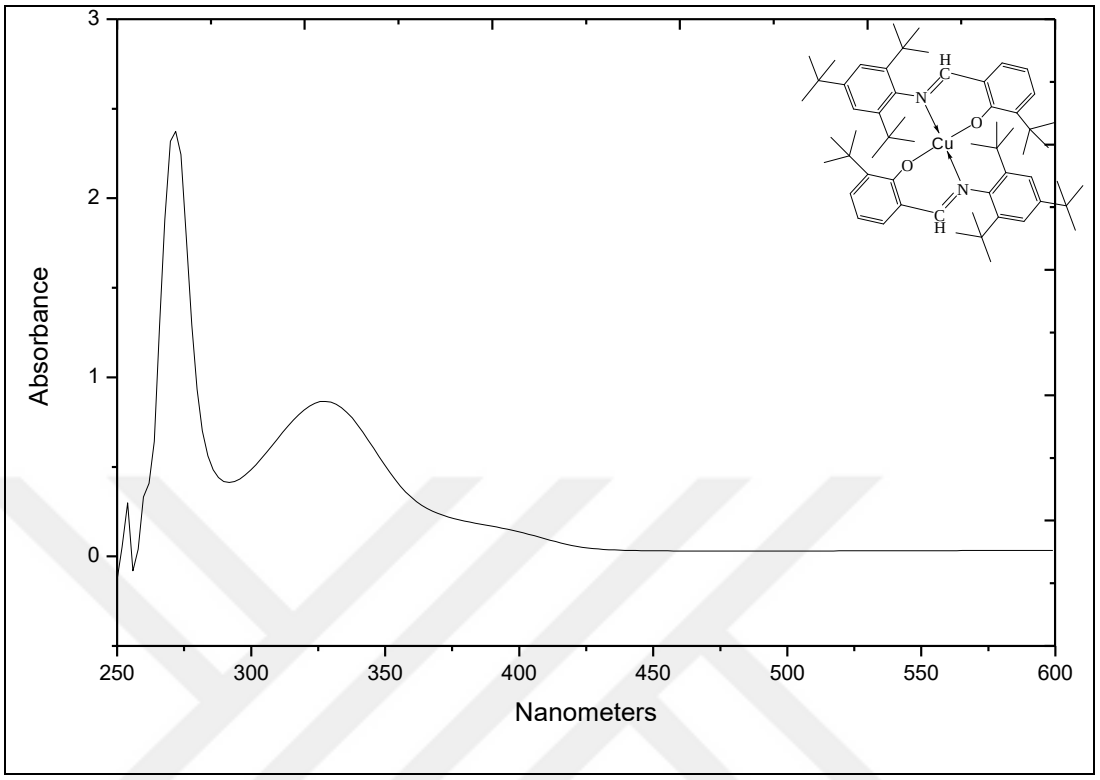
$Cu(L^4)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



L^5 ligandının UV-VIS spektrumu



L^6 ligandının UV-VIS spektrumu



$Cu(L^6)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu