

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

84972

**SUBSTİTUE/NON-SUBSTİTUE İMİN
BİLEŞİKLERİNİN VE ONLARIN BAKIR(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Kimyager Özgür Nilgün AKKUŞ

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

**E.C. YÜKSEK İLM KURULU
DOKÜMANLAMA MERKEZİ**

Tez Savunma Tarihi : 1 Mart 1999
Tez Danışmanı : Prof.Dr. Süheyla UZMAN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Rrof.Dr.Güniz BÜYÜKTÜR(BÜ)
Prof.Dr. Ahmet GÜL(İTÜ)

S. Özcan
Güniz Uzman
Ahmet Gül

İSTANBUL, 1999

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ii
KISALTMA LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. GENEL BİLGİLER	12
3.1. Koordinasyon Kimyasının Gelişimi	12
3.1.1 Koordinasyon kimyasının tarihçesi	12
3.1.2 Koordinasyon kimyasında temel kavramlar	13
3.2 İmin Bileşikleri	15
3.2.1 İmin bileşiklerinin adlandırılması	15
3.2.2 Anillerin sentez metodu	15
3.2.3 İmin bileşiklerinin reaksiyon mekanizması	16
3.2.4 Anillerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
3.3 İmin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri	20
3.3.1 İmin bileşiklerinin bakır (II) kompleksleri	21
3.3.1.1 İmin bileşiklerinin bakır (II) komplekslerinin adlandırılması	21
3.3.1.2 Bis(salisilaldiminato) bakır (II) komplekslerinin sentez metodu	21
3.3.1.3 Bis(salisilaldiminato) bakır (II) komplekslerinin reaksiyon mekanizması	32
3.3.1.4 Bis(salisilaldiminato) bakır (II) komplekslerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ..	32
3.4 Moleküler Spektroskopi	34
3.4.1 Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi	34
3.4.2 Infrared spektroskopisi	37
3.4.3 ¹ H Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi	39
3.4.4 ¹³ C Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi	42

3.4.5	Kütle spektroskopisi	43
3.5	Termal Analiz	44
3.5.1	Diferensiyel taramalı kalorimetrisi	44
3.6	Komplekslerin Magnetik Özellikleri	45
3.6.1	Elektron spin rezonans	45
4.	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	47
5.	KULLANILAN ALETLER VE TEKNİKLER	49
5.1	Ultraviyole- Görünür Bölge Spektrofotometresi	49
5.2	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektrofotometresi	49
5.3	Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi	49
5.4	Kütle Spektrofotometresi	49
5.5	Diferensiyel Taramalı Kalorimetresi	49
5.6	Elektron Spin Rezonans	49
6.	DENEYSEL KISIM	50
6.1	Sentezlenen Maddelerin Sınıflandırılması	50
6.2	Maddelerin Sentez Yöntemleri	51
6.2.1	Ligand I ve onun bakır (II) komplekslerinin sentezi (seri I)	51
6.2.2	Ligand II ve onun bakır (II) komplekslerinin sentezi (seri II)	52
6.2.3	Ligand III ve onun bakır (II) komplekslerinin sentezi (seri III)	53
6.3	Sentezlenen Bileşikler	54
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	82
7.1	Sentezlenen Bileşiklerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Yapılarının Aydınlatılması.....	82
7.2	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrumlarına Çözücü Etkisinin İncelenmesi	89
7.3	Sentezlenen Bileşiklerin İnfrared Spektroskopisi ile Yapılarının Aydınlatılması...	92
	KAYNAKLAR	97
	EKLER	109
Ek 1	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrumları	109
Ek 2	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektrumları	127
Ek 3	Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumları	155
Ek 4	Kütle Spektrumları	161
Ek 5	Diferensiyel Taramalı Kalorimetresi Spektrumları	175

Ek 6	Elektron Spin Rezonans Spektrumu	179
Ek 7	İmin Molekölünün Görünüşü	180
Ek 8	Bakır (II) Kompleks Molekölünün Görünüşü	182
ÖZGEÇMİŞ		184



SİMGE LİSTESİ

[]	köşeli parantez, kompleks molekül ya da iyonlar
δ	kimyasal kayma (NMR)
d^n	elektron konfigürasyonu
L	genelleştirilmiş ligand
ML_n	n ligandlarla genelleştirilen metal fragment
γ	frekans
Ar-	aril-
R-	alkil-
n-RO-	n-alkiloksi-

KISALTMA LİSTESİ

DSC	Differensiyel Scanning Calorimetry (Diferensiyel Taramalı Kalorimetresi)
e	elektron
e.n.	erime noktası
EPR	Elektron Paramagnetik Rezonans
ESR	Elektron Spin Rezonans
FTIR	Fourier Transformu Infrared Spektroskopisi
homo	highest occupied molecular orbital (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali)
IR	infrared
i.r.	infrared
K.S.	Koordinasyon Sayısı
lumo	lowest unoccupied molecular orbital (en düşük enerjili boş molekül orbitali)
m-	meta
M	Metal
Mass(MS)	Kütle
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Magnetik Rezonans)
o-	orto
p-	para
UV	Ultraviyole-Visible

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Bis(salisilaldiminato)bakır(II) çekirdeğine sahip organik bileşiğin şematik olarak gösterilişi 3
Şekil 3.1	Schiff bazlarından türeyen tetrakoordine bakır(II) kompleksleri için sentez yolu..... 22
Şekil 3.2	4-substitue salisilamin bakır(II) kompleksi eldesi için sentez yolu 24
Şekil 3.3	4-substitue salisilamin bakır(II) kompleksi eldesi için sentez yolu 24
Şekil 3.4	İntermoleküler hidrojen bağı oluşumu 41
Şekil 3.5	İntramoleküler hidrojen bağı oluşumu 41
Şekil 3.6	Bakırsasetat ile alkilbenzenalkoksisalisilidenamin'in kompleks oluşumu 45

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Ovchinnikov ve arkadaşları tarafından sentezlenen salisilaldimin- bakır(II) kompleksleri	5
Çizelge 3.1	Salisilaldehid'den türeyen bileşiklerin fiziksel özellikleri	33
Çizelge 3.2	Tip I ve tip II kompleksleri için i.r. ve görünür bölge spektroskopik veriler	38
Çizelge 7.1	Ligand I'in homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	87
Çizelge 7.2	Ligand I'in CuL_2 homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	87
Çizelge 7.3	Ligand II'nin homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	88
Çizelge 7.4	Ligand II'nin CuL_2 homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	88
Çizelge 7.5	Ligand III'ün homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	89
Çizelge 7.6	Ligand III'ün CuL_2 homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	89
Çizelge 7.7	I.12.a numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	90
Çizelge 7.8	I.12.b numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	91
Çizelge 7.9	II.12.a numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	91
Çizelge 7.10	II.12.b numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	91
Çizelge 7.11	III.4.a numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	91
Çizelge 7.12	III.4.b numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri	92
Çizelge 7.13	Ligand I'in homolog serilerinin i.r. verileri	94
Çizelge 7.14	Ligand I'in CuL_2 homolog serilerinin i.r. verileri	94
Çizelge 7.15	Ligand II'nin homolog serilerinin i.r. verileri	95
Çizelge 7.16	Ligand II'nin CuL_2 homolog serilerinin i.r. verileri	95
Çizelge 7.17	Ligand III'ün homolog serilerinin i.r. verileri	96
Çizelge 7.18	Ligand III'ün CuL_2 homolog serilerinin i.r. verileri	96

ÖNSÖZ

İmin bileşiklerinin geniş uygulama alanına sahip olmasından dolayı, bu tür yeni maddelerin sentezlenmesi ve bilinenlerin ise yüksek verimlerde oluşturulması bu konuyu gündemde tutmaktadır. Dolayısıyla kooordinasyon kimyasında da, imin ligandlarının metallerle komplekslerinin önemli yer teşkil etmesi, son yıllarda çok sayıda yayınlanan çalışmalarla doğrulanmaktadır. Bu tezde, üç seri halinde imin bileşiği ve onların bakır (II) komplekslerinin sentezi yapıldı. Bis(salisilaldiminato)bakır(II) çekirdeğine sahip daha önce çalışılmış benzer organik bileşiklerin uygun bir sınıflandırma ile yapıları tezin kısaca içeriğini anlatan giriş (Bölüm 1) bölümünden sonra, Bölüm 2’de yer alan önceki çalışmalar bahsinde verildi. Genel bilgiler bölümü (Bölüm 3) dört kısım halinde düzenlendi. Alt bölüm 3.1 koordinasyon kimyasının gelişimini, tarihçesini ve temel kavramlarını, alt bölüm 3.2 imin bileşiklerinin adlandırılmasını, anillerin sentez metodunu, imin bileşiklerinin reaksiyon mekanizmasını ve anillerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, alt bölüm 3.3 imin bileşiklerinin metal komplekslerini, imin bileşiklerinin bakır(II) komplekslerinin adlandırılmasını, bis(salisilaldiminato)bakır(II) komplekslerinin sentez metodunu, reaksiyon mekanizmasını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini, son olarak alt bölüm 3.4 sentezlenen bileşiklerin yapı analizinde kullanılan spektroskopik yöntemlerin (UV, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MASS, DSC ve ESR) özelliklerini içermektedir. Kullanılan kimyasal maddeler Bölüm 4 ve kullanılan aletler ve teknikler Bölüm 5’de verilmiştir. Deneysel kısım da (Bölüm 6) dört kısım halinde düzenlendi. Sentezlenen maddelerin sınıflandırılması alt bölüm 6.1’de, maddelerin sentezi ve saflaştırılmaları alt bölüm 6.2’de, sentezlenen bileşiklerin formülleri, adlandırılmaları ve yapı analizleri(UV, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MASS) ayrıca seçilen örneklerin DSC ile erime sıcaklıkları ve erime entalpileri, ESR ile yapısal özelliklerin yorumları yapıldı. Bu maddelere ait spektrumların yapı değerlendirilmeleri ve seçilen ligand ve kompleks örneklerin ultraviyole-görünür bölge spektrumlarına çözücü etkisinin incelenmesine sonuçlar ve tartışma bölümünde(Bölüm 7) yer verildi, ayrıca değerlendirme bilgisi geniş kapsamlı çizelgeler halinde düzenlendi. Sentezlenen maddelerin tüm spektrumları (Ek 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7), imin ve bakır(II) kompleks molekülünün görünüşü (Ek 8 ve 9) kaynaklardan sonraki ekler bölümünde sırasıyla verildi. Çalışılan tüm maddelerin derlenen sonuçları, hem

organik sentez dünyasına ve hem de kooordinasyon kimyasına bilgi verici yönüyle ve ayrıca sanayi veya tıptaki uygulanabilirliğinin olup olmadığının araştırılması üzerine ileride yapılabilecek çalışmalara katkı sağlayacaktır.

Her zaman değerli önerileri ve bilgileri ile bana yol gösteren her an yanımda hissettiğim sevgili hocam Prof.Dr. Süheyla UZMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.



CANIM ANNEM'E



ÖZET

İmin bileşiklerinin yaygın olarak bilinen tıpta ve sanayideki kullanımının yanında, molekülde bir ya da bir kaç metal atomunun neden olduğu iletkenlik ve magnetizm gibi fiziksel özellikler, son yıllarda organometalik bileşiklere ilgiyi arttırmış ve uygulama alanlarını geliştirmiştir. Substitue ya da substitue olmayan aromatik bir aldehid'in ya da substitue olmayan bir ketonun, substituent olarak n-alkil- ya da n-alkiloksi- grupları içeren aromatik bir primer amin ile reaksiyonundan salisilaldimin, o-hidroksiasetofenonimin ligandları oluşturulduktan sonra bunların sırasıyla bidentat, bis(salisilaldiminato)bakır(II), bis[o-hidroksiasetofenoniminato]bakır (II) kompleksleri sentezlendi. Toplam 56 adet ligand ve kompleks'in sistematik olarak incelenmesi yapıldı. Bileşiklerin kimyasal yapılarında mevcut çeşitli n-alkil- ve n-alkiloksi- substituentlerin ligandlara ve komplekslere etkisini ayrıntılı tanımlamak amacıyla ve diğer spektral çalışmalara ön bilgi vermesi yönünden elektronik absorpsiyon spektroskopi çalışması yapıldı. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında yük transfer geçişlerini gösteren, 200-450 nm aralığında gözlenen bantlardan çıkarılan sonuçlar yorumlandı. Beklendiği gibi, komplekslerin ultraviyole-görünür bölge spektrumlarında bir kayma görüldü. Sentezlenen bileşiklerin π ve n geçişleri ile birlikte yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişleri, ayrıca ligandlarda görülen azometindeki elektron çifti ile intermoleküler hidrojen bağı'na ait proton transfer etkisi de araştırıldı. Kloroform'da ultraviyole-görünür bölge spektrumu alınarak, hidrojen köprü bağlarından dolayı bu bölgede çıkması muhtemel bandlar ortadan kaldırılarak, kompleks'lerin spektrumlarında görülen yük transfer($\pi-\pi^*$) geçişleri kesinlik kazanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları 4000-400 cm^{-1} bölgesinde alınan spektrumların yorumlanmasıyla aydınlatıldı. Ligand bandları, kompleks oluşturduktan sonra daha düşük ya da daha yüksek frekansa doğru kaydı. Ayrıca NMR ve MS gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak sentezlenen maddelerin yapıları detaylı olarak aydınlatıldı. ESR ile, seçilen tetrakoordine bakır (II) kompleksinin yapısı incelendi. Seçilen ligand ve kompleks örneklerin DSC ile erime sıcaklıkları ve erime entalpileri hesaplandı. Ayrıca ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi ile çeşitli çözücüler kullanılarak çözücülerin spektruma etkileri araştırıldı.

Anahtar kelimeler: İmin Bileşikleri, Schiff Bazları, Geçiş Metali Kompleksleri, Bakır Kompleksleri, Schiff Bazı Kompleksleri

ABSTRACT

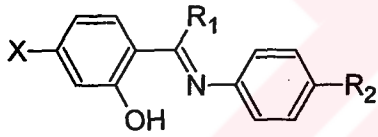
Since organometallic compounds exhibit conductivity and magnetic properties due to one or more metal atoms introduced into their structures, nowadays their synthesis has become the object of growing interest. After the ligand series of salicylaldimines and o-hydroxyacetophenoneimines were prepared by the reaction of a substituted or unsubstituted aromatic aldehyde, or an unsubstituted aromatic ketone with n-alkyl- or n-alkyloxy-substituted aromatic amines, the complexes bis(salicylaldiminato)copper(II) and bis[o-hydroxyacetophenoneiminato]copper (II) were synthesized. The ligands and their complexes, a total of 56 in number are studied systematically. Electronic absorption spectroscopy, which is used as a preliminary study for other spectral studies, was used with the aim to examine the effect of various n-alkyl- and n-alkyloxy- substituents, on the ligands and on their complexes. In the electronic spectrum of these compounds. the bands observed in the 200-450 nm region which involve charge transfer π - π^* transition were interpreted. In the uv spectra of the complexes the expected hypsochromic and bathochromic shifts were observed. The π and n transition and the charge transfer π - π^* transition of the synthesized compounds, and also, the proton transfer interaction due to the intermolecular hydrogen bond and the electron pair of the azomethine observed in the ligands were inspected. The uv-visible spectra were taken in chloroform to hinder the possible bands due to hydrogen bonds, and thus the charge transfer π - π^* transitions in the spectra of the complexes were established. The structures of the synthesized compounds were elucidated using spectra taken in $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. The ligand bands shifted to lower or higher frequencies after complexations. Also NMR and MS spectroscopic methods were used for detailed elucidation. ESR was used for the structure of a chosen tetracoordinated Cu(II) complex. DSC was used to obtain the melting temperature and enthalpies of chosen ligands and complexes. Also, various solvents were used in uv-visible spectroscopy to determine the solvent effect.

Keyword: Imines, Schiff's Bases, Transition Metal Complexes, Copper Complexes, Schiff Base Complexes.

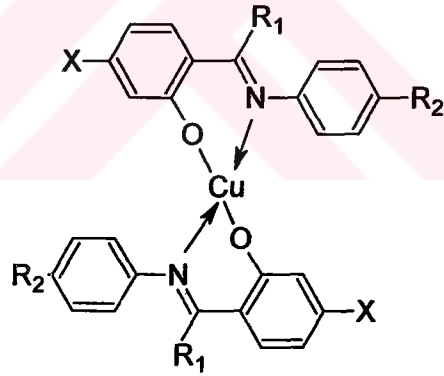
1. GİRİŞ

Organik ligandlarla aralarında düzen sağlayabilen altmış tane metal vardır. Geçiş metal iyonlarının organik bileşiklerin içine alınmasıyla lineer, trigonal ve tetragonal şeklinde moleküler biçim değiştiği gibi, metal koordinasyon geometrileri de dikkate değer çeşitlilik gösterirler. Dolayısıyla herhangi bir metalin ligand molekülüyle birleşmesi yeni geometrik şekillerin incelenmesini mümkün kılar. Polarize olabilen elektron yoğunluğuna sahip metal atomu, ligand molekülüne önemli etkiler yapar. d ve f bloğu elementlerinin metal iyonları çiftleşmemiş elektronlara sahiptir ve renklidirler, komplekslere önemli fiziksel özellikler verirler. Dolayısıyla bu tür bileşiklerin optik, magnetik ve elektriksel özellikleri sebebiyle sentezleri çekici olmaktadır.

Bu çalışma, bis (N-fenilsalisilaldiminato) bakır (II) çekirdeğine sahip üç dizi homolog seri ile yapıldı.



Formül 1.1 Ligand(L)



Formül 1.2 Bakır(II) kompleksi(CuL₂)

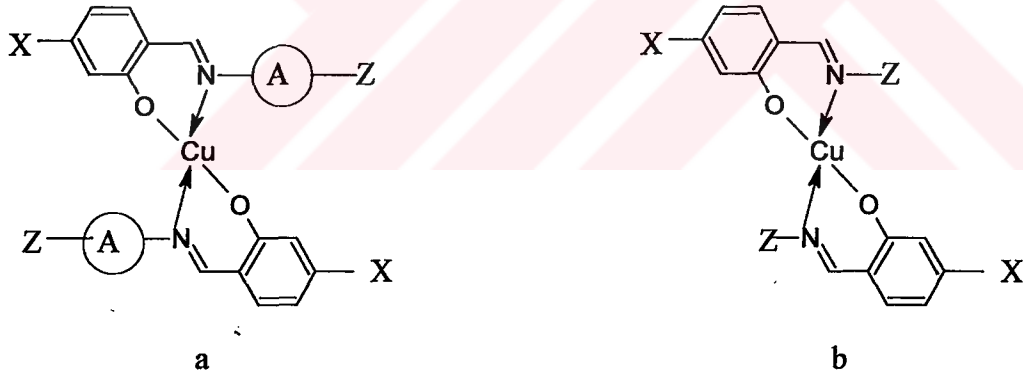
Seri I:	X=H	R ₁ =H	R ₂ =H	
	X=H	R ₁ =H	R ₂ =OC _n H _{2n+1}	n=1, 2, 4, 6
	X=H	R ₁ =H	R ₂ =C _n H _{2n+1}	n=1, 2, 4, 6, 8, 10, 12
Seri II:	X=OH	R ₁ =H	R ₂ =H	
	X=OH	R ₁ =H	R ₂ =OC _n H _{2n+1}	n=1, 2, 4, 6
	X=OH	R ₁ =H	R ₂ =C _n H _{2n+1}	n=1, 2, 4, 6, 8, 10, 12
Seri III:	X=H	R ₁ =CH ₃	R ₂ =OC _n H _{2n+1}	n=1, 2
	X=H	R ₁ =CH ₃	R ₂ =C _n H _{2n+1}	n=4, 12

Bölüm 6 ve 7’de ayrıntılarıyla açıklanan tüm maddelerin ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi çalışması ile, halkalar üzerinde substituent içeren ya da içermeyen ligand (L) ve onun komplekslerinin (CuL₂) UV özellikleri arasındaki ilişkiler ve IR spektroskopisi çalışmasıyla spektrumlar arası farklar incelendi. NMR ve MASS spektroskopisi ile yapısı aydınlatılan maddeleri temsil eden en iyi örnek seçilerek ESR ile yapısı belirlendi. Aynı şekilde seçilen maddeler üzerinde DSC ile sıcaklık taraması yapıldı. Bu tezde, 28 adet salisilaldimin (L) ve o-hidroksiasetofenonimin(L) ligandları sentezlendikten sonra, bunların 28 adet olmak üzere bis(salisilaldiminato)bakır(II) ve bis(o-hidroksiasetofenoniminato)bakır(II) çevresine sahip kompleksleri (CuL₂) sentezlendi. Sentezlenen toplam 56 adet bileşik arasında daha önce sentezlenenler (10 ligand ve 4 kompleks) mevcuttur, amaç bu yapıdaki yeni maddeleri sentezlemek olduğu kadar, birbirleriyle ilişkili olan altı seriye (bkz.bölüm 6.1) ait bileşiklerin uv ve i.r. spektrumları arasındaki farkları ortaya koymak ve spektroskopik yönden mukayeselerini yaparak yapılarını değerlendirmektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bakır içeren salisilaldiminler, koordinasyon kimyasının en çok çalışılan bileşik sınıflarından biridir. Metal atomu ve ligand atomlarının kare düzlemsel düzenlenmesi ile bileşikler önemli özellikler kazanmaktadır. Bu kompleksler, bakır(II) d^9 merkezinin mevcudiyeti ile paramagnetizm gibi önemli fiziksel özellikler gösterirler. Substituent olarak bulunan aromatik zincirler diamagnetikliği artırır ve bu da çekirdekte bulunan paramagnetik etki tarafından dengelenir(Barbera vd.,1991).

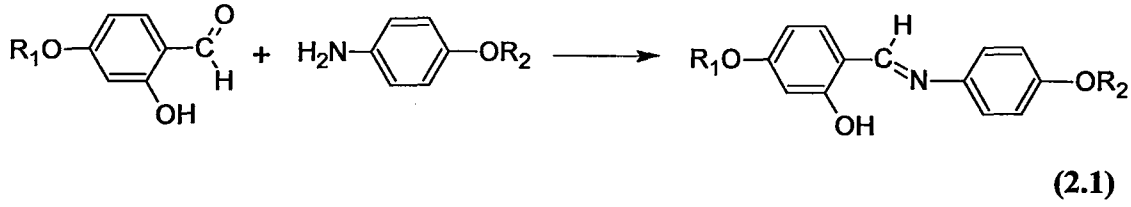
Substitue salisilaldehid'den türeyen imin bileşikleri, bir çok metallerle ve özellikle bakır(II) ile (N-O) çelatlı bileşikler veren ligandlardır. Bis(salisilaldiminato)bakır(II) çevresine sahip organik bileşikler salisilaldehid ve aromatik amin (bkz. şekil 2.1a) ya da alifatik amin'den(bkz.şekil 2.1b) meydana gelir.



Şekil 2.1 Bis(salisilaldiminato)bakır(II) çevresine sahip organik bileşiğin şematik olarak gösterilişi.

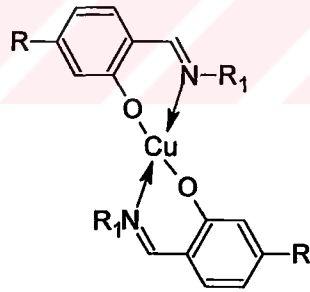
Aromatik halkaların p-pozisyonundaki X grubu uzun, bükülebilir n-alkil- , n-alkiloksi- ya da ester, Z grubu ise aromatik amin olduğunda n-alkil- ya da n-alkiloksi-, alifatik amin olduğunda ise n-alkil- substituentlerini içerir.

Genellikle salisilaldehid grubunun para pozisyonuna ester grubu bağlamak için, primer amin ya da 4-substitue anilin'le, 2,4-dihidroksibenzaldehid'in ya da uygun 4-eter türevinin kondenzasyonu yapıldıktan sonra(denklem 2.1) yapıya ester grubu bağlanmaktadır (Giroud ve Maitlis, 1991).



Bakır (II) metali içeren salisilaldimin bileşiklerinin alanı çok hızlı olarak gelişmektedir. Bu bölümde, şekil 2.1.a ve 2.1.b'de açıklanan yapıya örnek teşkil edecek spesifik bileşikler seçilerek, daha önce bu bileşik sınıfı üzerinde yapılan çalışmalar özetlendi.

Rus bilim adamları aşağıdaki gibi formüllendirilen bakır-salisilaldimin bileşiklerinin(formül 2.1) sentezini yaptılar (Ovchinnikov vd., 1984, 1989, Galyametdinov vd., 1984, 1986). Çizelge 2.1'de görülen buna benzer çok sayıda bileşik bu grup tarafından sentezlendi.



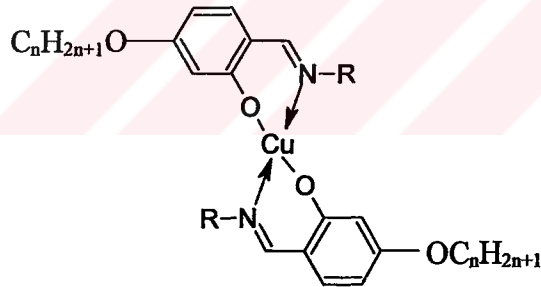
Formül 2.1

Bu tür maddelerin(formül 2.1), tek kristal X-ışını, ESR, IR ve görünür bölge spektrofotometri ile çalışmaları yapıldı.

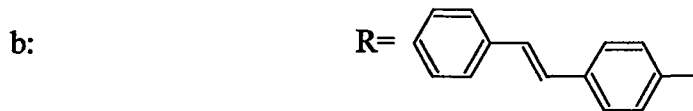
Çizelge 2.1 Ovchinnikov ve arkadaşları tarafından sentezlenen salisilaldiminbakır(II) kompleksleri (Hudson ve Maitlis, 1993).

$n = 1-12$ R	$m = 1-12, R_1$
H	H, C_mH_{2m+1} $C_6H_4OOC C_6H_4OC_mH_{2m+1}$
$C_nH_{2n+1} OC_6H_4CO$	$C_6H_4OC_mH_{2m+1}$
OC_nH_{2n+1}	$C_6H_4OC_mH_{2m+1}$ $C_6H_4C_mH_{2m+1}$ C_6H_4X ($X=F, Cl, Br, NO, CN, NMe_2$)
OC_7H_{15}	$m-FC_6H_4$, $p-FC_6H_4$, C_6F_5 , C_6H_5 , C_6H_4X , ($X= CN, OC_9H_{19}, NO_2, OC_8H_{17}, OC_5H_{11},$ OMe, Me), $O_2CC_6H_4OC_{12}H_{25}$
OC_5H_{11}	$C_6H_4OC_mH_{2m+1}$

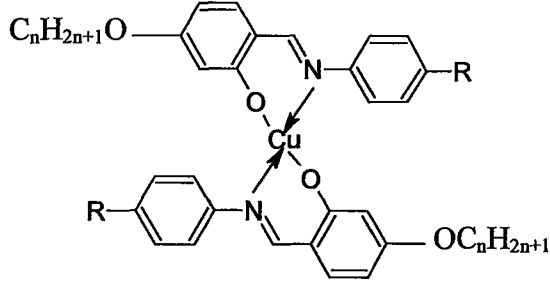
Reddy ve Brown (1991), aşağıdaki maddeleri (formül 2.2) sentezlediler.



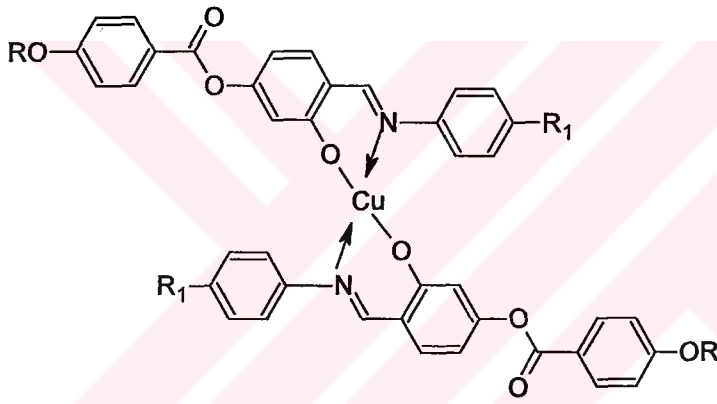
Formül 2.2: $n=4-10$



Ghedini ve arkadaşları aşağıda formülleri verilen (formül 2.3 ve 2.4) maddelerin sentezini yaptıktan sonra X-ışını difraksiyonu (Ghedini vd.,1990) ve ESR (Ghedini vd.,1991) ile yapısal özelliklerini incelediler.

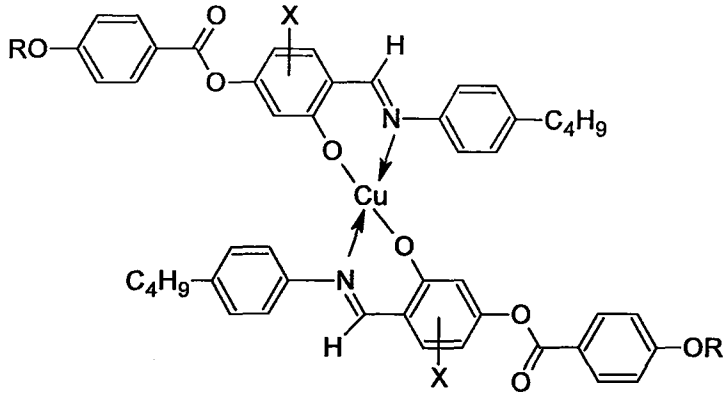


Formül 2.3: $R = C_mH_{2m+1}$, $n = 1-4$; $m=12$, $n=12$, $m = 1-4, 6, 8$;
 $n = 4, 7$ $R = OC_6H_{13}$, $n=12$



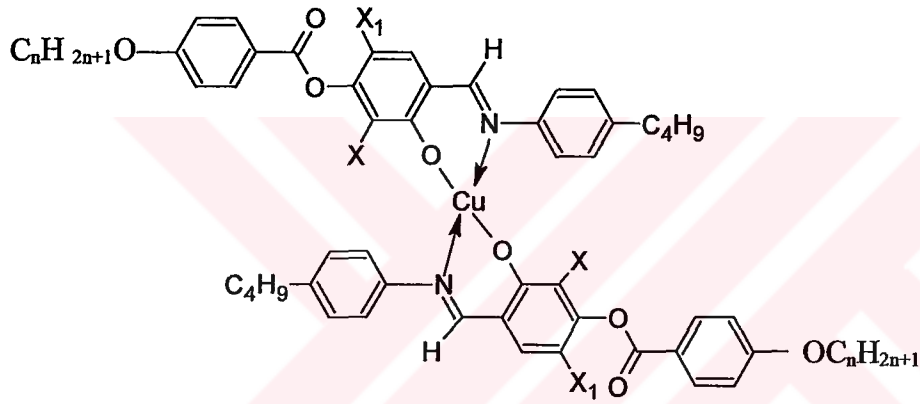
Formül 2.4: $R = C_6H_{13}$, $R_1 = C_4H_9, OCH_3$
 $R = C_4H_9$, $R_1 = C_4H_9, OCH_3$

Salisilaldehid'in aromatik halkasında bulunan uzun lateral ve klor, brom, iyot substituentlerinin etkisini incelemek için aşağıdaki bakır-salisilaldiminler (formül 2.5 ve 2.6) sentezlendi(Bui vd.,1990).



Formül 2.5: $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$

$X = H, Cl, Br, I$

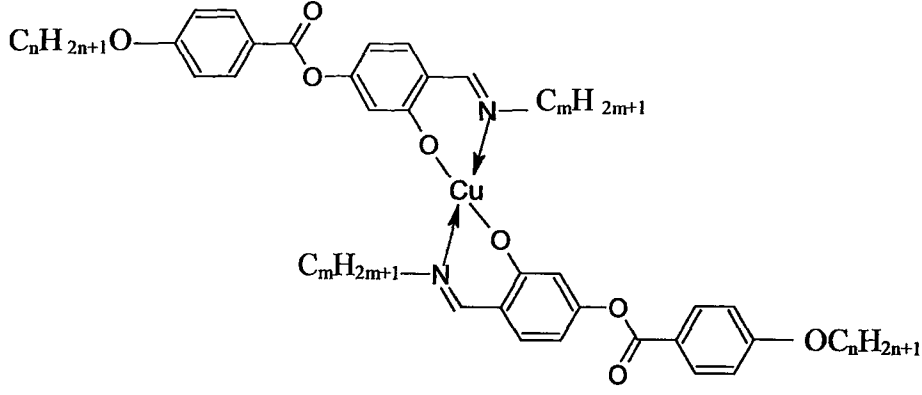


Formül 2.6: $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$

$X = Cl, X_1 = Cl, Br$

$X = Br, X_1 = Cl, Br$

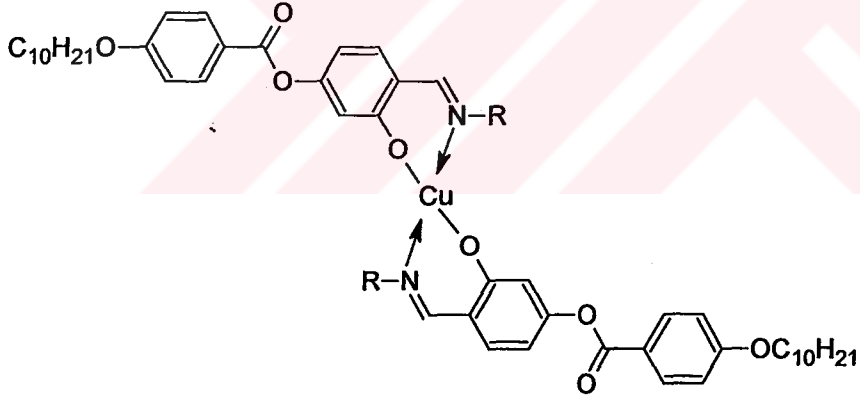
Bis 4-[4-alkoksibenzoiloksi-N-n-alkilsalisilaldiminato]bakır(II) şeklinde adlandırılan diğer bir yapı ise(formül 2.7), üç grup tarafından çalışılmıştır.



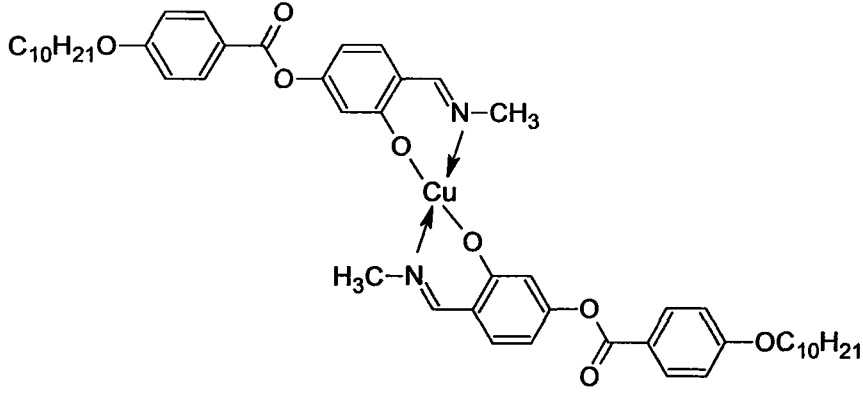
Formül 2.7

Hoshino vd., (1990b, 1990c), $m=3$, $n=4-12,14,16,18$ ve $m=1,2,4-13$, $n=6$, Caruso vd., (1991a), $m=1-15,17$, $n=6,10$ ve $m=8,13$, $n=7-14$ homologları, Marcos vd., (1989 a, 1989b, 1990a, 1990b), $m=1,5,10$, $n=10$ maddelerini sentezlediler.

Aşağıdaki formülü verilen iki bileşiğin (formül 2.8 ve 2.9) sentezi Barbera ve arkadaşları tarafından yapılmıştır(Barbera vd., 1991).

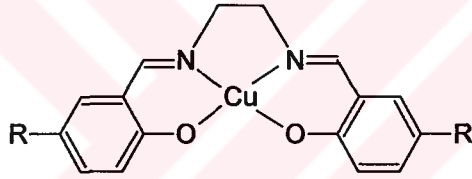


Formül 2.8: $R = C_6H_4Me, C_6H_4OC_{10}H_{21}$



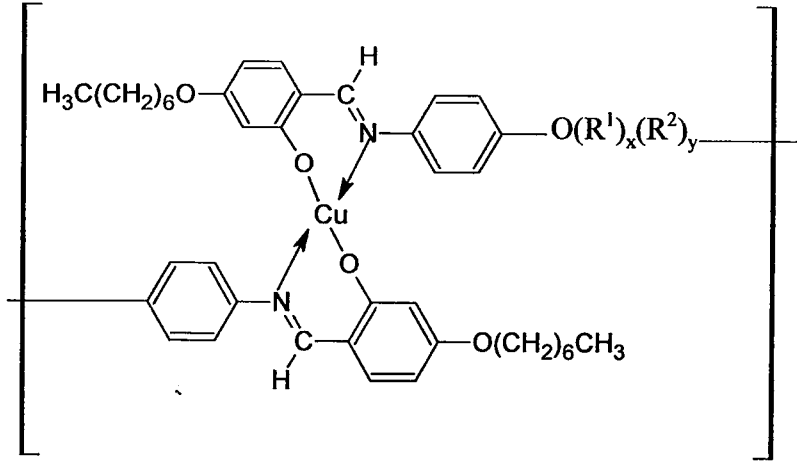
Formül 2.9

Paschke (1988,1990), bis(5-alkilsalisiliden)etilendiaminato bakır(II)'nin n-alkil ve n-alkiloksi-analoglarının (formül 2.10) mukayeselerini yaptı. Shaffer (1989a, 1989b) da buna benzer yapılarla çalıştı.

Formül 2.10: R= C_nH_{2n+1}, n= 5,6,8-10R= OC_nH_{2n+1}, n=4-8

Yukarıda formülleriyle açıklanan maddelerin sentezleri bölüm 3.3.1.2'de ayrıntılarıyla anlatıldı.

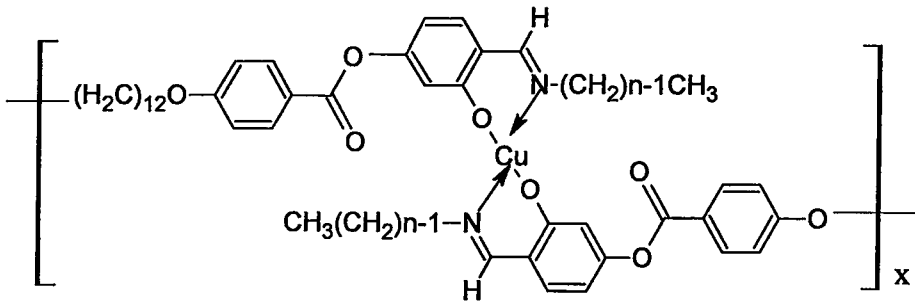
Temelde yukarıda verilen bileşikleri içeren polimerler de diğer bir çalışma alanını oluşturmaktadır. Carfagna vd., (1987) aşağıda genel formülü verilen polimerleri hazırladılar.



Formül 2.11: $R^1 = -(CH_2)_{12}-O-$; $R^2 = -(CH_2-CH_2-O)_3-$; $y = 100-x$; $x, y =$ kopolimer kompozisyonu % 100 karakterize eden mol fraksiyonları

Bu bileşiklerin yapıları NMR spektrometri ile tespit edildikten sonra, termal özellikleri DSC ile, polimerlerin karakterizasyonu X-ışını difraksiyonuyla ve bakır tayini kantitatif analizle belirlendi.

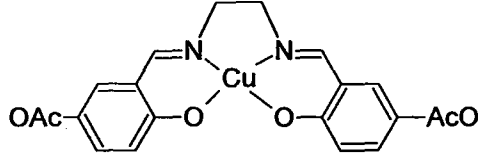
Caruso vd., (1991b), P12-nNCu olarak adlandırılan polimerler üzerinde çalışmışlardır. Marcos vd.,(1990c) ise, farklı bir sentez yöntemi uygulayarak aynı tür polimerler üzerinde çalışmışlardır.



P12-nNCu

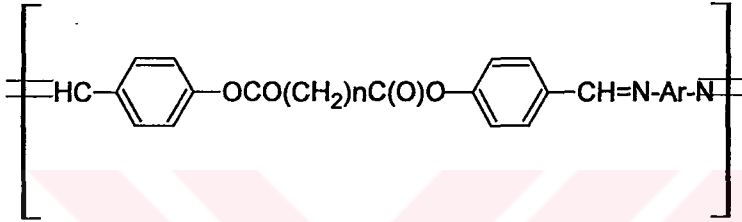
Formül 2.12

Moore ve Stupp (1988), bakır(II) tetradentat Schiff bazı komplekslerini içeren paramagnetik organometalik bileşikleri çalıştılar. Paramagnetik kopolimer oluşumu için kullanılan organometalik kompleks, aşağıdaki kimyasal yapıya sahiptir.



Formül 2.13

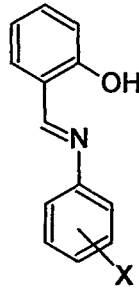
Al-Dujaili vd., (1990),



Formül 2.14

yapısı ile poly(Schiff baz) yapılarını çalıştılar. Polimer karakterizasyonu için viskozite, DSC, optik mikroskop, i.r. ve elemental analiz ölçümü sonuçlarını verdiler.

Aşağıda formülü verilen(formül 2.15) imin bileşiklerinin polarografi ve siklik voltametre ile, anilin halkasında çeşitli substituentler taşıyan 14 farklı salisilaldehid anillerin asetonitril'de elektrokimyasal çalışmaları da yapılmıştır (Kuder vd.,1975).



Formül 2.15: X= p-(CH₃)₂N, m-(CH₃)₂N, p-CH₃O,
p-CH₃, m-CH₃,m-OCH₃,p-Br,m-CO₂C₂H₅,
m-Cl, p-CO₂C₂H₅, p-CN, m-NO₂, p-NO₂, p-OH

3. GENEL BİLGİLER

3.1 Koordinasyon Kimyasının Gelişimi

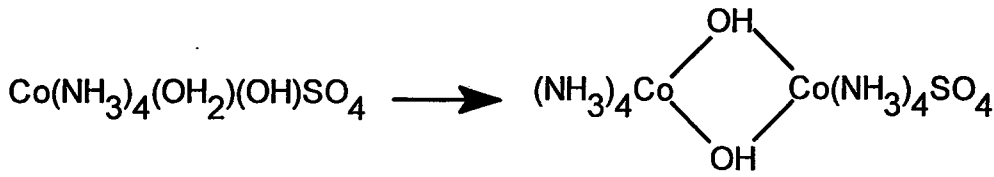
Metal iyonlarının, ligand denilen e-çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Kimyasal bağ kanunlarının ortaya konulmasıyla, son elli yıldır koordinasyon bileşikleriyle ilgili büyük gelişmeler kaydedildi. Metal iyonlarının kimyası, son yıllarda moleküler metaller ve süperiletkenler, magnetik materyaller olarak koordinasyon kompleksleri, elektronik materyaller için precursorlar, polinükleer geçiş metali bileşikleri, metalloproteinler, metale dayalı ilaçlar, supramoleküler kimya, sıvı kristaller, linear optiksel özellikli materyaller ve ayrıca elektronik aygıtlar (yarı ve süper iletkenleri içeren), enerji depolama aygıtları vb. sahalarla yapılan çalışmalarla genişledi. Ayrıca metal iyonlarının güçlü ilaçların yapımında önemli bir rol oynadığı keşfedildi. Özellikle, antikanser ilaçlar olarak, cis-platin ve demir bleomisin ve antiartiritik olarak altın ve bakır içeren ilaçlar geliştirildi. Ayrıca, metaller ve onların çevre ile ilişkileri koordinasyon kimyasının kapsamı içindedir (Sigel, H., 1998).

3.1.1 Koordinasyon kimyasının tarihçesi

Koordinasyon kimyasındaki dikkate değer ilk çalışma 1798 yılında Tassaret'in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ maddesi üzerine yaptığı çalışma ile başlar. Koordinasyon kimyasının, ilk modern prensiplerle kurucusu 1891 senesinde Alfred Werner olmuştur. Werner'in koordinasyon teorisinden 100 sene önce de geçiş metalleri kimyasında araştırmalar yapılmıştı. Modern deneysel tekniklerin ve teorilerin yardımı olmaksızın, bu bileşiklerin sentezinin 19'ncü yüzyılda yapıldığı bilinmektedir. Ancak Alfred Werner'in koordinasyon kimyası üzerine teorisi önemlidir. Bu teori halen güncelliğini sürdürmekte ve günümüzdeki araştırmalara rehberlik etmektedir. Bu teori, 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü alan ilk İsviçreli kimyacı ünvanını da sağlamıştır (Basolo, 1998). Bu teori kısaca şöyle açıklanabilir; Werner, primer valensin, bir atomun kimyasal ekivalensini karşılamak için kullanıldığını ve sekonder valensin ise, atomun koordinasyon sayısını doldurmak için ek molekül veya gruplar bağladığı şeklinde yorumlayarak primer valens (oksidasyon sayısı) ve sekonder valens (koordinasyon sayısı) kavramlarını tanımladı. Örneğin $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ bileşiğinde, merkezi metal atomu kobalt'tır. Bu atomun primer valensi Cl atomlarıyla karşılanır, amonyak molekülleri ise atoma 6 sekonder

valens yoluyla koordine olur. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde ise, 5 amonyak ve 1 su molekülü, kobaltın altı adet sekonder valensini doyurur.

Werner, özellikle geçiş metali içeren bileşiklerin bir çok özelliklerini açıklamıştır. Buna göre, belli sayıdaki iyon merkez atomuna doğrudan bağlanarak koordinasyon küresini meydana getirir. Werner'in primer ve sekonder valens kavramları, "Arrhenius'un düşünceleriyle daha da derinleşmiş, koordine olmuş grup sayısının, merkezi metal atomunun tüm sekonder valenslerini tatmine yeterli olmayışı, bu gruplardan bazılarının iki metal atomu arasında köprü kurduğu önerisiyle açıklanmak istenmiştir"(Apak, 1994). Aşağıdaki kompleks köprülenmiş Co(III) kompleksidir.



(3.1)

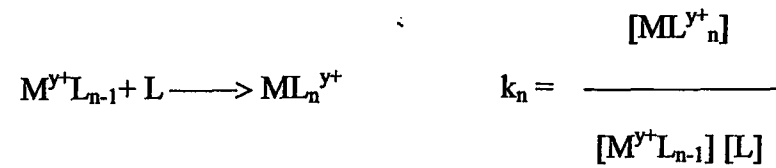
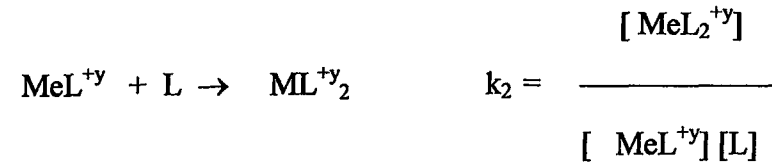
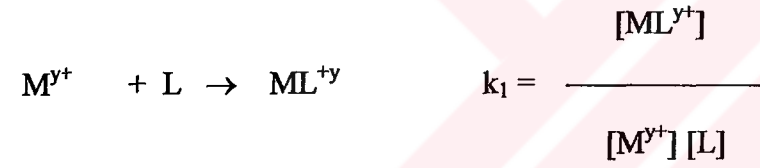
Werner tarafından atılan bu temeller kendisinden sonra gelen bir çok bilim adamına öncülük etmiştir. Örneğin, Van't Hoff, Werner tarafından atılan bu temelleri stereokimya dalında geliştirmiştir. Daha sonra L. Pauling "Valens Bağlar Teorisi"ni, 1930 yılında L. Bethe ve Van Vleck "Kristal Alan Teorisi"ni açıkladılar. Bu teorilere ilave olarak, "Moleküler Orbital Teorilerinin" ortaya atılmasıyla bu alandaki çalışmalar hızlandı.

3.1.2 Koordinasyon kimyasında temel kavramlar

Koordinasyon bileşiği olarak tanımlanan, bir metal kompleksi, Lewis asit-baz nötralleşmesidir. Elektron çifti kabul eden bir metal atomunun (M, akseptör, yani bir Lewis asidi), elektron çifti veren bir ligand (L, donör, yani bir Lewis bazı) ile reaksiyonundan Lewis tuzu (ML) oluşur. Komplekslerde, elektron çiftleri bazdan aside verilerek ortaklanır, bu bağlara aynı zamanda 'datif bağ' da denilen 'koordinatif kovalent bağ' denilir. Buna göre, bir metal atomunun ya da iyonunun ve belirli sayıda molekül veya iyonların yani ligandların

koordinatif kovalent bağlarla, belirli bir geometrik düzene uygun biçimde yerleşmesiyle koordinasyon bileşikleri oluşur. Merkezi metal atomunun etrafındaki ligand moleküllerinin sayısı, metalin koordinasyon sayısını verir. Buna göre, bir metal iyonu sadece bir elektrovalans değerliğe sahip olmayıp bir de koordinasyon sayısına sahip olur. Merkezi metal atomunun çapının tutunmuş ligand atomlarının çapına oranı bir metalin koordinasyon sayısını etkiler(Apak,1994).

$M^{y+} + nL \longrightarrow ML_n^{y+}$ bu tip bir reaksiyon kademeli olarak yürür ve her kademesinde $k_1, k_2, \dots$ gibi sabitleri vardır. Kompleks teşekkülü kademeli meydana geldiği için çözültide ara ürünlerde(tam koordine olmamış $MeL^{y+}, MeL_2^{y+}, \dots, ML_{n-1}^{y+}$ gibi) bulunur. Reaksiyon koşullarında, metal iyonu ve ligandın konsantrasyonuna ve her reaksiyonun denge sabitine bağlı olarak ürünün konsantrasyonu değişir. Uygun bir çözücüde çözülmüş liganda, aynı çözücüde çözülmüş metal iyonu ilave edilirse önce ML^{y+} kompleksi oluşur. Artan ligand konsantrasyonuyla ML_2^{y+}, ML_3^{y+} ve diğer kompleks konsantrasyonu artar. Bir evvelki kompleks konsantrasyonu ise azalır. Eğer yeterli ligand konsantrasyonu sağlanırsa tamamen koordine olmuş ML_n^{y+} bileşiği oluşur(denklem 3.2)(Şirin,1992).



$$k = \frac{[ML_n^{y+}]}{[M^{y+}] [L]} = k_1, k_2, \dots, k_n$$

(3.2)

3.2 İmin Bileşikleri

İmin bileşikleriyle yapılan çalışmalar 1869 yılından beri süre gelmektedir. İmin bileşiklerinin kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino (1908) tarafından Berichte’de yayınlandı. Anselmino bu çalışmasında, Schiff bazlarının izomerisini açıkladı. Moore ve Gale (1908), bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınladılar. Salisilaldehit’in kullanılışı ilk çalışmalar, etil p-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong (1909) tarafından Berichte’de yayınlanmasıyla başladı. Bogert vd. (1911), Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlediler. Bu bileşikler hakkındaki çalışmalar, Shepard ve Ticknor’un (1916) imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından sonra çalışma sahaları genişleyerek ve güncelliği sürerek devam etmektedir.

3.2.1 İmin bileşiklerinin adlandırılması

Aldehitler, amonyak veya primer aminlerle Schiff bazları da denilen imin bileşiklerini oluştururlar.

Aromatik bir aldehidin, aromatik aminlerle reaksiyonundan meydana gelen imin bileşiklerine aniller denilir, $>CH=N-$ (azometin grubu) içeren bileşiklerin birkaç ismi vardır. Örn. Schiff bazları, aniller, azometin, benziliden amin ve imin gibi.

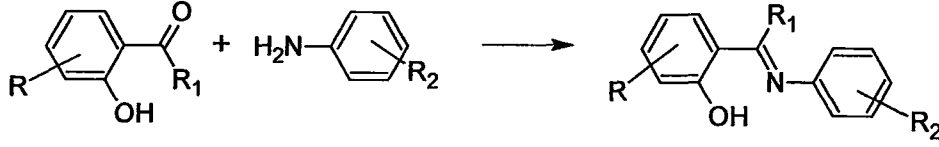
3.2.2 Anillerin sentez metodu

İmin bileşiklerinin hem sanayide hem de tıpta uygulanabilirliğinin olması nedeniyle, bu bileşikler bilimsel ve teknolojik araştırmalarda büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple bu tür bileşiklerin yeni serilerinin sentezi, özellikle de yüksek verimlerde elde edilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir.

Kondensasyon reaksiyonu, iki büyük molekül arasından, küçük ve polar bir molekül ayrılmasıyla yeni bir molekül meydana gelmesine denir. Anillerin oluşma reaksiyonları

asitlerin ve bazların birbirine zıt etkilerinden dolayı, derişik asitli ve derişik bazlı ortamlarda yürümez (Tüzün, 1996). Örneğın anilin ve türevleri için reaksiyon pH=7 dolayında gerçekteşir, yani ortama asit veya baz katmak gerekmez.

Salisilaldimin ligandların sentezi iki yolla mümkün olmaktadır. Birinci sentez yolu ile, etanol, benzen ya da toluen gibi bir çözücü kullanılarak uygun aromatik aldehid ve aromatik bir amin geri soğutucu altında ve su banyosunda kondense edilir. Diğer yolda ise, yukarıdakine benzer bir çözücü içinde karıştırılarak oda sıcaklığında reaksiyona sokulur(Tezcan,1980).



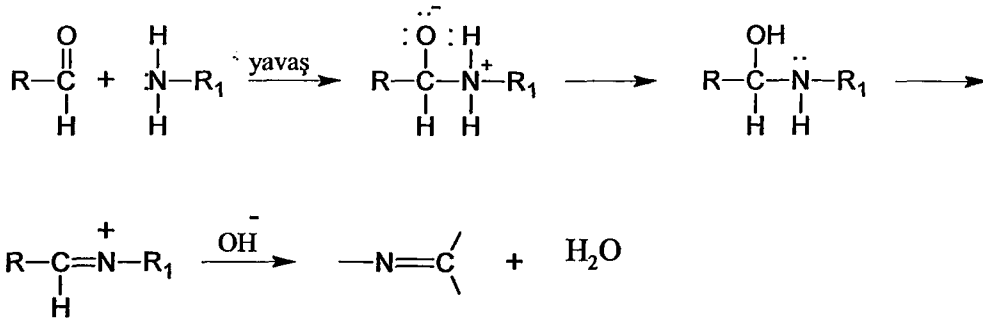
L

(3.3)

3.2.3 İmin bileşiklerinin reaksiyon mekanizması

Aldehid ve ketonların amonyak ile reaksiyona girerek kararsız imin bileşikleri verdikleri bilinmektedir. Ancak iminlerin =N-H grubu =N-Z gibi (aromatik amin, hidroksilamin, hidrazin gibi amonyak türevleri veya dimedon, malon esteri gibi aktif metilen bileşikleri) bir gruba dönüştürüldüğünde, kararlı iminler meydana gelir. Böyle bir durumda imin bileşikleri azot atomunda hidrojen içermezler(Tüzün,1996).

İmin bileşiklerinin sentezinin ilk basamağı, karbonil reaktifinin azot atomuna katılmasıdır. Daha sonra su ayrılarak kondensasyon reaksiyonu oluşur (Ün, 1990).



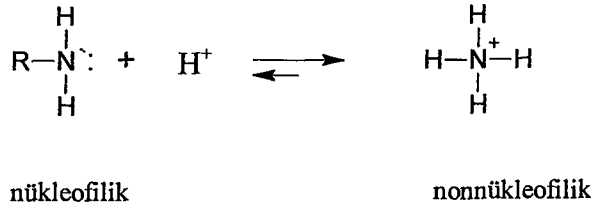
imin bileşiğinin
protonlanmış
formu

imin bileşiği

(3.4)

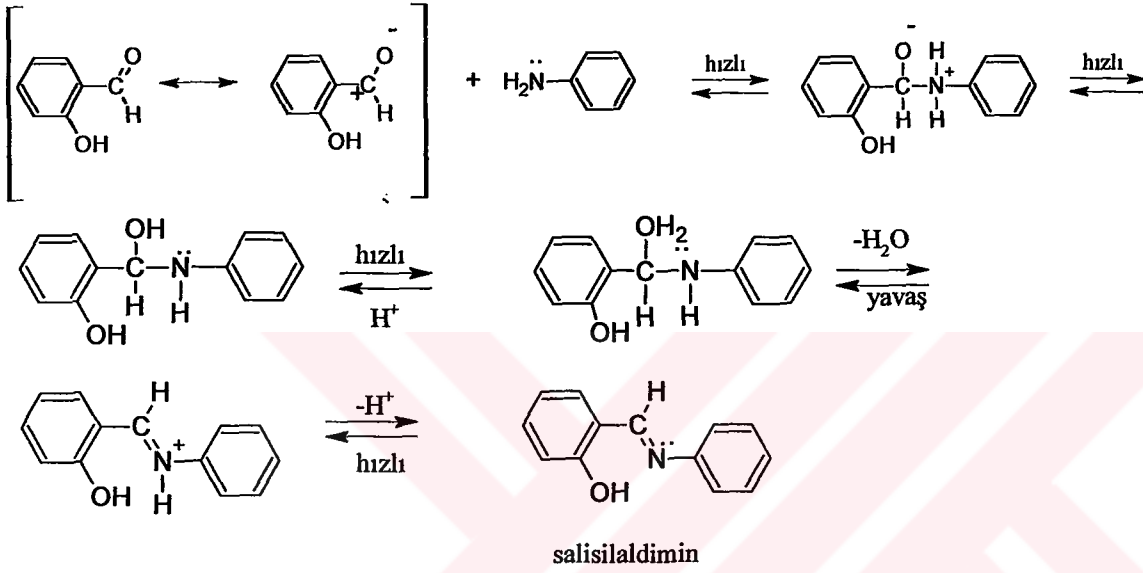
Karbonil kondensasyon reaksiyonlarında karbonil bileşiği elektrofil, reaktif ise nükleofil'dir. Asidler elektrofil gücü artırırken, nükleofilik gücü azaltırlar, bazlar ise tam tersi etki yaparlar. Asid'ler, karbonil oksijenine proton bağlayarak karbokatyon oluşturur ve elektrofilik gücü artırır. Amonyakın türevi olan kondensasyon reaktiflerine ise zıt etki yaparlar. Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftine proton bağlarsa amonyum kasyonu oluşur ve nükleofilik gücü yok ederler. Bazların etkisi ise asidlerin etkisinin tam tersidir. Karbonil karbonuna katılarak elektrofilik gücü yok ederler ve reaktifin su ile etkileşmesiyle nükleofilik gücü olmayan amonyum kasyonundan proton alarak nükleofilik gücü artırırlar. Bu zıt etkilerden dolayı, pH'ı çok düşük ve yüksek ortamlarda karbonil kondensasyon reaksiyonları yürümez. Herhangi bir reaktif için, reaksiyon hızları pH'a bağlı olarak incelenirse, çan eğrisi şeklinde pH reaksiyon hızı profili elde edilir. Reaksiyon hızının maksimum olduğu noktadaki pH, o reaktif için optimum pH'dır. Anilin için pH= 7 civarındadır. Bu yüzden ortama asit veya baz katmak gerekmez. Diğer reaktifler için optimum pH değişmektedir. p-nitrofenilhidrazin ve 2,4-dinitrofenilhidrazin için pH=2-3 dolayında reaksiyon gerçekleştiğinden reaksiyonun yürümesi için ortama asit katmak zorunluluğu vardır. Fenilhidrazin için pH=5 dolayındadır ve reaksiyonun asetik asitli ortamda yapılması gerekir. Hidroksil amin, hidrazin, semi karbazid için pH baziktir. Semikarbazid için sodyumasetat+asetik asit tamponu, hidroksilamin için sodyum asetatlı ortam uygun olur(Tüzün,1996).

İmin bileşiklerinin oluşumu için, uygun pH önemlidir. Eğer çözelti çok asidikse (pH< 6) amin, birinci basamağı engelleyerek protonlanır ve nonnükleofil olur (Wade, 1991).



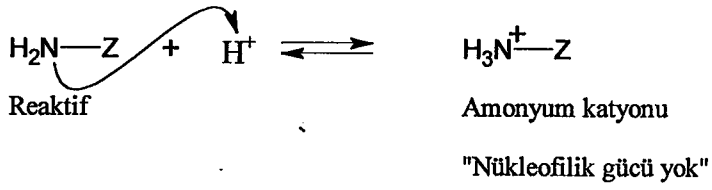
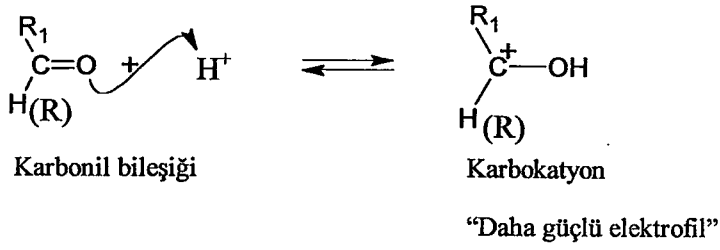
(3.6)

Salisilaldehidin katılma-ayırılma reaksiyonu aşağıdaki mekanizmaya göre yürümektedir.

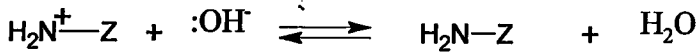
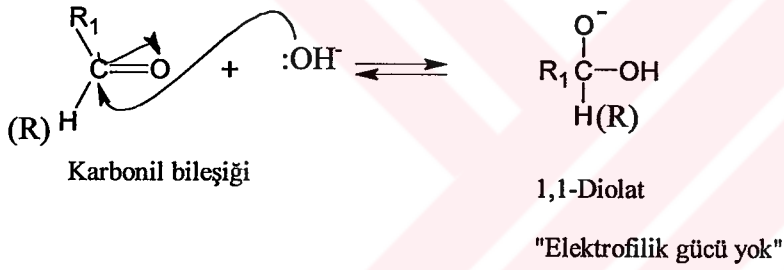


(3.7)

Asitlerin etkisi:



Bazların etkisi:



"Nükleofilik"

Amonyum katyonu

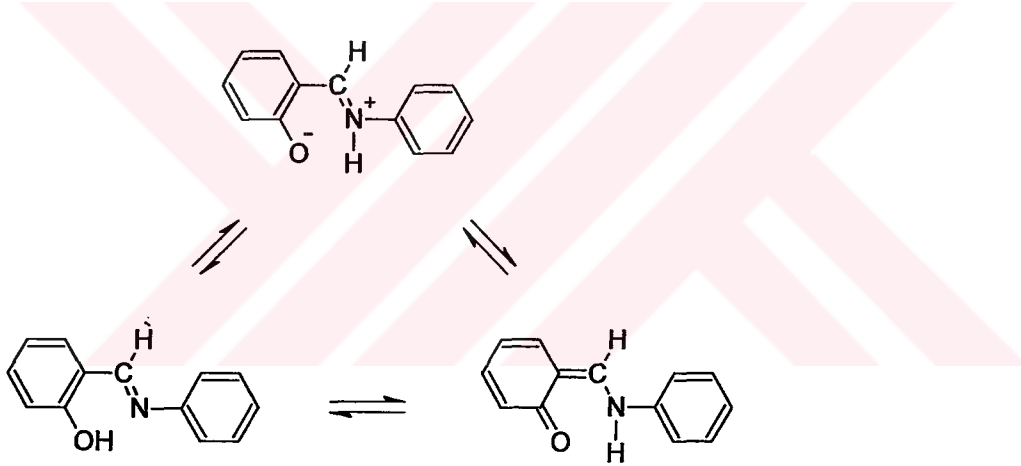
(Sulu çözeltide dengede)

(3.5)

(Tüzün,1996)

3.2.4 Anillerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Anillere bağlı substituentlerin pozisyonları ve bu grupların elektron çekici veya elektron verici özellikleri maddeye farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sağlamaktadır. Aniller, alkolden kolay kristallenen katı maddelerdir, kesin erime noktaları vardır. Bu özellikleri nedeniyle, aldehit ve ketonları tanımak için türev olarak kullanılmaktadırlar. Azot atomunda hidrojen içermedikleri için aniller kararlıdır. Salisilaldimin bileşiğinin o-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu oksijen üzerindeki negatif yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken substituentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle, bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur (Tezcan, 1980).



(3,8)

(Gegiou,Hodjoudis,1995)

3.3 İmin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

İmin bileşiklerinin metal kompleksleri analitik kimya, tıbbi bilimler ve teknolojik bakımdan büyük ilgi çekerler. Bu konuda yapılan çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir. Bölüm 2’de verilen bileşikler maddenin dördüncü hali de denilen sıvı kristal özellikler gösterirler.

3.3.1 İmin bileşiklerinin bakır (II) kompleksleri

İmin bileşiklerinin komplekslerinin hazırlanması üzerine ilk çalışma Pfeiffer vd.(1938) J.Prakt.Chem’de yayınladıkları çalışmayla başlamıştır. Daha sonra Bahr (1951), benzildianil (PhN:CPh_2), benzildi-p-tolil ($\text{MeC}_6\text{H}_4\text{N:CPh}_2$) ve bisdiksenil ($\text{PhC}_6\text{H}_4\text{N:CMe}_2$) gibi bileşiklerin bakır, nikel ve çinko metalleri ile komplekslerinin sentezlerini yaptı. Zelentsov vd.,(1958), o-hidroksibenzaldehid başlangıç maddesini kullanarak azometin türevlerini hazırladıktan sonra onların bakır(II) komplekslerini sentezlediler. Holm (1960), salisilaldehid, etilendiamin, propilendiamin, trimetilendiamin, tetrametilendiamin ile oluşan Schiff bazlarının bakır (II) ve nikel (II) komplekslerini hazırladı. Bu konu üzerine çalışmalar artan bir ilgi ile devam etmektedir.

3.3.1.1 İmin bileşiklerinin bakır(II) komplekslerinin adlandırılması

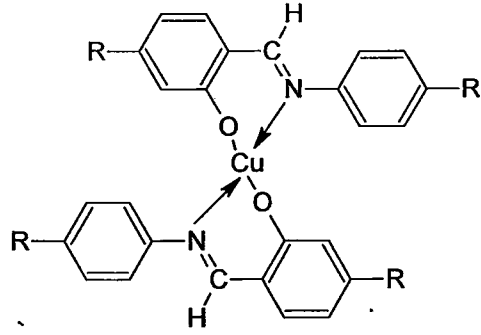
Genel olarak, koordinasyon bileşikleri adlandırılırken önce katyon sonra anyonun ismi söylenir. Koordinasyonda bulunan bileşiğin sayısı mono, di, tri şeklindedir. Eğer bu ligandların yapısında bu sayılar varsa bis, tris, tetrakis gibi ekler kullanılır. Anyonik ligandların isimlerinin sonuna -o eki getirilir. Nötral ligandlar ise, kendi adları ile adlandırılırlar.

3.3.1.2 Bis(salisilaldiminato) bakır(II) komplekslerin sentez metodu

Aromatik bir aldehid türevi ve aromatik bir amin türevinden elde edilen bis(salisilaldiminato)bakır (II) çevresine sahip komplekslerin sentezi için kullanılan yöntemler aşağıda sınıflandırılarak verilmektedir.

Yöntem 1:

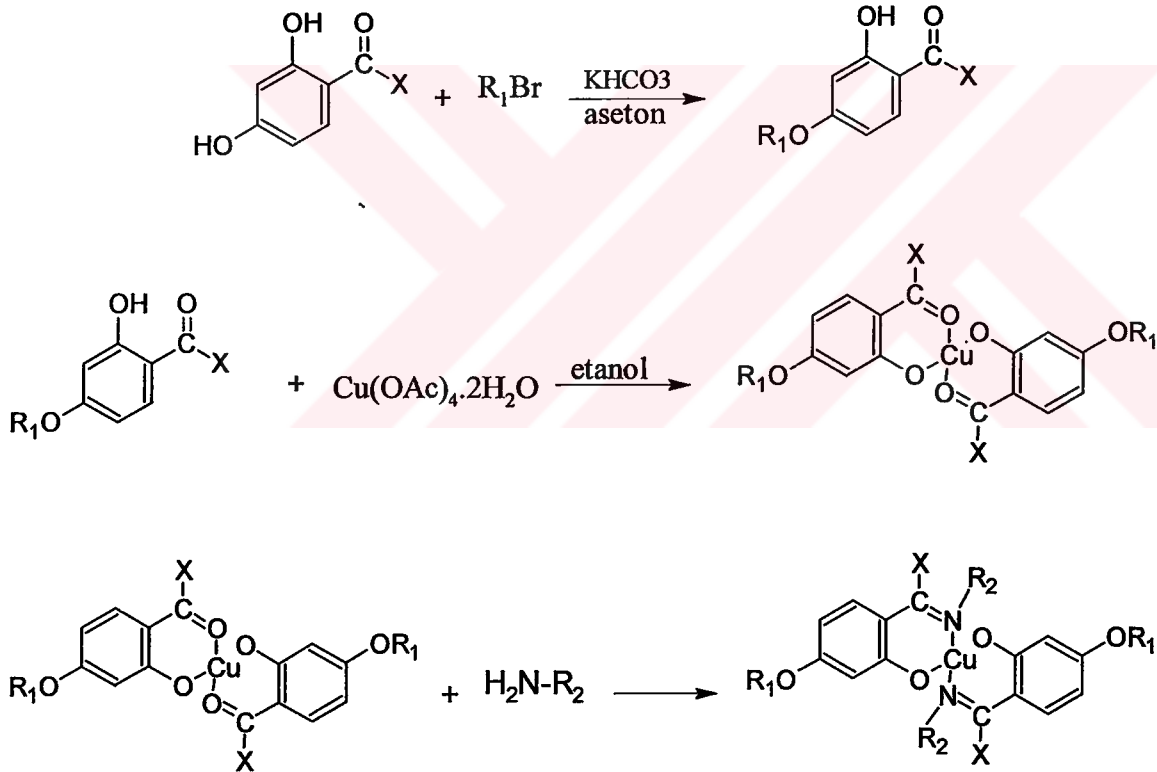
Caruso vd. (1988), formül 3.1 bileşiğinin sentezini aşağıdaki yöntemle gerçekleştirmişlerdir; sırasıyla 50 ml ve 30 ml sıcak dioksan’da çözölen 2.3 mol imin ve 1 mol bakır asetat karıştırılır ve yaklaşık 100 °C’de yaklaşık 20 dakika tutulur. Daha sonra 80 ml sudaki 3.00 g sodyum asetatın sıcak çözöltisi reaksiyon karışımına ilave edilir. Çöken kristaller süzölür.



Formül 3.1 R= -OOC(CH₂)_{n-2}CH₃, n= 6-12

Yöntem 2:

Marcos vd.'nin 1989e yılında yaptıkları çalışmada, bakır (II) komplekslerini hazırlamak için kullandıkları sentez yolu şekil 3.1'de gösterildi.



Formül 3.2

Şekil 3.1 Schiff bazlarından türeyen tetrakoordine bakır(II) kompleksleri için sentez yolu (Marcos vd., 1989e).

0.017 mmol $\text{Cu}(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren 20 ml etanolik çözeltiye, 0.68 mmol uygun karbonil bileşiği ilave edilir. Çözelti 2.5-3 saat kaynatılır. Soğutulduktan sonra, katı etanol'le yıkanır, eterle ekstre edildikten sonra oluşan ürün vakum da kurutulur.

İmin bileşiklerinin bakır(II) çelatları, etanol'de bis(karbonil)bakır(II) komplekslerinin (0.09 mmol) 20 ml çözeltisine uygun aminin aşırısının ilavesi ile hazırlandı. Karışım 30 saat geri soğutucuda kaynatıldı. Soğutulduktan sonra kompleks filtre edildi, soğuk etanol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Kristaller kloroform ve alkol karışımından kristallendirildi(Marcos,1989e).

Seri I: $\text{X}=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ $\text{R}_2=\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$

Seri VI: $\text{X}=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ $\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Seri II: $\text{X}=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

$n=2,6,10,14$

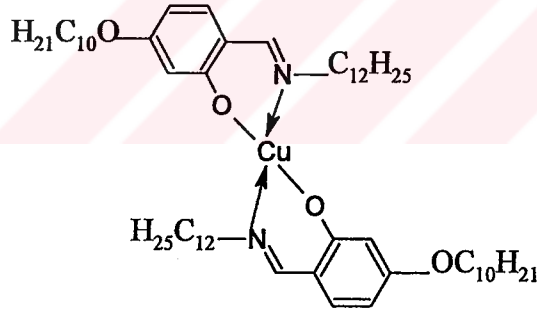
Seri III: $\text{X}=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ $\text{R}_2=\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$

Seri VII: $\text{X}=\text{CH}_3$ $\text{R}_1=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ $\text{R}_2=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

Seri IV: $\text{X}=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ $\text{R}_2=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

Seri VII: $\text{X}=\text{CH}_3$ $\text{R}_1=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ $\text{R}_2=\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$

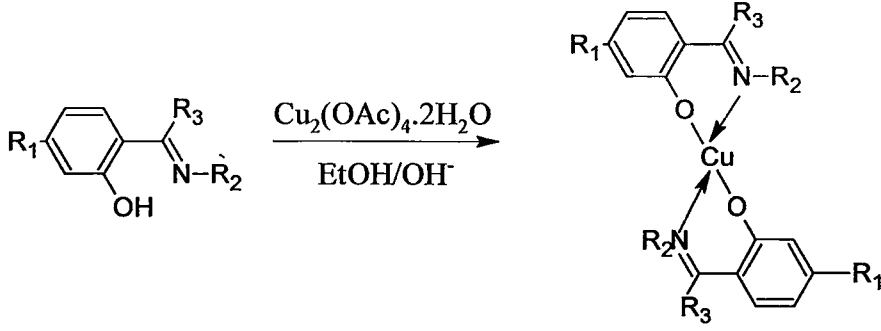
Seri V : $\text{X}=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ $\text{R}_2=\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$



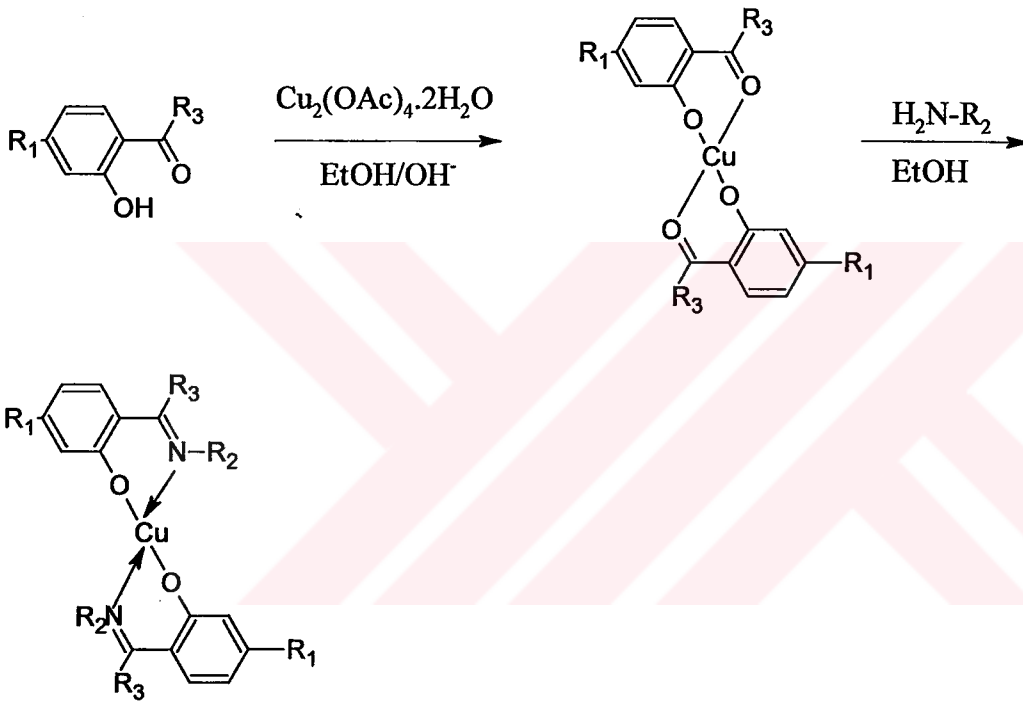
Bileşik IX

Yöntem 3

4-substitue salisilamin bakır(II) komplekslerini elde etmek için kullanılan 2 farklı sentez yolu(şekil 3.2 ve 3.3) aşağıdaki gibidir (Espinet vd., 1992).



Şekil 3.2 4-substitue salisilamin bakır(II) kompleksi eldesi için sentez yolu.

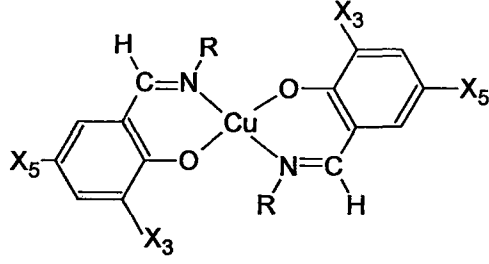


Şekil 3.3 4-substitue salisilamin bakır(II) kompleksi eldesi için sentez yolu.

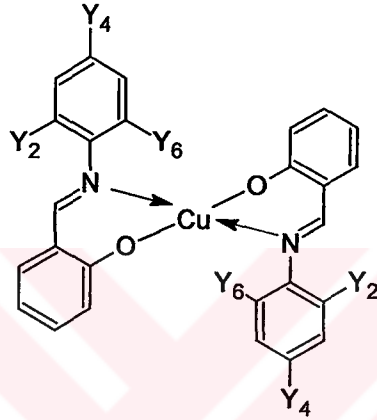
Yöntem 4:

Elias vd.(1985), aşağıdaki formülere sahip bakır (II) komplekslerinin(formül 3.3 ve 3.4) sentezini açıkladı. Bis(salisilaldiminato)bakır(II), (Cu(Sal-H)₂)'nin sentezi şu şekildedir. Amonyak gazı, 100 ml EtOH çözeltisindeki 20 mmol salisilaldehid'in ılık çözeltisi ile muamele edilir. Cu(AcO)₂.H₂O'un ılık çözeltisinin ilavesiyle kompleks çöktürülür. Kloroform'dan kristallendirilir. Bis(N-metilsalisilaldiminato)bakır(II) (Cu(Sal-Me)₂)'nin sentezi; 100 ml EtOH'de salisilaldehid'in 20 mmol ılık çözeltisine % 50 MeNH₂'nin

konsantre susuz çözeltisi ilave edilir. 10 ml sudaki 10 mmol $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nın ılık çözeltisi ilave edilir. Oda sıcaklığında soğutulur.



Formül 3.3: $\text{Cu}(\text{Sal-R})_2$ (R = alkil)



Formül 3.4: $\text{Cu}(\text{Sal-Ph})_2$

R = H, OH, Me, Et, i-Pr, t-Bu, neo-Pe, fenil

$X_3 = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$

$Y_2 = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

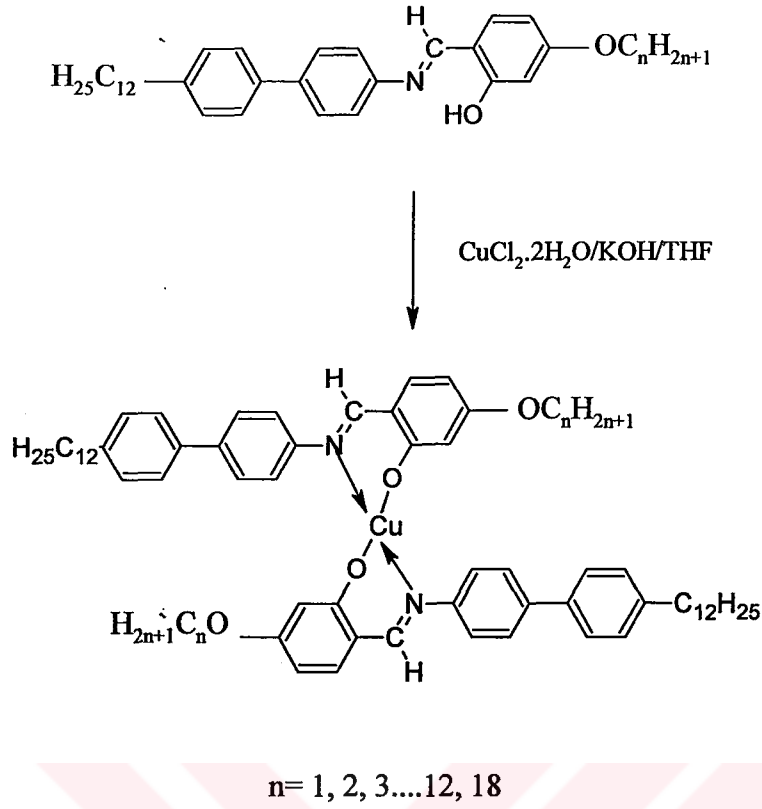
$Y_2 = Y_6 = \text{CH}_3, \text{Cl}$

$X_5 = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{COOEt}, \text{NO}_2$

Yöntem 5:

Denklem 3.9'deki reaksiyonun yürüyüşü için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır.

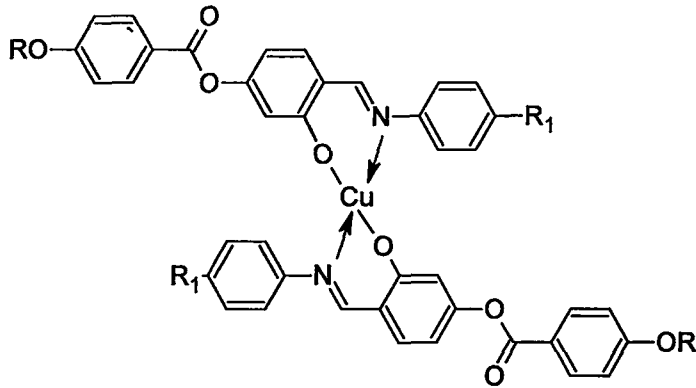
5 ml etil alkol, 0.001 mol toz edilen KOH, 5 ml tetrahidrofuran ve 0.001 mol imin karıştırılırken, 5 ml etil alkol'deki bakır klorür dihidrat'ın 0.0005 mol çözeltisi ilave edilir. Bu karışım oda sıcaklığında dört saat karıştırılır. 20 ml etil alkol ilave edilir ve ürün süzülür. 75 ml kloroform ile ekstrakte edilir, 3x50 ml su ile yıkanır ve Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücü, evaporatörde uzaklaştırılır, kalıntı butan-2-on'dan kristallendirilir (Prasad vd. 1993).



(3.9)

Yöntem 6:

Borchers ve Haase (1991) inceledikleri bileşiklerde p-alkil anilin türevlerini kullandılar ve 2:1 (L-Metal) oranındaki başlangıç maddelerini etanolik çözelti içinde reaksiyona sokarak formül 3.5 türündeki bileşikleri sentezlediler.

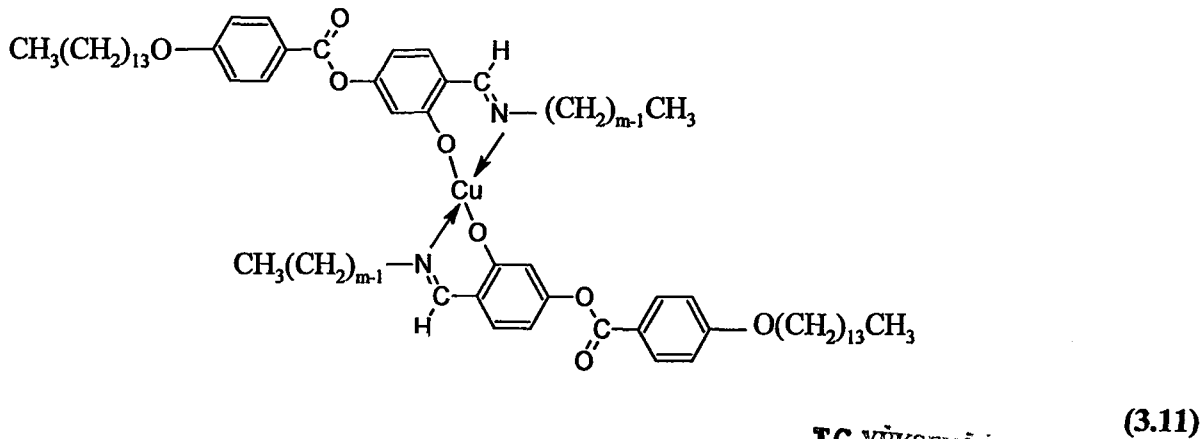
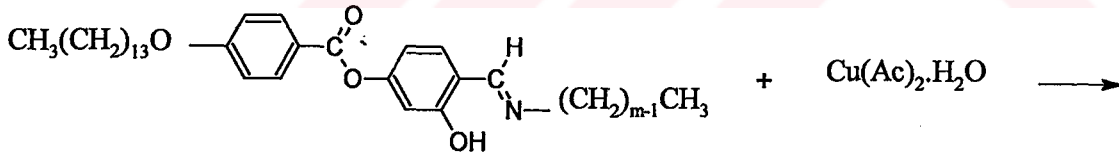
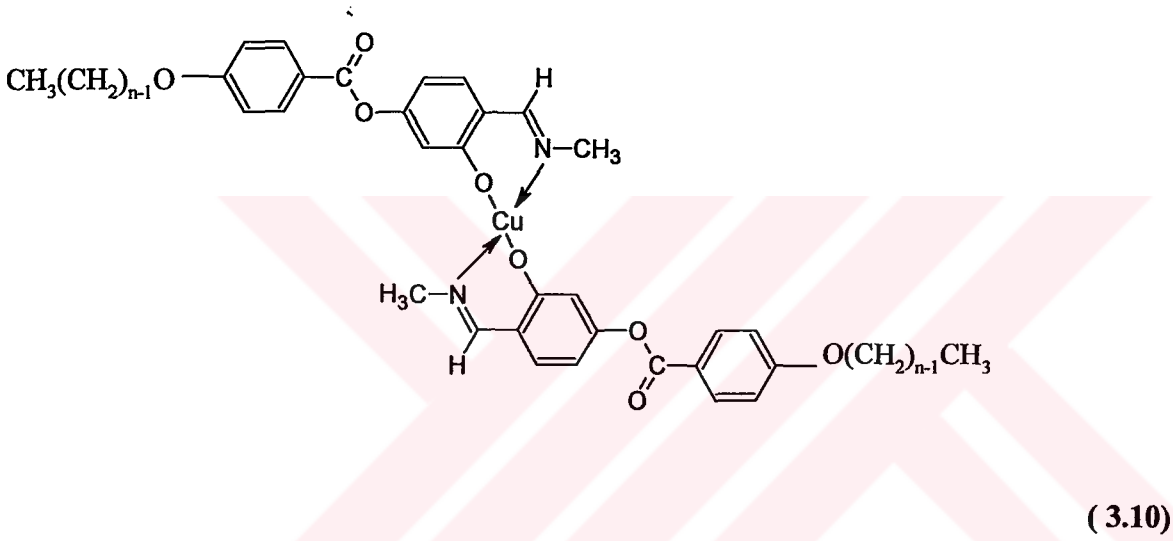
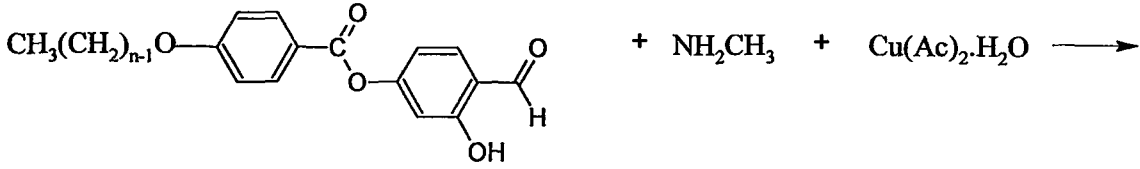
**Formül 3.5:**

	R	R ₁
1	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉
2	C ₆ H ₁₃	OCH ₃
3	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
4	C ₄ H ₉	OCH ₃

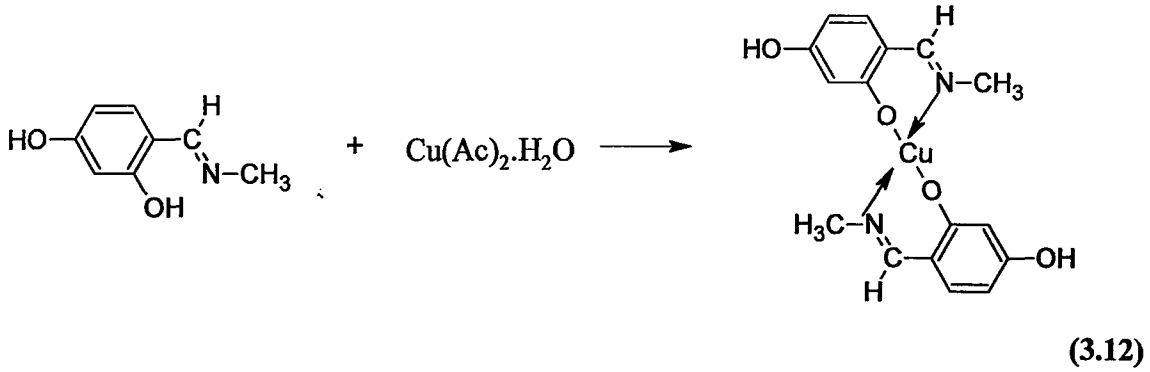
Yöntem 7:

Caruso vd., aşağıdakine benzer bileşiklerin(denklem 3.10 ve 3.11) sentezi için; şöyle bir metod kullanmışlardır.

Sıcak ekvolumetrik dioksan-%95'lik etanol karışımından bakır asetat çözülür ve aynı çözücü karışımından çözölmüş imine ilave edilir. Kompleks etanol-kloroform çözeltisinden kristallendirilerek saflaştırılır (Caruso vd.,1990a,1990b).

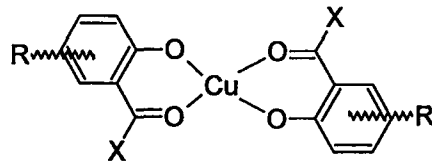


İmin bileşiği, % 95'lik etanol'de çözülür, sonra bakır asetatın aynı çözücüde ki karışımı ilave edilir. Çözelti 5 dk kaynatılır, madde soğutulduğunda çöker. Ürün 85/15 hacimdeki dimetilsülfoksit-su karışımında kristallendirilerek saflaştırılır(denklem 3.12).

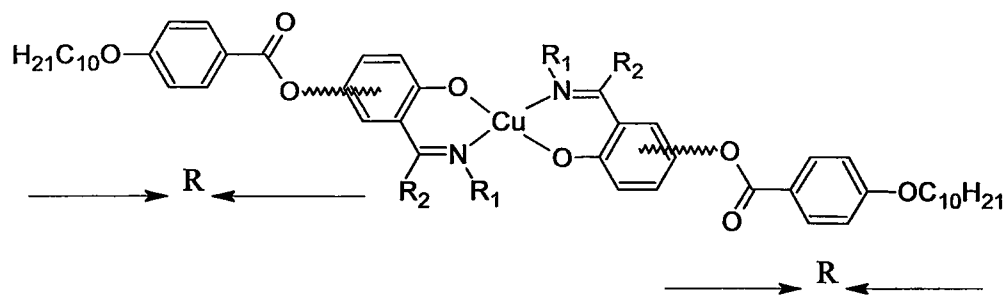


Yöntem 8:

Marcos vd., ise, Caruso'nun yukarıda anlatılan aynı tür bileşikler üzerinde hazırlanan sentez metodundan farklı olarak dioksan kullanmayıp etanol kullanarak farklı bir çözücü ile sentezi gerçekleştirmiştir(denklem 3.13). Schiff bazlarının bakır (II) çelatları uygun iminin (2 mmol) sıcak etanolik çözeltisine Cu(OAc)₂.H₂O (1 mmol) etanolik çözeltisi (20ml) ilave edilerek hazırlanır. Çözelti bir saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulduğunda çöktürülür ve filtre ile kristaller ayrılır. Kloroform ve etanol karışımından kristallendirilir (Marcos vd. 1990c).

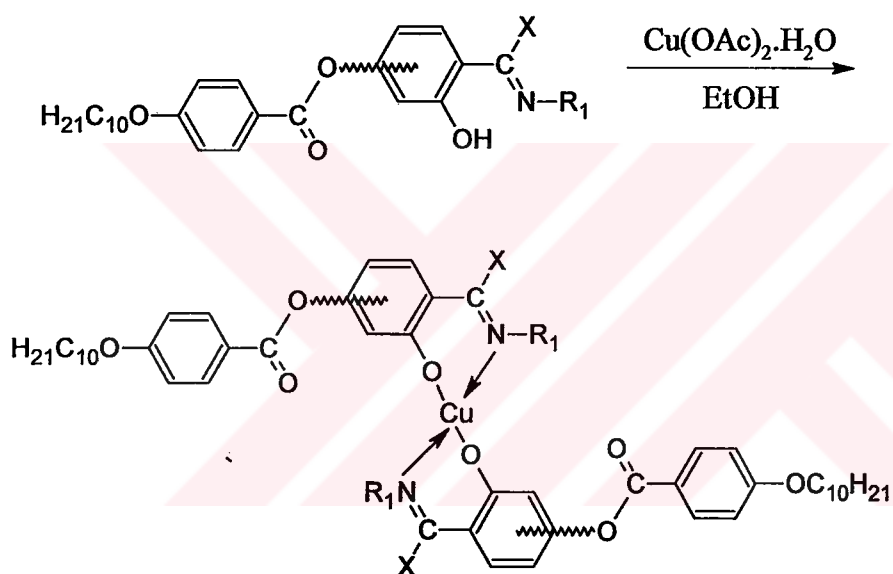


I (Formül 3.6)



II (Formül 3.7)

$R_1 = \text{CH}_3, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3$, R'nin pozisyonu =4 ya da 5



$X = \text{H}, \text{CH}_3$

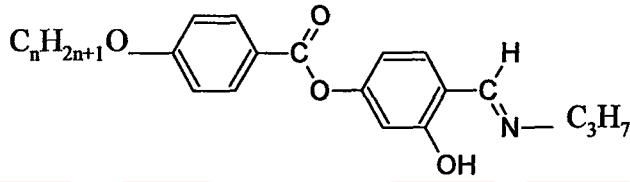
$R_1 = \text{CH}_3, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

R'nin pozisyonu: 4 ya da 5

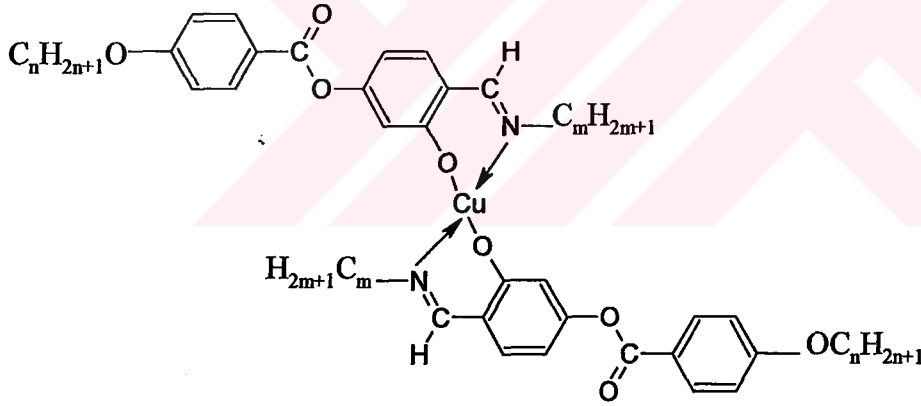
(3.13)

Yöntem 9:

Formül 3.8 ve 3.9 aşağıdaki yönteme göre hazırlanmıştır. 5 mmol imin, 30 ml sıcak metanol'le çözülür ve bu çözeltiye 2.55 mmol bakırasetat dihidratın metanolik çözeltisi ilave edilir. Bir kaç saat geri soğutucu da kaynatıldıktan sonra, katı süzülür. Metanol'le yıkanır ve etanol/kloroform karışımından kristallendirilir. Bu şekilde hazırlanan kompleks'in 1 mmol'üne kaynayan 40 ml'sinde çözülen 3 ekivalan alkilamin ilave edilir. Bir kaç saat kaynatılır ve sonra evaporatörde kuruluğu kadar buharlaştırılır. Katı isole edilir, metanol'le yıkanır ve etanol/kloroform çözeltisinden kristallendirilir(Hoshino vd.,1990a).



Formül 3.8 LA= n= 4-12, 14, 16,18

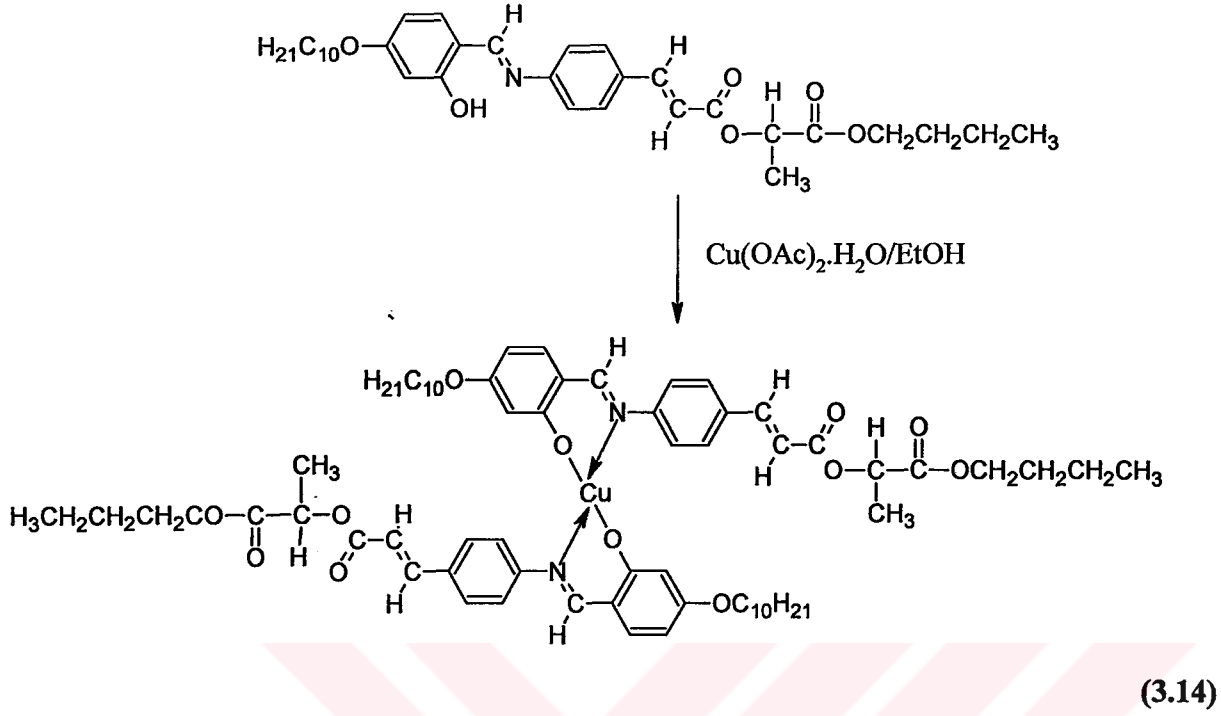


Formül 3.9 Cu(LA)₂ : m= 3, n= 4-12, 14, 16, 18

Cu(LB)₂: n=6, m=1,2,4-13

Yöntem 10:

1 mmol bakır asetat içeren etanolik çözeltiye, 2 mmol ligandın sıcak etanolik çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon çözeltisinin rengi değişir. Çözelti 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sonra soğutulur ve çökelti filtre edilerek ayrılır(denklem 3.14). Ürün, kloroform/etanol karışımından kristallendirilir(Marcos vd. 1992).



Yöntem 11:

Chatterjee vd., (1963), N-salisilidenanilin, N-salisiliden-p-anisidin, N-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-p-anisidin ve N-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-anilin'in bakır komplekslerini (2:1), su-etanol çözeltisinde hazırladılar. Ancak benzer metodu kullanarak, o-aminofenol(N-benziliden-o-hidroksianilin(I))veN-(4-metoksibenziliden)-o-hidroksianilin (II))'den türeyen Schiff bazlarının hidrolitik klivajı nedeniyle bunların çelatlarını hazırlayamadılar. Bu nedenle, II'nin bakır çelatlarını (2:1) mutlak etanol'de hazırladılar. Kullanılan yöntem: bakır asetatın susuz etanolik çözeltisine, imin bileşiğinin ılık etanolik çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon karışımı hızla karıştırılırken, sodyum asetat'ın sudaki %5'lik çözeltisi ilave edilir. Bakır bileşiğinin çökmesinin tamamlanması için, reaksiyon 1 saat kendi haline bırakılır. Çöken katı süzülür, ılık etanolik çözeltinin minimum miktarı ile çözülür ve etanolik çözeltiye su ilavesiyle yeniden kristallendirilir. Ürün filtre edilir, % 50'lik etanol'le bir kaç kez yıkanır ve son olarak bir kaç gün oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Bu yöntem o-aminofenol'den türeyen imin bileşiklerinin bakır(II) komplekslerinin hazırlanması için uygun değildir. Ligandların bakır (II) çelatları, imin bileşiğinin mutlak etanol'deki çözeltisine, bakır asetatın mutlak etanol'deki çözeltisi ilave edilir. Soğutulduğunda oluşan ürün, soğuk mutlak etanol'le yıkanır, bir kaç gün vakumda kurutulur.

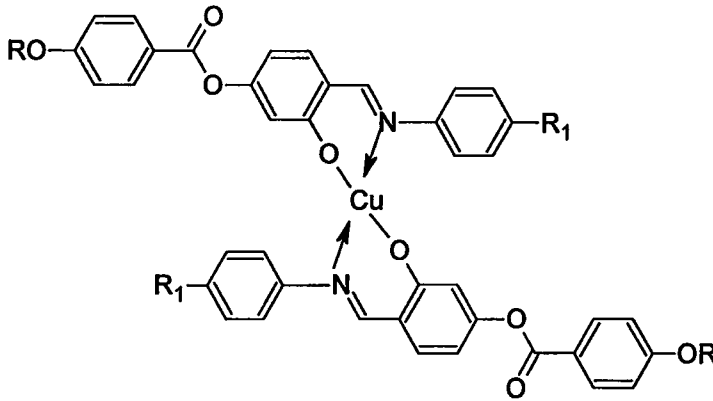
3.3.1.3 Bis(salisilaldiminato)bakır(II) komplekslerinin reaksiyon mekanizması

Substitue aromatik aldehid ile substitue aromatik primer amin'den meydana gelen imin bileşiğinin orto pozisyonundaki anyonik oksijen ile, azometin köprüsünü meydana getiren azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ikinci bir koordinasyon dişi meydana getirir ve ortamdaki kısmen dolu d orbitali bulunan bakır metali ile kolayca elde edilen sağlam koordinasyon bileşiği oluşur.

3.3.1.4 Bis(salisilaldiminato) bakır (II) komplekslerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bis(salisilaldiminato) bakır (II) kompleksleri kristal halde maddelerdir. Erime noktaları anillerin erime noktalarından yüksektir. Asidlerle bozulurlar fakat alkalilere karşı kararlıdır. Suda çözünmezler, alkol, benzen, nitrobenzen, kloroform ve piridin de çözünürler. İmin bileşiklerinde $>C=N-$ kromofora bağlı aril grubunun konfigürasyonu trans formundadır (Hendricks vd.,1991). Salisilaldehid'den türeyen bileşiklerin fiziksel özellikleri çizelge 3.1'de verildi (Hunter ve Marriott,1937; Prasad vd., 1993).

Bakır içeren bileşikler paramagnetik özellik gösterirler. Aşağıda formülü verilen salisiladimin komplekslerine benzer bileşikler magnetik özellik gösterilebilir(Hoshino vd.1991, Marcos vd.,1989d).



Formül 3.10

Çizelge 3.1 Salisilaldehid'den türeyen bileşiklerin fiziksel özellikleri.

Bakırsalisiliden-o-toluidin*	koyu kahve, parlak rombik	243-246°C (bozunuyor)
Bakırsalisiliden-m-toluidin*	kahverengi rombik	188°C (bozunuyor)
Bakırsalisiliden-p-toluidin*	parlak kahve rombik	211-213°C (bozunuyor)
Bakırsalisiliden- α -naftilamin*	küçük, kahve kloroform'dan dikkörtgen plaka	259°C (bozunuyor)
Bakırsalisiliden- β -naftilamin*	ince, düzensiz kloroform'dan hekzagonal plaka	194-196°C
Bakırsalisiliden-m-kloroanilin*	mikrokristal kırmızı-kahve toz	210-212°C (bozunuyor)
Bakırsalisiliden-p-kloroanilin*	kahverengi, mikrokristal toz, eter ilavesi ile kloroform'dan çöktürüldüğü zaman kahve rombik plaka olarak görülür	240°C
Bakırsalisiliden-p-bromoanilin*	kırmızı kahve mikrokristal toz, az miktar petroleum ile kloroform'dan çöktürüldüğü zaman rombik plaka'lar sarı-kahve olarak görülür.	250-252°C
Bakırsalisiliden-m-nitroanilin*	sarı, mikro kristal toz	272°C (229°C de siyahlaştıktan sonra bozunuyor)
Bakırsalisiliden-p-nitroanilin*	kırmızı-kahve mikrokristal toz, fakat az miktar petroleum ile piridin'den çöktürüldüğü zaman iğnemsiz	308°C 'de, siyahlaştıktan sonra, 313°C de bozunuyor
Bakırsalisiliden-o-anisidin*	kahve mikrokristal toz	222°C (bozunuyor)
Bakırsalisiliden-p-anisidin*	kırmızı-kahve mikrokristal toz eter ilavesiyle kloroform'dan çöktürüldüğü zaman sırasıyla koyu kahve kübik kristaller ve rombik plaka'lar olarak oluşturulur.	169°C 'de siyahlaştıktan sonra 179°C de bozunuyor
Bakırsalisilaldimin*	amonyaklı ortamda salisilaldehid'den hazırlandı. Yeşil kristal toz	195°C (bozunuyor)
N-(2-hidroksi-4-n-pentiloksibenziliden)-4 ⁿ -n-dodesilfenilanilin**	Butan-2-on'dan kristallendi, sarı toz	82.5 °C
Bis[N-(4-n-dodesilbifenil)-4-n-pentiloksisalisilaldiminato]bakır (II)**	Butan-2-on'dan kristallendi, yeşil toz	191.5 °C

* Hunter ve Marriott, 1937, ** Prasad vd., 1993

3.4 Moleküler Spektroskopisi

3.4.1 Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

UV (mor ötesi) ve visible (görünür) bölge ışınlarının valens elektron geçişlerinden oluşmaktadır. Elektromagnetik spektrumda X- ışınları ile görünür bölge arasında bulunan mor ötesi ışıması dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi , 200-400 nm bölgesine yakın mor ötesi ya da kısaca mor ötesi, 400-800 nm bölgesine ise görünür bölge denilmektedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopisi olarak adlandırılmaktadır. Bir bileşiğin ultraviyole ya da görünür bölgedeki spektrumundan faydalı bilgiler elde etmek için maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}$) ve absorpsiyonun şiddeti doğrudan ölçülmelidir. Bileşik, araştırılan bölgedeki ışığı kendi kendine absorplamayan uygun çözücüde çözülmelidir.

Bir molekül mor ötesi ışımayı soğurduğu zaman elektronik uyarma hasıl olur ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. Buna göre, temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden (LUMO), en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine(HOMO) geçişte bir elektronik uyarma meydana gelir. Ayrıca, her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri de karşılık gelir ve sonuçta elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar, geniş soğurma bandı meydana gelir.

Geçiş serilerindeki metallerde beşer adet kısmen dolmuş d orbitali vardır. Bu orbitaller bir elektron çifti barındırabilir. Bu orbitallerdeki elektronlar genelde bağ oluşturmak istemezler. Ancak geçiş metallerinin spektral karakteristikleri, bu d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki geçişi kapsar. Geçiş metal iyonlarının d orbitallerinin enerjileri özdeş değildir ve absorpsiyon'da, elektronların daha düşük enerjili bir d orbitalinden daha yüksek enerjili diğerine geçmektedir.

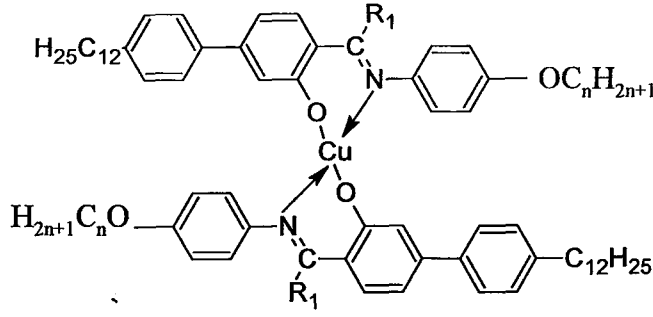
İmin bileşikleri ve onların bakır (II) kompleksleri renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler.

Görünür bölge ve ultraviyole spektroskopisinden yararlanılarak azometin kromoforunun belirlenmesine çalışılmıştır. Sonuç olarak da, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri belirlenmiştir. Bu çalışmaya göre, karbona π -bağlı farklı heteroatomların $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin bu konuda daha önce yapılan çalışmalarla (Bonnett vd., 1963, Nelson vd., 1966) karşılaştırılması mümkün olmuştur. Bu kromoforu içeren bileşiklerin polar ve polar olmayan çözücülerdeki $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin absorpsiyonu ve molar absorptivite verileri verilmiştir. Bu sonuçlara göre, azometin kromoforunun absorpsiyonu 230-260 nm'de görülmektedir (Worman vd., 1970).

Sharma vd. (1983) yayınladıkları çalışmalarında, salisilaldehid ve 4-substitue anilinden türeyen bidentat imin bileşiklerinin, Diklorobis(siklopentadienil)titanyum(IV) ile oluşan ürününün ultraviyole spektroskopisi ile yapılarını incelediler. Sentezledikleri komplekslerin ultraviyole- görünür bölge spektrumunu kloroform'da kayd ettikten sonra, yaklaşık 250, 320 ve 385 nm'de görülen bandların sırasıyla $\pi-\pi^*$ (benzoid), $\pi-\pi^*$ (azometin), ve $\pi-\pi$ (azometin) elektronik geçişlerinden dolayı olduğunu, ligandlardaki (imin bileşikleri) ilk iki bandın aynı pozisyondayken üçüncü bandın yaklaşık 425 nm'ye kaydığını saptadılar. İmin bileşiklerinin titanyum(IV) komplekslerindeki batokromik kayma merkezi metal atomuna azometin grubunun azotundaki elektronların datif bağ oluşturmasından dolayı olduğu şeklinde yorumladılar.

Prasad ve Sadashiva (1993), formül 3.11'de gösterilen o-hidroksi substitue imin bileşiklerinin ve onların bakır (II) komplekslerinin sentezini yaptılar. Sentezledikleri maddelerin IR, UV, PMR (FT-NMR) ve elemental analiz sonuçları ile yapılarını aydınlattılar. Örneklerin elektronik absorpsiyon spektralleri, kloroform çözeltisi kullanılarak elde edildi. N-(2-Hidroksi-4-pentiloksibenziliden)-4-n-dodesilfenilamin (I), (n=5) için, UV-VIS_{max} = 352(31,150) 288 (15,650) ve 250(19,200)

Bis[N-(4 -n-dodesilbifenil)-4-n-pentiloksisalisilaldiminato]bakır (II), II, M=Cu, (n=5) için ise, UV-VIS_{max} = 389(40,400) 310(56,800) ve 259(39,600) olarak sonuçları verildi.



Formül 3.11: $n = 1, 2, 3, \dots, 12, 18$

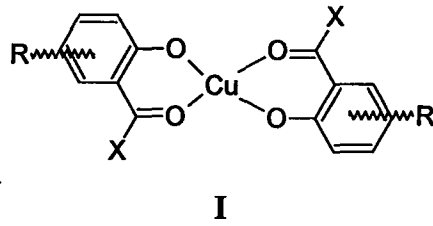
Hemert ve Martell 1962 yılında yaptıkları bir çalışmada, 3-hidroksipiridin-4-aldehid, 3-hidroksipiridin-2-aldehid, salisilaldehid ve amino asid'den türeyen imin bileşiklerinin ve bu aldehidlerin o-metil türevlerinin katı haldeki ve susuz çözeltilerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarını incelediler. Spektrumların analiziyle, bu şartlarda o-hidroksialdehid imin bileşiklerinde iki tautomerik formun mevcudiyeti doğrulandı. Salisilaldehid'in dioksanda ultraviyole-görünür bölge spektrumu alındığında 256 ve 326 nm' de iki band verirken, o-hidroksi aldehid'den türeyen tüm imin bileşiklerinin ise ultraviyole ve görünür bölgede dört absorpsiyon bandı gösterdiğini açıkladılar.

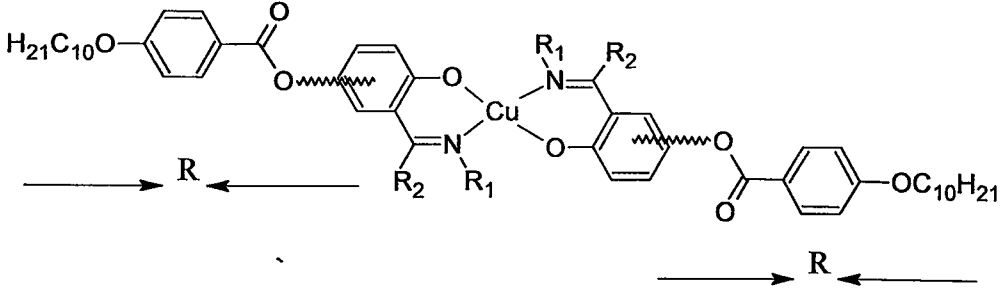
Bir başka çalışmada ise, arilaminlerle 2-hidroksi-5-metilasetofenon'un reaksiyonundan oluşan imin bileşiklerinin bakır (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu açıklandı. Buna göre, sentezlenen maddelerin elektronik absorpsiyon spektrumları incelendiğinde yaklaşık 450 nm de güçlü, yaklaşık 650 nm de geniş bandlar görüldü (Patel, 1974).

Jensen (1982), bakır (II) metalini kullanarak simetrik olmayan tetradentat imin bileşiklerinin komplekslerinin yapılarını, ultraviyole-görünür bölge absorpsiyonu ile inceledi. Salisilaldehid'den türeyen imin bileşiklerinin 315 nm'deki $\pi-\pi^*$ geçişinin, kompleksleme ile 285 nm'ye doğru kaydığını bildirdi.

3.4.2 İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi (kırmızı ötesi), elektromagnetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından absorplanmasının ölçülmesidir. Dalga boyu $0.8-500\mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-20\text{cm}^{-1}$) olan ışımadır. $0.8-2.5\mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-4000\text{cm}^{-1}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, $2.5-25\mu\text{m}$ (dalga sayısı $4000-400\text{cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve $25-500\mu\text{m}$ (dalga sayısı $400-20\text{cm}^{-1}$) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Kovalent bağlarla bağlı atomların çekirdekleri titreşir veya salınırlar. Bağlı atomların titreşim genlikleri, moleküller infrared ışığı soğurdukları zaman artar. Bu durumda molekül uyarılmış titreşim halindedir. Molekül temel hale dönerken soğurulan enerji ısı olarak ortaya çıkar. Belirli bir bağ türünün belirli bir dalga boyundaki soğurması temel hal ve uyarılmış hal arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu yüzden, farklı bağlar örneğin, C-H, C-C, O-H gibi infrared ışıınımı farklı ancak aynı temsil edecek dalga boylarında soğurur. Bir moleküldeki bir bağ farklı salınımlar gösterebilir, bu nedenle belirli bir bağ birden fazla dalga boyunda enerji soğurabilir. Örnek olarak, OH bağı 3300 cm^{-1} 'de enerji soğurabilir, bu dalga boyundaki enerji gerilme, 1250 cm^{-1} 'de ise eğilme titreşimine neden olur. Polar olmayan bağlar (C-C ve C-H bağının çoğu) zayıf soğurmaya neden olurlar. Buna karşılık, C=O gibi polar bağlar kuvvetli soğurma gösterirler (Fessenden, 1990). Marcos vd. (1990d), aşağıda formülü verilen maddeleri sentezlediler ve IR verilerini çizelge 3.2'de gösterildiği gibi listelediler.





II

$R_1 = \text{CH}_3, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3$, R'nin pozisyonu =4 ya da 5

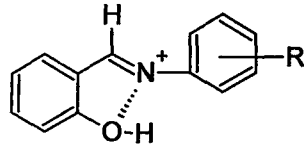
Çizelge 3.2 Tip I ve tip II kompleksler için i.r. ve görünür bölge spektroskopik veriler (Marcos vd.,1990d).

Kompleks	X	R'nin pozisyonu	R [†]	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})\S$	$\nu(\text{CO=O})\P$	λ
Tip I	H	4	-	1620	-	1739,1726 ^{sh}	674
	H	5	-	1624	-	1718	676
	CH ₃	4	-	1617	-	1721	664
	CH ₃	5	-	1615	-	1725	666
Tip II	H	4	$\Phi\text{-OC}_{10}$	-	1615	1730,1720 ^{sh}	670
	H	5	$\Phi\text{-OC}_{10}$	-	1617	1725,1738 ^{sh}	656
	H	4	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	-	1620	1720	645
	H	5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	-	1631	1720	651
	H	4	CH ₃	-	1625	1720,1735 ^{sh}	651
	H	5	CH ₃	-	1635	1725	639
	CH ₃	4	$\Phi\text{-OC}_{10}$	-	1606	1739	645
	CH ₃	5	$\Phi\text{-OC}_{10}$	-	1607	1731	653
	CH ₃	4	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	-	1602	1724	609
	CH ₃	5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	-	1605	1728	610

[†] $\Phi\text{-OC}_{10}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ 'i temsil eder, $\S$ imin bandının gerilimi, $\P$ ester grubunun gerilimi, sh omuzu gösterir.

Tip I'in bakır kompleksleri $1615-1624\text{ cm}^{-1}$ arasında $\nu(>\text{C}=\text{N}-)$ gerilimi gösterirken, tip II'nin komplekslerinde aldehit türevleri için $1615-1635\text{ cm}^{-1}$ 'de, keton türevleri için $1600-1610\text{ cm}^{-1}$ 'de $\nu(>\text{C}=\text{N}-)$ gerilimi görülür. Ester gruplarının $\nu(-\text{C}=\text{O})$ gerilimi liganda bağlı olarak $1718-1735\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Bazı durumlarda bu band çift pik olarak görülür. Tip I komplekslerinin elektronik spektrumlarında, aldehitten türeyen kompleksler için $\lambda = 675\text{ nm}$, keton türevleri için $\lambda = 664\text{ nm}$ civarında bir absorpsiyon bandı gözlenir (Marcos vd.,1990d).

Diğer bir çalışma da(Gruber vd.,1968), aromatik imin bileşiklerinin organokalayklorürlerinin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı.



(L)

Formül 3.12: R = H, p-Cl, p-CH₃, p-OCH₃, p-NO₂, m-NO₂

Yukarıda formülü verilen N-salisilidenanilinlerin, difenilkalaydiklorürle reaksiyonu yapıldı. N-salisilidenanilin ve benzer imin bileşikleri konjuge $>\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimini gösteren $1610 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde güçlü absorpsiyon gösterdiği bilinmektedir (Gruber vd.,1968). Kompleks oluşumuyla bu band $1632 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ e kayar. $15-35\text{ cm}^{-1}$ daha yüksek frekans'a kayma azometin grubunun azotunun koordinasyonu nedeniyle (Sırvastava ve Chauhan,1977).

Infrared spektroskopisi ile yaklaşık 1670 cm^{-1} 'de azometin bir pik oluşturur. Ayrıca azometin sp^2 hibridizasyonunu en iyi temsil eden gruptur, çünkü deneysel veriler $>\text{C}=\text{N}-\text{R}$ açısının 117° olduğunu gösterir (Sastry vd., 1964).

3.4.3 ^1H Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

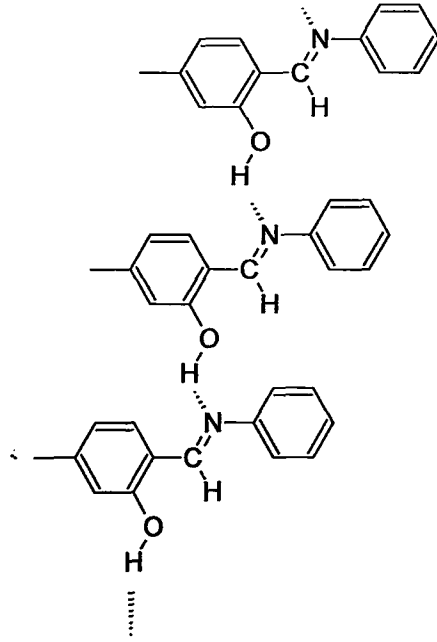
Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromagnetik ısımanın belli bir bölgesini soğurmaları esasına dayanır. NMR spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliğine bağlıdır. Atom numaraları ve atom kütleleri çift olanlar hariç bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs gibi davranırlar, bu yüzden magnetik momentleri

vardır. Magnetik alan yokluğunda magnetik momentleri her yöne yönelirken, güçlü bir magnetik alanda iki farklı enerji seviyesine yarılır. Çekirdekler, düşük enerji seviyesinde aynı yöne yönelirken, yüksek enerji seviyesinde zıt yönde yönelirler. Rf ışıması (rezonansın sağlanabilmesi için gerekli olan elektromagnetik dalganın frekansı) 60-500 Mz arasındadır. Bu değerler radyo dalgaları bölgesindedir, düşük enerji seviyesinde soğurulursa, çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçer, bu olaya soğurma(uyarma) denir. Bunun aksine çekirdekler üst seviyede iken fazla enerjilerini dışarıya vererek tekrar alt seviyeye dönerse bu olaya da durulma yani relaksasyon denir(Erdik,1993). Proton içeren herhangi bir bileşik homojen bir alan içine getirilir ve elektromagnetik ışınlandırma yapılır. Işınlandırma esnasında elektromagnetik dalganın frekansı devamlı olarak değiştirilir. Gerekli olan enerji numuneye verildikten sonra, enerjinin bir kısmı alt seviyeden üst seviyeye geçerek protonlar tarafından absorplanır. Bu absorpsiyon olayı kağıt üzerinde sinyal olarak kaydedilir. Enerji absorpsiyonunun elektromagnetik dalganın frekansına göre çizilmesinden meydana gelen NMR spektrumu, molekülde kaç çeşit proton olduğunu ve bu protonların türlerini verir. Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu ile, protonların sayıları hakkında bilgi edinilir. Sinyal gruplarının altında kalan yarılmalar komşu grupların proton sayılarını belirler ve bağ özelliklerini açıklar(Balcı, 1986).

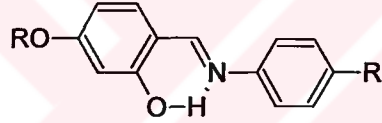
Hidroksi substitue çekirdek sisteme sahip bileşiklerde iki faktöre dikkat etmek gerekir.

- i. intermoleküler hidrojen bağı
- ii. aromatik halkanın artan kopolanaritesi

İntermoleküler hidrojen bağları şekil 3.4' de görüldüğü gibi bir yöne dizilirler. Bir intramoleküler hidrojen bağının mevcudiyeti ^1H -NMR spektrumu ile açıklanabilir (bkz.şekil 3.5). Hidroksil grubunun absorpsiyonu konsantrasyona bağlı değildir ve yaklaşık $\delta=14$ kadar aşağı alana kayar.

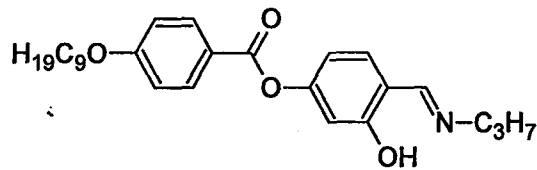


Şekil 3.4 İntermoleküler hidrojen bağı oluşumu.



Şekil 3.5 İntramoleküler hidrojen bağı oluşumu.

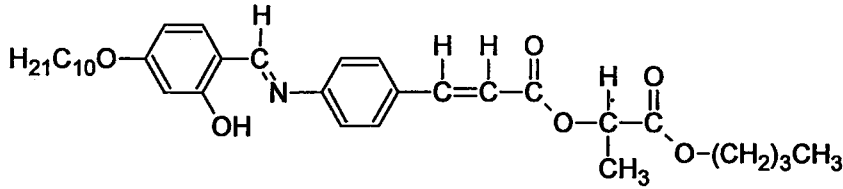
Hidroksil grubu 'aldehid' halkasının 2- pozisyonunda olduğu zaman benzilidenanilinin iki aromatik halkasının düzlemleri arasındaki açının yaklaşık 17 derece azaldığı kristalografik verilerden anlaşılmaktadır. Benzen halkasının koplarnitesi daha çok genişleyen konjugasyondan dolayı moleküler polarizabiliteyi etkiler ve intermoleküler çekme kuvvetleri artar böylece halka daha çok koplanar olur(Otterholm,1987).



Formül 3.13

Yukarıda formülü verilen bileşiğin(formül 3.13) sentezi yapıldıktan sonra ^1H NMR (CDCl_3) verileri aşağıdaki gibi verildi (Hoshino, 1990a); δ 14.08 (br s, 1H.OH), 8.31(s,1H,>CH=N-),8.12(d,J=8.8Hz,2H,benzoil),7.26(d,J=8.2Hz,1H,salisiliden),6.96(d,2H,benzoil),6.79(d,J=2.2 Hz, 1H, salisiliden), 6.72 (dd, 1H, salisiliden), 4.04 (t,J=6.6 Hz, 2H , $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.55(t,J=6.6Hz,2H, CH_2N),1.82(quintet,J=7Hz,2H, CH_2),1.71(hektet,J=7Hz,2H, CH_2),1.47-1.29(br m,12H, CH_2 's),0.98(t,J=7Hz,3H, CH_3),0.89(t,J=7Hz,3H, CH_3).

Aşağıda formülü verilen bileşiğin(formül 3.14) ^1H NMR (CDCl_3) verileri ise,



Formül 3.14

δ =13.52(s,1H),8.52(s,1H),7.73(d,J=16.1Hz,1H),7.55(d,J=8.4Hz,2H), 7.2-7.3(m,3H),6.41-6.54(m,3H),5.20(J=6.9Hz,1H),4.16(t,2H),3.98(t,2H),1.841(m,20H),1.53(d,3H),0.92(t,3H),0.86(t,3H)(Marcos vd.,1992).

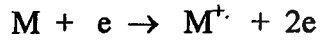
3.4.4 ^{13}C Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

Organik moleküllerin en önemli yapı taşlarından biri karbon atomudur. Bu sebeple, karbon atomlarının çevresinin bulunmasına yönelik çalışmalarla yapı tayini, ^1H -NMR spektroskopik yöntemle birlikte kullanılmasıyla mümkün olabilmektedir. ^1H ve ^{13}C spin kuantum sayısı, $I=1/2$ olan çekirdeklerdir, magnetik özellikleri benzediği için, magnetik rezonans kuramları, kimyasal kaymaları, NMR spektrometrideri hakkındaki teoriler ortaktır. ^{13}C -NMR spektrumları arasında önemli farklılıklar vardır. ^1H -NMR da her bir rezonans sinyalinde her hidrojen atomunun katkısı varken, ^{13}C ' de karbon atomlarının çoğu rezonans olayına katılmaz. Ayrıca ^{13}C 'ün magnetik duyarlılığı, ^1H ' e göre yaklaşık 6000 kat daha azdır. Bu sorunlar, Fourier dönüşümü (FT) yönteminin kullanılması, büyük örnek tüplerinin kullanılması, NOE(nuclear overhauser enhancement) etkisi ve karbon-proton eşleşmesinin önlenmesiyle giderilmiştir. İkinci fark, ^{13}C ' ün jromagnetik oranı, ^1H ' inkinin $1/4$ 'ü kadardır bu sebeple magnetik alan şiddetinde ^{13}C 'ün magnetik rezonansı, ^1H ' inkinin dörtte biri kadardır. Kimyasal kayma aralığı ^1H atomları için 0-10 (en çok 17) ppm iken, ^{13}C atomları için 0-200

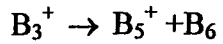
(en çok 250) ppm kadardır ve ^1H kimyasal kaymaları etkileyen etkenler ^{13}C kimyasal kaymalarını da etkilemektedir. Üçüncü fark olarak, spin örgü (T1) ve spin-spin durulma süreleri (T2) karbondan karbona değiştiğinden, ^{13}C -NMR piklerinin integrasyonu pek doğru olmaz. Ayrıca NOE etkisi piklerin şiddetini etkilediğinden ^{13}C NMR spektrumlarının integrasyonu çoğunlukla yapılmaz, ^{13}C -NMR spektrumun da, proton taşımayan karbon atomları için küçük bir pik gözlenir. Son olarak, en belirgin fark da spektrumların görünüşüdür. ^1H NMR spektrumlarında pek çok pik görülürken, ^{13}C -NMR spektrumlarında, $^{13}\text{C-H}$ ve $^{13}\text{C-C-H}$ eşleşmelerinin önlendiği bir seri keskin tek pikleri verir(Erdik,1993).

3.4.5 Kütle spektroskopisi

Katı, sıvı ve gaz halindeki maddelerin, atom veya molekül ağırlıklarının saptanmasında ve molekül yapılarının incelenmesinde kullanılan yöntemle kütle spektroskopisi denilir. Bu yöntem yardımıyla bileşiğin molekül ağırlığı, isotop durumu, molekülde yer alan metal iyonunun yapısı aydınlatıldığı gibi, piklerin çokluğu ile bağ sağlamlığı hakkında bilgi sağlanabilir. Gaz fazında moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek (elektron çarpması, EI yöntemi) molekül iyonları oluşturulmasına iyonlaşma denilir. Moleküldeki ortaklanmış veya ortaklanmamış bir elektron çiftinden elektron çarpması sonucu bir elektronun ayrılmasıyla molekül iyonu (M^+) oluşur.



M^+ bir enerjiye sahiptir ve yeni iyonlar vermek üzere parçalanır (Erdik,1993).



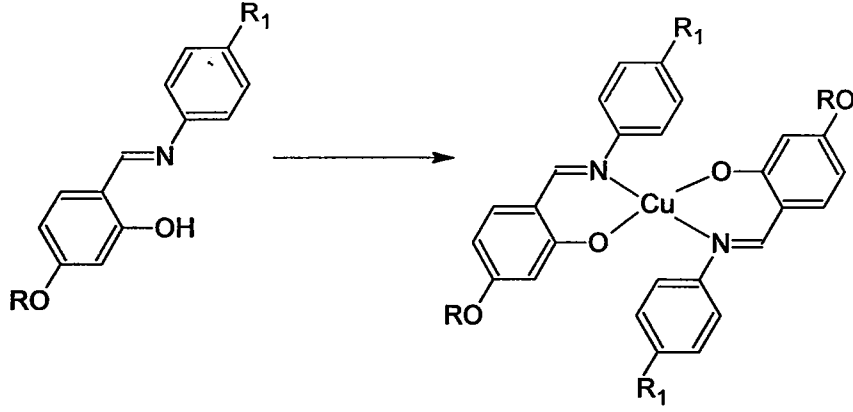
M^+ ve B_1^+ tek elektronlu katyonlar (radikal katyonlar), B_3^+ ve B_5^+ katyonlardır, ve B_2 çift elektronlu nötral moleküller (radikaller), B_4 ise tek elektronlu nötral moleküller dir(radikaller). Elektron çarpması tekniğinin yanı sıra pek çok iyonlaşma tekniği vardır. Kimyasal iyonlaştırma (CI), alan iyonlaşması (FI) veya alan desopsiyonu (FD) teknikleriyle molekül iyonunun piki kolayca tanımlanabildiği gibi daha az karışık kütle spektrumları elde edilebilir.

3.5 Termal Analiz

Sıcaklık değiştirilerek maddelerin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi işlemine termal analiz denilir. Söz konusu hal değişimleri ısı alan endotermik ya da ısı veren ekzotermik olmak üzere iki türdür. Örnek olarak, sabit basınç ve sabit sıcaklıktaki saf maddenin erime ve buharlaşması endotermik hal değişimi iken, yoğunlaşma ve donmaları ise, ekzotermik hal değişimidir. Bunların yanında sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik kristal dönüşümleri ve kimyasal tepkimeler de meydana gelebilir. Katıların gaz fazı ile girdiği kimyasal tepkimeler sonucu katıların kütleleri sıcaklıkla beraber değişebilir. Maddelerin mekanik (termomekanik analiz(TMA)), optik (termofotometri, termorefraktometri, termolüminisans ve termomikroskopi), akustik (termosonometri veya termoakustimetri), magnetik(termomagnotometri), elektriksel özellikleri (termoelektrometri), uzunluk değişimleri (doğrusaltermodilometri), hacim değişimleri(hacimsel termodilometri), mekanik ve seramik türünden katılarda sıcaklığın değişimi ile ortaya çıkan faz dönüşümleri (optik ve elektron mikroskopileriyle) madde içinde yürüyen fiziksel ya da kimyasal olaylar (ultrases) incelenmektedir. Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermik olarak izlenmesine termogravimetri(TG) denir. Buna göre, diferensiyel termogravimetri ile (DTG), izobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak inceleme yapılır. Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında sıcaklığın zamanla değişiminin izlenmesine termal analiz(TA) denir. Isıtılan ya da soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki bir inert maddenin sıcaklığı arasındaki farkın inert maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin izlenmesine diferensiyel termal analiz (DTA) denir(Sarıkaya,1993).

3.5.1 Diferensiyel taramalı kalorimetrisi

Sabit bir basınçta ısıtılan ya da soğutulan bir madde ile, ortam arasında ısı alışverişlerinin sıcaklığa bağlı olarak izlenmesine diferensiyel taramalı kalorimetrisi(DSC) denir. Söz konusu bu DSC izlerinden endotermik ve ekzotermik olayların sıcaklık ve entalpi değişimleri elde edilir(Sarıkaya,1993).



Şekil 3.6 Bakır asetat ile alkil benzenalkoksisilisilidenamin'in kompleks oluşumu Cu(12):
 $R=n-C_{12}H_{25}$, $R_1=n-C_4H_9$ (Ghedini vd.,1987,1988).

Ghedini ve arkadaşları Şekil 3.6'da verilen bileşiği sentezledikten sonra, DSC ile sıcaklık taraması yaptılar. Geçiş sıcaklıklarını ve geçiş entalpilerini şöyle buldular: SA:139°C ($\Delta H=1.75 \text{ kcal.mol}^{-1}$), SB=115.5°C ($\Delta H=1.33 \text{ kcal.mol}^{-1}$), SE=90°C ($\Delta H=5.48 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

3.6 Komplekslerin Magnetik Özellikleri

İmin bileşiklerinin metal komplekslerinde eşleşmemiş elektronlar bulunduğundan yapılarının aydınlatılmasında magnetik özelliklerden de yararlanılmaktadır. Bu amaçla elektron spin rezonans(ESR) veya diğer adı ile elektron paramagnetik rezonans(EPR) teknikleri kullanılmaktadır. Komplekslerin magnetik özelliklerinden yararlanılarak örneğin bileşiklerin kare düzlem yapıda oldukları belirlenebilir. Komplekslerin düşük spin ya da yüksek spinli oldukları EPR çalışmaları ile açıklanabilir. Paramagnetik rezonans(PMR) teknikleriyle metal bağlayan büyük moleküller arasındaki bağlanma tipleri yorumlanabilir. X-ışını ile, kare düzlemsel geometride oldukları görülebilir. X-ışını foto elektron spektroskopisi ile kompleksler belirlenebilir.

3.6.1 Elektron Spin Rezonans

Elektron spin rezonans veya diğer adı ile elektron paramagnetik rezonans (EPR) çiftleşmemiş (paramagnetik) elektronları kayd eden bir tekniktir. Soğurma spektroskopisi molekülün kararlı en alt enerji seviyesinden uyarılmış yüksek enerji seviyesine geçmesini sağlayan bir radyasyonun soğurulmasıdır. Bu durum, magnetik rezonans içinde geçerlidir. Tek kütle

numarasına sahip olan çekirdekler, tek sayıda elektrona sahip atom ve moleküller magnetik momente sahip olduklarından magnetik rezonans soğurulması gösterirler. Elektron çiftleşmesiyle spinler kimyasal bağlanmada yok olurlar, böylece sadece geçiş metal iyonları ve serbest radikaller elektron magnetik momente sahiptir. ESR durumunun gözlenmesinin nedeni, gerçek sistemlerde spinlerin örgü denilen kendi çevrelerindeki ortamlarla etkileşmeleridir (Severcan, 1993).

Marcos vd.,1990c, Bis[N-n-fenil-4-[(desiloksi)benzoil]oksi]salisilaldiminato]bakır(II) bileşiğın EPR ile a)oda sıcaklığında b)215°C’de c) 222-245°C aralığında herhangi bir temperatürde d) 245°C’ye ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığında spektrumlarını aldılar.



4. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Aluminyum oksid 60 HF	Merck 1094
Anilin	Merck 822256
p-Anisidin	Merck 800458
Asetik asid	Merck 56
Aseton	Merck 13
Bakırsasetatmonohidrat	Merck 102711
Benzen	Merck 1782
2-Bifenilamin	Merck 820155
1-Butanol	Merck 988
p-n-Butilanilin	Merck 814010
p-Butoksianilin	Aldrich 23,234-3
Deniz kumu	Merck 7711
p-n-Desilanilin	Aldrich 23,353-6
Dietileter	Teknik
Difosforpentaoksit	Merck 540
1,2-Dikloroetan	Merck 955
Diklorometan	Merck 6049
Dimetilsülfoksit	Merck 2931
n-Dodesilanilin	Aldrich 23,354-4
%96'lık Etil alkol	Merck 971
Etil alkol	Teknik
p-Etilanilin	Merck 800936
Etil asetat	Merck 864
Etil asetat	Teknik
p-Fenetidin	Merck 807002
Hekzan	Merck 4368
Hekzan	Teknik
p-n-Hekzilanilin	Aldrich 23,350-1

4-Hekziloksianilin	Aldrich 22,210-0
2-Hidroksiasetofenon	Merck 804310
2-Hidroksibenzaldehid	Merck 800640
2,4-Dihidroksibenzaldehid	Fluka 37513
Karbontetraklorür	Merck 2222
Susuz kalsiyum klorür	Merck 2389
Kiselghur 60F 254	Merck 5554
Kiselghur 60 HF 254	Merck 7739
Kloroform	Merck 2431
Kloroform	Teknik
Metanol	Merck 6008
p-n-Oktilanilin	Aldrich 23,352-8
Petroleum Benzen	Merck 909
Piridin	Merck 7462
Potasyumhidrojenkarbonat	Merck 4852
Sodyum karbonat	Merck 6398
Sodyum klorür	Teknik
Sodyum sülfat	Merck 6649
Silikajel	Merck 7734
Toluen	Merck 8323

5. KULLANILAN ALETLER VE TEKNİKLER

5.1 Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi

Unıcam UV/VIS Spektrometre

Atı Unıcam UV2-100 V 3.00

UV-Printer: Epson FX-870

Tüm örneklerin elektronik absorpsiyon spektrumları, kloroform'da kayd edildi.

5.2 Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektrofotometresi

Mattson 1000 FTIR Spektrometre

FTIR-Printer: Hewlet Packard Color Pro

Tüm örneklerin infrared spektrumları, KBr ile tabletleri hazırlandıktan sonra elde edildi.

5.3 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi

^1H -NMR Spetrometresi Bruker WH 400 MHz, CDCl_3

^1H -NMR Spetrometresi Bruker AC 200 MHz, CDCl_3

^{13}C -NMR Spektrometresi Bruker AM 270, CDCl_3

5.4 Kütle Spektrofotometresi

HP-MSD, GC: 5890 Plus 11, MS: 5972

5.5 Diferensiyel Taramalı Kalorimetresi

Perkin Elmer DSC 6 Model

Termal analiz 40 K'den 380 K'ne kadar ki sıcaklık aralığında ölçüldü. Örneklerin ısı kapasitesi amorf alumina'nın tek yaprağının mukayesesi ile DSC eğrileri elde edildi. 2 mcal/sec'lik hassasiyetle ve 10 K/min ısıtma hızı ile ölçümler yapıldı.

5.6 Elektron Spin Rezonans

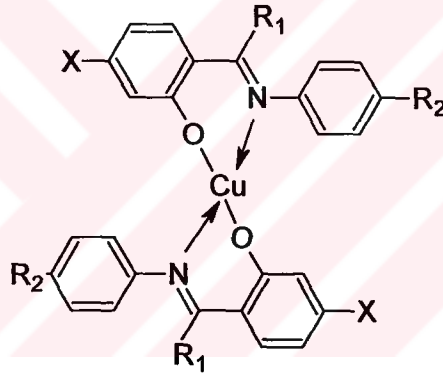
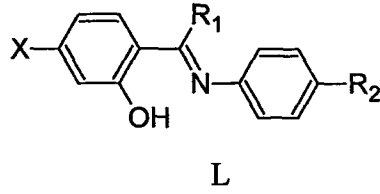
Bruker ESR

Toz haldeki örneğin oda sıcaklığında ölçümü yapıldı.

6. DENEYSEL KISIM

6.1 Sentezlenen Maddelerin Sınıflandırılması

Genel yapısı ile aldehid ya da ketonların anilin türevleriyle reaksiyonundan elde edilen salisilaldimin bileşiklerinin(L) tetrakoordine bakır (II) komplekslerinin(CuL_2) sentezi, sistematik bir düzenlemeyle üç seri halinde çalışıldı.



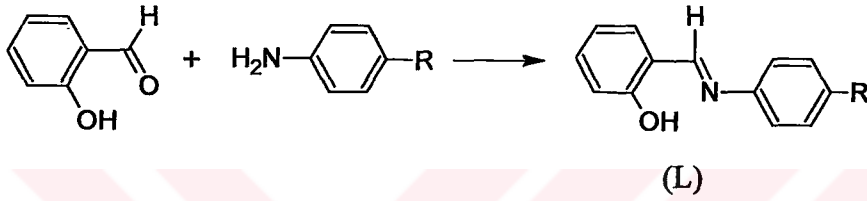
Seri I:	X=H	$\text{R}_1=\text{H}$	$\text{R}_2=\text{H}$	
	X=H	$\text{R}_1=\text{H}$	$\text{R}_2=\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	$n=1, 2, 4, 6$
	X=H	$\text{R}_1=\text{H}$	$\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n=1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$
Seri II:	X=OH	$\text{R}_1=\text{H}$	$\text{R}_2=\text{H}$	
	X=OH	$\text{R}_1=\text{H}$	$\text{R}_2=\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	$n=1, 2, 4, 6$
	X=OH	$\text{R}_1=\text{H}$	$\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n=1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$
Seri III:	X=H	$\text{R}_1=\text{CH}_3$	$\text{R}_2=\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	$n=1, 2$
	X=H	$\text{R}_1=\text{CH}_3$	$\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n=4, 12$

6.2 Maddelerin Sentez yöntemleri

Ligand homologlarının ve onların bakır (II) komplekslerinin tümü, benzer yollarla hazırlandı. Tipik sentez yöntemleri aşağıda tanımlandı.

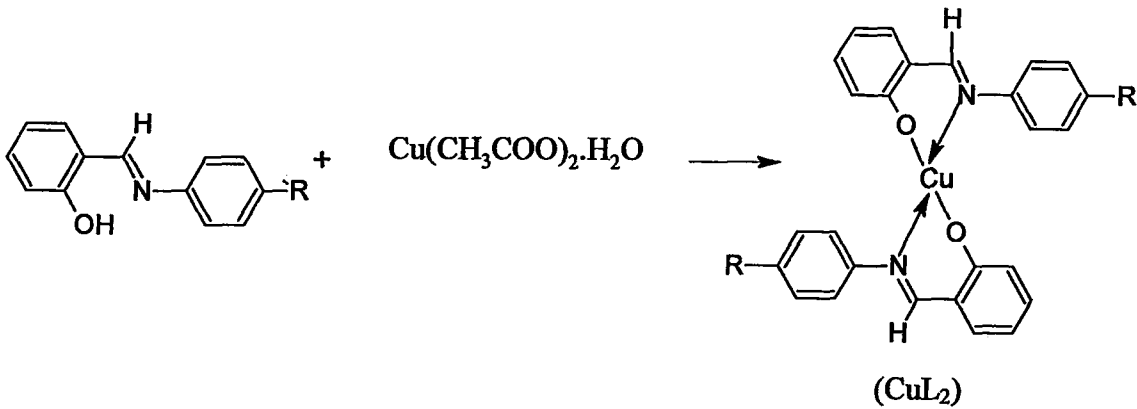
6.2.1 Ligand I ve onun bakır (II) komplekslerinin sentezi(Seri I)

Basamak a.



1 mmol salisilaldehid ve 1mmol p-substitueanilin türevinin miktarları, balona tutturulmuş Dean-Stark başlığı ile benzen'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonuçta ortaya çıkan ligand filtre edilerek isole edildi. Uygun çözücü karışımları(20:1,10:1,5:1,2:1,1:1n-hekzan:etilasetat veya toluen:kloroform) kullanılarak kolon kromatografisi ile ya da sabit erime noktaları elde edilinceye kadar etanol'den bir kaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı(Hoshino vd.,1990a).

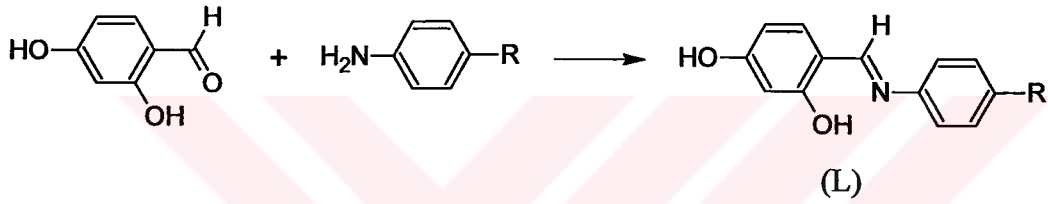
Basamak b.



Uygun ligand'ın iki milimol'ü 30 ml sıcak mutlak etanol'de çözüldü ve buna 1.1 mmol bakır asetat monohidratın 30 ml sıcak etanolik çözeltisi ilave edildi. Sarımsı ligand çözeltisi, kahverengiye döndü ve karışım ılımlı ısıtma koşulları altında 4 saat karıştırılarak ürün oluşturuldu. Çözücüsü, döner evaparatörden alındı. İnce tabaka kromatografisi (20:1,10:1,5:1,2:1,1:1 n-hekzan:etilasetat veya toluen:kloroform) ile ya da piridin'den kristallendirilerek kompleks saflaştırıldı (Hoshino vd., 1990a).

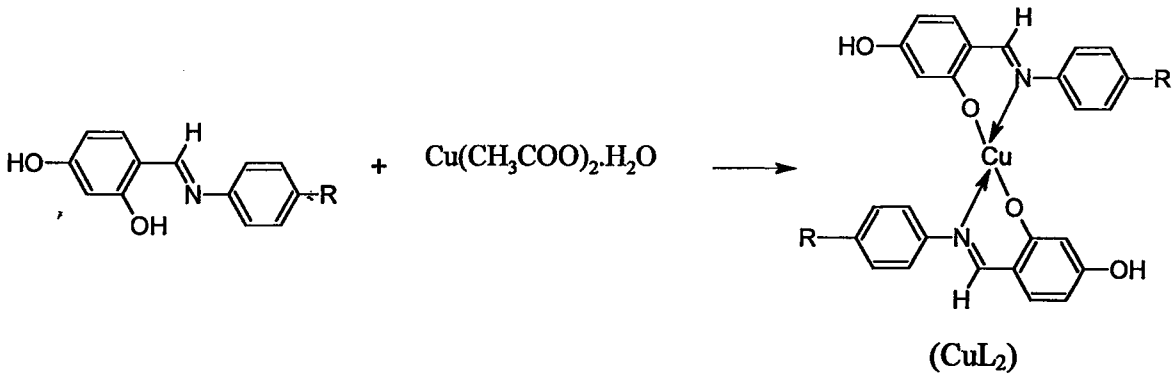
6.2.2 Ligand II ve onun bakır (II) komplekslerinin sentezi(Seri II)

Basamak a.



Anilin türevinin 1 mmol'ü 10 ml mutlak etanol'de çözüldükten sonra, 2,4-dihidroksibenzaldehid'in 15 ml mutlak etanol'de çözülen ekivalen miktarı ilave edildi, 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Eşit hacimde su ilave edildi ve çözelti soğutuldu. Reaksiyonun tamamlanması için, bir müddet kendi haline bırakıldı, süzülde. Sabit erime noktası elde edilinceye kadar etil alkol, metil alkol veya kloroform ile kristallendirildi (Caruso vd.,1988).

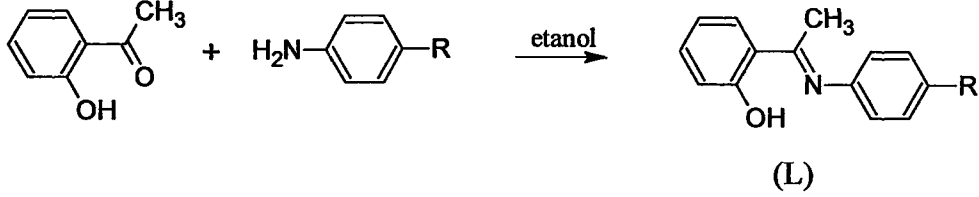
Basamak b.



Bölüm 6.2.1'deki basamak b'nin hazırlama yöntemiyle çalışıldı.

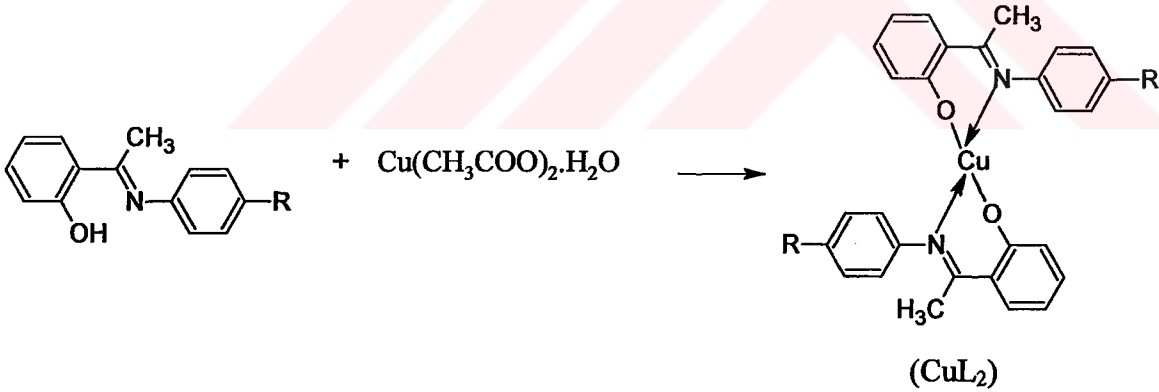
6.2.3 Ligand III ve Onun bakır (II) komplekslerinin sentezi(Seri III)

Basamak a.



2-Hidroksiasetofenon ile uygun anilin türevinin ekimolar miktarları mutlak etil alkol'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün kolon kromatografisi (20:1,10:1,5:1,2:1,1:1n-hekzan:etilasetat veya toluen:kloroform) ile saflaştırıldı (Patel,1974).

Basamak b.



Bölüm 6.2.1 deki basamak b'de kullanılan hazırlama yöntemine göre sentezlendi.

6.3 Sentezlenen Bileşikler

Sentezlenen bileşiklerden daha önce çalışılmış olanları literatürleri verilerek, orjinal olarak sentezlenenler ise bileşiklerin numaraları üzerine (*) işareti konularak belirtilmiştir.

Seri I:

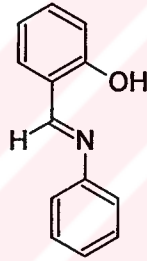
I.1.a (Chatterjee ve Douglas,1964)

N-(2-hidroksibenziliden)anilin

Fenol,o-[N-(fenil)formimidoil]-

Fenol,2-[[(fenil)imino]metil]-

$C_{13}H_{11}NO$, 197.236 g/mol



0.71 gr(%72), açık sarı,toz,56°C

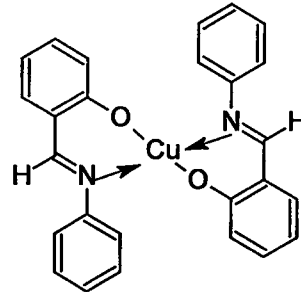
I.1.b. (Wilson,vd.,1975)

Bis(salisilaldiminato)bakır(II)

Bakır,bis[o-[N(fenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2[[(fenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

$C_{26}H_{20}CuN_2O_2$, 456.0022 g/mol



0.07gr(%38),parlak kahverengi,iğnemsiz,194°C

I.2.a (Srivastava ve Chauhan,1977)

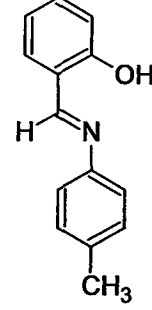
4-Metil-N-[(2hidroksifenil)metilen]benzenamin

4-Metilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

Fenol,2-[[p-metilfenil)imino]metil]-

Fenol-o-[(p-metilbenziliden)amino]

N-(2-hidroksibenziliden)-4-metilanilin

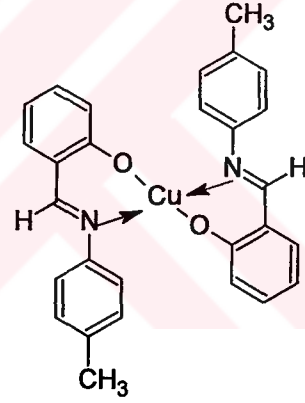
 $C_{14}H_{13}NO$, 211.2628 g/mol

1.07gr(%99),koyu sarı,iğnemsı,98°C

I.2.b (Wilson,vd.,1975)

Bakır,bis[o-[N-(p-metilfenil)formimidoil]fenolato]-

Bakır,bis[2-[[p-metilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{28}H_{24}CuN_2O_2$, 484.0558 g/mol

0.06gr(%24),koyu kahve renkli,toz, 199°C

I.3.a (Kuder vd.,1975)

Fenol-o-[(p-metoksibenziliden)amino]

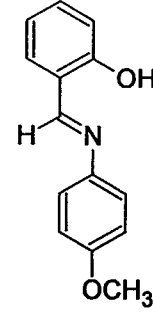
4-Metoksi-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

Fenol,o-[N-[(p-metoksi)fenil]formimidoil-

Fenol,2-[[p-metoksifenil]imino]metil]-

4-Metoksibenzen-(2-hidroksibenzal)-imin

N-(2-hidroksibenziliden)-4- metoksianilin

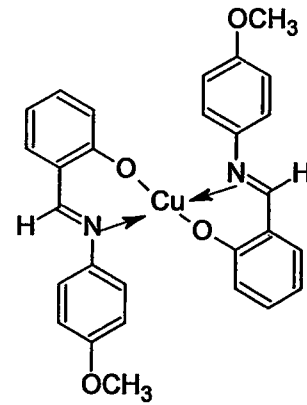
 $C_{14}H_{13}O_2N$, 227.2622 g/ mol

0.91 gr(%83),parlak gri-sarı renkli,plakalar halinde, 84°C, MS: $m/z=[M^+]$ 227,[M^+-CH_3]212, 1H NMR($CDCl_3$) spektrumu: δ =8.62(s,>CH=N-),7.46-7.48(m,salisiliden halkasındaki 2 arom.H), 7.37-7.36(d,J=4Hz; salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.36-7.30(m,anilin halkasındaki 2 arom.H), 7.02-6.85(m,anilin halkasındaki 2 arom.H), 3.86(s,-OCH₃ grubu). ^{13}C -NMR($CDCl_3$) spektrumu: 160.341(d,>CH=N-), 158.794, 141.295, 132.559, 131.923(4d,salisiliden halkasındaki -CH), 122.280, 119.019, 117.236, 114.550(4d, anilin halkasındaki -CH), 114.495(s, anilin halkasındaki C), 55.499(q,-OCH₃ grubu).

I.3.b (Chatterjee vd.,1963)

Bakır,bis[o-[N-(p-metoksifenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[p-metoksifenil]imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{28}H_{24}CuN_2O_4$,516.054g/mol

0.32 gr(%62),koyu kahverenkli,toz,174°C,MS: $m/z=[M^+]$ 515, [$L+Cu$]=290,

I.4.a (Csaszar,1988)

4 -Etil- N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

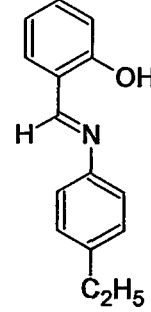
4-Etilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

Fenol,o-[N-[p-etilfenil]formimidoil]-

Fenol,2-[[p-etilfenil)imino]metil]-

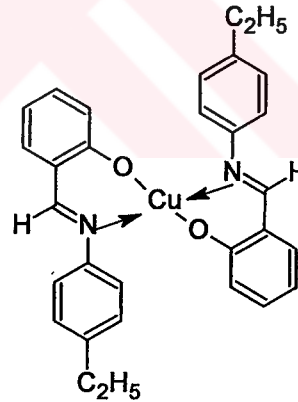
Fenol-o-[(p-etilbenziliden)amino]

N-(2-hidroksibenziliden)-4-etilanilin

 $C_{15}H_{15}NO$, 225.2896 g/mol2.1 gr(%47), sarı renkli, toz, 52°C, MS: m/z=[M^+]225, [M^+ -CH₃]210**I.4.b***

Bakır, bis[o-[N-(p-etilfenil)formimidoil]fenolato]

Bakır, bis[2-[[p-etilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{30}H_{28}CuN_2O_2$, 512.1094 g/mol

0.02(%38), kahverenkli, toz, 195°C

I.5.a (Csaszar,1988)

4-Etoksi-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

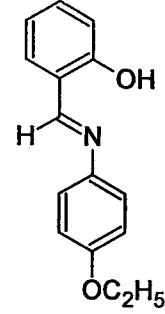
4-Etoksibenzen(2-hidroksibenzal)imin

Fenol,o-[N-[p-etoksifenil]formimidoil]-

Fenol,2-[[p-etoksifenil]imino]metil]-

Fenol-o-[(p-etoksibenziliden)amino]

N-(2-hidroksibenziliden)-4-etoksianilin

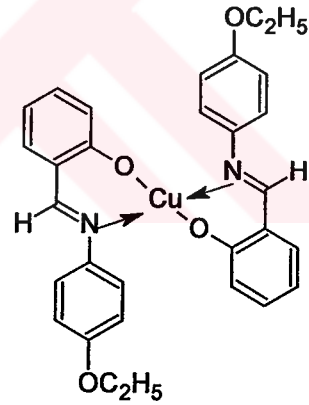
 $C_{15}H_{15}NO_2$, 241.289 g/mol

1.90gr(%79),uuk sarı renkli,toz,94°C

I.5.b (Kovacic,1967)

Bakır,bis[o-N-(p-etoksifenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[p-etoksifenil]imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{30}H_{28}CuN_2O_4$,544.1082 g/mol

0.04gr(%32),kahverenkli,toz,130°C

I.6.a*

4-n-Butil-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

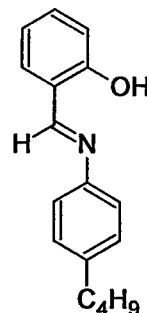
4-n-Butilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

Fenol,o-[N-[p-n-butilfenil]formimidoil-

Fenol,2-[[p-n-butilfenil]imino]metil]-

Fenol-o-[(p-n-butilbenziliden)amino]

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-butilanilin

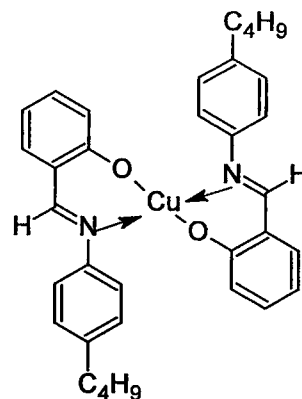
 $C_{17}H_{19}NO$, 253.3432 g/mol

0.6gr(%45),sarı renkli,toz,50°C, 1H NMR($CDCl_3$) spektrumu: $\delta=13.4$ (s,O-H..N), 8.62(s,>CH=N-), 7.40-7.30(m,salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.25-7.19(m,salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.05-6.85(m, anilin halkasındaki 4 arom.H), 2.70-2.60(t,-CH₂(CH₂)₂CH₃ grubundaki 2H), 1.65-1.55(m,-CH₂CH₂CH₂CH₃ grubundaki 2H), 1.25-1.15(m,-CH₂CH₂CH₂CH₃ grubundaki 2H), 1.00-0.95(t,-CH₂CH₂CH₂CH₃ grubundaki 3H). ^{13}C -NMR($CDCl_3$)spektrumu: 162(d;>CH=N-),161,148,142,133(4d,salisiliden halkasındaki -CH),132,130(2d,anilin halkasındaki -CH),121(s,anilin halkasındaki -C),120,119(2d,anilin halkasındaki-CH),118(s,anilin halkasındaki -C),34,33,22(3t,-CH₂(CH₂)₂CH₃ grubundaki -CH₂),14(1q,-CH₂(CH₂)CH₃ grubundaki CH₃).

I.6.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-butilfenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[p-n-butilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{34}H_{36}CuN_2O_2$, 568.2166 g/mol

0.18gr(%63),kahverenkli,toz,136°C

I.7.a (CA:114:121268z)

4-n-Butoksi-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

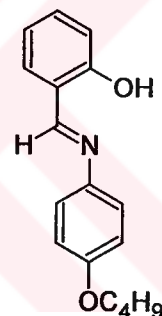
4-n-Butoksibenzen(2-hidroksibenzal)imin

Fenol,o-[N-[p-n-butoksifenil]formimidoil-

Fenol,2-[[p-n-butoksifenil)imino]metil]-

Fenol-o-[(p-n-butoksibenziliden)amino]

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-butoksianilin

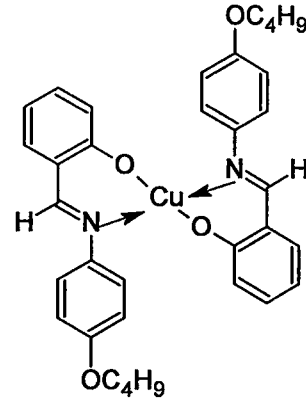
 $C_{17}H_{19}NO_2$, 269.3426 g/mol1.57gr(%76),sarı renkli,plakalar,73°C, MS:m/z= $[M^+]$ 269,[M^+ -C₄H₉]212

I.7.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-butoksifenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[p-(n-butoksifenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

$C_{34}H_{36}CuN_2O_4$, 600.215g/mol



0.48(%71),kahverenkli,toz,137°C

I.8.a*

Fenol-o-[(p-n-hekzilbenziliden)amino]

4-n-Hekzilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

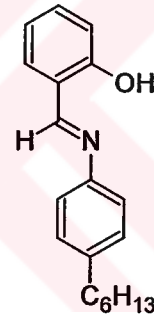
Fenol,o-[N-[p-(n-hekzil)fenil]formimidoil-

Fenol,2-[[p-(n-hekzilfenil)imino]metil]-

4-n-Hekzil-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-hekzilanilin

$C_{19}H_{20}NO$, 281.3968 g/mol



2.24gr(%80),parlak açık sarı,toz,46°C,MS:[M^+]281,[$M^+ - C_5H_{11}$]210, 1H NMR($CDCl_3$) spektrumu: δ =14.90(s,O-H..N), 8.62(s,>CH=N-), 7.48(2d,salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.43-7.39(m,salisiliden halkasındaki 2 arom.H), 7.25-7.20(m,salisiliden halkasındaki 2 arom.H), 7.02-6.85(m,anilin halkasındaki 2 arom.H), 2.63-2.6(t,- $CH_2C_5H_{11}$ grubundaki 6H), 1.65-1.60 (m, $CH_2CH_2CH_2CH_2C_2H_5$ grubundaki 6H), 1.43-1.2(m,- $C_4H_8-CH_2-CH_3$ grubundaki 2H), 0.96-0.93(t,- $CH_2C_4H_8CH_3$ grubundaki 3H). ^{13}C NMR($CDCl_3$) spektrumu: 161.60(d; >CH=N-), 161.04, 145.90, 141.94, 132.79(4d,salisiliden halkasındaki CH), 132.04,129.27(2d,anilin halkasındaki -CH), 120.93(s, anilin halkasındaki C), 119.23, 118.89(2d,anilin halkasındaki -CH), 117.11(s,anilin halkasındaki C), 35.46, 31.66, 31.41,

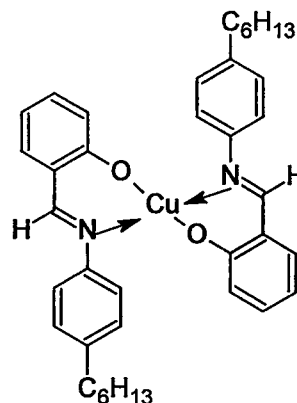
28.90, 22.58(5t,-CH₂(CH₂)₄CH₃ grubundaki -CH₂), 14.08(1q,-CH₂(CH₂)₄CH₃ grubundaki -CH₃). DSC: 269.4°C, ΔH=94.8 J/g(6.38 kcal/mol).

I.8.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-hekzilfenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[p-(n-hekzilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

C₃₈H₄₄CuN₂O₂,624.3238g/mol



0.40gr(%64),parlak kahverenkli,plakalar halinde,124°C, MS:m/z=[M⁺]624,[L+Cu]=344, DSC: 122.4 °C, ΔH=31.5J/g(4.7 kcal/mol).

I.9.a*

Fenol-o-[(p-n-hekziloksibenziliden)amino]

Fenol,o-[N-[p-(n-hekziloksi)fenil]formimidoil]-

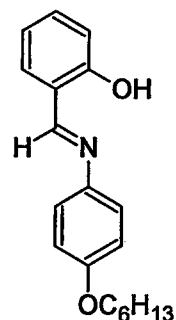
Fenol,2-[[p-(n-hekziloksifenil)imino]metil]-

4-n-Hekziloksibenzen(2-hidroksibenzal)imin

4-Hekziloksi-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-hekziloksianilin

C₁₉H₂₃NO₂, 297.3962 g/mol



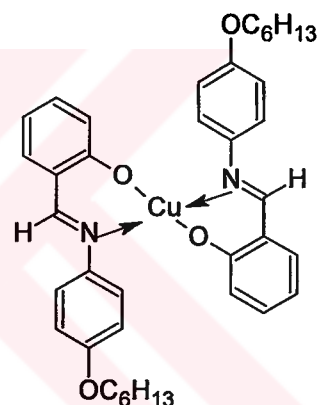
0.68gr(%88),parlak kahverenkli,toz,70°C, ^1H NMR(CDCl_3) spektrumu: $\delta=13.5(\text{s},\text{O}-\text{H}..N)$,8.62(s,>CH=N-), 7.41(2d,salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.35(m,salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.16(d,anilin halkasındaki 2 arom. H), 7.00-6.85(m,anilin halkasındaki 2 arom.H),4.15-3.95(m,-OCH₂C₅H₁₁ grubundaki 2H), 1.84-1.75(m, CH₂CH₂CH₂CH₂C₂H₅ grubundaki 6H), 1.58-1.22(m,-C₄H₈-CH₂CH₃ grubundaki 2H), 0.98-0.90 (t,-OCH₂C₄H₈CH₃ grubundaki 3H), ^{13}C -NMR Spektrumu: 162(d;>CH=N-), 161,159,142,133(4d,salisiliden halkasındaki -CH),132,123(2d,anilin halkasındaki -CH), 120(s, anilin halkasındaki -C),119,118(2d, anilin halkasındaki -CH),117(s,anilin halkasındaki -C),69(q,-OCH₂),32,30,27,23(4t,-CH₂(CH₂)₃CH₃ grubundaki -CH₂),14(1q,-CH₂(CH₂)₄CH₃ grubundaki CH₃).DSC: 62.4°C, 65.4°C, $\Delta H=133$ J/g(9.45 kcal/mol)

I.9.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-hekziloksifenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[p-n-hekziloksifenil]imino]metil]fenolato-N,O]-

C₃₈H₄₄CuN₂O₄,656.3226g/mol



0.07gr(%30),kahverenkli,toz,117°C,DSC: 115.2°C, $\Delta H=33.5$ J/g(5.25 kcal/mol)

I.10.a*

Fenol-o-[(p-n-oktilbenziliden)amino]

Fenol,o-[N-[p-n-oktilfenil]formimidoil-

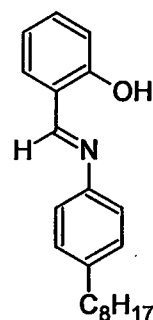
Fenol,2-[[p-n-oktilfenil]imino]metil]-

4-n-Oktilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

4-n-Oktil-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-oktilanilin

C₂₁H₂₇NO, 309.4504 g/mol



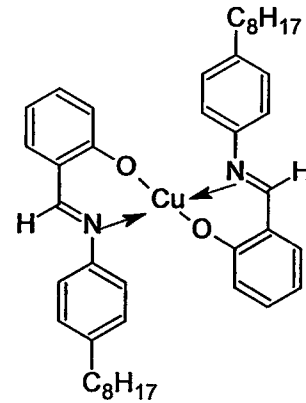
0.16gr(%51),sarı renkli,plakalar halinde,51°C, MS:m/z=[M⁺]309, [M⁺-C₇H₁₅]210

I.10.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-oktilfenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[[(p-n-oktilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

C₄₂H₅₂CuN₂O₂,680.431 g/mol



0.02(%68), kahverenkli,toz,132°C

I.11.a*

Fenol-o-[(p-n-desilbenziliden)amino]

Fenol,o-[N-[p-n-desilfenil]formimidoil-

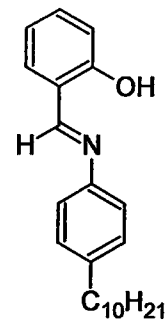
Fenol,2-[[[(p-n-desilfenil)imino]metil]-

4-n-Desilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

4-n-Desil-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-desilanilin

C₂₃H₃₁NO, 337.504 g/mol

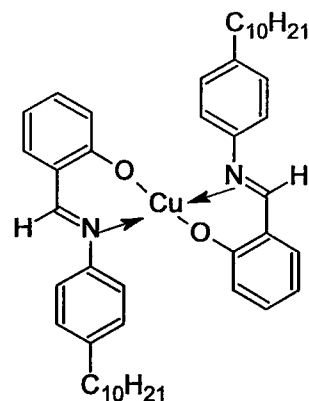


0.14gr(%52),sarı renkli,toz,60°C, MS:m/z=[M⁺]337,[M⁺-C₉H₁₉]210

I.11.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-desilfenil)formimidoil]fenolato]

Bakır,bis[2-[[[(p-n-desilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{46}H_{60}CuN_2O_2$,736.5382g/mol

0.3(%78),kahverenkli,toz,124°C

I.12.a (CA:78:P 84451u)

Fenol-o-[(p-n-dodesilbenziliden)amino]

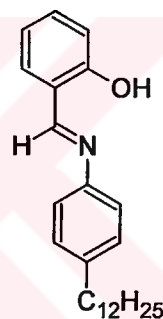
4-n-Dodesilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

4-n-Dodesil-N-[(2-hidroksifenil)metilen]benzenamin

N-(2-hidroksibenziliden)-4-n-dodesilanilin

Fenol,o-[N-[p-(n-dodesil)fenil]formimidoil-

Fenol,2-[[[(p-n-dodesilfenil)imino]metil]-

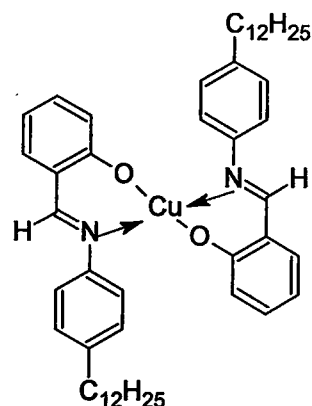
 $C_{25}H_{35}NO$, 365.5576 g/mol

0.26gr(%99),sarı renkli, iğnemsiz, 58°C

I.12.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)formimidoil]fenolato]

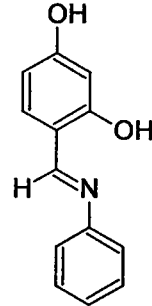
Bakır,bis[2-[[[(p-n-dodesilfenil)imino]metil]fenolato-N,O]-

 $C_{50}H_{68}CuN_2O_2$,792.6454g/mol

0.01gr(%12),kahverenkli,toz,83°C

Seri II:**II.1.a***

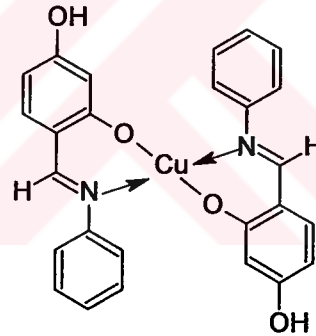
N-(2,4-dihidroksibenziliden)-anilin

 $C_{13}H_{11}NO_2$, 213.2354 g/mol

0.23gr(%100), sarı renkli, toz, 115°C

II.1.b*

Bis(4-hidroksisalisilaldiminato)bakır(II)

 $C_{26}H_{20}CuN_2O_4$, 488.001 g/mol

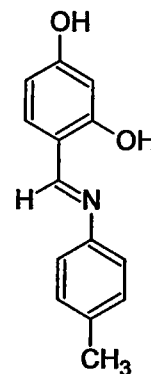
0.01gr(%53), kahverenkli, toz, 192°C

II.2.a*

4-Metil-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-Metilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-metilanilin

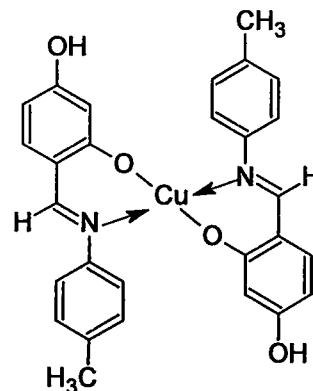
 $C_{14}H_{13}NO_2$, 227.2622 g/mol

0.21 gr(%93), sarı renkli, toz, 183°C, MS: m/z=[M⁺]227, [M⁺-CH₃]212

II.2.b*

Bakır, bis[o-(N-p-metilfenil)formimidoil]-4-hidroksifenolato

C₂₈H₂₄CuN₂O₄, 520.0862 g/mol



0.06 gr(%88), sütlü kahve renkli, toz, 189°C

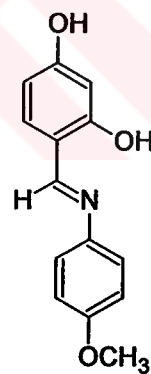
II.3.a (Borchers, 1991)

4-Metoksi-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-Metoksibenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-metoksianilin

C₁₄H₁₃NO₃, 243.1960 g/mol

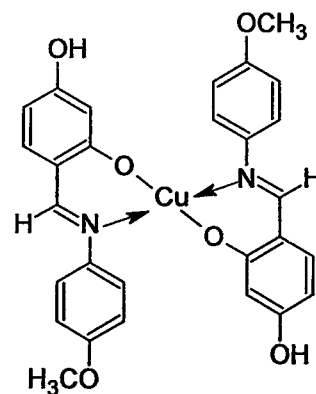


0.24 gr(%98), koyu yeşil-sarı, toz, 53°C

II.3.b*

Bakır, bis[o-(N-p-metoksifenil)formimidoil]-4-hidroksifenolato

$C_{28}H_{24}CuN_2O_6$, 547.9222 g/mol



0.11 gr(%89), sütlü kahve renkli, toz, 202°C

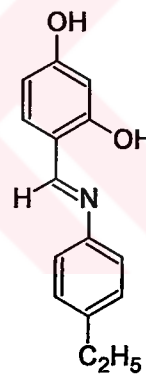
II.4.a*

4-Etil-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-Etilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-etilanilin

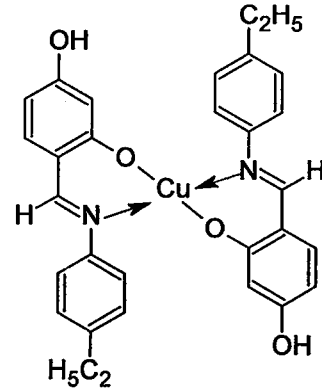
$C_{15}H_{15}NO_2$, 241.2890 g/mol



0.18 gr(%73), sarı renkli, toz, 137°C, MS: m/z=[M⁺]241, [M⁺-CH₃]226

II.4.b*

Bakır, bis[o-(N-p-etilfenil)formimidoil]-4-hidroksifenolato

 $C_{30}H_{28}CuN_2O_4$, 544.1082 g/mol

0.01(%25), kahverenkli, toz, 194°C

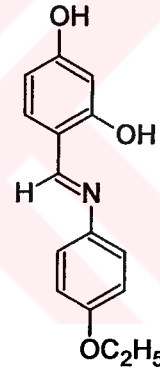
II.5.a (Hoshino vd., 1990d)

4-Etoksi-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

4-Etoksi-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-Etoksibenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

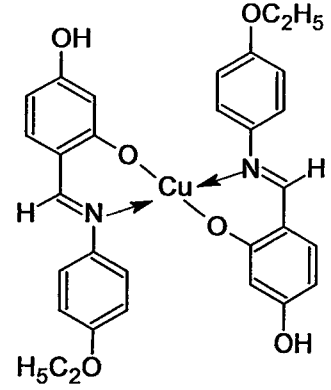
N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-etoksianilin

 $C_{15}H_{15}NO_3$, 257.2884 g/mol

1.17gr(%87), sarı renkli, toz, 152°C, MS :m/z=[M⁺]257,[M⁺-C₂H₅]228,¹H-NMR Spektrumu: δ= 8.49(s,>CH=N-), 7.25-7.19(m, salisliden halkasındaki 2 arom. H), 6.94-6.89 (m,anilin halkasındaki 2 arom. H), 6.43-6.37 (m,anilin halkasındaki 2 arom. H.), 4.10-4.0 (m,-OC₂H₅ grubu), 1.46-1.39(m,-CH₃ grubu).¹³C-NMR Spektrumu:162(d,>CH=N-),160,158,141(3d,salisiliden halkasındaki -CH),134,122(2d,anilin halkasındaki -CH),115(s,anilin halkasındaki -C),114,109(2d,anilin halkasındaki -CH),103(s,anilin halkasındaki -C),65(q,-OCH₂),14(1q,-OCH₂CH₃ grubundaki CH₃).DSC: 137.6°C, ΔH=43.3 J/g(2.6 kcal/mol), 298.0°C, ΔH=32.7 J/g (2.0 kcal/mol).

II.5.b*

Bakır,bis[o-(N-p-etoksifenil)formimidoil]-4-hidroksifenolato

 $C_{30}H_{28}CuN_2O_6$, 576.107 g/mol0.11 gr(%42),parlak siyah,iğnemsiz,148°C, DSC: 148.2°C, $\Delta H=11.2$ J/g(1.5 kcal/mol).**II.6.a (Borchers,1991)**

4-n-Butil-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen] benzenamin

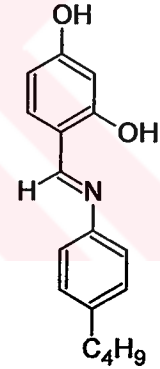
4-n-Butil-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

4-n-Butil-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-n-Butilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-butilanilin

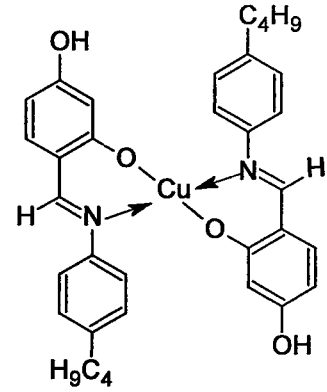
4-n-Butilbenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

 $C_{17}H_{19}NO_2$, 269.3426 g/mol0.23gr(%84), sarı renkli, toz, 113°C, MS:m/z=[M⁺]269,[M⁺-C₃H₇]226

II.6.b*

Bakır , bis [o-[N- (p-n-butilfenil)-4-hidroksi] formimidoil] fenolato

$C_{34}H_{36}CuN_2O_4$, 600.2154 g/mol



0.05gr(%68), koyukahve renkli, toz, >350°C

II.7.a*

4-n-Butoksi-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen]

benzenamin

4-n-Butoksi-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

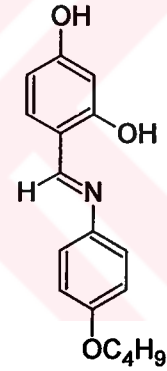
4-n-Butoksi-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-n-Butoksibenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-butoksianilin

4-n-Butoksibenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

$C_{17}H_{19}NO_3$, 285.342 g/mol

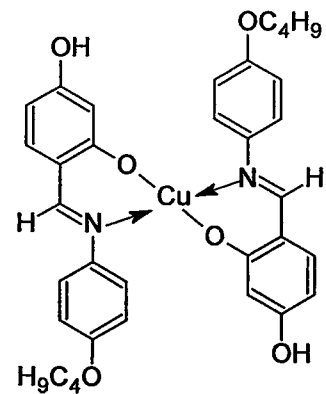


0.17gr(%59), sarı renkli, toz, 106°C, MS: m/z=[M⁺]285, [M⁺- C₄H₉]228

II.7.b*

Bakır ,bis[o-[N-(p-n-butoksifenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato

$C_{34}H_{36}CuN_2O_6$, 632.2142 g/mol



0.05(%70), kahverenkli, toz, 139°C

II.8.a*

4-n-Hekzil-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen] benzenamin

4-n-Hekzil-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

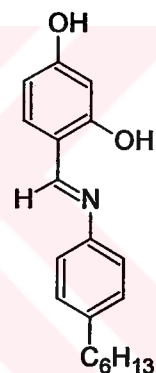
4-n-Hekzil-N-[2,4-dihidroksifenil]metilen]benzenamin

4-n-Hekzilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-hekzilanilin

4-n-hekzilbenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

$C_{19}H_{23}NO_2$, 297.3962 g/mol



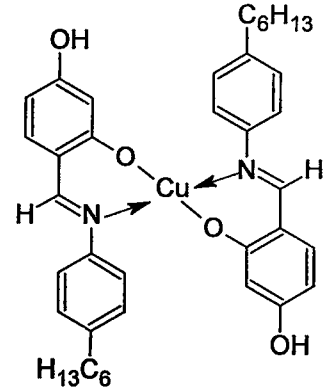
0.26gr(%90), sarı renkli, toz, 115°C, MS: m/z=[M⁺]297, [M⁺-C₅N₁₁]226, DSC: 97.2 °C,

ΔH=45.1 J/g(3.2 kcal/mol), 109.6 °C, ΔH=4.42 J/g (0.3 kcal/mol).

II.8.b*

Bakır, bis[o-[N-(p-n-hekzilfenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato

$C_{38}H_{42}CuN_2O_4$, 656.3226 g/mol



0.06gr(%75),siyah-kahverenkli,toz,196°C, DSC: 130.5 °C, $\Delta H=103$ J/g(16 kcal/mol),194.9 °C, $\Delta H=20.8$ J/g (3.26 kcal/mol)

II.9.a*

4-n-Hekziloksi-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen] benzenamin

4-n-Hekziloksi-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

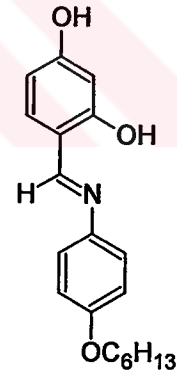
4-n-Hekziloksi-N-[(2,4-dihidroksifenil)metilen]benzenamin

4-n-Hekziloksibenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-hekziloksianilin

4-n-hekziloksibenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

$C_{19}H_{23}NO_3$, 313.3956 g/mol

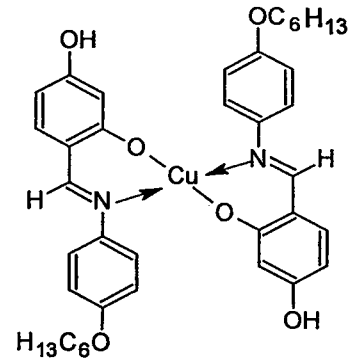


0.31gr(%97),açık yeşil-sarı renkli,toz,115°C

II.9.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-hekziloksifenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato

$C_{38}H_{44}CuN_2O_6$, 688.3214 g/mol



0.4 gr(%89),koyu gri-siyah renkli,toz,148°C

II.10.a*

4-n-Oktil-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen] benzenamin

4-n-Oktil-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

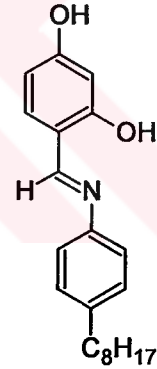
4-n-Oktil-N-[2,4-dihidroksifenil)metilen]benzenamin

4-n-Oktilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-oktilanilin

4-n-Oktilbenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

$C_{21}H_{27}NO_2$, 325.4498 g/mol

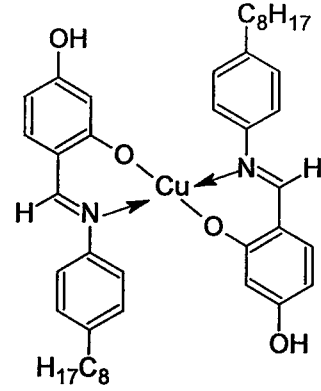


0.12gr(%37),sarı renkli,iri toz,117°C, MS:m/z=[M⁺]325,[M⁺-C₇H₁₅]226

II.10.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-oktilfenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato

$C_{42}H_{52}CuN_2O_4$, 712.4298 g/mol



0.04 gr(%35), kahverenkli, toz, 167°C

II.11.a*

4-n-Desil-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen] benzenamin

4-n-Desil-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

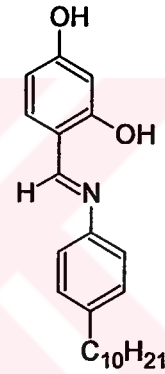
4-n-Desil-N-[(2,4-dihidroksifenil)metilen]benzenamin

4-n-Desilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-Desilanilin

4-n-Desilbenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

$C_{23}H_{31}NO_2$, 353.5034 g/mol

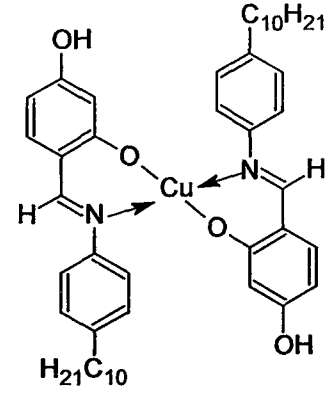


0.12gr(%25),sarı renkli,iğnemsı,114°C

II.11.b*

Bakır,bis[o-[N-(p-n-desilfenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato

$C_{46}H_{60}CuN_2O_4$, 768.537 g/mol



0.31gr(%55), kahverenkli, toz, 171°C

II.12.a*

4-n-Dodesil-N-[[2,4-bis(hidroksi)fenil] metilen] benzenamin

4-n-Dodesil-N-(2,4-dihidroksibenziliden)anilin

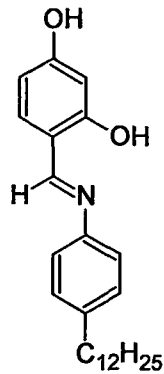
4-n-Dodesil-N-[(2,4-dihidroksifenil)metilen]benzenamin

4-n-Dodesilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

N-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-n-dodesilanilin

4-n-Dodesilbenzen [2,4- dihidroksibenzal] imin

$C_{25}H_{35}NO_2$, 381.557 g/mol

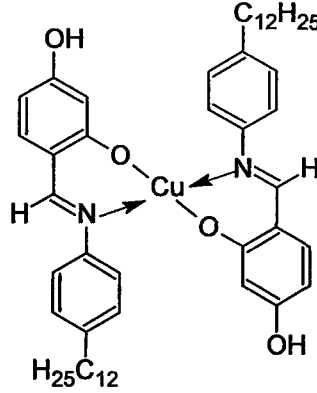


0.39gr(%99),sarı renkli,toz,112°C

II.12.b*

Bakır bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato]

$C_{50}H_{68}CuN_2O_4$, 824.6442 g/mol



0.04gr(%80),siyah-kahverenkli,toz,177°C

Seri III:**III.1.a***

N-(o-hidroksiasetofenoliden)-4-metoksianilin

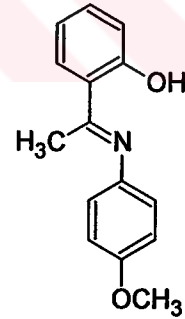
4-metoksibenzen(o-hidroksiasetofenon)imin

4-metoksi-N-[o-hidroksiasetofenonil)metilen]benzenamin

Fenol,o-[N-(p-metoksifenil)asetimidoil]-

Fenol,2-[[4-metoksifenil)metilimino]metil]

$C_{15}H_{15}NO_2$, 241.289 g/mol



0.4gr(%24),sarı renkli, plakalar , 107°C, 1H -NMR Spekrumu: δ = 14.94(O-H.N), 7.63-7.62(m, salisiliden halkasındaki 2 arom. H), 7.59-7.25 (m,anilin halkasındaki 2 arom. H), 7.02-6.83 (m,anilin halkasındaki 2 arom. H.), 7.02 (d, salisiliden halkasındaki 1H), 3.82 (s, -OCH₃ grubu),2.2(s,CH₃ grubu). DSC: 137.6°C, ΔH =43.3 J/g(2.6 kcal/mol), 298.0°C, ΔH =32.7 J/g (2.0 kcal/mol).

III.1.b*

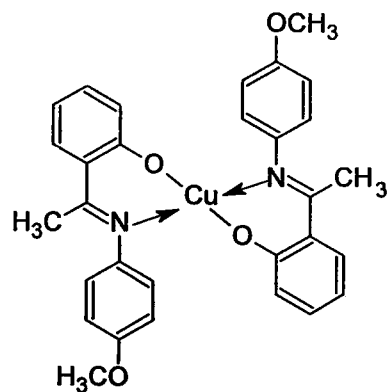
bis[o-[N-(p-metoksifenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

bakır,bis[o-[N-(p-metoksifenil)asetimidoil]fenolato]

bakır,bis[2-(4-metoksi)asetofenonato]-

bis[o-[N-(p-metoksifenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

$C_{30}H_{28}CuN_2O_4$, 544.1082 g/mol



0.03gr(%73), kahverenkli, toz, 155 °C

III.2.a*

N-(o-hidroksiasetofenoliden)-4-etoksianilin

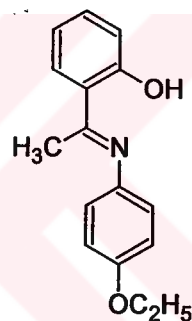
4-etoksibenzen(o-hidroksiasetofenon)imin

4-etoksi-N-[o-hidroksiasetofenonil)metilen]benzenamin

Fenol,o-[N-(p-etoksifenil)asetimidoil]-

Fenol,2-[[[4-etoksifenil)metilimino]metil]

$C_{16}H_{17}NO_2$, 255.3158 g/mol



0,93gr(%52),koyu sarı renkli,iğnemsı,93°C, MS:m/z=[M⁺]255,[M⁺-C₂H₅]226

III.2.b*

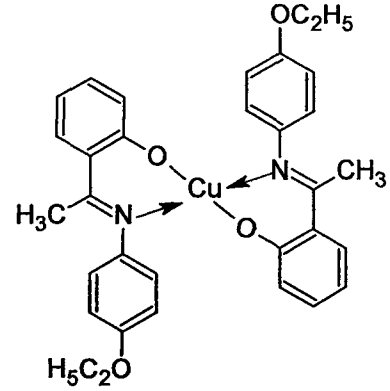
bis[o-[N-(p-etoksifenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

bakır,bis[o-[N-(p-etoksifenil)asetimidoil]fenolato]

bakır,bis[2-(4-etoksi)asetofenonato]-

bis[o-[N-(p-etoksifenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

$C_{32}H_{32}CuN_2O_4$, 572.1618 g/mol



0.03gr(%44), kahverenkli, toz, 169°C

III.3.a*

N-(o-hidroksiasetofenoliden)-4-n-butilanilin

4-n-butilbenzen(o-hidroksiasetofenon)imin

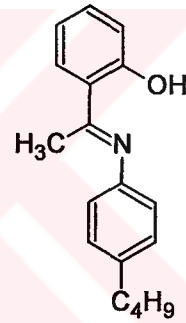
4-n-butil-N-[o-hidroksiasetofenonil)metilen]benzenamin

Fenol,2-[[4-n-butilfenil)imino]metil]

Fenol,o-[N-(p-n-butilfenil)asetimidoil]-

Fenol,2-[[4-n-butilfenil)metilimino]metil]

$C_{18}H_{21}NO$, 267.37 g/mol



0.02gr(%1.1), açık sarı, plakalar , 78 °C, ^{13}C -NMR Spektrumu:

172(d,>C=N),157,140,133,131(4d,asetofenon halkasındaki -CH),130,123(2d,anilin halkasındaki -CH),122(s,anilin halkasındaki -C), 119.118(2d,anilin halkasındaki -CH),115(s,anilin halkasındaki -C),57(1q,-CH₂ grubu),17(1q,CH₃ grubu).

III.3.b*

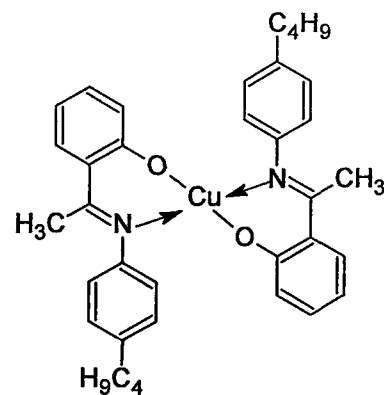
bis[o-[N-(p-n-butilfenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

bakır,bis[o-[N-(p-n-butilfenil)asetimidoil]fenolato]

bakır,bis[2-(4-n-butil)asetofenonato]-

bis[o-[N-(p-n-butilfenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

$C_{36}H_{40}CuN_2O_2$, 596.2702 g/mol



0.02gr(%20), kahverenkli, toz, 117°C

III.4.a*

N-(o-hidroksiasetofenoliden)-4-n-dodesilanilin

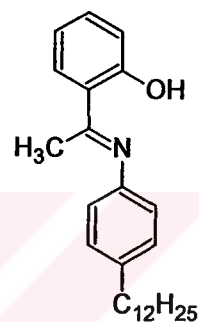
4-n-dodesilbenzen(o-hidroksiasetofenon)imin

4-n-dodesil-N-[o-hidroksiasetofenonil)metilen]benzenamin

Fenol,o-[N-(p-n-dodesilfenil)asetimidoil]-

Fenol,2-[[[(4-n-dodesilfenil)metilimino]metil]

$C_{26}H_{37}NO$, 379.5844 g/mol



1.29gr(%89),koyu sarı,toz,74°C

III.4.b*

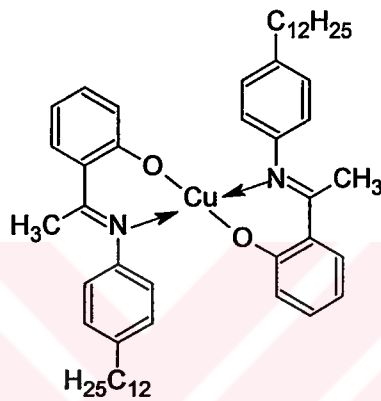
bis[o-[N-(p-ndodesilfenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

bakır,bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)asetimidoil]fenolato]

bakır,bis[2-(4-n-dodesil)asetofenonato]-

bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)hidroksiasetofenoniminato]bakır(II)

$C_{52}H_{72}CuN_2O_2$, 820.699 g/mol



0.01gr(%20),kahverenkli, toz, 98°C

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Salisilaldimin ve o-hidroksiasetofenonimin ligandları iyi verimlerde ve sarının çeşitli tonlarında katı haldeki maddelerdir. Bu bileşikler kloroform, diklorometan, etanol, metanol, benzen, toluen, etil asetat gibi organik çözücülerde kolay çözünürler. Kesin erime noktaları vardır. Bu ligandlardan elde edilen bidentat, bis(salisilaldiminato)bakır(II) ve bis(2-hidroksiasetofenoniminato)bakır(II) kompleksleri, ligandlara kıyasla daha az verimde ve kahverengi siyah tonlarında katı maddeler olarak isole edilirler. Bu kompleksler, kloroform veya piridin gibi organik çözücülerde çözünürler. Erime noktaları, ligandlara oranla daha yüksektir. Deneysel bölümde, sentezlenen bileşikler bahsinde (alt bölüm 6.3) sonuçları verilen $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS sonuçlarına göre, örneklerin beklenen yapılarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Seçilen örneklerin DSC ile erime sıcaklıklarından, erime entalpilerinin hesaplanması ile ligandlardan komplekslerin oluştuğu sonucuna varılmıştır. ESR spektrumu sonucunda ise, oda sıcaklığında oluşan singlet pikin ligand ile kompleks oluşturan Cu^{2+} 'ya ait olduğu saptanmıştır.

7.1 Sentezlenen Bileşiklerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen tüm bileşikler kloroform'da kolay çözündüğünden tüm bileşiklerin ultraviyole-görünür bölge spektrumları, kloroform'da kaydedildi. Çizelgeler de (7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 ve 7.6) sentezlenen maddelerin önemli elektronik geçiş türleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurmaları verildi. Genel olarak, $>\text{C}=\text{N}-$ kromoforu zayıf şiddette $\pi-\pi^*$ geçişi ve orta şiddette $n-\pi^*$ geçişi yapar. Benzoid sistemlerde ise, $\pi-\pi^*$ (E1 bandı), $\pi-\pi^*$ (E2 bandı), $\pi-\pi^*$ (B bandı) soğurmaları yapar. Sentezlenen bileşiklerde benzen halkasına $>\text{C}=\text{N}-$ gibi π elektronları içeren bir kromofor bağlı olduğundan, B bandının kırmızıya kaydığı ve E2 bandının da daha yüksek dalga boyunda ortaya çıktığı kabul edildi. Bu nedenle de, E2 bandının B bandından daha hızlı kırmızıya kaydığı varsayılarak, B bandlarının E2 bandlarının altında kaybolduğu sonucuna varıldı.

Sentezlenen bileşiklerin aşağıda görüleceği gibi π ve n geçişleri ile birlikte yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişleri, ayrıca ligandlarda görülen azometin'deki elektron çifti ile intermoleküler hidrojen bağı'na ait proton transfer etkisi de araştırıldı. Elektronik absorpsiyon spektrumlarında

ligandlara ait hidrojen köprü bağının etkisi uzun dalga boyuna doğru kayar, ancak bu band kloroform'da gözükmez. Ligand I'in CuL_2 homolog serileri için 385-401 nm, ligand II'nin CuL_2 homolog serileri için 375-381 nm, Ligand III'ün CuL_2 homolog serileri için 327-358 nm'de görülen bandlar yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişlerini gösterir. Kloroform'da ultraviyole-görünür bölge spektrumu alınarak, hidrojen köprü bağlarından dolayı bu bölgede çıkması muhtemel bandlar ortadan kaldırılarak, kompleks'lerin spektrumlarında görülen yük transfer geçişleri kesinlik kazanmıştır.

Çizelge 7.1 ve ek 1'de verilen ultraviyole-görünür bölge spektrumlarından görülebileceği gibi, ligand I'in homolog serilerinde, ~241 ve ~271 nm'de orta şiddetli bir band, ~306-323 nm'de bir omuz ve ~346 nm'de orta şiddetli olan dört soğurma bandı gözlemlendi. Bu bandlar sırasıyla benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$, azometin $\pi-\pi^*$, benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve azometin $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinden dolayıdır.

Ek 1'de yer alan spektrumlara bakıldığında görüleceği üzere, E1 bandlarının geniş bir soğurma bandı olduğu halde, E2 bandı ~303-323 nm arasında yer alan bir omuzdan ibarettir.

Benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve azometin $n-\pi^*$ geçişleri anilin halkasının para pozisyonundaki substituentlerden etkilenmektedir. Substituent etkisiyle benzoid sistemin E2 bandında kırmızıya kayma görülmektedir. Bu durum iki türlü açıklanabilir:

- (i) Substituent'in yol açtığı konjugasyonun türü
- (ii) Substituent'in elektron verici özelliği

(i) Salisilaldimin bileşiklerinde n-alkiloksi- grubunun (oksokrom) substitusyonu sonucu, substituent'de bulunan heteroatomun yani oksijenin üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin, π bağı ile konjugasyona girmesi sonucu $\pi-p$ konjugasyon türünde, $n-\sigma^*$ geçişini de kırmızıya kaydıracağı tahmin edilmektedir. Oksokrom substitusyonuyla meydana gelen batokromik kaymanın nedeninin, oksijenin ortaklanmamış elektron çiftinin, resonans sonucu π elektron sistemine katılmasıdır ve böyle bir etki π^* halini kararlılaştırır yani bunun enerjisini düşürür şeklinde yorumlanabilir.

Salisilaldimin bileşiklerindeki n-alkil- substituentlerinin π bağı ile konjugasyona girerek benzoid(E2 bandı) π - π^* geçişini 2-6 nm kadar kırmızıya kaydardıkları görülmektedir. Bu durum, n-alkil- grubundaki C-H bağına ait elektronların π bağı elektronları ile çakışmasından dolayı alkil grubu ile π bağı arasındaki hiperkonjugasyon olarak yorumlandı.

Çizelge 7.1'den de görüleceği gibi, oksokrom substitusyonu ve anilin halkasındaki alkil substitusyonu benzoid(E1 bandı) π - π^* geçişlerinde herhangi bir etkide bulunmamıştır.

(ii) elektron verici (o- ve p- yöneltici) olan n-alkiloksi- ve n-alkil- substituentleri E2 bandını kırmızıya kaydırır. Kırmızıya kayma substituentlerin elektron verici gücüyle doğru orantılıdır. -OR in gücü, -R ye göre daha fazladır. Bu yüzden alkoksi grubu taşıyan bileşiğin soğurması daha fazla batokromik kayma gösterir. n-alkiloksi- grupları benzoid (E2 bandı) π - π^* geçişlerini 5-7 nm kadar kırmızıya kaydırırlar.

n-alkiloksi- ve n-alkil- gruplarının bu özelliği azometin n - π^* geçişlerinde de görülmektedir. n-alkiloksi- grupları 10-12 nm kadar, alkil grupları ise 2-3 nm kadar batokromik bir kayma meydana getirdiler. Azometin π - π^* geçişlerinde ise substituentlerin kaymaya etkileri görülmemektedir.

Çizelge 7.2 de ligand I'in CuL_2 homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri görülmektedir. Spektrumlarda, ~242 nm, ~294 nm ve ~395 nm de görülen bandlar, sırasıyla benzoid(E1 bandı) π - π^* , azometin π - π^* ve yük transfer π - π^* geçişlerinden dolayıdır. İmin bileşiklerindeki ilk band aynı pozisyonda gözlenirken, ikinci band'da 294 nm kadar kayma, omuzun kaybolması ve dördüncü band'da ~395 nm'ye kayma görüldü. İmin bileşiklerinin spektrumlarında görülen bu batokromik kayma, merkezi metal atomu olan bakır atomuna azometin grubunun azotundaki elektron çiftlerinin bağ oluşturması diğer bir ifadeyle kompleks oluşumu nedeniyle yük transfer geçişlerinden dolayıdır. Yük transfer geçişleri anilin halkasının para pozisyonundaki substituentlerden etkilenir. Azometin π - π^* geçişlerinde n-alkil- grubu 5-8 nm, n-alkiloksi- grubu ise 6-16 nm'lik bir batokromik kayma meydana getirirken, yük transfer π - π^* geçişlerinde bu kaymalar sırasıyla 2-5 nm ve 5-14 nm olarak gözlemlendi.

Azometin $n-\pi$ geçişleri, ligand'ın kompleks oluşturduktan sonraki yük transfer bandları ile mukayese edildiğinde, n -alkiloksi- grupları taşıyan bileşikler için batokromik kayma 39 nm iken, n -alkil- grupları taşıyanlar için 52 nm kadar olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.3 ve ek 1'de verilen spektrumlardan görüldüğü gibi, ligand II homolog serileri için, ~242 nm'de orta şiddetli bir band, ~283 nm'de zayıf bir band, ~301 nm'de zayıf bir band ve ~343 nm'de şiddetli bir band görülür. Bu bandlar sırasıyla benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$, azometin $\pi-\pi^*$, benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve azometin $n-\pi^*$ geçişlerine aittir. Benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve azometin $n-\pi^*$ geçişleri anilin halkasındaki substituentlerden etkilenmektedir. n -alkil- grupları, benzoid $\pi-\pi^*$ (E2 bandı) geçişini 1-2 nm kadar, azometin $n-\pi^*$ geçişini 2-5 nm kadar, n -alkiloksi- grupları ise, benzoid $\pi-\pi^*$ geçişini 1-3 nm, azometin $n-\pi^*$ geçişini 9-11 nm kırmızıya kaydırdı.

2,4-dihidroksibenzaldehid'in para pozisyonundaki OH grubu yani ikinci bir oksokrom varlığı geçişler üzerinde önemli değişiklikler meydana getirmiştir. Azometin $\pi-\pi^*$ geçişinde 12 nm'lik batokromik kayma oluşmuştur. Aldehid halkasındaki OH grubu absorpsiyon yapmayan oksokromik gruptur. Ortaklanmamış elektron çiftleri taşıyan OH grubunun elektronları ile halkadaki π elektronlarının etkileşime girdiği tahmin edilmektedir. Bu etki π^* halini kararlılaştırmaktadır. Yani π^* halinin enerjisini düşürür. Bu yüzden yukarıda anlatıldığı gibi batokromik kayma meydana gelir. Bu seride ki ikinci fark, ligand I homolog serilerinde gözlenen omuz görülmemektedir(bkz.ek 1). Üçüncü fark ise, azometin $n-\pi^*$ geçişlerinde maviye kayma oluşmuştur.

Çizelge 7.4'de görüldüğü gibi, ~241 nm, ~259 nm, ~307 nm ve ~378 nm'de görülen bandlar sırasıyla benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$ geçişi, azometin $\pi-\pi^*$ geçişi, benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ geçişi ve yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayıdır. Kompleks oluşumuyla, azometin $\pi-\pi^*$ geçişinde 25 nm kadar hipsokromik kayma meydana gelmiştir. Benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişlerinde ise bunun aksine batokromik bir kayma olmuştur.

Kompleks oluşumuyla yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişinde 35 nm kadar bir batokromik kayma meydana gelmiştir. Benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve yük transfer geçişleri anilin halkasındaki substituentlerden etkilenmektedir. n -alkil- grupları, benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$ ve yük transfer

π - π^* geçişlerinde sırasıyla 1-3 nm ve 1-2 nm batokromik bir kayma meydana getirirken n-alkiloksi- gruplarında bu sayı 2-5 nm ile 2-4 nm arasındadır.

Çizelge 7.5’de görülebileceği gibi, ligand’ın homolog serilerinde, benzoid(E1 bandı) π - π^* geçişi ~241 nm’de, benzoid(E2 bandı) π - π^* geçişi 256 nm’de, azometin n- π^* geçişi 331 nm’de gözlemlendi. n-alkil- ve n-alkiloksi- gruplarının benzoid(E2 ve E1 bandı) π - π^* geçişlerinde etkili olmamasına rağmen, azometin n- π^* geçişlerinde, n-alkiloksi- grupları 6-8 nm, n-alkil- grupları ise 1-3 nm’lik batokromik kayma meydana getirdiler. Bu sonuçlara göre, azometin n- π * geçişleri anilin halkasındaki substituentlerden etkilenmektedir. Azometin kromofor’unun üzerinde bulunan metil grubu (azometin üzerinde substituent içermeyen bileşiklerle mukayese edildiğinde) azometin n- π^* geçişinde 14-17 nm’lik bir hipsokromik kayma meydana getirmiştir. Metil grubu aynı şekilde benzoid π - π^* (E2 bandı) ~44 nm kadar maviye kayma meydana getirmiştir.

Çizelge 7.6’da ligand’ın CuL_2 homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri görülmektedir. Spektrumlarda, ~246 nm, ~301 nm ve ~327 nm’de görülen bandlar, sırasıyla benzoid(E1 bandı) π - π^* , benzoid(E2 bandı) π - π^* ve yük transfer π - π^* geçişlerinden dolayıdır. İmin bileşikler kompleks oluşturduktan sonra ~327 nm’de görülen üçüncü band, hipsokromik kayma sonucu meydana gelmiştir. -C(CH₃)=N- grubuna sahip bu bileşiklerde kompleks oluşumuyla benzoid(E1 bandı) ve benzoid(E2 bandı) geçişlerinde batokromik kayma meydana gelirken, yük transfer π - π^* geçişlerinde >CH=N- grubu taşıyan bileşiklerin aksine, hipsokromik kayma meydana gelmiştir.

Çizelge 7.1 Ligand I'in homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

R veya -OR grubu	benzoid(E1 bantı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	benzoid(E2bantı) $\pi-\pi^*$	azometin $n-\pi^*$
H	241	270	303-318	341
CH ₃	241	271	308-324	343
OCH ₃	241	271	308-325	351
C ₂ H ₅	241	271	308-321	344
OC ₂ H ₅	241	271	305-325	352
C ₄ H ₉	241	271	307-322	343
OC ₄ H ₉	241	271	306-325	353
C ₆ H ₁₃	241	269	303-320	343
OC ₆ H ₁₃	241	271	305-323	353
C ₈ H ₁₇	241	271	306-321	343
C ₁₀ H ₂₁	242	271	305-322	344
C ₁₂ H ₂₅	241	271	307-323	344

Çizelge 7.2 Ligand I'in CuL₂ homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

R veya -OR grubu	benzoid(E1 bantı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	yük transfer $\pi-\pi^*$
H	244	287	399
CH ₃	242	293	394
OCH ₃	244	293	394
C ₂ H ₅	242	292	396
OC ₂ H ₅	242	303	385
C ₄ H ₉	242	295	401
OC ₄ H ₉	242	294	394
C ₆ H ₁₃	242	294	395
OC ₆ H ₁₃	242	303	392
C ₈ H ₁₇	242	292	396
C ₁₀ H ₂₁	242	293	395
C ₁₂ H ₂₅	243	293	396

Çizelge 7.3 Ligand II homolog serileri için ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

R veya -OR grubu	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $n-\pi^*$
H	242	285	300	338
CH ₃	243	283	302	341
OCH ₃	241	283	302	348
C ₂ H ₅	243	283	301	341
OC ₂ H ₅	241	284	302	348
C ₄ H ₉	241	284	299	342
OC ₄ H ₉	241	285	303	347
C ₆ H ₁₃	241	283	299	341
OC ₆ H ₁₃	241	283	301	349
C ₈ H ₁₇	242	283	302	341
C ₁₀ H ₂₁	242	284	301	340
C ₁₂ H ₂₅	243	283	300	343

Çizelge 7.4 Ligand II'nin CuL₂ homolog serileri için ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

R veya -OR grubu	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$	yük transfer $\pi-\pi^*$
H	240	258	305	377
CH ₃	240	259	306	379
OCH ₃	241	260	307	380
C ₂ H ₅	241	261	308	376
OC ₂ H ₅	240	260	307	381
C ₄ H ₉	241	259	306	379
OC ₄ H ₉	241	259	310	370
C ₆ H ₁₃	240	260	307	379
OC ₆ H ₁₃	240	259	309	379
C ₈ H ₁₇	241	259	306	379
C ₁₀ H ₂₁	241	259	306	375
C ₁₂ H ₂₅	241	260	307	379

Çizelge 7.5 Ligand III homolog serisinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

R veya -OR grubu	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $n-\pi^*$
OCH ₃	241	255	327
OC ₂ H ₅	242	257	332
C ₄ H ₉	240	257	329
C ₁₂ H ₂₅	241	257	329

Çizelge 7.6 Ligand III'ün CuI₂ homolog serilerinin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

R veya OR grubu	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	benzoid (E2 bandı) $\pi-\pi^*$	yük transfer $\pi-\pi^*$
OCH ₃	242	304	358
OC ₂ H ₅	249	301	327
C ₄ H ₉	249	300	327
C ₁₂ H ₂₅	245	300	327

7.2 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrumlarına Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Sentezlenen tüm maddeler kloroform'da kolay çözündüğünden elektronik absorpsiyon spektroskopisi ile yapıları incelenirken çözücü olarak kullanıldı. Ultraviyole-görünür bölge spektrumlarına çözücünün etkisini incelemek amacıyla, kloroform'dan başka metanol, etanol ve diklorometan kullanıldı. Çalışılan altı seriye ait maddelerden aynı substituenti içeren maddeler seçilerek, 10^{-4} - 10^{-5} M'lık konsantrasyonlu çözeltileri hazırlandı. I.12.a numaralı örnekte azometin $n-\pi^*$ geçişinde ~ 1 -3 nm'lik hipsokromik kayma görüldü. I.12.b numaralı örnek metanol ve etanol'de kolay çözünmediğinden bunların spektrumları dikkate alınmadı. Buna karşılık madde diklorometan'da kolay çözündü. Kloroform'la elde edilen spektrumla mukayese edildiğinde yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişlerinde ~ 8 nm'lik hipsokromik kayma görüldü. II.12.a numaralı örnek, söz konusu çözücülerde kolay çözündü, azometin $n-\pi^*$ geçişinde ortalama 1-2 nm'lik hipsokromik bir kayma gözlemlendi. II.12.b numaralı örnek'te, yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişi 2-8 nm'lik, III.4.a numaralı örnek'de azometin $n-\pi^*$ geçişi 2-6 nm'lik ve son olarak III.4.b numaralı örnek'de yük transfer $\pi-\pi^*$ geçişi 1-7 nm'lik hipsokromik kayma gösterdi. Ultraviyole-görünür bölge spektrumlarında da görüldüğü gibi, apolar çözücünden, polar çözücüye geçildiğinde, soğurulan mor ötesi ışımının dalga boyu

hipsokromik bir kayma meydana getirdi. Hipsokromik kayma, $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{OH}$ çözücü sistemine göre artmaktadır. Örnek bileşiklerin çözücü ile etkileşmesi ve hidrojen bağı apolar çözücülerde ortadan kalkmaktadır. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde apolardan, polara doğru olduğunda daha kısa dalga boyuna doğru kayma gözlenir. Bağlanmamış elektron çiftinin solvasyon artışından dolayı hipsokromik etkinin olduğu bilinmektedir. Bu etkinin nedeni n orbitalinin enerjisinin düşmesidir. Ortaklanmamış elektron çiftleri ile alkol gibi polar çözücülerin hidrojen bağı yapmasından dolayı ~30 nm'lik bir maviye kayma meydana gelir. n-elektronlarının enerji azalması yaklaşık hidrojen bağı enerji seviyesinde olmaktadır (Özdemir,1988).

Tüm spektrumlara bakıldığında görüleceği gibi (bkz. ek1), kloroform ve diklorometan ile elde edilen bandlarla, metanol ve etanol ile elde edilen bandlar aynıdır. Metanol ve etanol'le elde edilen spektrumlar çözücülerin yüksek ayırma özelliğinden dolayı daha ayrıntılıdır. Bu durum en iyi şekilde üçüncü seride görülmektedir. Kloroform ile elde edilen spektrumda görülen 241 nm'deki band diğer çözücülerle daha şiddetli ve hipsokromik bir kayma ile ortaya çıkmaktadır.

Metanol ve etanol'ün yukarıda kısaca açıklanan özelliğinden dolayı, daha düşük ve daha yüksek bölgede ilave bir band meydana gelmektedir. I.12.a nolu örnekte 209 nm'de ilave bir band meydana geldi. II.12.a nolu örnekte ise, ilave band spektrumun her iki kenarında da mevcuttur, spektrumlardan da görüleceği gibi 407 nm'de görülen ilave band ligand'daki hidrojen köprü bağından dolayıdır şeklinde yorumlanabilir. Diğer bileşiklerin ise, daha yüksek hassasiyete sahip bir çözücü ile spektrumu alındığında düşük şiddettede olsa, daha uzun dalga boyunda bir band elde edilebilirdi sonucuna varıldı.

Çizelge 7.7 I.12.a numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

Çözücü	benzoid(E1bandı) $\pi \rightarrow \pi^*$	azometin $\pi \rightarrow \pi^*$	benzoid(E2bandı) $\pi \rightarrow \pi^*$	azometin $n \rightarrow \pi^*$
CHCl_3	241	271	307-323	344
CH_3OH	229	270	304-320	341
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	228	270	304-320	342
CH_2Cl_2	232	270	306-321	343

Çizelge 7.8 I.12.b numaralı örneğin ultraviyole- görünür bölge geçişleri.

Çözücü	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	yük transfer $\pi-\pi^*$
CHCl ₃	243	293	396
CH ₂ Cl ₂	235	294	388

Çizelge 7.9 II.12.a numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

Çözücü	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $n-\pi^*$
CHCl ₃	243	283	300	343
CH ₃ OH	236	283	298	338
C ₂ H ₅ OH	226	284	301	340
CH ₂ Cl ₂	240	282	303	339

Çizelge 7.10 II.12.b numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

Çözücü	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $\pi-\pi^*$	benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$	yük transfer $\pi-\pi^*$
CHCl ₃	241	260	307	379
CH ₃ OH	229	256	309	371
C ₂ H ₅ OH	234	257	310	374
CH ₂ Cl ₂	231	258	301	377

Çizelge 7.11 III.4.a numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

Çözücü	benzoid(E1 bandı) $\pi-\pi^*$	benzoid (E2 bandı) $\pi-\pi^*$	azometin $n-\pi^*$
CHCl ₃	241	257	329
CH ₃ OH	227	255	324
C ₂ H ₅ OH	229	255	326
CH ₂ Cl ₂	231	257	328

Çizelge 7.12 III.4.b numaralı örneğin ultraviyole-görünür bölge geçişleri.

Çözücü	benzoid (E1 bandı) $\pi-\pi^*$	benzoid(E2 bandı) $\pi-\pi^*$	yük transfer $\pi-\pi^*$
CHCl ₃	246	298	329
CH ₃ OH	236	290	322
C ₂ H ₅ OH	232	291	324
CH ₂ Cl ₂	233	298	328

7.2 Sentezlenen Bileşiklerin İnfrared Spektroskopisi ile Yapılarının Aydınlatılması

Metal komplekslerinin i.r. absorpsiyon spektrumlarının analizi, uygun metal iyonuna sahip komplekslerin stabilitesi ve metal-ligand bağının doğası ve moleküler yapı hakkında faydalı bilgiler sağlamaktadır. Sentezlenen imin bileşikleri ve onların bakır(II) komplekslerinin yapıları 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde alınan spektrumların yorumlanmasıyla aydınlatıldı. Çizelge 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17 ve 7.18’de bileşiklerin FTIR spektral verileri listelendi. Ligand bağları, kompleks oluşturdudan sonra daha düşük ya da daha yüksek frekansa doğru kayar. Tüm ligandlar, yaklaşık 1650-1625 cm⁻¹ ‘de >CH=N- gerilme frekansları gösterir. 3500 cm⁻¹’de $\nu(\text{OH})$ görülmesi beklenen bandlar hidrojen köprü bağlarından dolayı kesin olarak görülmez. Spektrumlara bakıldığında görüleceği gibi, intramoleküler hidrojen bağı oluşumuyla derin ve yaygın bandlar ortaya çıkar. İkinci seriye ait olan $\nu(\text{OH})$ bandları ise, para pozisyonundaki hidroksi grubuna aittir. İkinci serinin komplekslerinde görülen >CH=N-pikindeki daha düşük frekans bölgesine doğru kayma, kompleks oluşumundan dolayıdır. $\nu(\text{OH})$ bandı, ligand’ın kompleks oluşumu nedeniyle, deprotonasyonundan dolayı ortadan kaybolur.

$\nu(\text{OH})$ pikleri, ligand II’nin para pozisyonundaki hidroksid grubu için, 3412-3361 cm⁻¹, bu serinin CuL₂ homolog serileri için 3438-3412 cm⁻¹ olarak bulundu. $\nu(\text{C-H})$ pikleri, ligand I için 2927-2851 cm⁻¹, bu serinin CuL₂ homolog serileri için 2927-2851 cm⁻¹, ligand II için 2927-2851 cm⁻¹, bu serinin CuL₂ homolog serileri için, 3000-2876 cm⁻¹, ligand III için 2978-2851 cm⁻¹, bu serinin CuL₂ homolog serileri için 2953-2876 cm⁻¹ aralıklarında görülmektedir. Aldimin grubunun pikleri (1600-1500 cm⁻¹)’de görüldüğü bilinmektedir. Ligand I $\nu(>\text{CH}=\text{N}-)$ gerilme piklerinden görüldüğü gibi, 1625 cm⁻¹’dir. Ligand I’in bakır komplekslerinde de bu

gerilme piki aynı yerdedir. Ligand II'nin homolog serilerinde 1651 cm^{-1} 'deki $\nu(>\text{CH}=\text{N}-)$ gerilme bandı, bunların bakır(II) komplekslerinde 1625 cm^{-1} 'e az bir miktar kaymıştır. Ligand III'ün homolog serilerinin ve onların bakır(II) komplekslerinde rastlanan özellikler ligand I'inkilerle aynıdır. Fenolik CO bandları ($1370-1140\text{ cm}^{-1}$) de görülen pikler, ligand I için $1191-1293\text{ cm}^{-1}$, ligand I'in kompleksleri için, $1191-1296\text{ cm}^{-1}$, ligand II için $1117-1268\text{ cm}^{-1}$, ligand II'nin kompleksleri için, $1191-1268\text{ cm}^{-1}$, ligand III için $1217-1242\text{ cm}^{-1}$ bu serinin kompleksleri için $1217-1293\text{ cm}^{-1}$ olarak bulundu. Fenolik OH gerilimi, metal ve oksijen arasındaki yeni bağın oluşumu ve koordinasyonda fenolik protonun kaybını gösterir. Aromatik halkalardaki çift bağların bantları ($1650-1450\text{ cm}^{-1}$) de görülen pikler, ligand I homolog serileri için, $1600-1574\text{ cm}^{-1}$, 1523 cm^{-1} , $1497-1421\text{ cm}^{-1}$ de görülürken, ligand I'in kompleksleri için, $1600-1548\text{ cm}^{-1}$, 1523 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} de görüldü. Ligand II homolog serileri için, 1600 cm^{-1} , 1523 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} de görülürken, bu serinin komplekslerinde, 1600 cm^{-1} , $1523-1574\text{ cm}^{-1}$, $1446-1497\text{ cm}^{-1}$ de görüldü. Ligand III'ün homolog serileri için 1600 cm^{-1} , 1523 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} de görülürken, bu serinin komplekslerinde $1600-1548\text{ cm}^{-1}$, 1523 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} olarak görüldü. Jain ve Rıvest(1970), $700-1300\text{ cm}^{-1}$ bakır komplekslerinin IR absorpsiyon spektrumlarını incelemişlerdir. İmin bileşiklerinin ve onların bakır(II) komplekslerinin spektral verileri ile ilgili çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir. Örneğin, Shaffer ve Sheth.(1989), komplekslerin $>\text{C}=\text{N}-$ gerilme pikini 1630 cm^{-1} , C-O gerilmesini ise, $1260-1250\text{ cm}^{-1}$ olarak açıklamıştır. Nishijima, vd.(1995), $\nu(>\text{C}=\text{N}-, -\text{C}=\text{C}-)$ piklerini $1620-1610\text{ cm}^{-1}$ olarak verdi. Parashar vd.(1987)'de benzer imin bileşiklerinin ve onların metal komplekslerinin sentezini yaptıktan sonra, IR spektral verilerini açıkladılar. Tüm ligandların 1650 cm^{-1} 'de $>\text{C}=\text{N}-$ gerilme gösterdiğini ve ligandların kompleks oluşturduktan sonra bu bandın daha düşük frekans bölgesine kaydığını Taylor ve Patton.(1974), ayrıca $\nu(\text{OH})$ bağında deprotonlanmasından dolayı bu bandın ortadan kaybolduğunu Parashar vd.(1987) vurguladılar.

Çizelge 7.13 Ligand I'in homolog serilerinin i.r. verileri.

R veya -OR grubu	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(>\text{C}=\text{N})$	$\nu(-\text{C-O}-)$
H	3055-2927	1625	1293
CH ₃	3055-2930	1610	1293
OCH ₃	3080-2953	1626	1268
C ₂ H ₅	2978-2953	1625	1293
OC ₂ H ₅	2978-2953	1651	1242
C ₄ H ₉	2927-2876	1625	1293
OC ₄ H ₉	2978-2876	1625	1242
C ₆ H ₁₃	2927-2851	1625	1191
OC ₆ H ₁₃	2953-2876	1626	1268
C ₈ H ₁₇	2927-2851	1625	1293
C ₁₀ H ₂₁	2927-2851	1625	1191
C ₁₂ H ₂₅	2927-2851	1625	1191

Çizelge 7.14 Ligand I'in CuL₂ homolog serilerinin i.r. verileri.

R veya -OR grubu	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(>\text{C}=\text{N})$	$\nu(-\text{C-O}-)$
H	3055-2927	1651	1344
CH ₃	2934-2857	1628	1296
OCH ₃	2955-2890	1628	1268
C ₂ H ₅	2927-2876	1625	1268
OC ₂ H ₅	2927-2851	1625	1268
C ₄ H ₉	2927-2851	1625	1191
OC ₄ H ₉	2928-2876	1625	1242
C ₆ H ₁₃	2927-2876	1625	1191
OC ₆ H ₁₃	2953-2876	1626	1268
C ₈ H ₁₇	2928-2876	1625	1191
C ₁₀ H ₂₁	2953-2876	1625	1191
C ₁₂ H ₂₅	2953-2857	1628	1193

Çizelge 7.15 Ligand II'nin homolog serilerinin i.r. verileri.

R veya -OR grubu	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(>\text{C}=\text{N})$	$\nu(-\text{C}-\text{O}-)$
H	3387	3055-2902	1651	1268
CH ₃	3412	3055-2902	1651	1217
OCH ₃	3412	2953-3000	1625	1268
C ₂ H ₅	3412	2978-2902	1651	1217
OC ₂ H ₅	3361	2978-2902	1651	1242
C ₄ H ₉	3412	2978-2953	1651	1217
OC ₄ H ₉	3387	2979-2876	1651	1268
C ₆ H ₁₃	3387	2953-2876	1651	1117
OC ₆ H ₁₃	3412	2978-2876	1651	1268
C ₈ H ₁₇	3412	2927-2876	1651	1191
C ₁₀ H ₂₁	3387	2927-2851	1651	1217
C ₁₂ H ₂₅	3387	2927-2851	1651	1217

Çizelge 7.16 Ligand II'nin CuL₂ homolog serilerinin i.r. verileri.

R veya -OR grubu	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(>\text{C}=\text{N})$	$\nu(-\text{C}-\text{O}-)$
H	3412	3208-2953	1625	1217
CH ₃	3412	3000-2978	1625	1191
OCH ₃	3438	2953-2900	1625	1268
C ₂ H ₅	3412	2978-2876	1625	1268
OC ₂ H ₅	3412	2978-2927	1625	1268
C ₄ H ₉	3412	2953-2902	1625	1217
OC ₄ H ₉	3412	2927-2851	1625	1268
C ₆ H ₁₃	3412	2927-2851	1625	1163
OC ₆ H ₁₃	-	2953-2876	1625	1268
C ₈ H ₁₇	3464	2928-2876	1600	1191
C ₁₀ H ₂₁	3336	2928-2851	1625	1217
C ₁₂ H ₂₅	3412	2953-2876	1625	1217

Çizelge 7.17 Ligand III homolog serilerinin i.r. verileri.

R veya -OR grubu	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(>\text{C}=\text{N})$	$\nu(-\text{C}-\text{O}-)$
OCH_3	2978-2851	1625	1242
OC_2H_5	2953-2902	1625	1242
C_4H_9	2978-2876	1625	1217
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	2927-2851	1625	1217

Çizelge 7.18 Ligand III'ün CuL_2 homolog serilerinin i.r. verileri.

R veya -OR grubu	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(>\text{C}=\text{N})$	$\nu(-\text{C}-\text{O}-)$
OCH_3	2927-2876	1600	1242
OC_2H_5	2928-2876	1625	1243
C_4H_9	2953-2876	1651	1217
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	2927-2876	1625	1293

KAYNAKLAR

Al-Dujaili, A.H.,Shalash, R.J.A. ve Yasagh, T.S.(1990), "Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Poly(Schiff Base) Polymers", Eur.Polym.J., 26(9): 947-950.

Anselmino, O. (1908), "Isomerism of Schiff's Bases" , Ber., 40:3465-74.

Apak, R., (1994), Koordinasyon Kimyasına Giriş, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3735, İstanbul.

Babkov,L.M.,Golovina,N.A.,Kosov,A.V.,Polishchuk, A.P. ve Puchkovskaya, (1990), "Molecular Structure and Conformation Changes of Mesogen Crystals", Journal of Molecular Structure, 218: 207-212.

Bahr, G. (1951), " Heavy-Metal Complexes of Bifunctional Schiff bases", Z.anorg. U. Allgem.Chem. 267:137-60.

Balcı, M., (1986), Nükleer Manyetik Rezonans, Polat Ofset Tesisleri, İstanbul.

Barbera,J.,Levelut, A.M. Marcos,M.,Romero,P. ve Serrano, J.L.(1991), Liq.Cryst. 10:119, "Calamitic Metallomesogens Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis (Derl.), Chem.Rev., 93: 861-885.

Basolo, F.(1998), XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry , Firenze, Italy, 19.

Bogert, M. T., Beal, G. D ve Amend, C. , G. (1911), " Researches on Quinazolones", J. Am.Chem.Soc., 32: 1654-64.

Bonnett, R.,David, N.J.,Hamlin, J. ve Smith, P.(1963), Chem.Ind. 1836, J.J.Worman (Derl.), "Comporison of Electronic Spectra Carbonyls, Tiocarbonyls and Azomethines", (1970), Journal of Chemical Education, 47(10):709-710.

Borchers, B. ve Haase, W. (1991), "Investigations on the Liquid Crystalline Phase of Schiff 's Base Complexes of Copper(II) and Their Corresponding Ligands", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 209: 319-328.

Bruce, D.W. (1993), "The Synthesis and Properties of Metal-Containing Liquid-Crystal Systems What can the Metal do for You?", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2983-2989.

Bui, E., Boyle, J.P., Perez, F., Liebert, L. ve Courtieu, J. (1990), *Liq. Cryst.*, 8:513 "Calamitic Metallomesogens Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93: 861-885.

Carfagna C., Caruso, U., Roviello, A. ve Sirigu, A. (1987), "Metal Containing Liquid-Crystal Polymers", *Makromol. chem., rapid Commun.* 8: 345-351.

Caruso, U., Roviello, A. ve Sirigu, A. (1988), "Thermotropic Mesomorphism in Some Cu(II) and Pd(II) Metallorganic Complexes", *Liquid Crystals*, 3(11):1515-1523.

Caruso, U., Roviello, A. ve Sirigu, A. (1990a), "Nematic and Smectic Mesophases in a New Series of Cu (II) Organometallic Complexes", 7(3) :421-430.

Caruso, U., Roviello, A. ve Sirigu, A., (1990b), "Nematic and Smectic Mesophases in a New Series of Cu(II) Metallorganic Complexes. II", 7(3):431-438.

Caruso, U., Roviello, A. ve Sirigu, A. (1991a), *Liq. Cryst.*, 10:85, "Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93:861-885.

Caruso, U., Roviello, A. ve Sirigu, A., (1991b), "Liquid-Crystalline Behavior of Polymeric Organometallic Complexes of Copper(II)", *Macromolecules*, 24: 2606-2609.

Chatterjee, K.K., Farrier, N. ve Douglas, B. E. (1963), "Copper Complexes of o-Hydroxy Schiff Bases and the Hydrolysis of the Schiff Bases", J.Am.Chem. Soc., 85: 2919-2922.

Chatterjee,K.,K. ve Douglas,B.,E.,(1965), "The Near Ultraviolet Spectra of Some o-hydroxy Aromatic Schiff bases-I. Comparison with the Protonated and Anionic forms", 21:1625-1631.

Chatterjee,K.K., Farrier,N. ve Douglas,B.,E.,(1963), "Copper Complexes of o-hydroxy Schiff bases and the Hydrolysis of the Schiff bases", J.Am.Chem.Soc. 85(19):2919-2222. Chemical Abstract: 1963,109:66 .

Csaszar,J., (1988), "Comparison of UV Spectra of Aromatic Schiff bases and their Reduction Products. Possibility of Assignment of $n \rightarrow \pi^*$ Transition of the Azomethine Group", Acta Phys.Chem., 34(1-4):17-28. Chemical Abstract: 112: 216046 y.

Delepine (1899), Bull.Soc.Chim., 21: 943, "Co-ordinated Copper and Nickel Compounds of Salicylidene Derivatives", L.Hunter ve J.A Marriott (Derl.), J.Am.Chem.Soc. (1937), 2000.

Dyer,J.R.,(1965), Applications of Absorbtion Spectroscopy of Organic Compounds, Prentice Hall.

Edmund L. Niedzielski (1959), "Hydrocarbon Fuels Containing Carbon-Burning Catalysts", US. 2,891,853 (June 23, 1959).

Elias, H., Taliaferro, C.H., Hellriegel, L., Schönherr, W ve Wannowius, K.J., (1985), "Effect of the Coordination Geometry and of Substituent Shielding on the Kinetics of Ligand Substitution in Copper (II) Chelates", 24 :3192-3198.

Erdik, E.(1993), Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

Espinet,P.,Esteruelas,M.A.,Oro,L.A.,Serrano,J.L. ve Sola,E.(1992), "Transition Metal Liquid Crystals Advanced Materials within the Reach of the Coordination Chemist", Coordination Chemistry Reviews, 117: 215-274.

Ettling(1840),Annalen ,35:241, “Co-ordinated Copper and Nickel Compounds of Salicylidene Derivatives”, L.Hunter ve J.A.Marriott (Derl.), J.Am.Chem.Soc.(1937),2000.

Fessenden, R.,J. ve Fessenden J.,S., (1990), Organik Kimya (Çev., T.Uyar), Brooks/Cole Publishing Company.

Galyametdinov, Yu. G., Ovchinnikov, I.B., Bolotin, B.M., Etingen, N.B., Ivanova, G.I. ve Yagfarova, L.M. (1984), Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 2379, “Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes”,S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), Chem. Rev., 93:861-885.

Galyametdinov, Yu. G. Zakieva, D.Z.ve Ovchinnikov, I.V.(1986), Izv. Akad.Nauk SSSR Ser.Khim., 491, “ Calamitic Metallomesogens Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes” S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), Chem.Rev., 93: 861-885.

Gegiou, D. ve Hodjoudis, E.L.,(1995), “35th IUPAC Congress” 14-19 August 1995, İstanbul, 549.

Ghedini, M., Armentano, S., Bartolino, R., Rustichelli, P., Torquati, G., Kirov, N. ve Petrov, M., (1987) “New Liquid Crystalline Compounds Containing Transition Metals”, 151: 75-91.

Ghedini, M., Armetano, S., Bartolino, R., Kirov, N., Petrov, M. ve Nenova, S.(1988), “Texture and Calorimetric Investigations of Some New Copper (II) Coordination Compounds with Mesomorphic Properties”, 38: 207-213.

Ghedini,M.,Morrone,S.,Gatteschi,D. ve Zanchini, C.(1991), Chem.Mater., 3:752, “Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes”, S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis (Derl.), Chem.Rev., 93:861-885.

Giroud-Godquin, A.M. ve Maitlis, P.M.,(1991), “Metallomesogens: Metal Complexes in Organized Fluid Phases”, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 30 :375-402.

Gruber, S.J., Harris, C.M., ve Sinn, E.(1968), J.Inorg. Nucl.Chem. 30 :1805, "Molecular Adducts of Some Organotin chlorides with Aromatic Schiff bases ",T.N.Srivastava ve A.K.S. Chauhan (Derl.),J.Inorg.Nucl.Chem.,39:371-373.

Hendricks, Wulf, Hilbert ve Liddel(1936), J.Am.Chem.Soc.,58:1991, " Co-ordinated Copper and Nickel Compounds of Salicylidene Derivatives", L.Hunter ve J.A.Marriott(Derl.), J.Am.Chem.Soc.(1937) 2000.

Heinert, D. ve Martel, A.,E.,(1962), "Pyridowine and Pyridowal Analogs. VI. Electronic Absorption Spectra of Schiff Bases", J.Am.Chem. Soc., 85: 183-188.

Holm, R., H.(1960), " Nickel (II) Complexes. I. Spectra of Tricyclic Schiff base Complexes of Nickel (II) and Copper (II)", J.Am.Chem.Soc. 82:5632-6.

Hoshino, N., Hayakawa, R., Shibuya, T. ve Matsunaga, Y., (1990a), "Mesomorphic Properties of Metallonematogens, Bis[4-((4-alkoxybenzoyl)oxy)-N-(n-alkyl)salicylaldiminato]-copper (II) Complexes", Inorg. Chem., 29: 5129-5153.

Hoshino, N., Hayakawa,R., Shibuya,T., Matsunaga, Y. (1990b), Inorg.Chem.,29:5129, "Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), Chem. Rev., 93: 861-885.

Hoshino, N., Murakami,H. ,Matsunaga,Y. ,Inabe,T. ve Murayama,Y. (1990c), Inorg.Chem.,29:1177, " Calamitic Metallomesogens Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis (Derl.), Chem.Rev., 93: 861-885.

Hoshino,N., Murakami, H., Matsunaga, Y., Inabe, T. ve Maruyama, Y. (1990d), " Liquid Crystalline Copper(II) Complexes of N-Salicylideneaniline Derivatives. Mesomorphic Properties and a Crystal Sturucture", Inorg.Chem., 29: 1177-1181.

Hoshino,N.,Kodama,A.,Shibuya,T.,Matsunaga,Y. ve Miyajima,S.(1991), Inorg.Chem., 30 :3091, "The Synthesis and Properties of Metal-Containing Liquid-Crystal Systems What Can the Metal do for You?", (1993), D.W.Bruce (Der.) J.Chem.Soc.Dalton Trans. 2983-2989.

Hudson S.A. ve Maitlis P.M. (1993), "Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", Chem.Rew.93:861-885.

Hunter,L. ve Marriott, J.A.(1937), "Co-ordinated Copper and Nickel Compounds of Salicylidene Derivatives", J.Am.Chem.Soc. 2000.

Jain,S.C. ve Rıvest,R. (1970), " Coordination Complexes of some Group(IV) Halides, Preparation and Infrared Spectra of the Complexes of Group (IV) Halides with Cynamide and Diethylcynamide as Ligands", J.inorg.nucl.Chem.,32:1117-1123.

Jensen, H.,P.,(1982), "Structure of an Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Complex of Copper (II) as Obtained from UV Absorption and Circular Dichroism Spectra", Acta Chemica Scandinavica, A 36(10):825-827.

Jn,J-I ve Park J-H (1987), "Main Chain Thermotropic Copolyesters Containing Imino Group Linked Mesogenic Units and Polymethylene Spacers", Eur.Polym.J. 23(12):973-977.

Kovacic, J.E.,(1967), Spectrochim.Acta. 23A(1):183-187.

Kuder, J.E., Gibson, H.W. ve Wychick, D. (1975), "Electrochemical Characterization of Salicylaldehyde Anils", J.Org.Chem.,40(7): 875-879.

Manhot, W. ve Furlong, J.R.(1909), "Isomerism in the Case of Schiff's Bases", J.Am.Chem.Soc., 32:1654-64.

Marcos,M.,Romero,P. ve Serrano,J.L.(1989a),J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,1641, "Calamitic Metallomesogens: Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis(Derl.), Chem.Rev., 93: 861-885.

Marcos, M., Romero, P., Serrano, J.L., Bueno, C., Cabeza, J.A. ve Oro Y, A, (1989b), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167:123, "Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93:861-885.

Marcos, M., Romero, P. ve Serrano, J.-L. (1989c), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1641, "The Synthesis and Properties of Metal-Containing Liquid-Crystal Systems what Can the Metal do for You?", (1993), D.W. Bruce (Der.) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2983-2989.

Marcos, M., Romero, P. ve Serrano, J.L. (1989d), "Nematic Liquid Crystal Materials Containing Nickel (II) or Copper(II) Atoms. Two Different Kinds of Magnetic Behaviour", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1641-1643.

Marcos, M., Romero, P. ve Serrano, J.L. (1989e), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, "Liquid Crystal Derivatives of Transition Metals (I) Tetracoordinated Copper(II) Complexes Derived From Schiff's Bases", 167:123-134.

Marcos, M., Romero, P. ve Serrano, J.L. (1990a), *Chem. Mater.* 2:495, "Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93: 861-885.

Marcos, M., Romero, P., Serrano, J.L., Barbera, J. ve Levelut, A.M. (1990b), *Liq. Cryst.*, 7:251, "Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93: 861-885.

Marcos, M., Oriol, L., Serrano, J.L., Alonso, P.J. ve Puertolas, J.A., (1990c), "Metal Containing Homopolymers Showing a Paramagnetic Nematic Mesophase", *Macromolecules*, 23: 5187-5191.

Marcos, M., Romero, P., Serrano, J.L., Barbera, J. ve Levelut, A., M., (1990d), "Novel Liquid-Crystalline Derivatives of Transition Metals- The Effect of the Molecular Geometry of the Ligands on the Mesogenic Properties of Tetracoordinated Copper (II) Complexes",

Liquid Crystals, 7(2):251-259.

Marcos, M., Serrano, J.L., Sierra, T. ve Gimenez, M. J.(1992), "Paramagnetic Chiral Smectic C Materials A New Class of Ferroelectric Liquid Crystals", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31(11):1471-1472.

Maslen, H.S. ve Waters, T.N.(1975), "The Conformation of Schiff-base Complexes of Copper (II): A Stereo-Electronic View", *Coordination Chemistry Reviews*, 17: 137-176.

Moore, F.J ve Gale, R.D. (1908), "The Colored Salts of Schiff's Bases", *J.Am.Chem.Soc.* 30:394-404.

Moore, J.S. ve Stupp, S.I.,(1988), "Paramagnetic Organometallic Liquid Crystal Polymers", *Polymer Bulletin*, 19:251-256.

Nagar, R., Sharma, R.C. ve Parashar, R.K. (1990), " Infrared Spectral Studies on the Stability of Some Binuclear Transition Metal-Schiff base Complexes", *Spectrochimica Acta*, 46A(3):401-405.

Nelson, D.A. ve Worman, J.J.(1966), *Tetrahedron Lett.*,507, J.J.Worman (Derl.), "Comparison of Electronic Spectra Carbonyls, Tiocarbonyls and Azomethines", (1970), *Journal of Chemical Education*, 47(10): 709-710.

Nishijima, K., Nozaki, T., Miyasaka, H., Mago, G., Matsumoto, N. ve Okawa, H.(1995), "The 1:2 and 1:4 π - π Type Molecular Adducts of bis(N-alkyl-2-oxy-4-(1-naphthoyloxy)benzaldiminato)copper(II) and 1,3,5-trinitrobenzene", *Inorganica Chimica Acta*, 234 :131-137.

Otterholm, B.,(1987), *Chiral Liquid Crystals-Synthesis and Ferroelectricity*, Doktora Tezi.

Ovchinnikov, I.V., Galyametdinov, Yu.G., Ivanova, G.I. ve Yagfarova, L.M.(1984), *Dokl.Akad.Nauk SSSR*, 276:126, "Calamitic Metallomesogens: Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis(Derl.), *Chem.Rev.*, 93: 861-885.

Ovchinnikov, I.V., Galyametdinov, Yu.G., Bikchantaev, I.G. (1989), *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* 53:1870, "Calamitic Metallomesogens: Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis(Derl.), *Chem.Rev.*, 93: 861-885.

Özdemir,M.(1988), *Moleküler Spektroskopi*, Trabzon, 27.

Parashar, R.K.,Sharma, R.S.,Nagar, R. ve Sharma, R.C., (1987), *Curr.Sci.*, 56:518, "Infrared Spectral Studies on the Stability of Some Binuclear Transition Metal-Schiff base Complexes", R.,Nagar vd.,(Derl.), *Spectrochimica Acta*, 46A(3):401-405.

Paschke,R.,Balkov,D.,Baumeister,U.,Hartung,H.,Chipperfield,J.R.,Blake,A.B.,Nelson,P.G ve Gray,G.W.(1990), *Mol.Cryst,Liq.Cryst.*,188:105, "Calamitic Metallomesogens: Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis (Derl.), *Chem.Rev.*, 93: 861-885.

Paschke,R.,Zaschke,H.,Madicke,A.,Chipperfield,J.R.,Blake,A.B.,Nelson,P.G. ve Gray,G.W. (1988), *Mol.Cryst,Liq.Cryst.Lett.Sect.*,6:81 , "Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis (Derl.), *Chem.Rev.*, 93: 861-885.

Paksoy, Ş.,(1992), *Koordinasyon Kimyası*, Yıldız Üniversitesi Yayınları,İstanbul,236.

Patel, M.N., Patel, C.,B. ve Patel, R.P., (1974), "Chelates of Cu(II) with Some Bidentate Schiff bases", *J.inorg.nucl. Chem.*, 36: 3868-3870.

Pfeiffer, P., Christeleit, W., Hesse, Th. Pfitzner, H. ve Thielert, H.(1938), "Stereochemistry of Spiran-Like Complex Salts. The Cotton Effect", *J.Prakt. Chem.* 150:261-316.

Prasad, V. ve Sadashiva, B.K.(1993), "Liquid Crystalline Properties of o-Hydroxy Substituted Schiffs Bases and their Copper (II) and Palladium (II) Complexes", *Mol.Cryst. Liq.Cryst.*, 225:303-312.

Reddy, K.P. ve Brown, T.L. (1991), *J. Mater. Chem.* 1:757, “ Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes”, S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93:861-885.

Roviello, A., Sırgu, A., Iannelli, P. ve Immirzi, A. (1988), “Crystal structure of a mesogenic copper(II) aquare-planar complex, Bis[N-p-(n-Hexyloxy)phenyl, p-(n-heptyloxy)salicylaldiminato]copper(II)” *Liquid Crystals*, 3(1)115-122.

Sarıkaya, Y., (1993), *Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.*

Sastry, K.V.L.N. ve Curl, R.F., (1964), *J. Chem. Phys.*, 41(77), J.J. Worman (Derl.), “Comporison of Electronic Spectra Carbonyls, Tiocarbonyls and Azomethines”, (1970), *Journal of Chemical Education*, 47(10):709-710.

Serrano, L., Romero, P., Marcos, M. ve Alonso, P.J. (1990), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 859, “The Synthesis and Properties Metal-Containing Liquid-Crystal Systems What can the Metal do for You?”, (1993) D.W. Bruce (Der.) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2983-2989.

Severcan, F. (1993), *V. Ulusal Biyofizik Kongresi Panel Metinleri, İzmir.*

Shaffer, T.D. ve Sheth, K.A. (1989a), *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, 17:227, “Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes”, S.A., Hudson ve P.M., Maitlis (Derl.), *Chem. Rev.*, 93: 861-885.

Shaffer, T.D. ve Sheth, K.A. (1989b), “ Mesomorphic Transition Metal N₂O₂ Chelates”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 172: 27-39.

Sharma, A.K., Khera, B. ve Kaushik, N.K. (1983), “Reactions of Dichlorobis(cyclopentadienyl)Titanium(IV) with Bidentate Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde and 4-Substituted Anilines”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(4) 491-500.

Shepard, N.A. ve Ticknoor, A.A.(1916), “ Amines. V. Formation of Schiff bases from β -phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivatives of this Amine”, J.Am.Chem.Soc. 38:381-7.

Sırvastava, T.N. ve Chauhan, A.K.S., (1977), “ Molecular Adducts of some Organotinchlorides with Aromatic Schiff bases”, J.inorg.nucl.Chem., 39 :371-373.

Sigel, H.(1998), XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry , Firenze, Italy, 3.

Taylor,L.T. ve Patton, R.D., (1974), Inorg.Chim.Acta, 8 :101, “Infrared Spectral Studies on the Stability of some Binuclear Transition Metal-Schiff base Complexes”, R.,Nagar vd.,(Derl.), Spectrochimica Acta, 46A(3):401-405.

Tezcan, İ.(1980), “o.o’-Dihidroksi Schiff Bazları ve Bunların I. II. III. Geçiş Serisi ile Diğer Bazı Metal Kompleksleri”, doçentlik tezi.

Torquatiati,G.,Francescangeli,O.,Ghedini,M.,Armentano,S.,Nicoletta,F.P.,Bartolino,R.(1990), Nuovo Cimento, 12:1363, “Calamitic Metallomesogens Metal-containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes”, S.A.,Hudson ve P.M.,Maitlis (Derl.), Chem.Rev., 93:861-885.

Tüzün, C.,(1996), Organik Kimya, Palme Yayın Dağıtım, Ankara,

Ün, R., (1990), Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, 165,İstanbul.

Zelentsov, V.V., Savich, I.A. ve Evdokimov, V.B. (1958) ”Magnetic Susceptibility of Copper Internal Complexes with o-Hydroxy Aldehydes and their Azomethine Derivatives”, Nauch. Doklady Vysshei. Shkoly, Khim. i. Khim. Tekhnol. 3465-9.

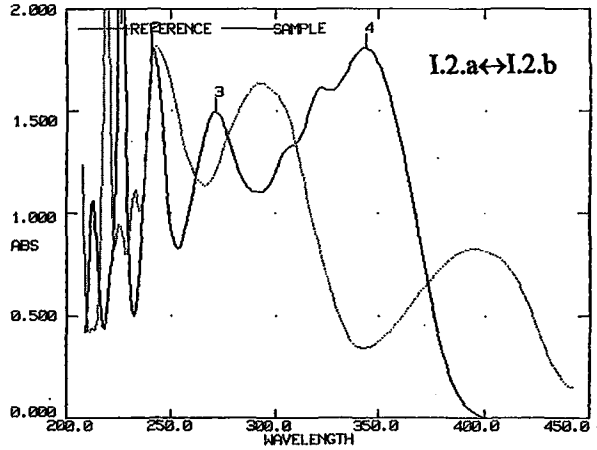
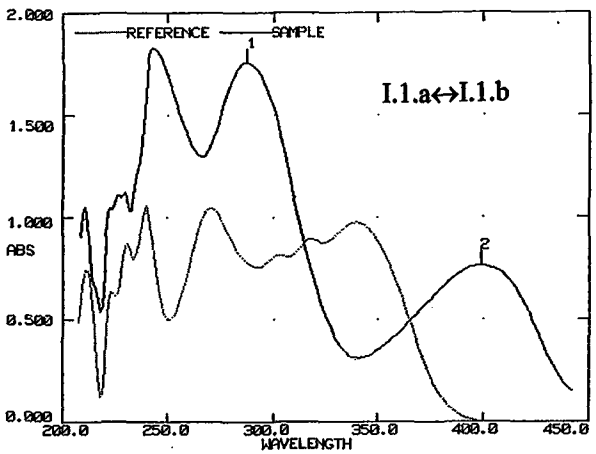
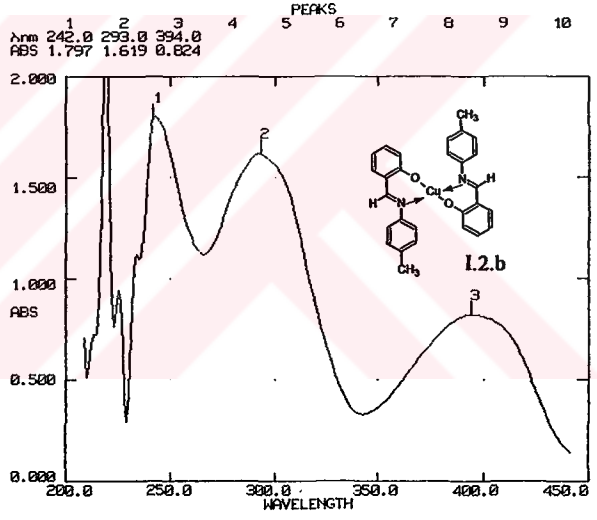
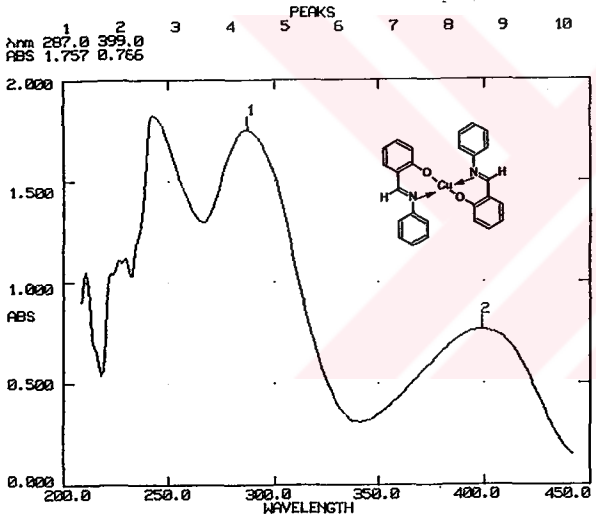
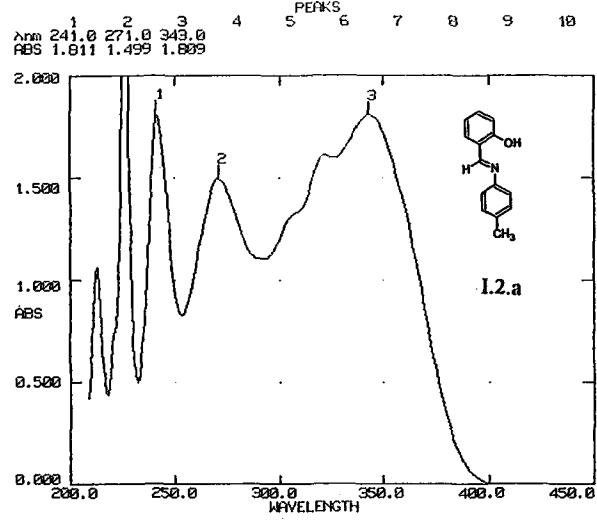
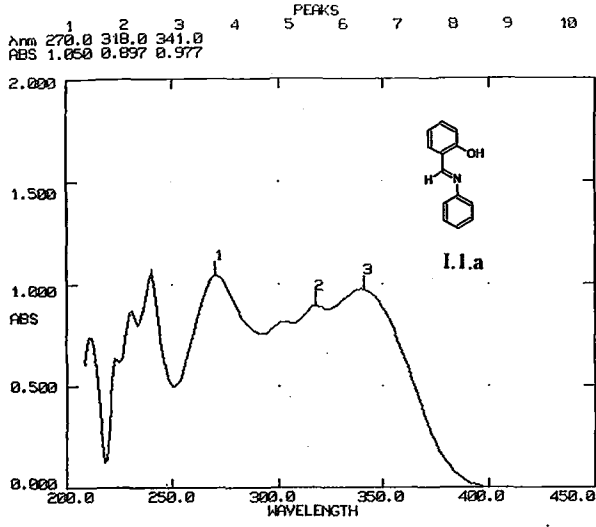
Wade, L.G.(1991), Organic Chemistry, Pretice Hall, Englewood Clifts, New Jersey.

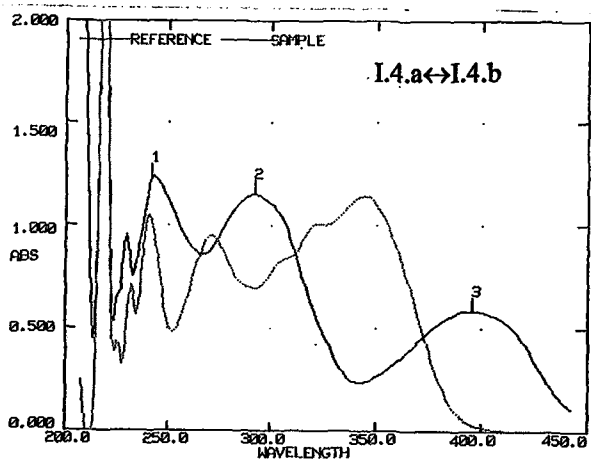
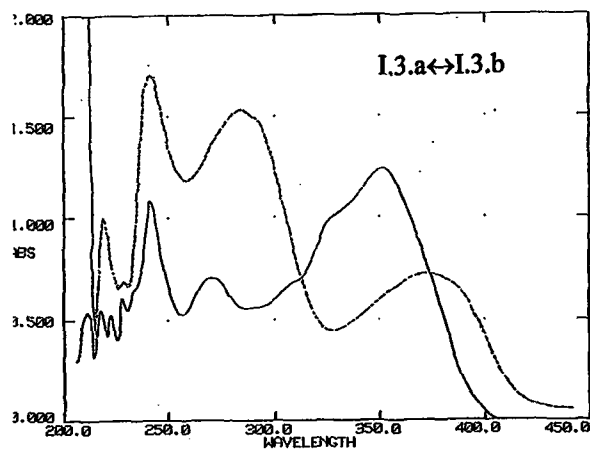
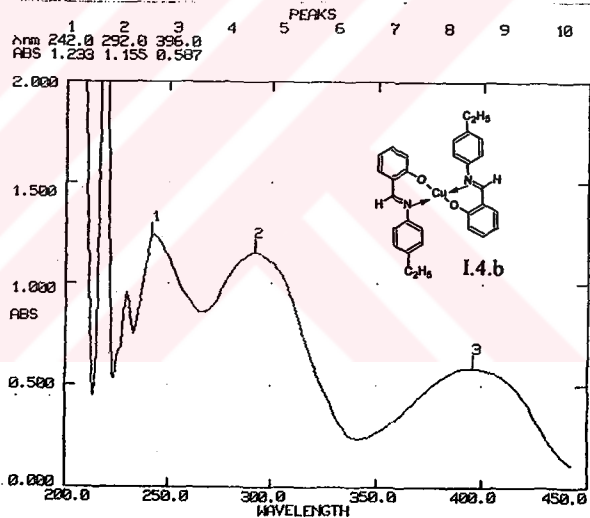
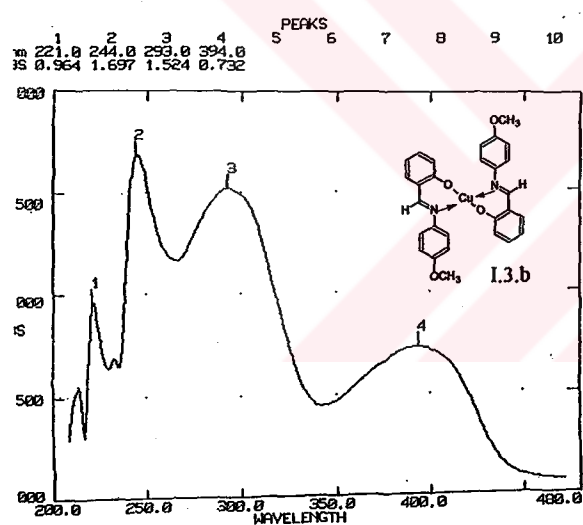
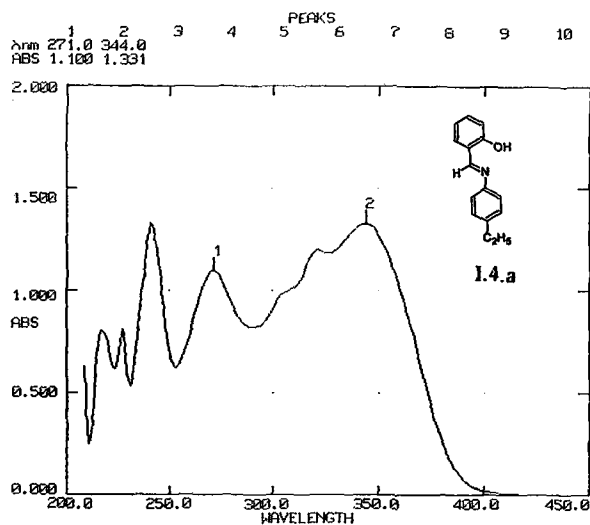
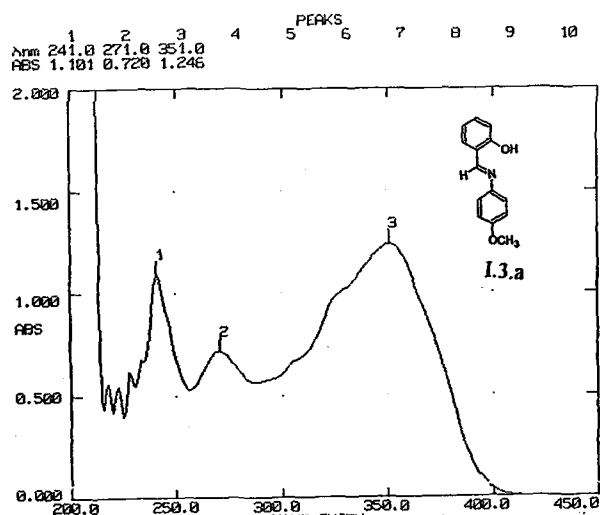
Wilson, J.G., Fraser, I.W., Garnett, J.L. ve Gregor, I.K., (1975), “ Studies in Negative Ion Mass Spectrometry.V. Comparision of Positive and Negative Ion Mass Spectra of Copper(II) Complexes of Bidentate Schiff base Ligands,” *Org.Mass.Spectrom.*,10(12):1047-1057. Chemical Abstract: 1976, Vol.84,104609 f.

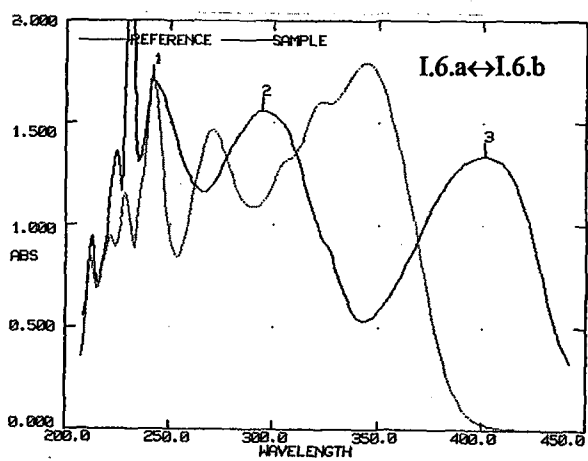
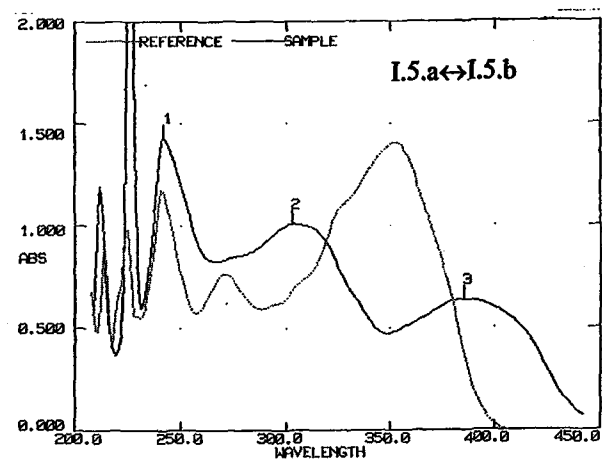
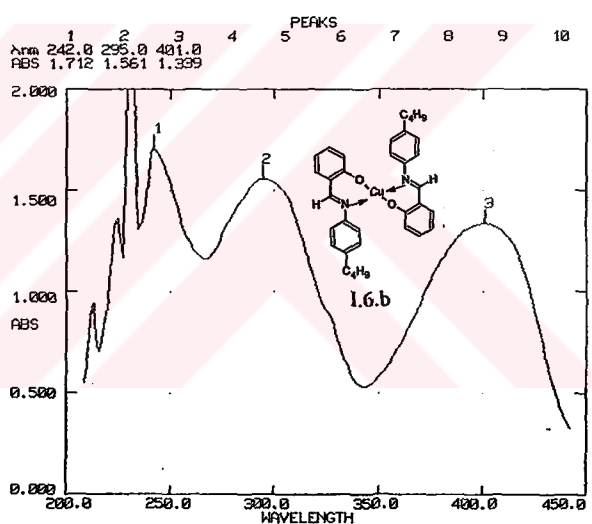
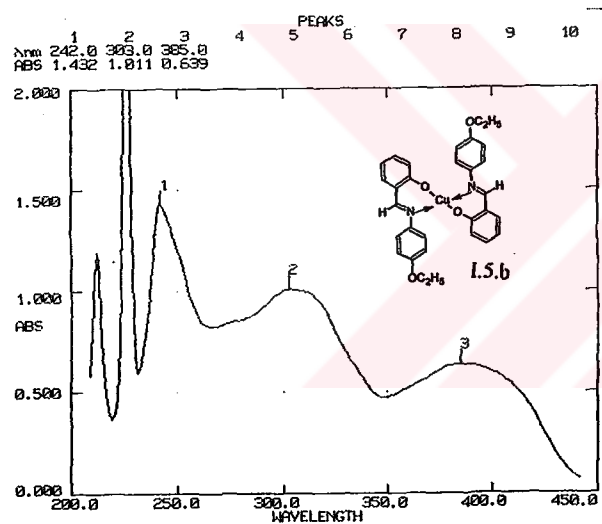
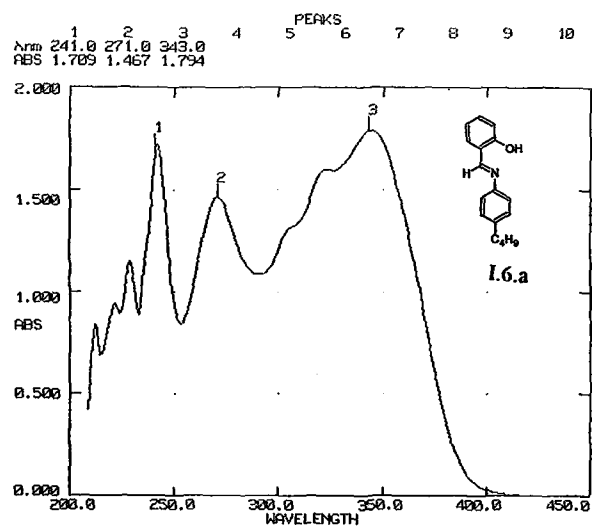
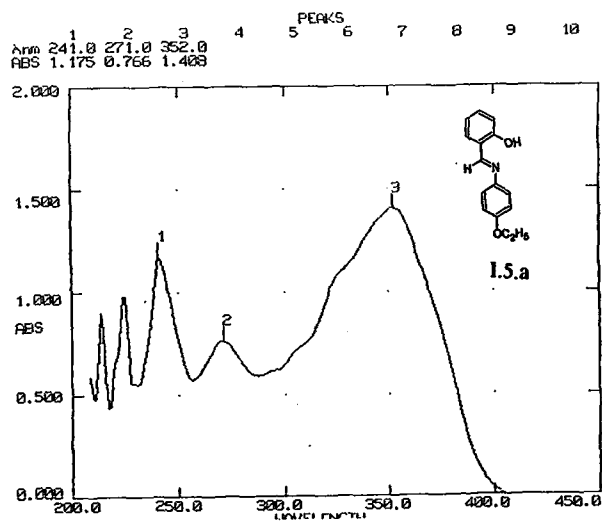
Worman, J.J., Pool, G.L. ve Jensen, W.P.(1970), “Comparison of Electronic Spectra Carbonyls, Tiocarbonyls and Azomethines”, *Journal of Chemical Education*, 47(10):709-710.

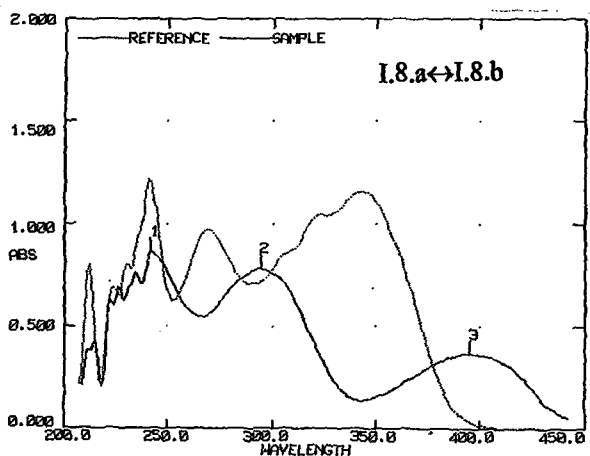
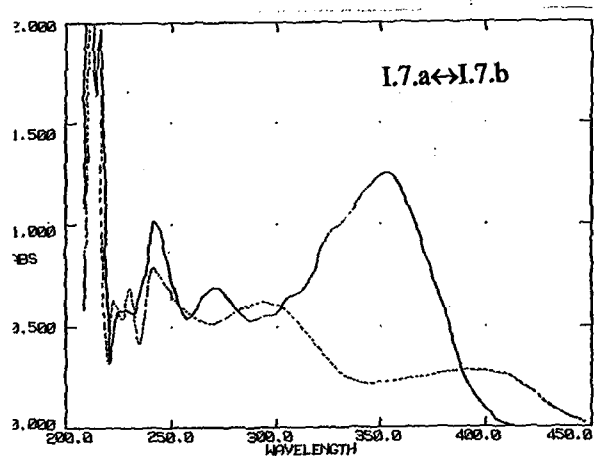
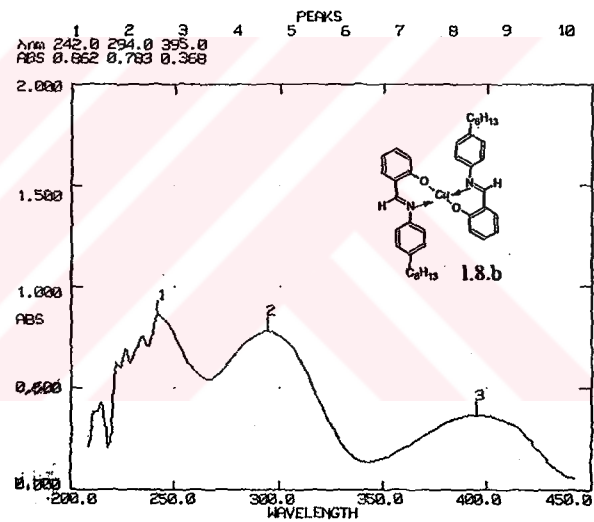
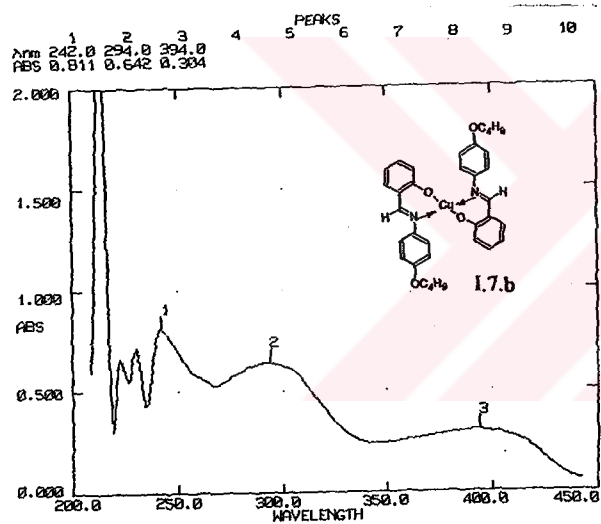
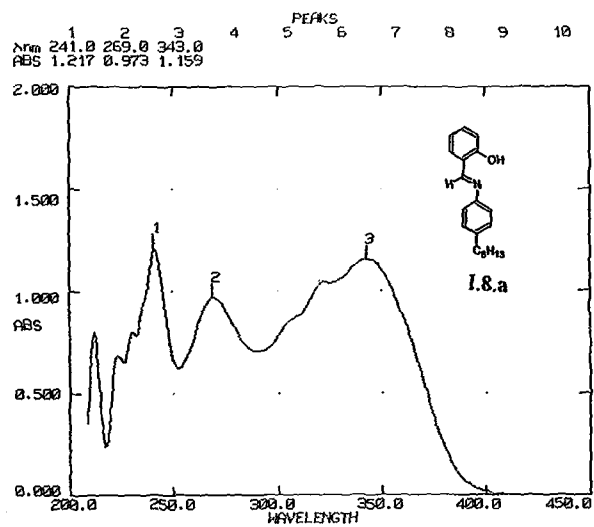
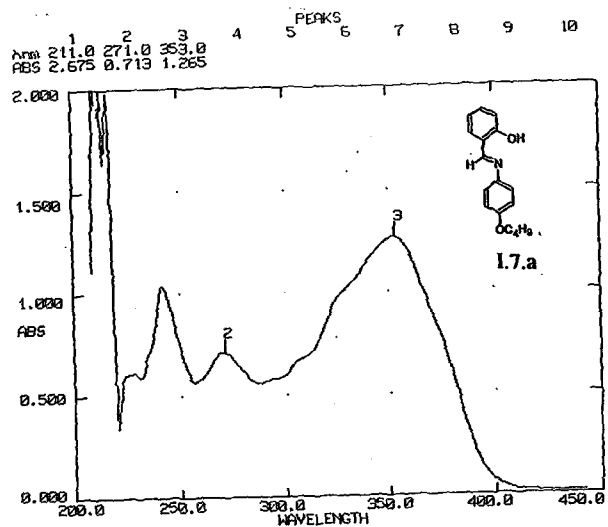


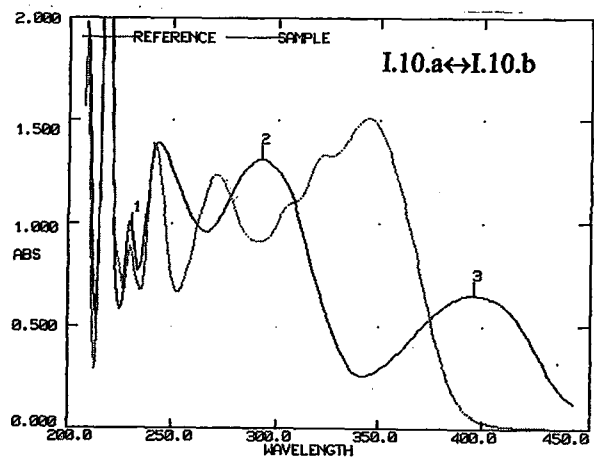
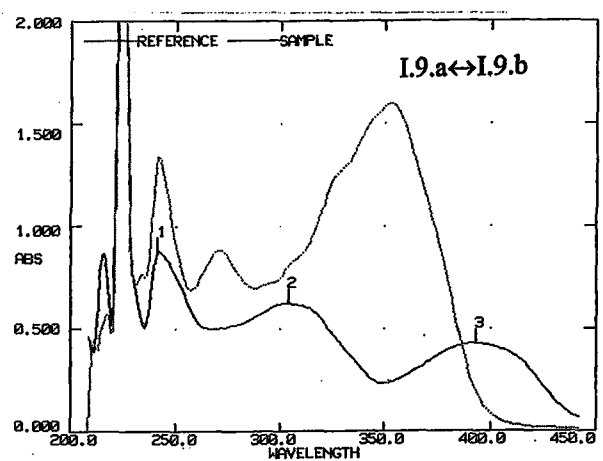
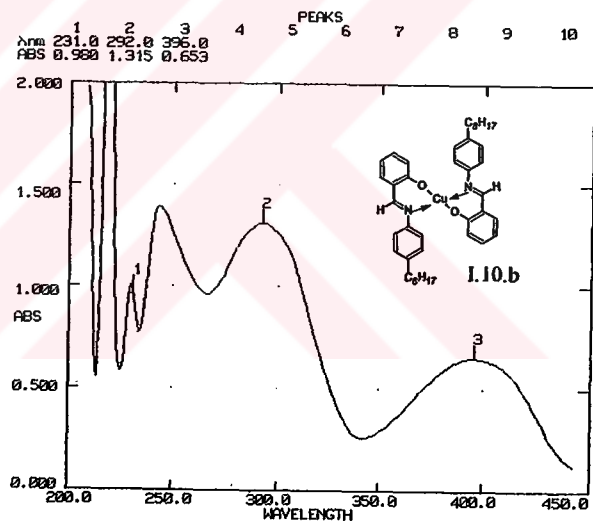
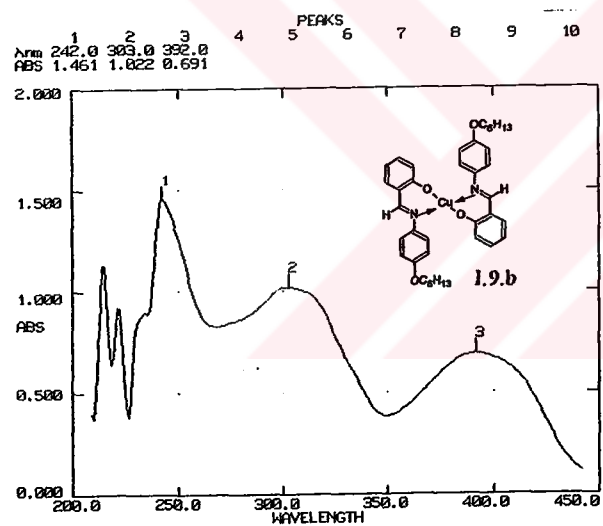
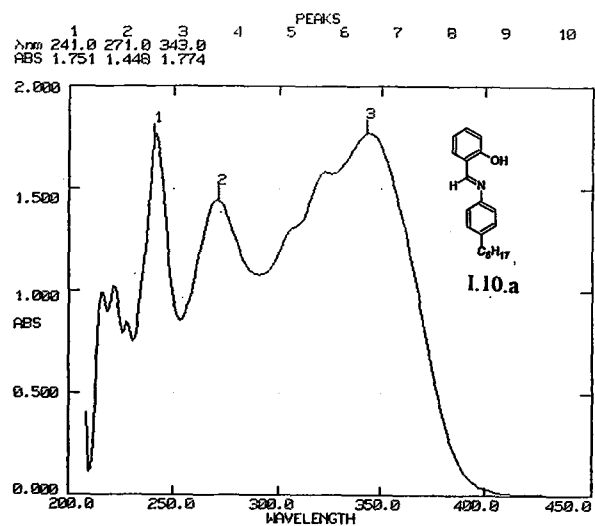
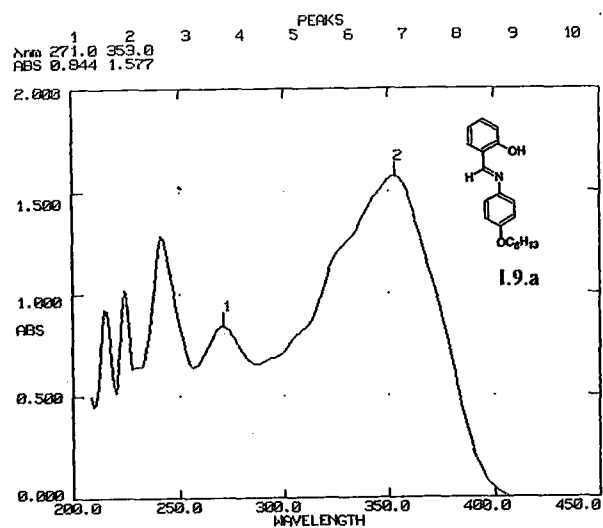
Ek 1 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrumları

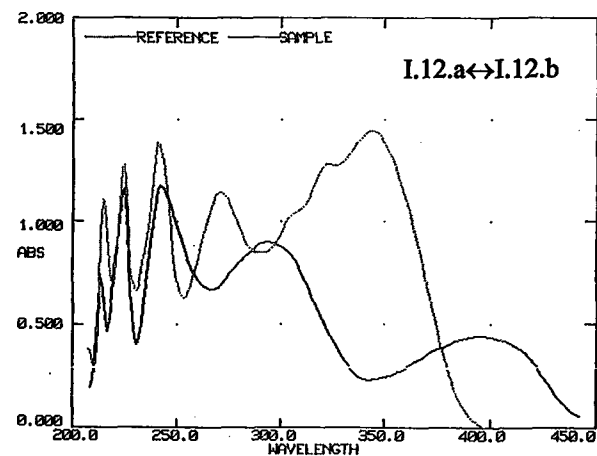
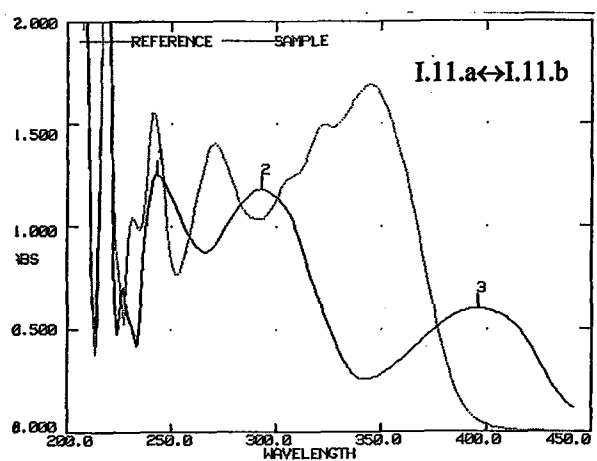
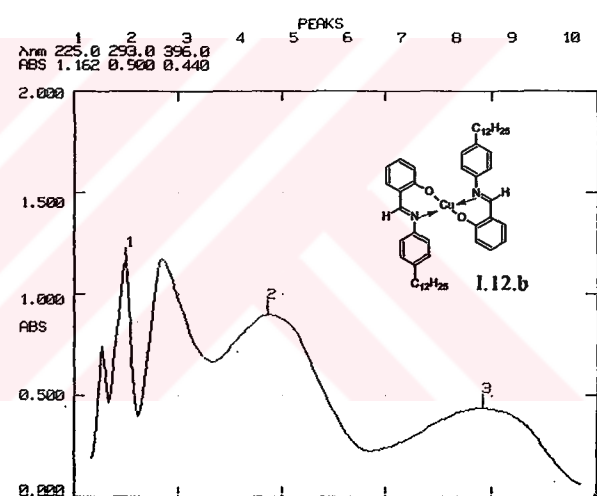
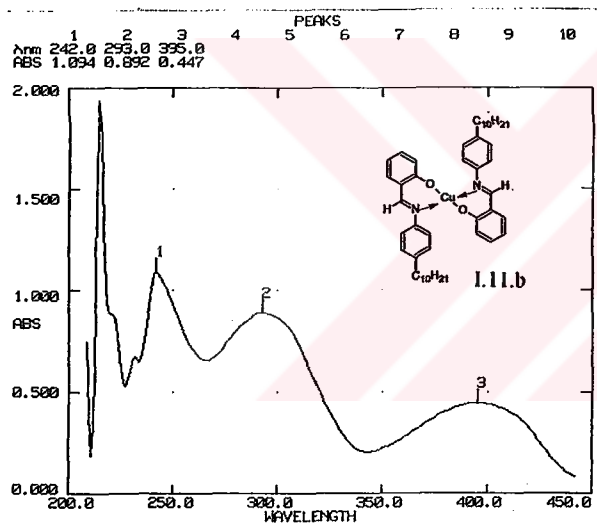
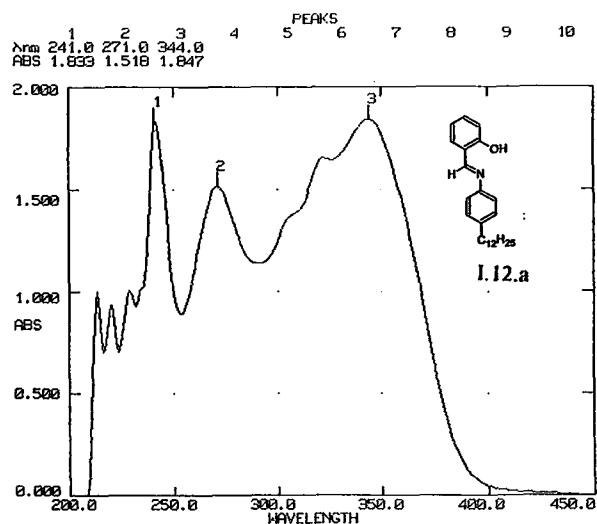
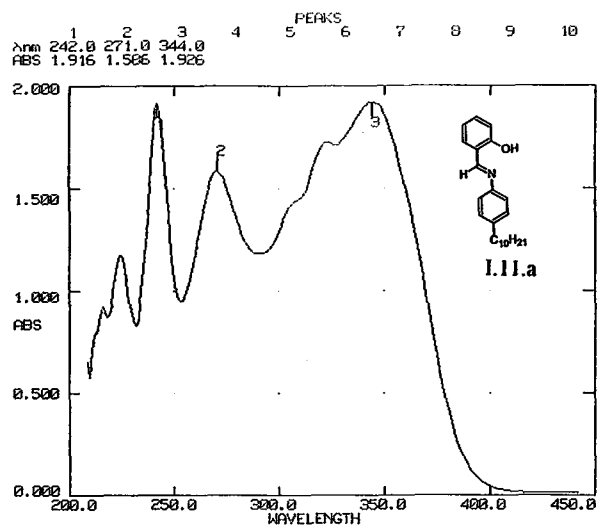


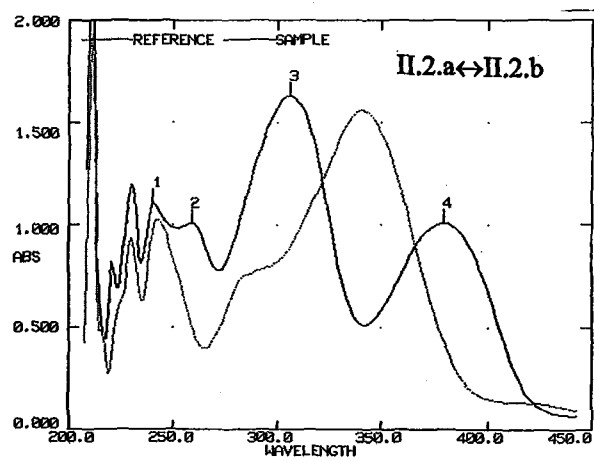
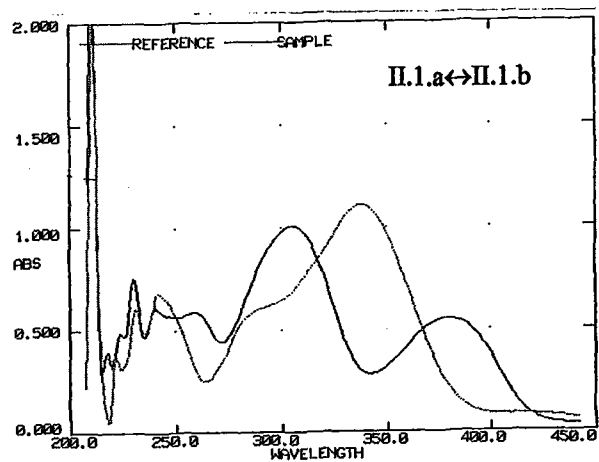
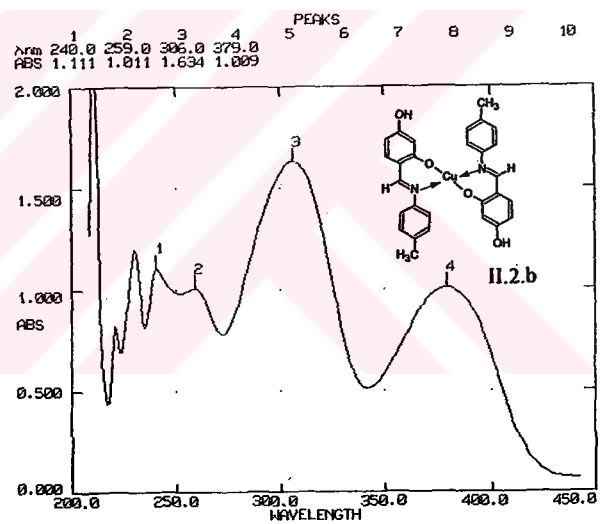
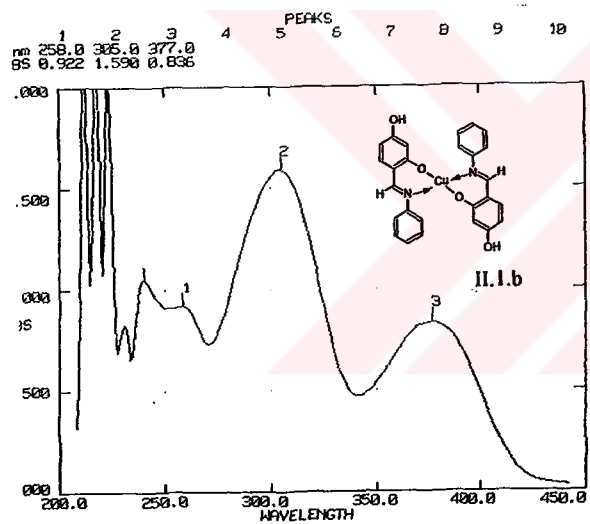
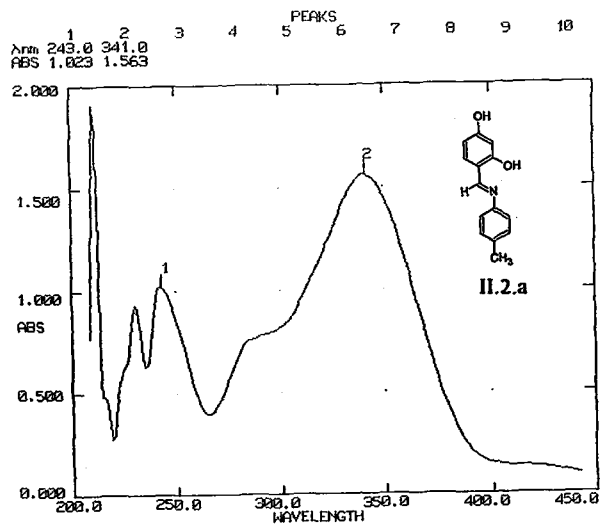
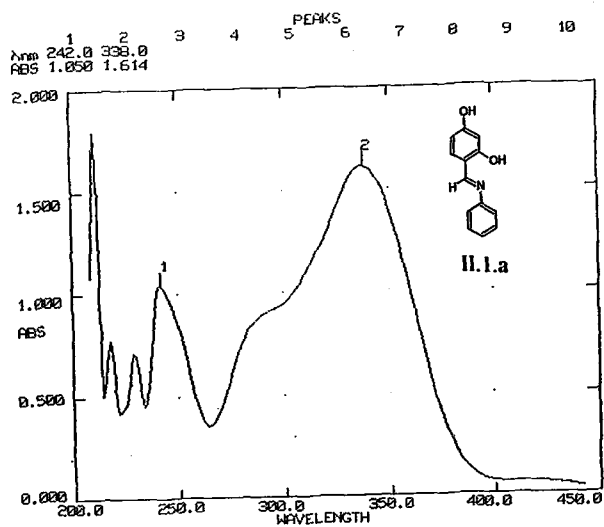


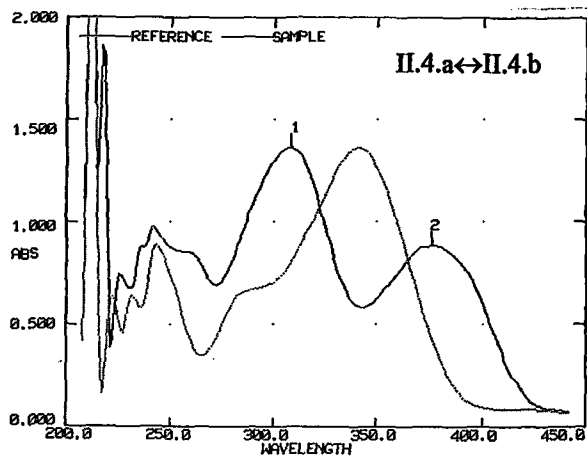
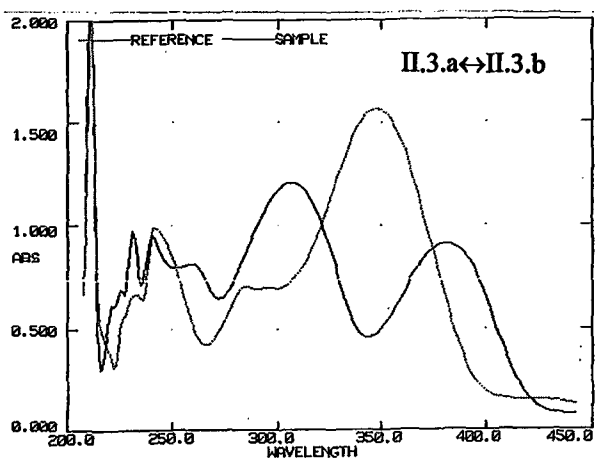
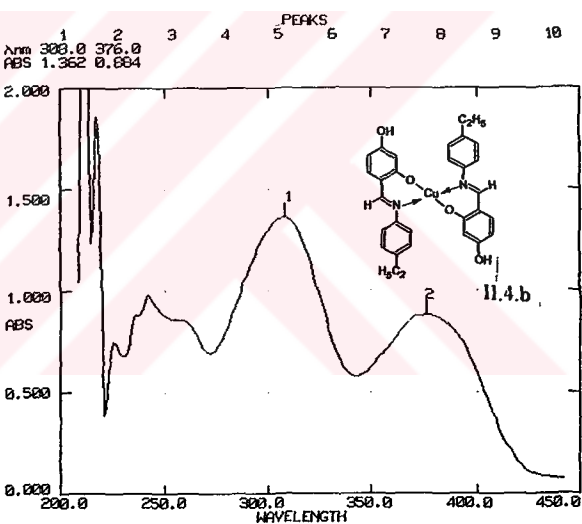
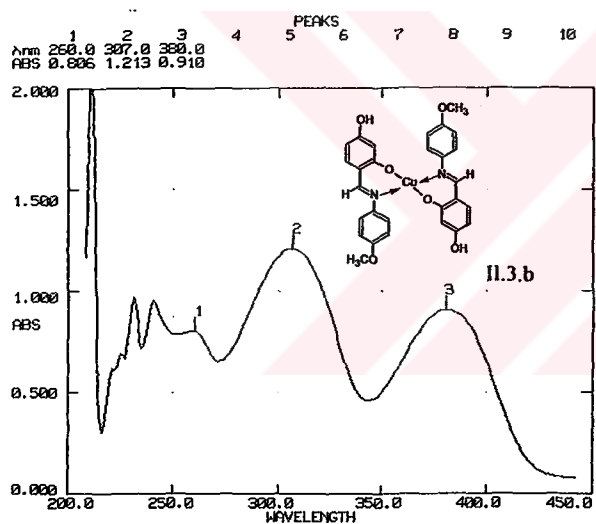
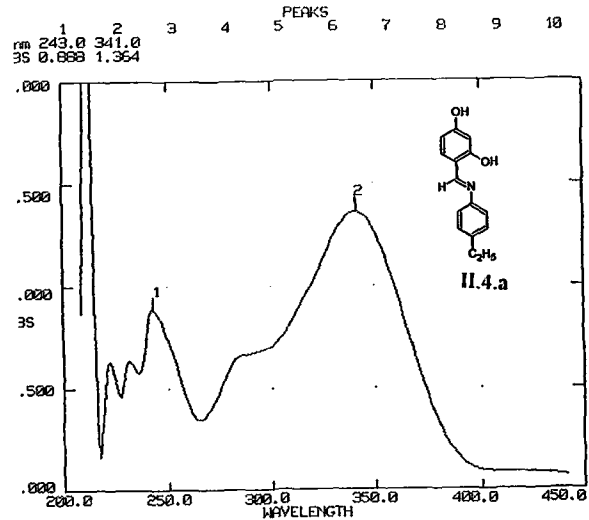
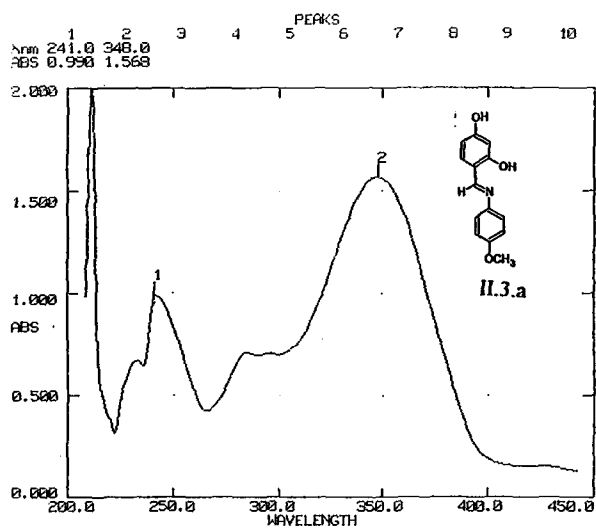


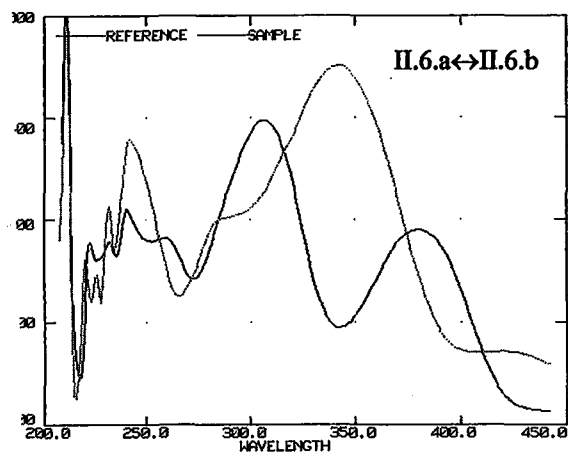
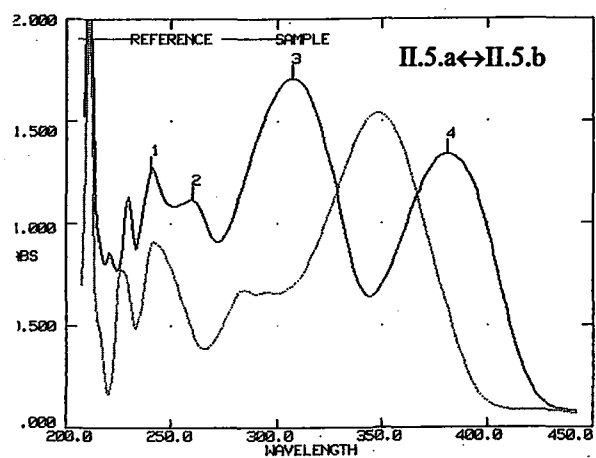
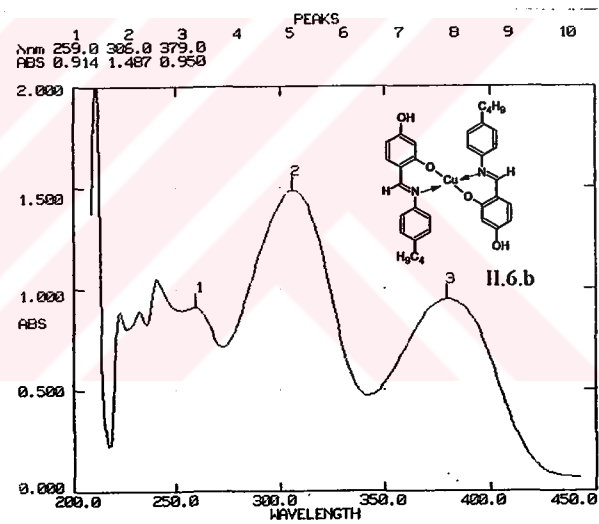
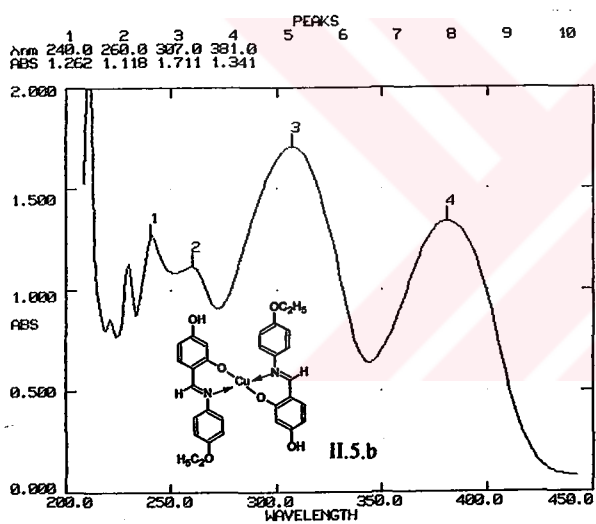
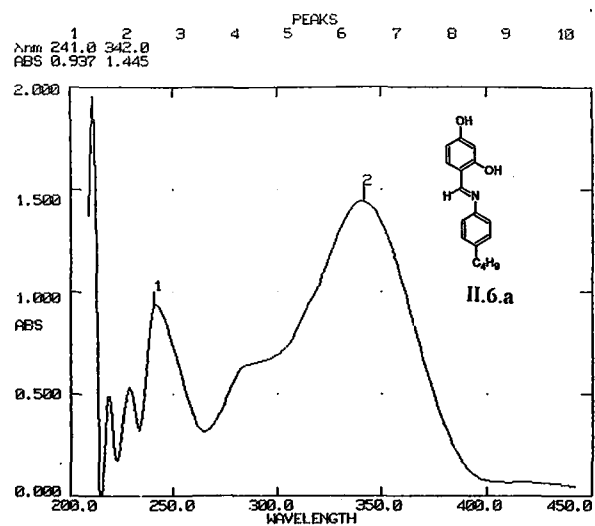
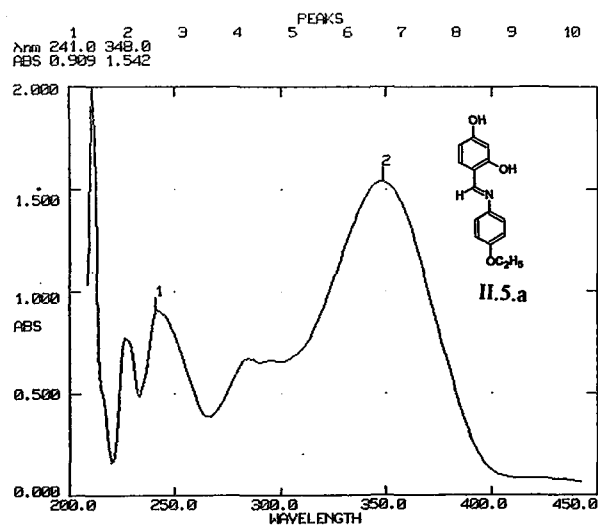


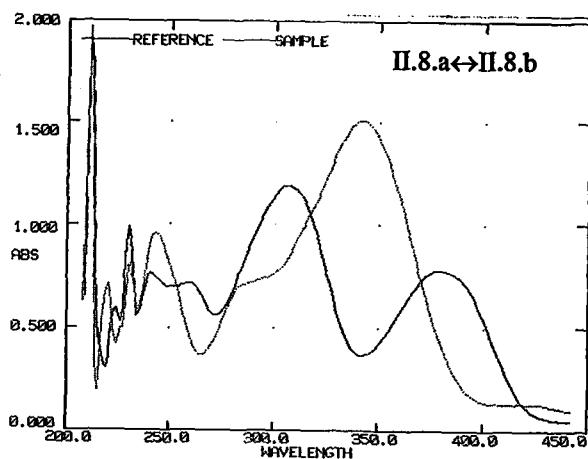
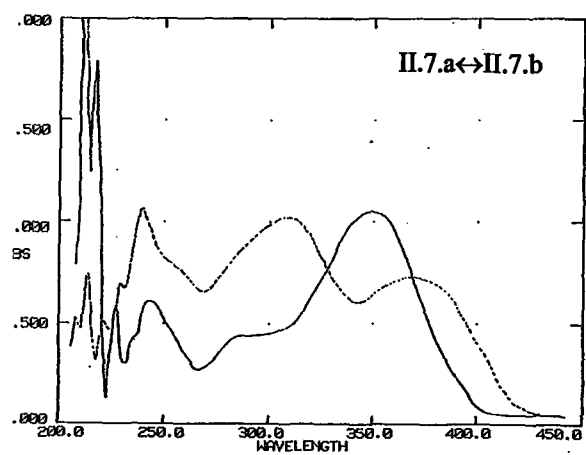
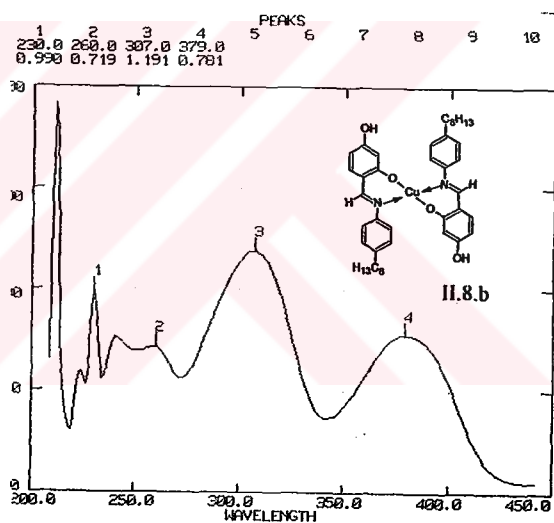
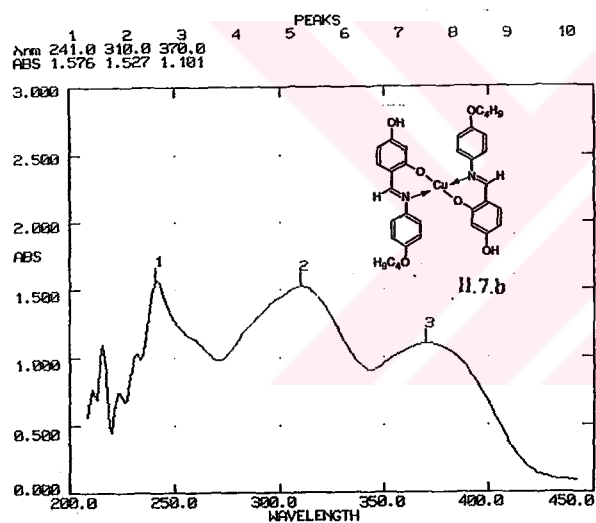
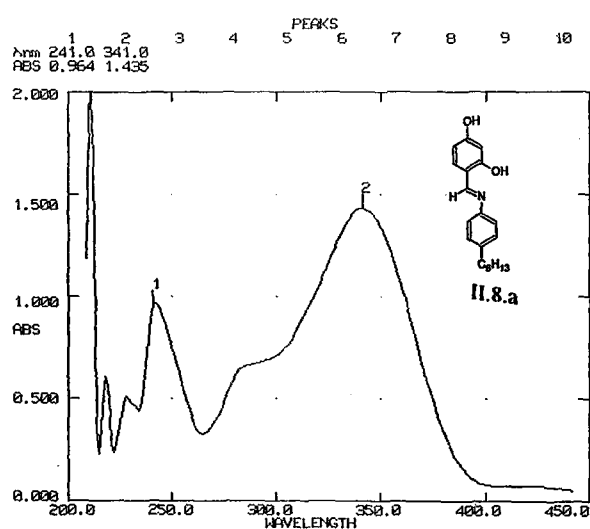
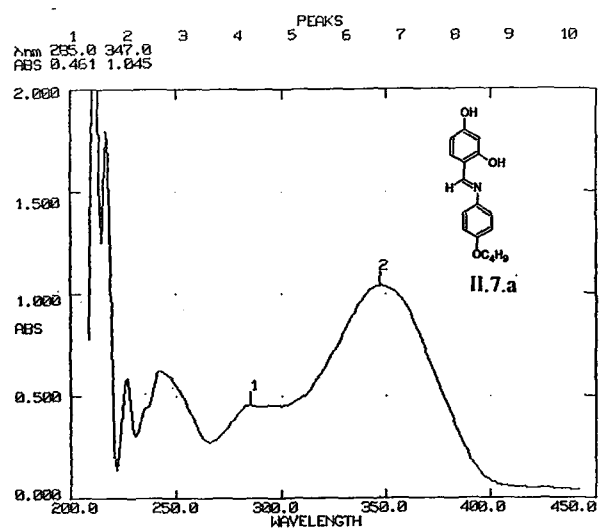


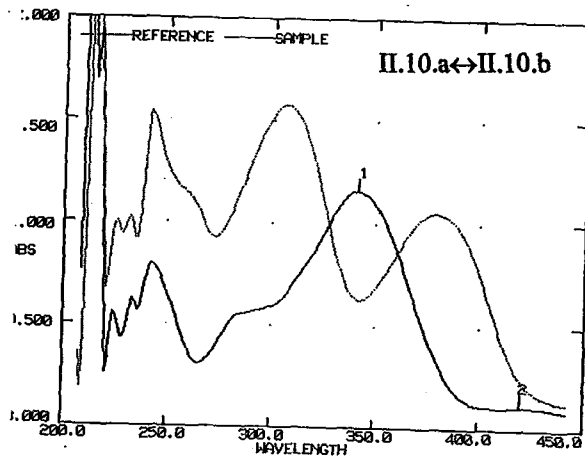
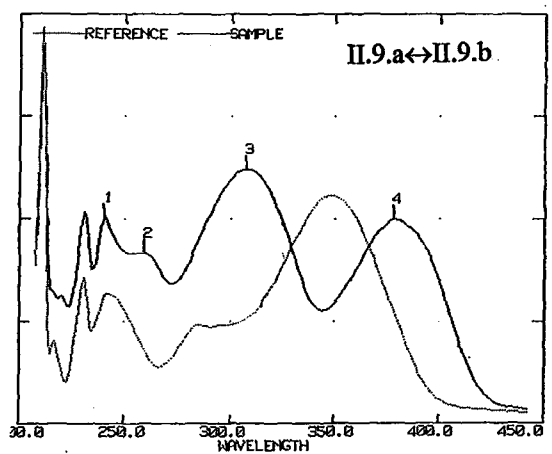
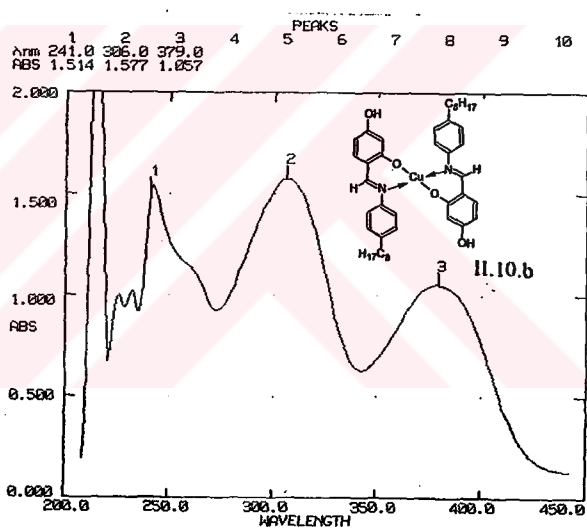
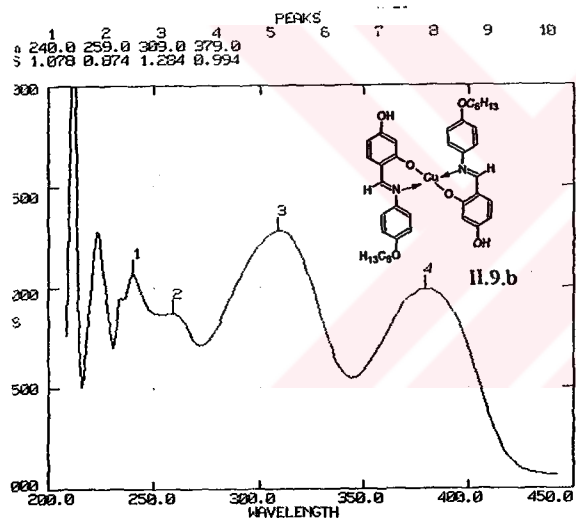
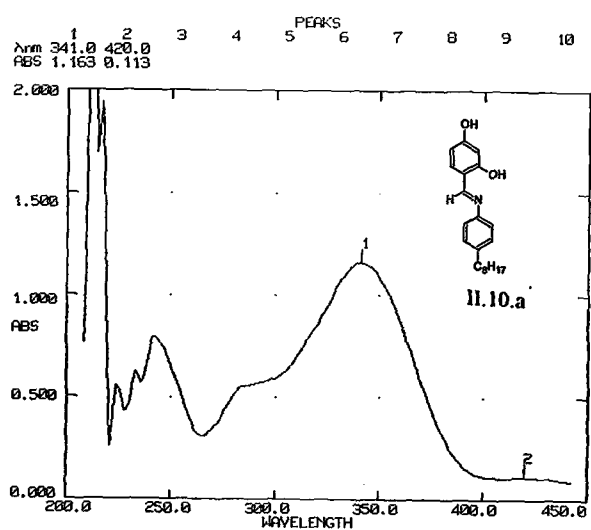
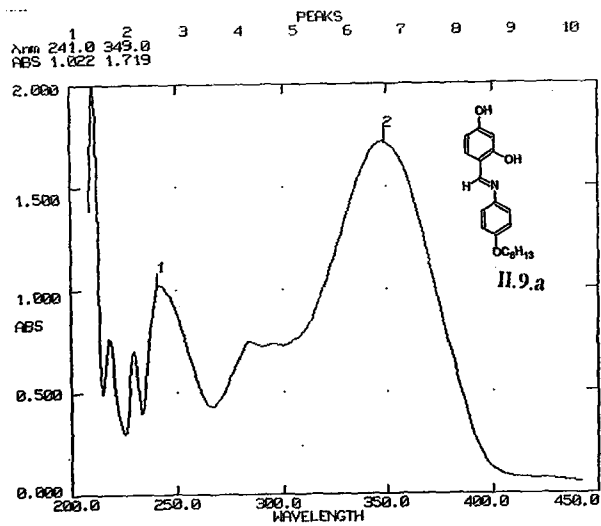


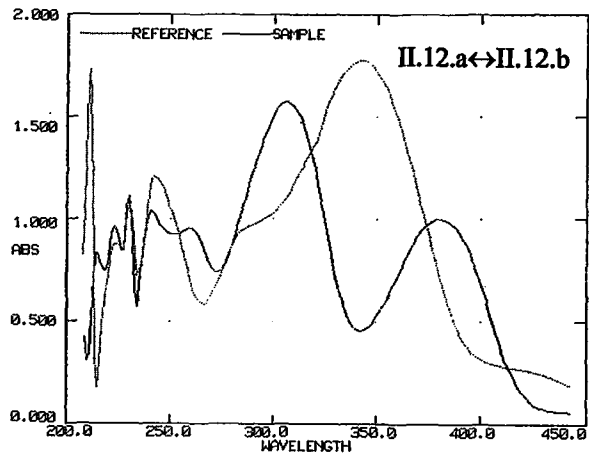
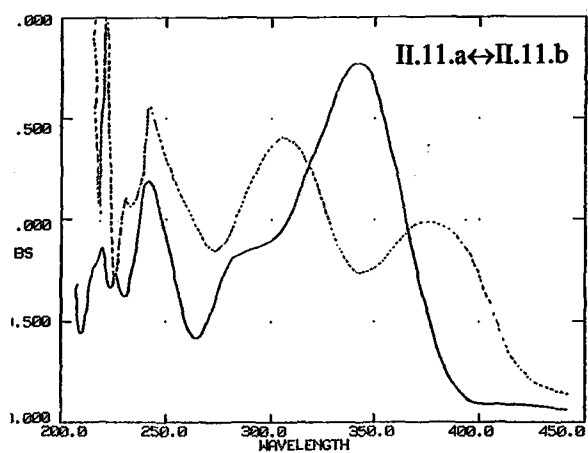
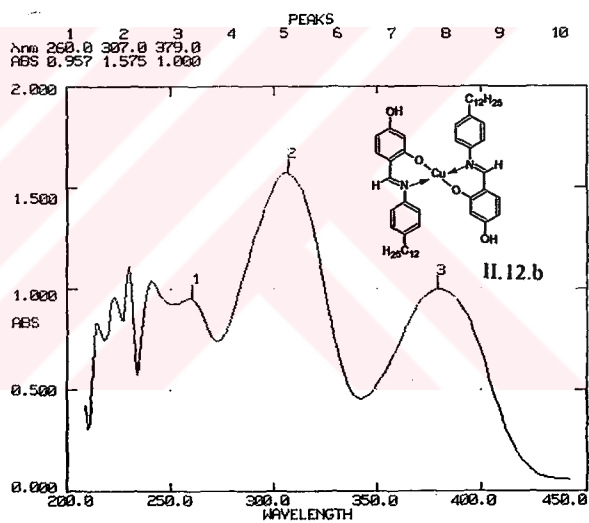
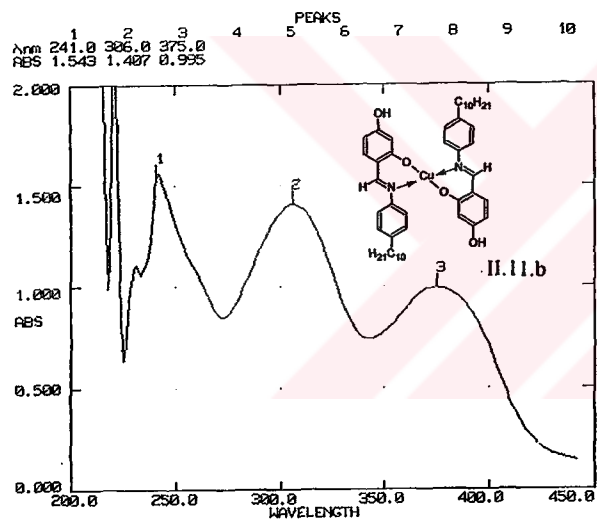
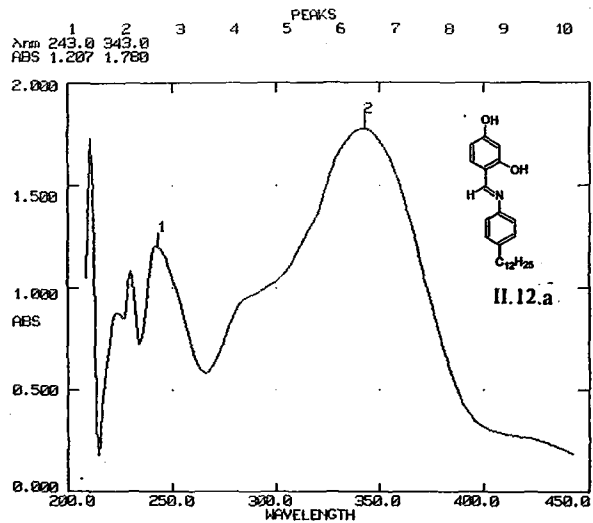
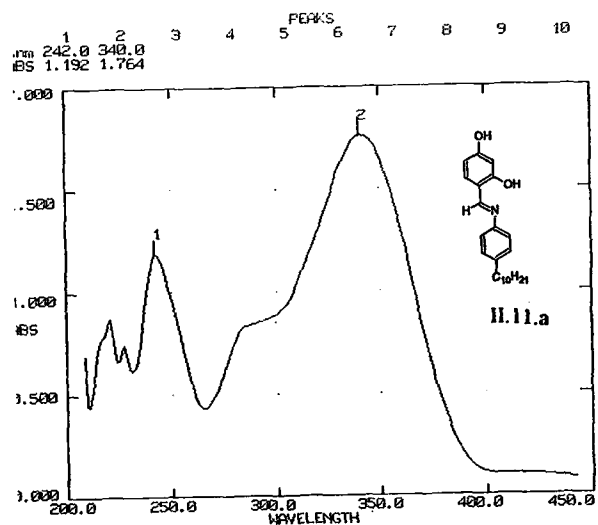


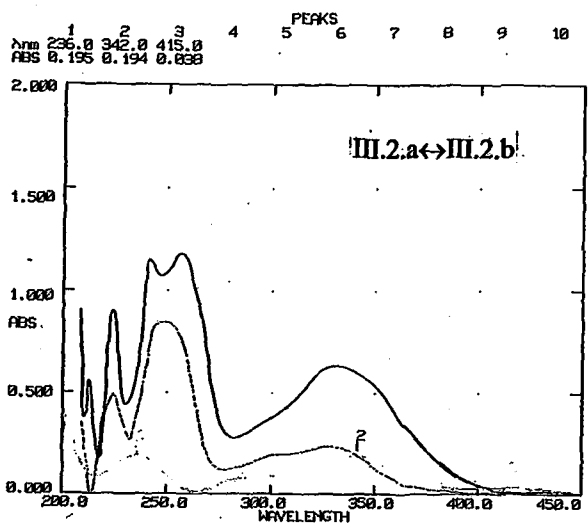
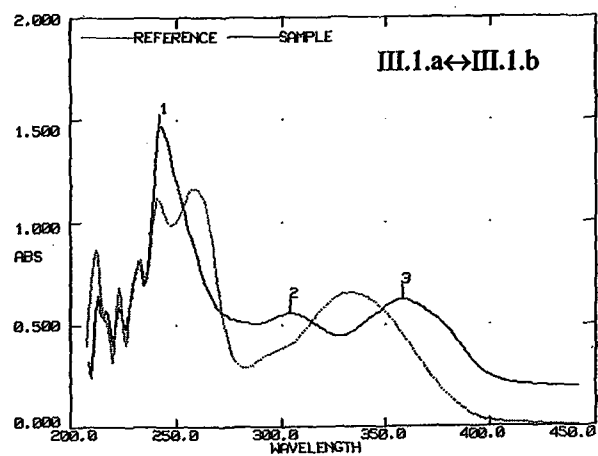
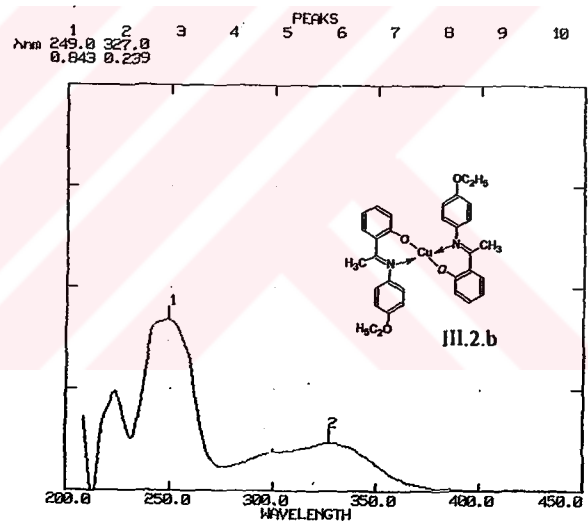
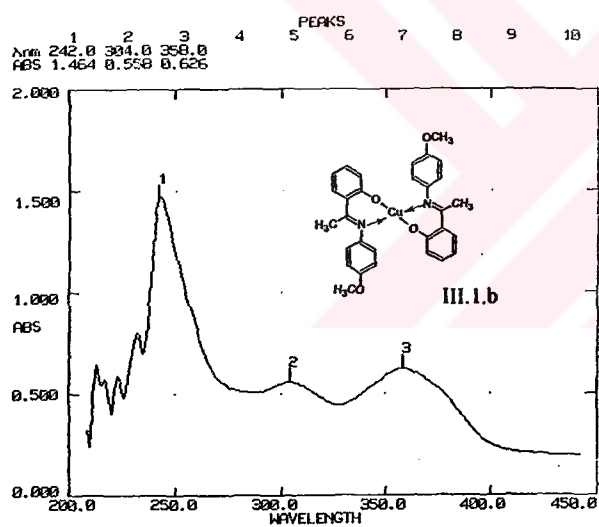
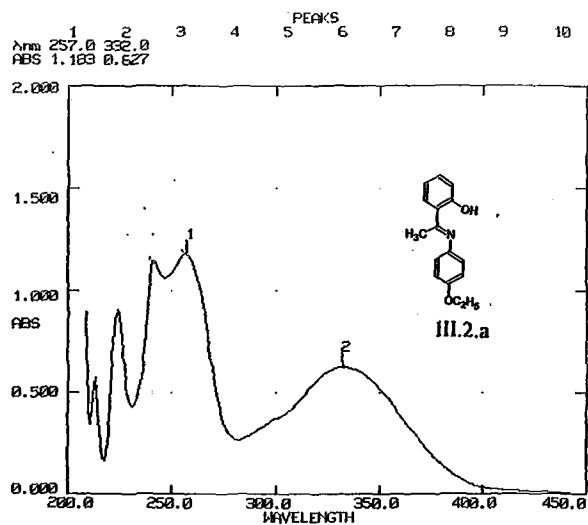
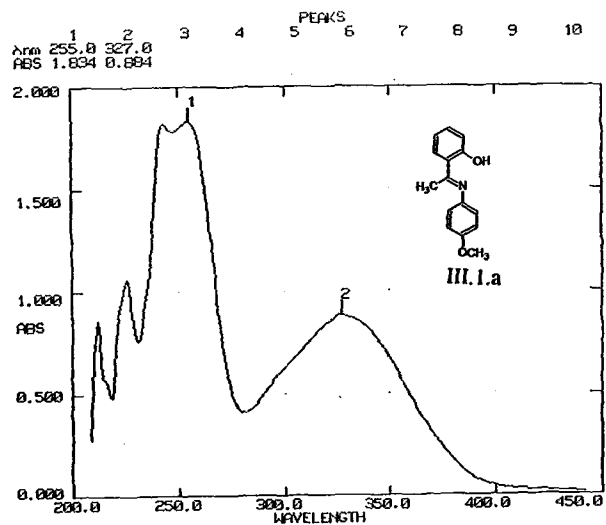


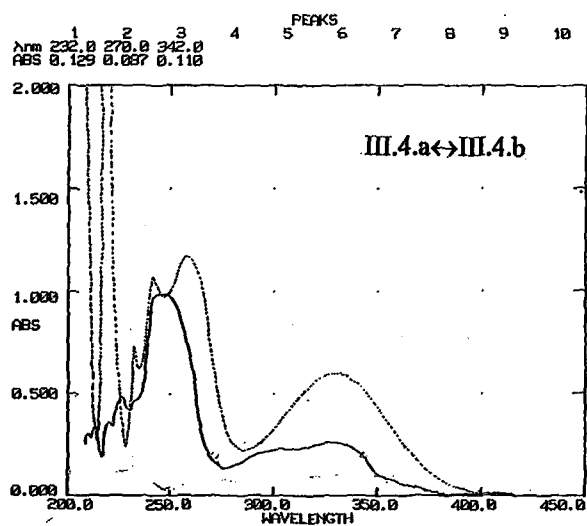
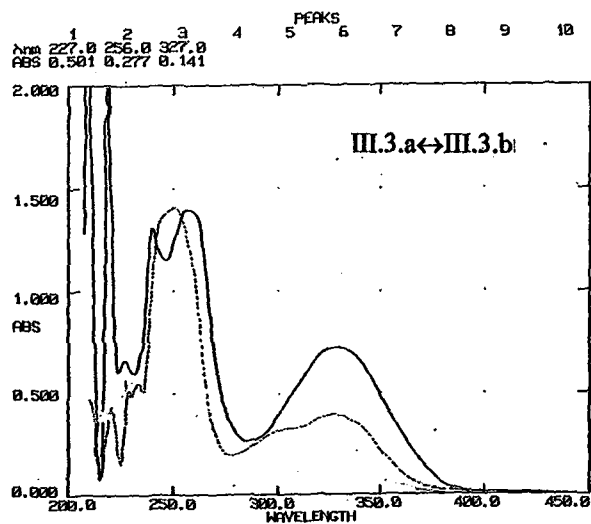
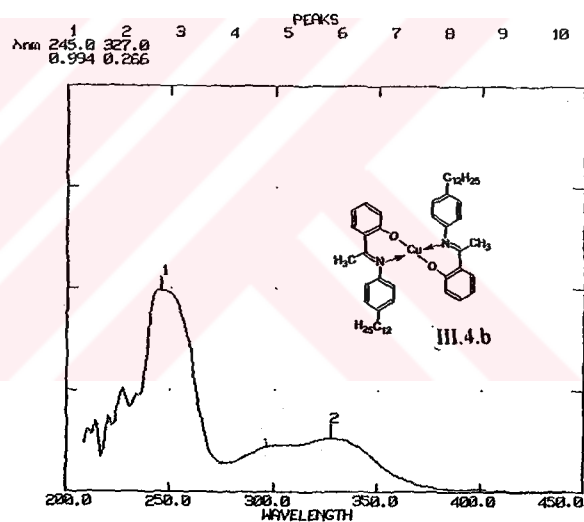
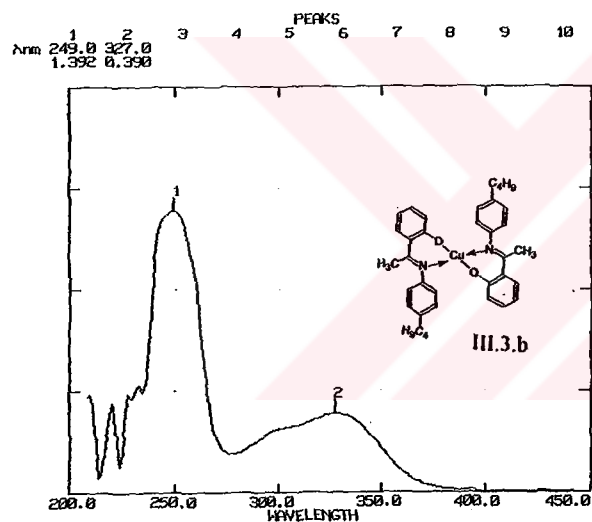
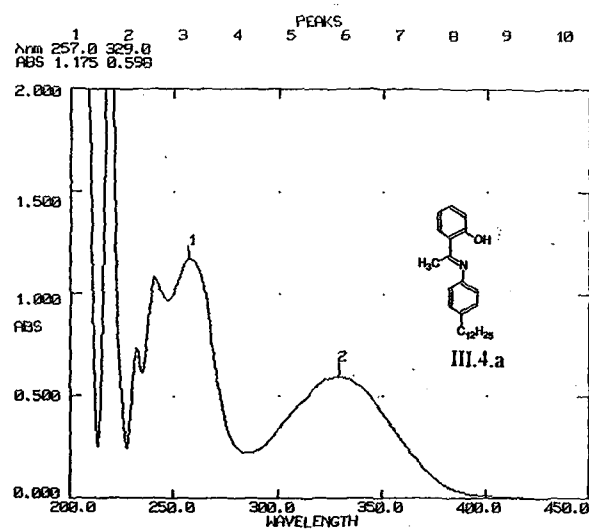
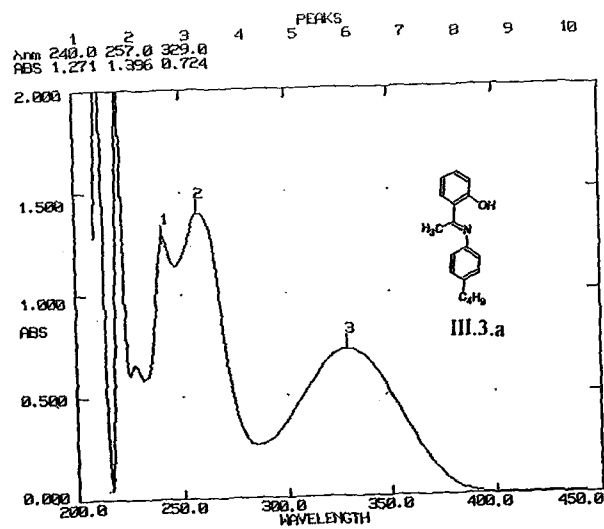




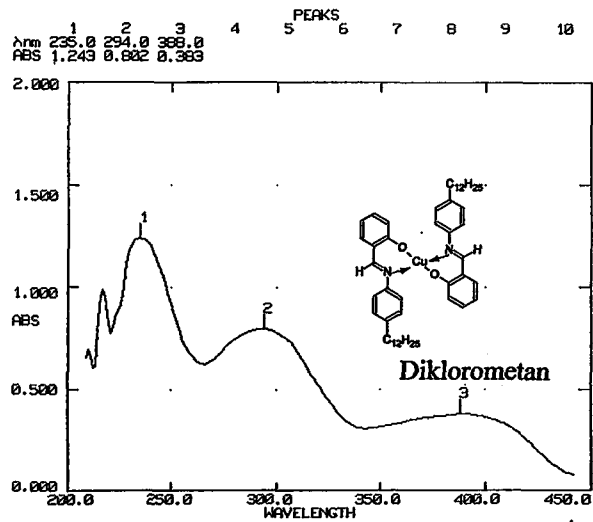
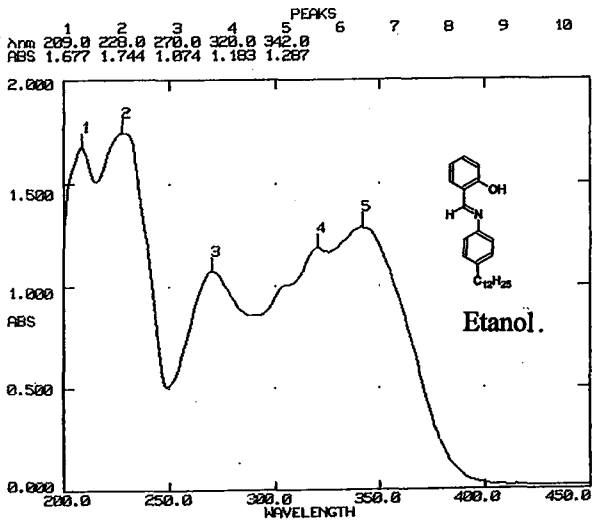
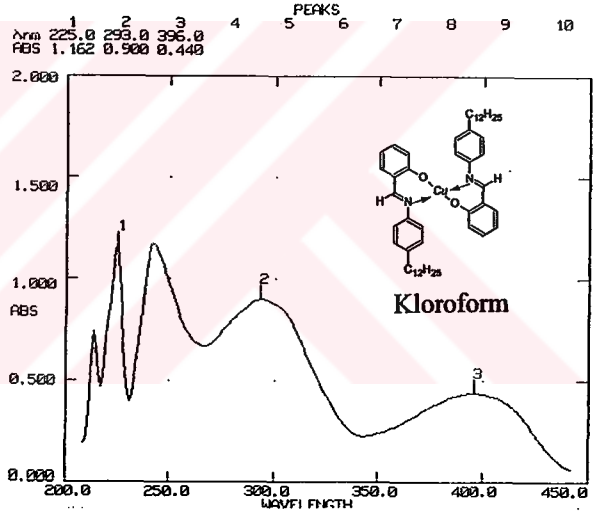
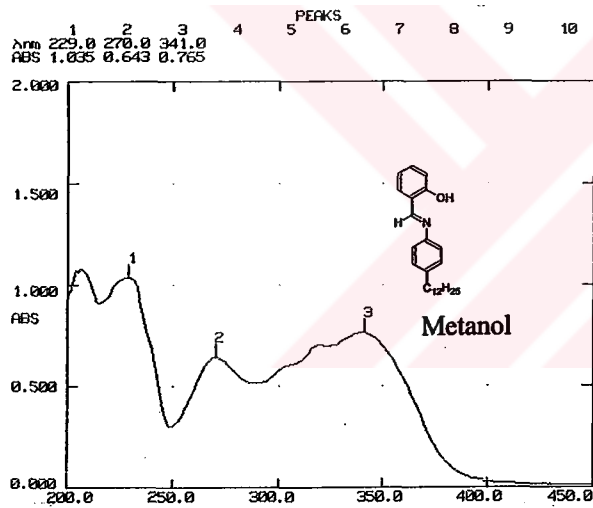
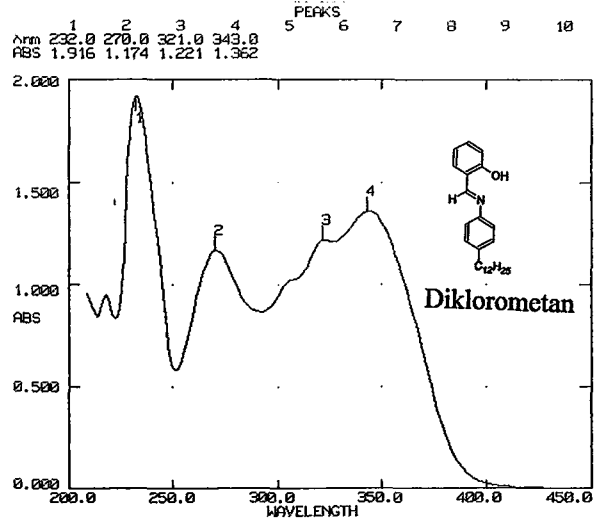
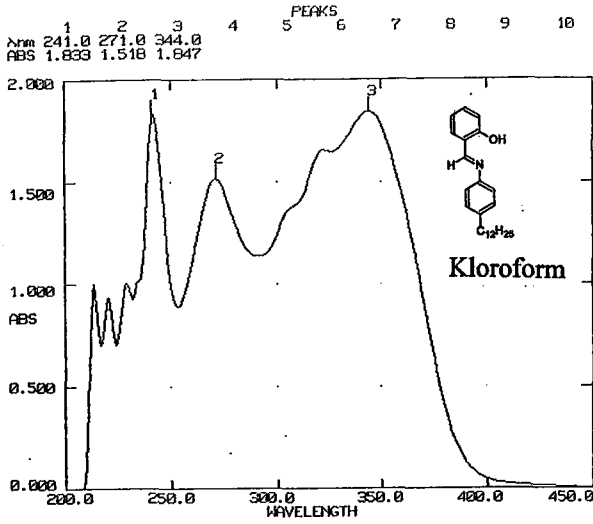


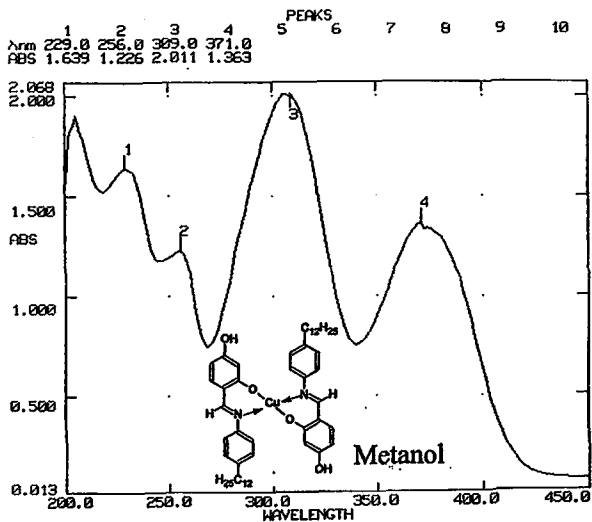
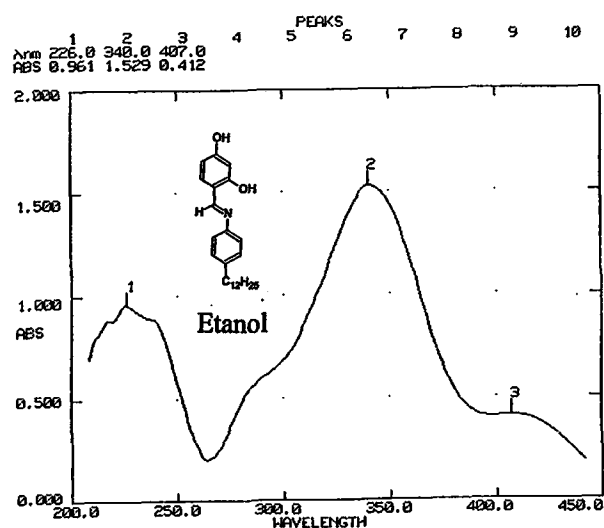
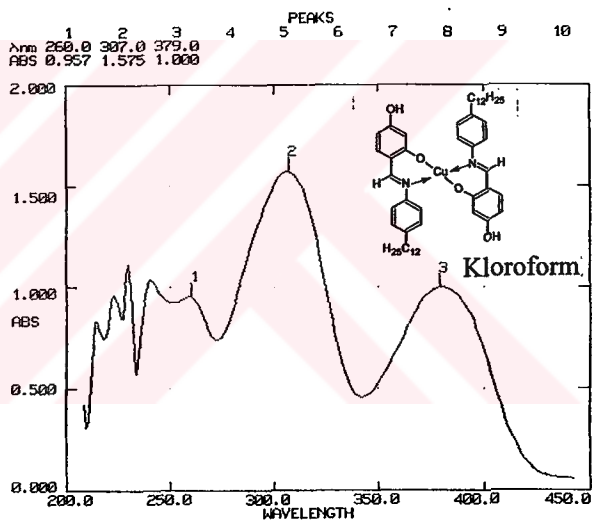
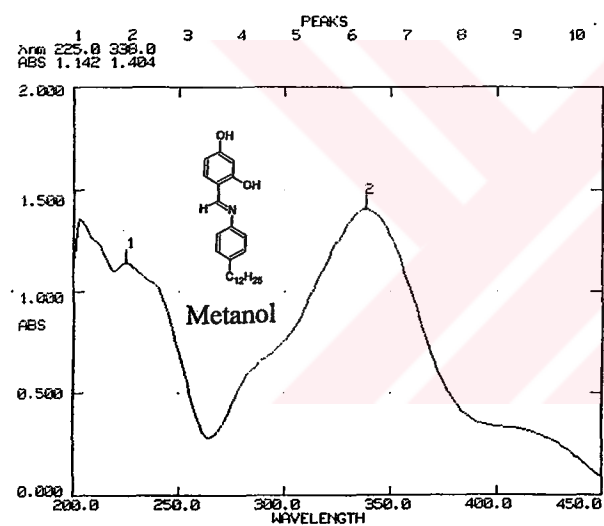
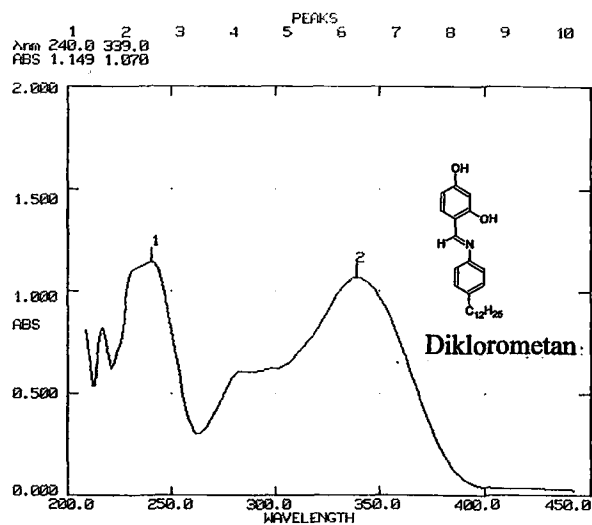
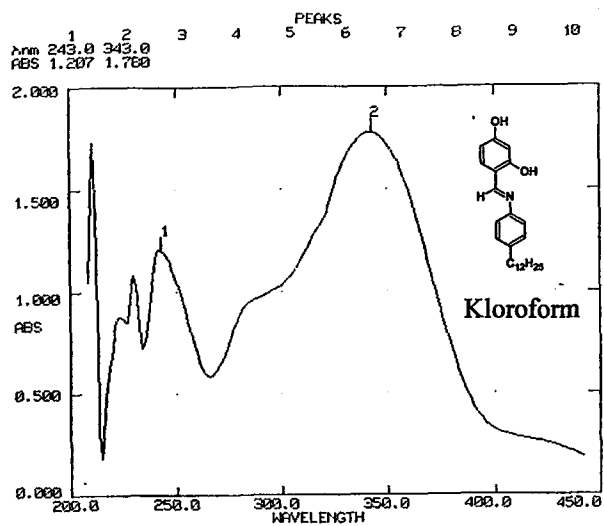


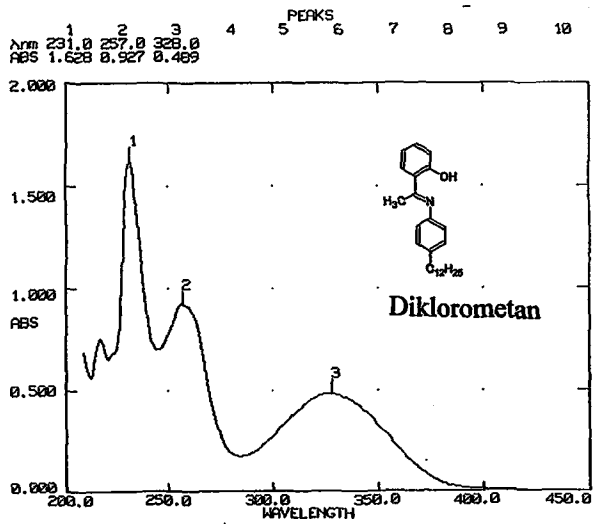
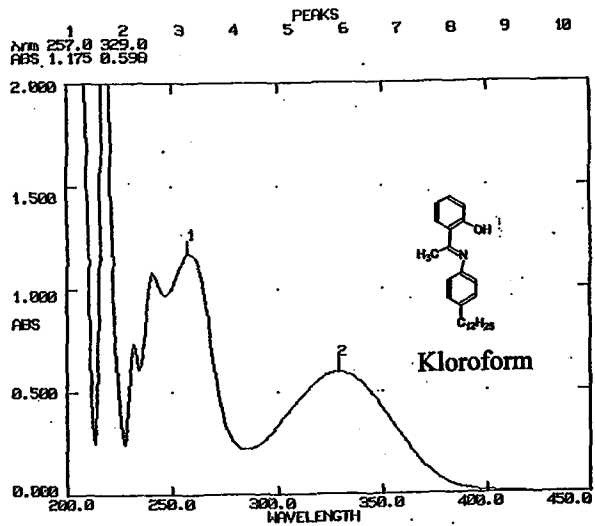
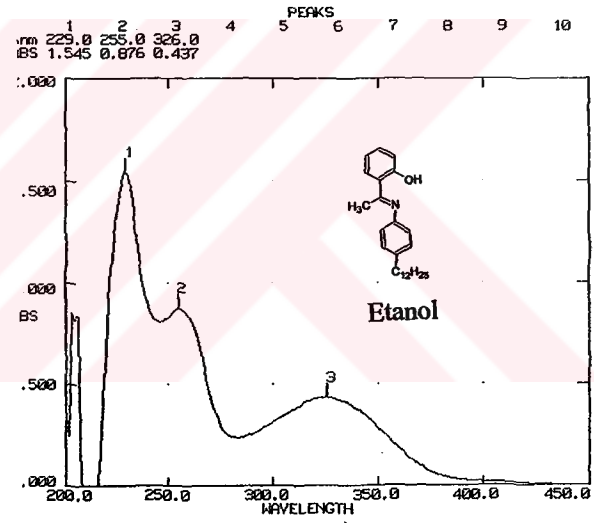
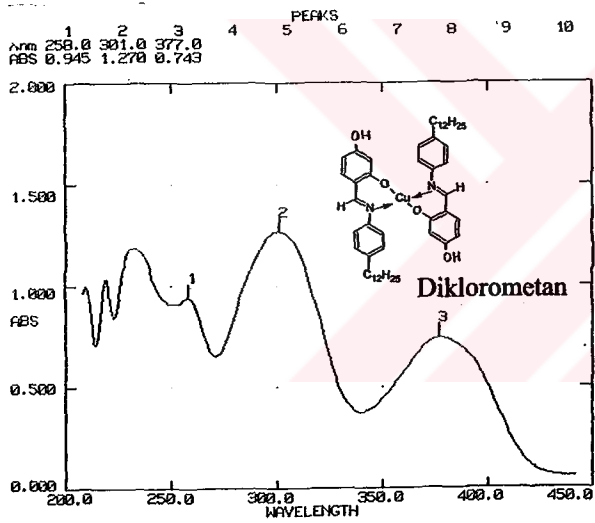
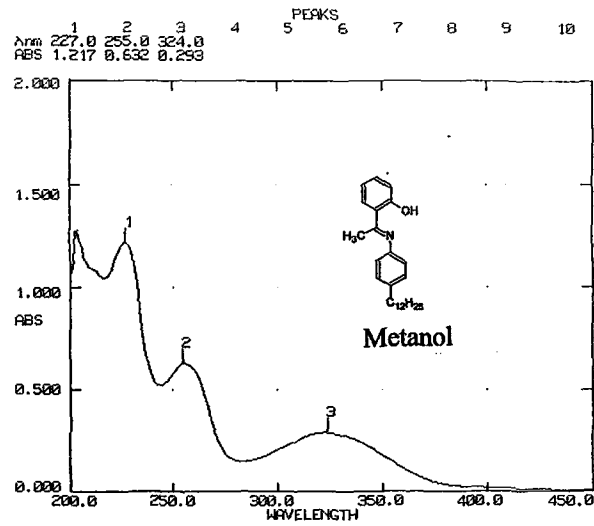
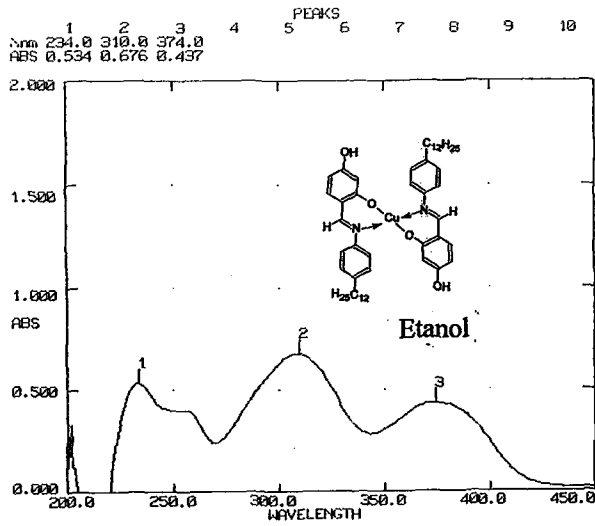


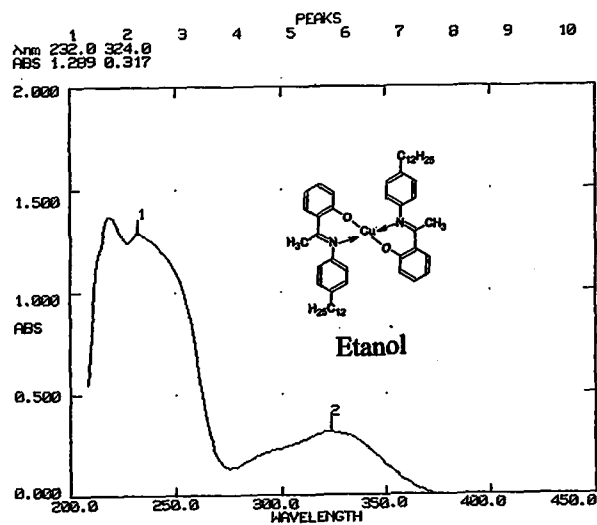
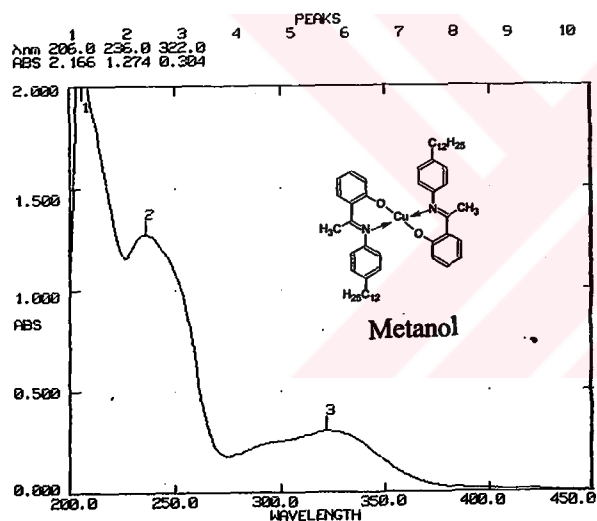
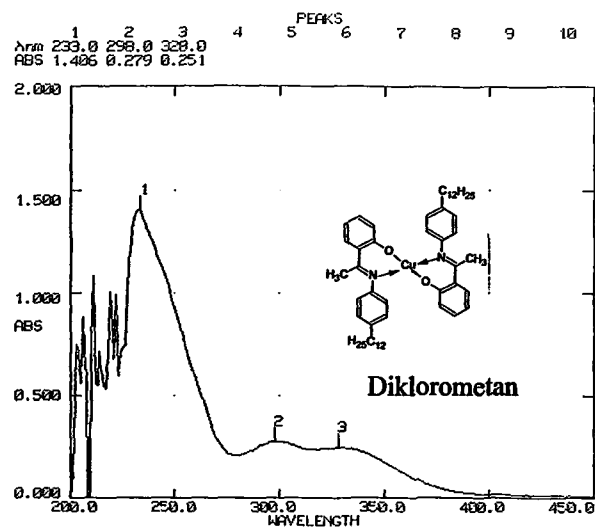
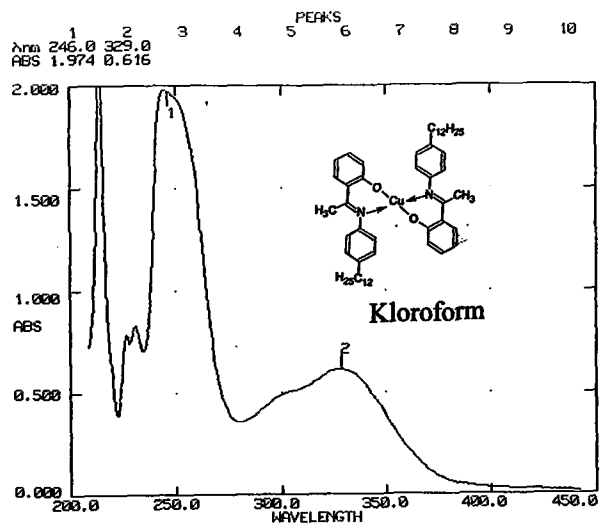


Ultraviyole-Görünür Bölge Geçişlerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi ile ilgili Spektrumlar

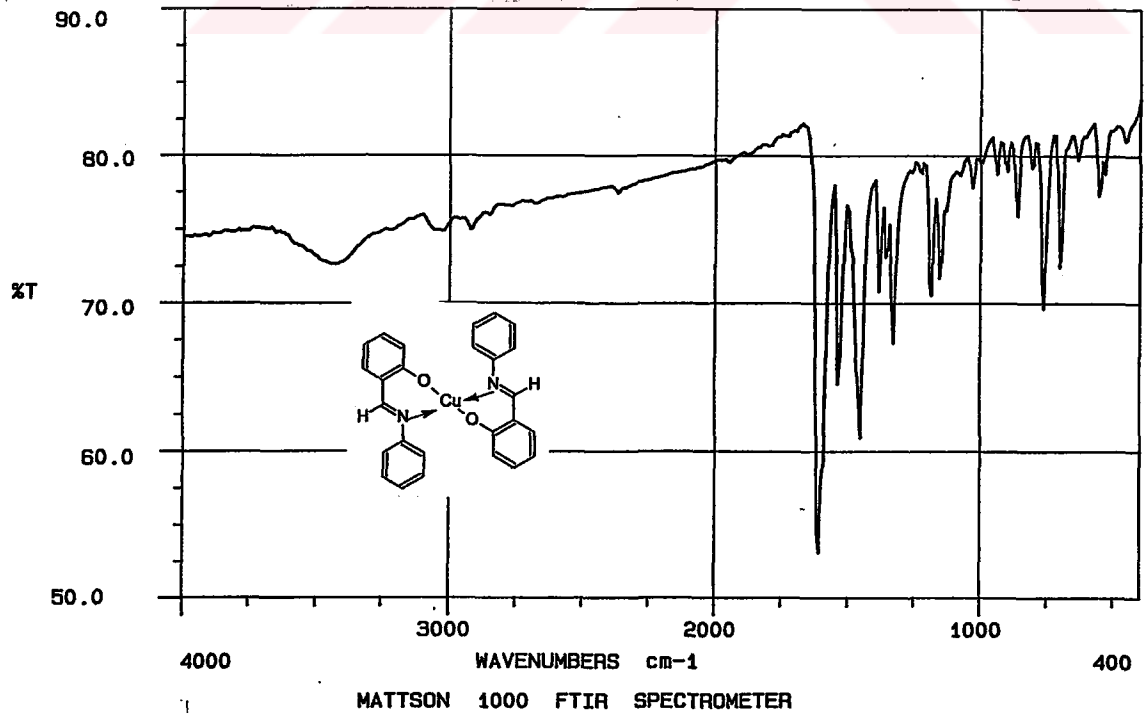
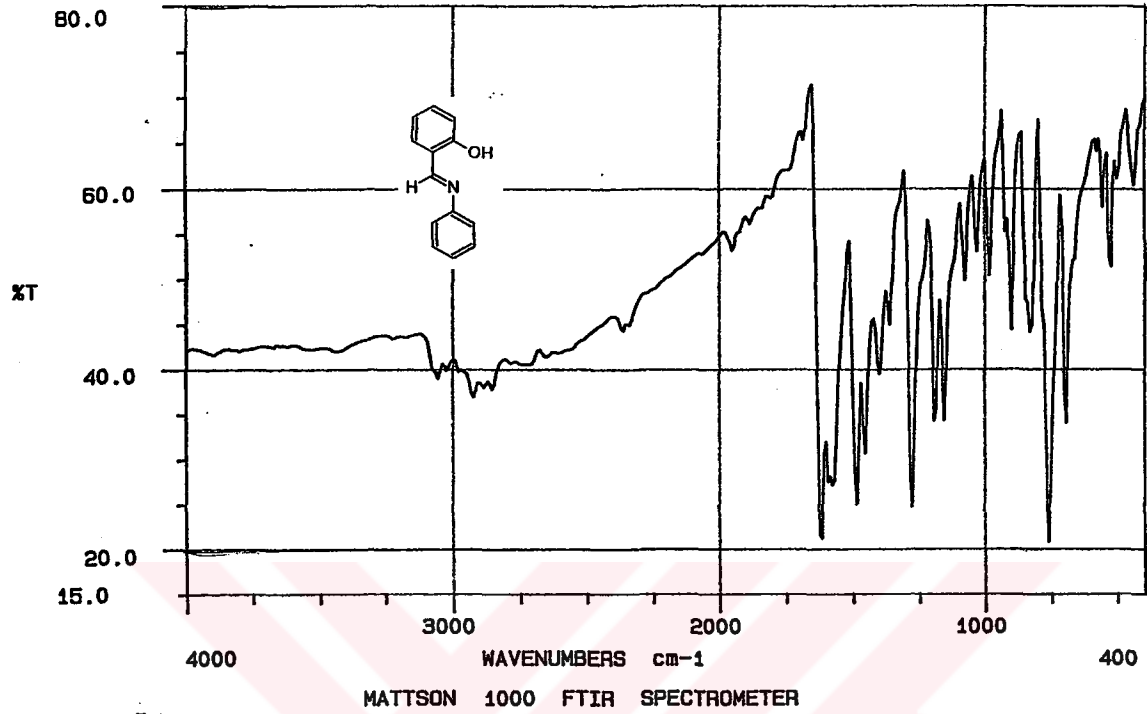


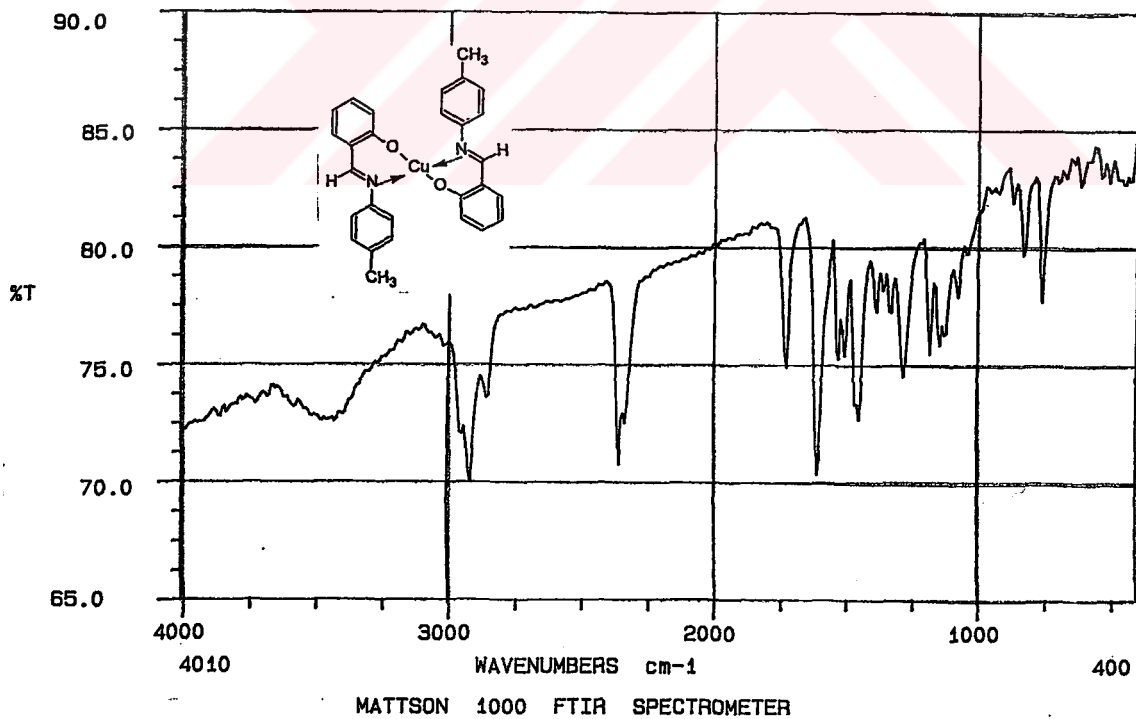
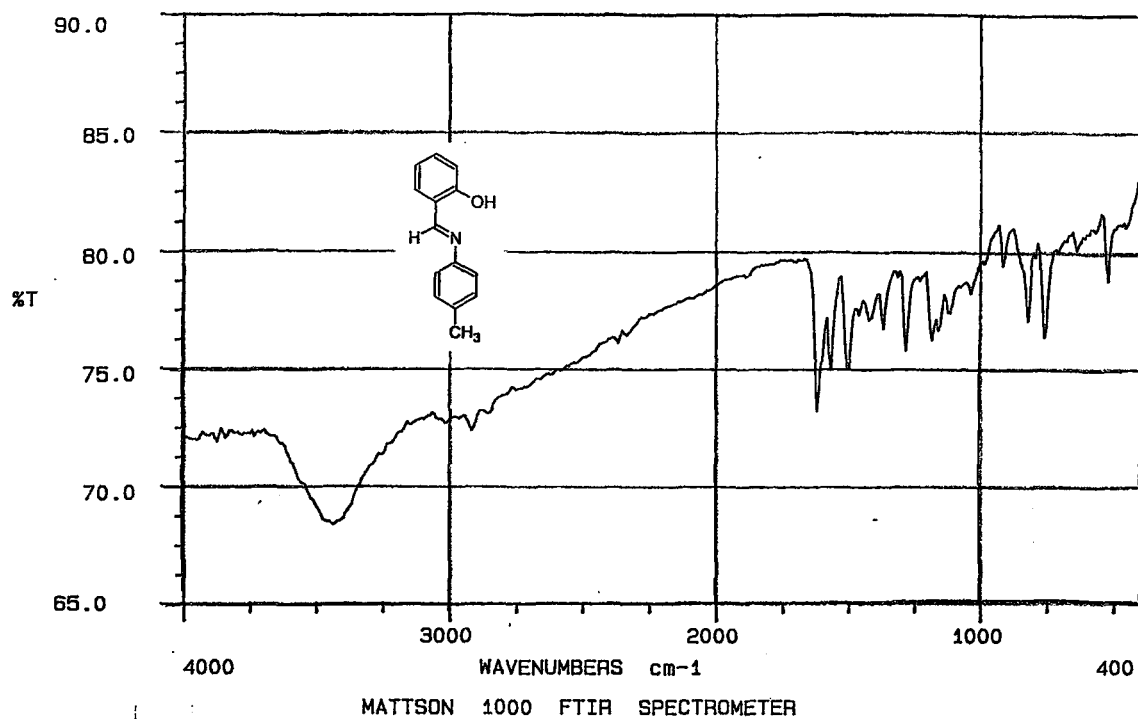


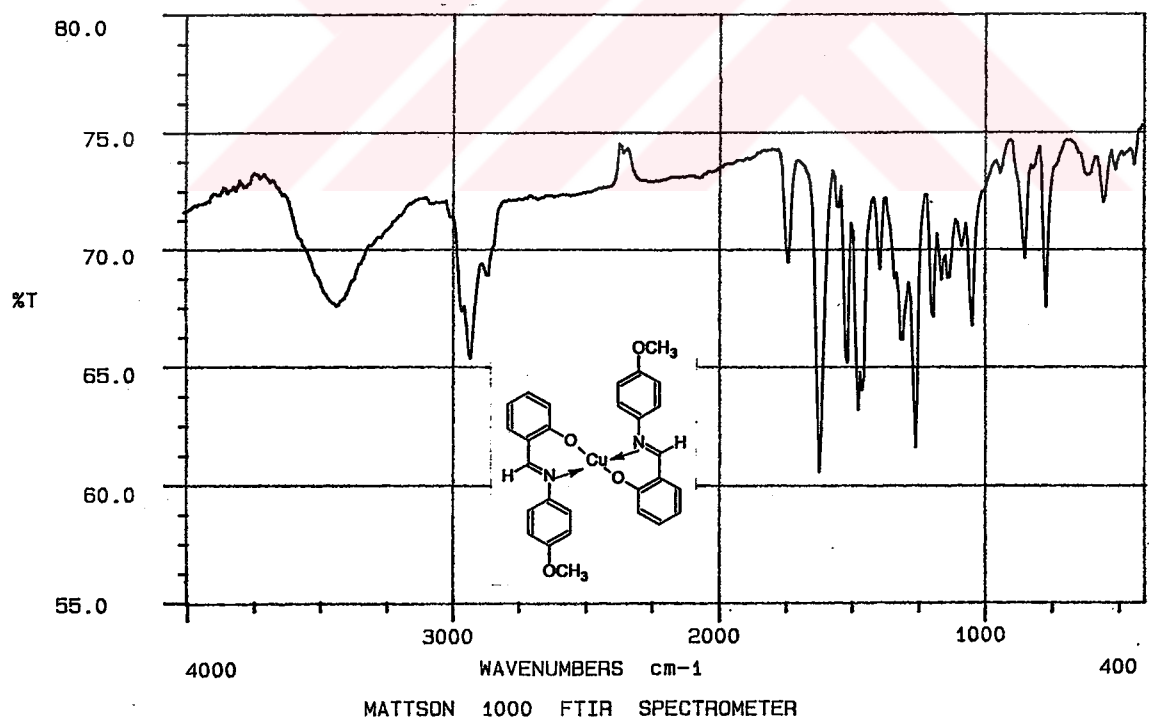
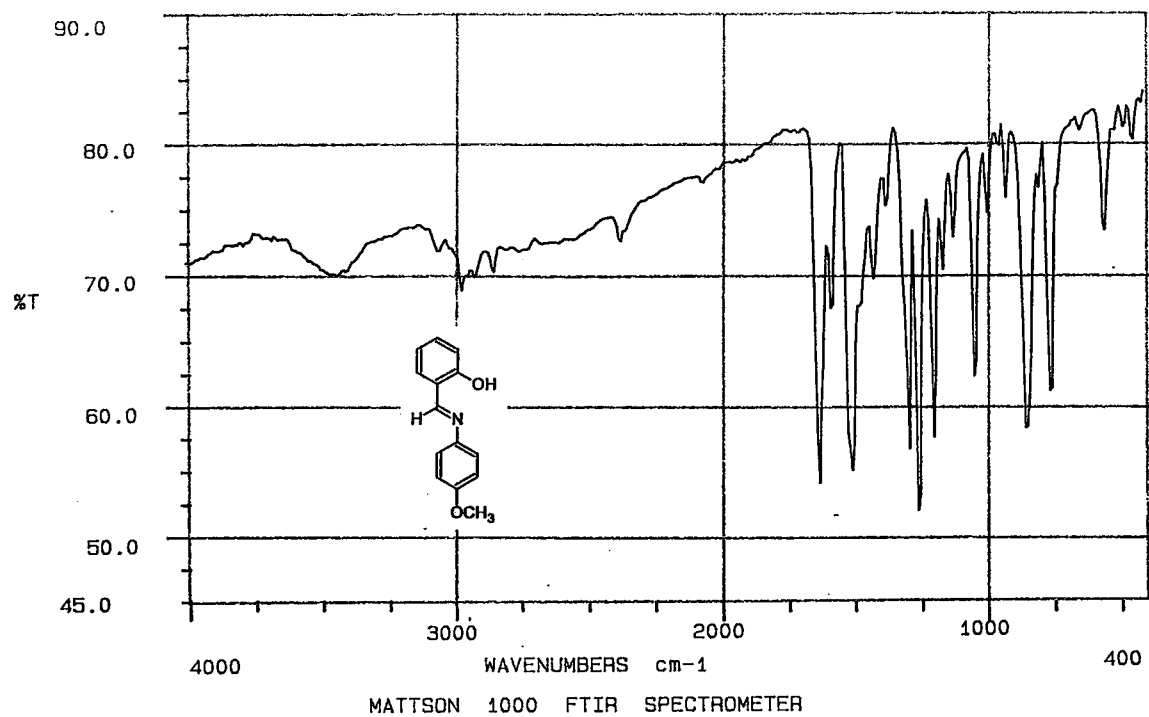


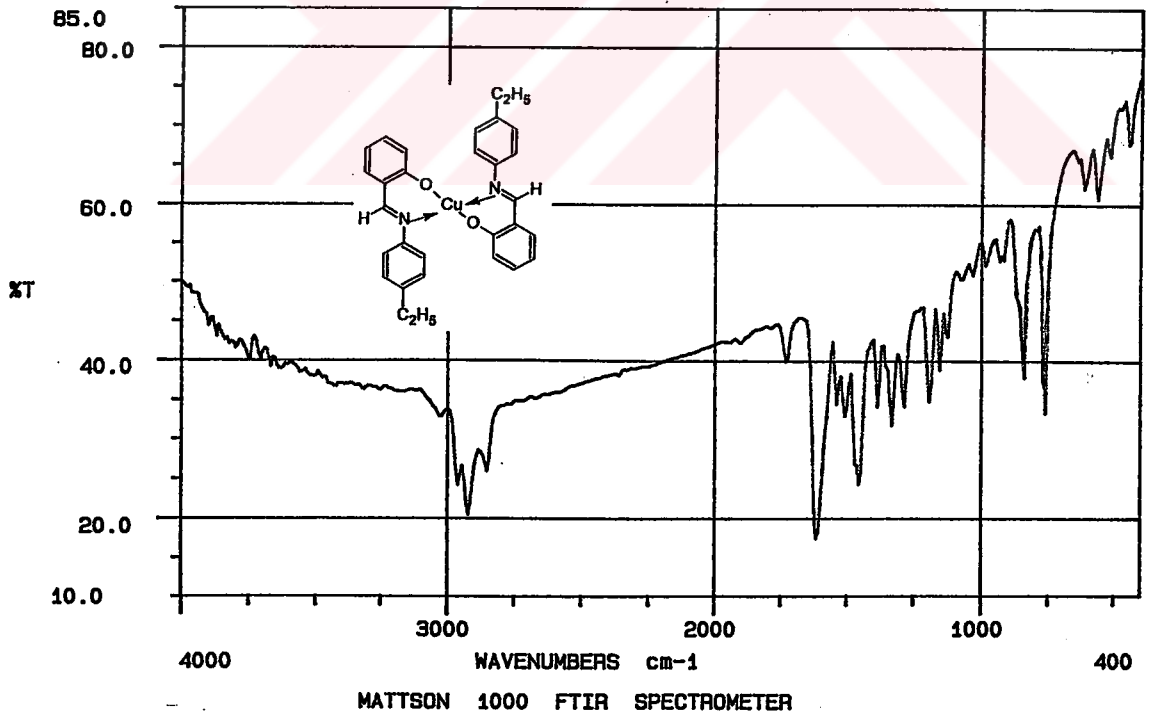
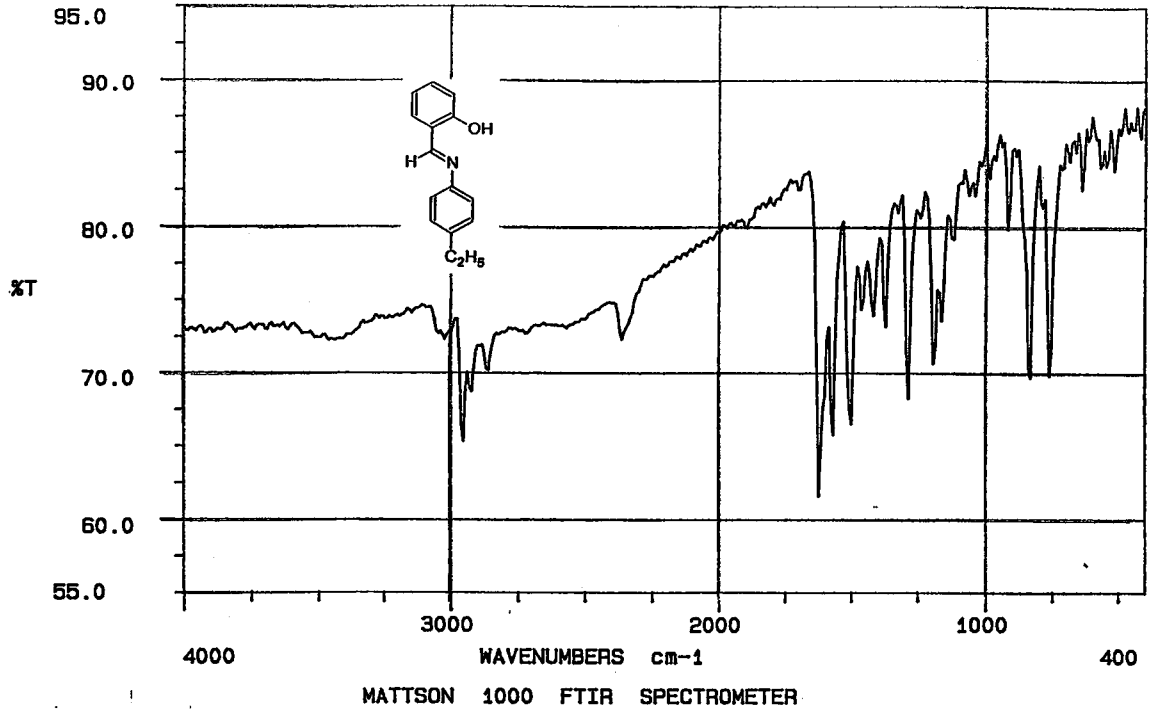


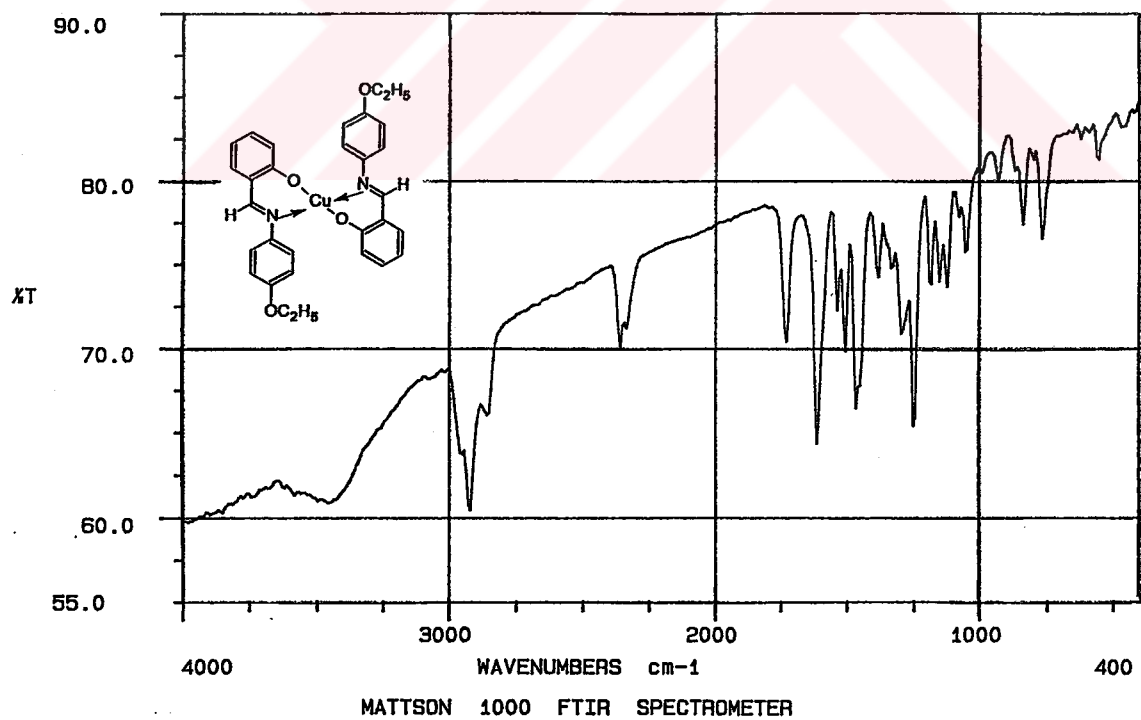
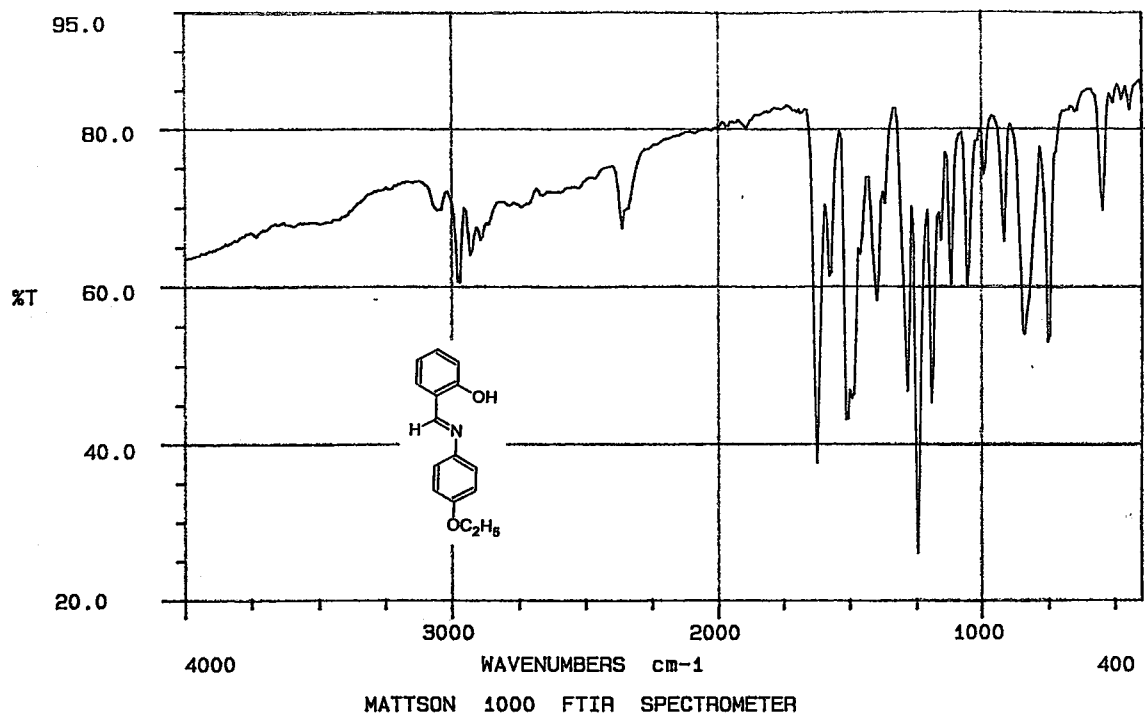
EK 2 Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektrumları

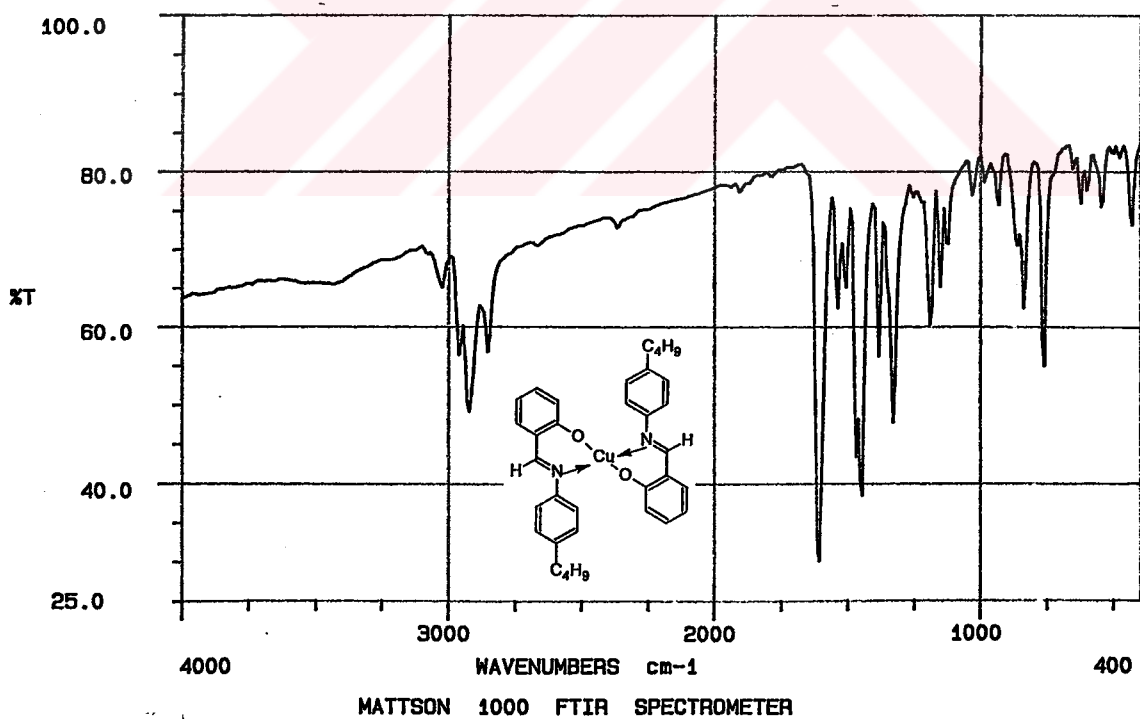
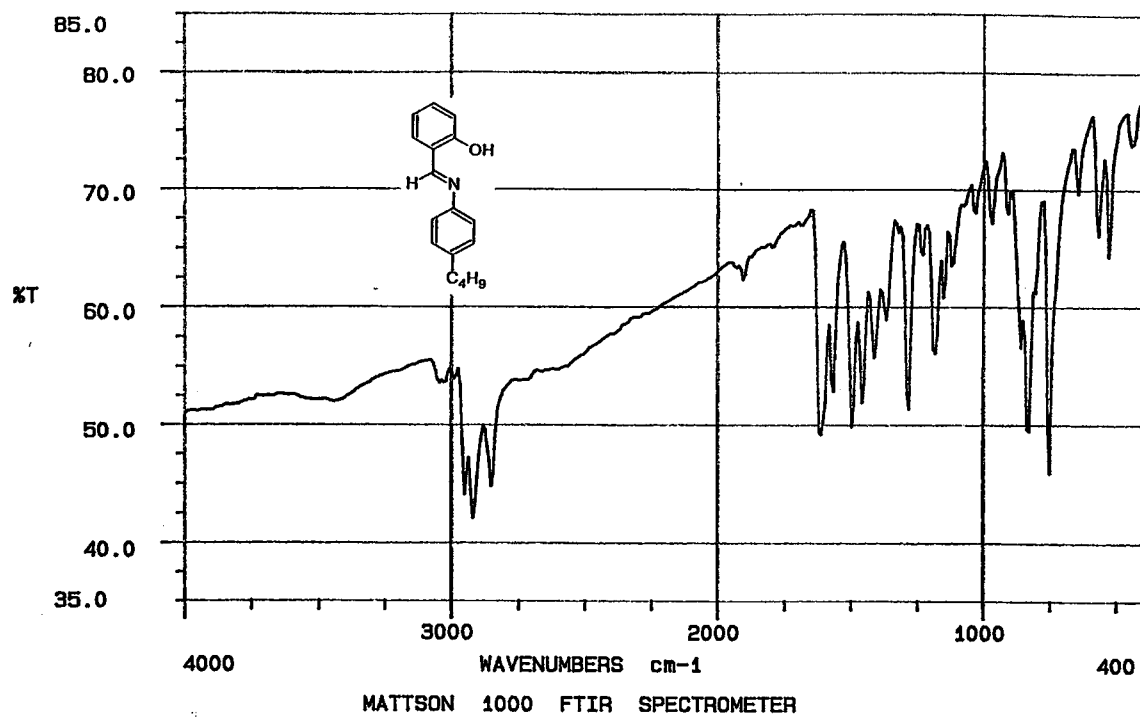


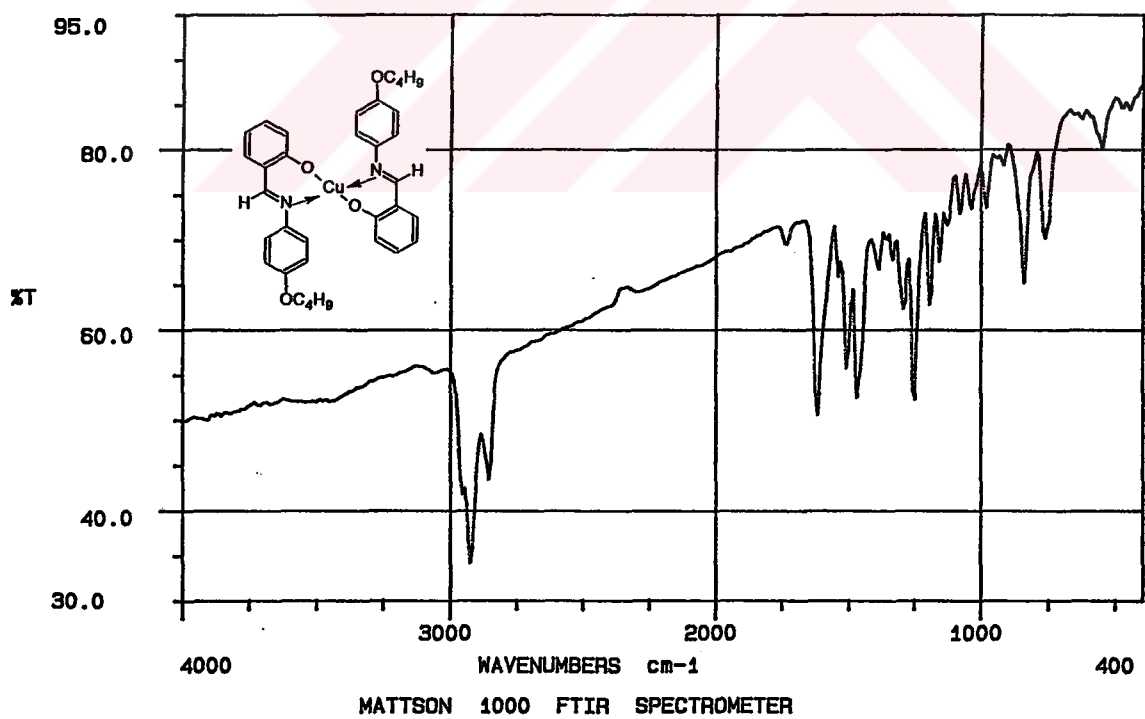
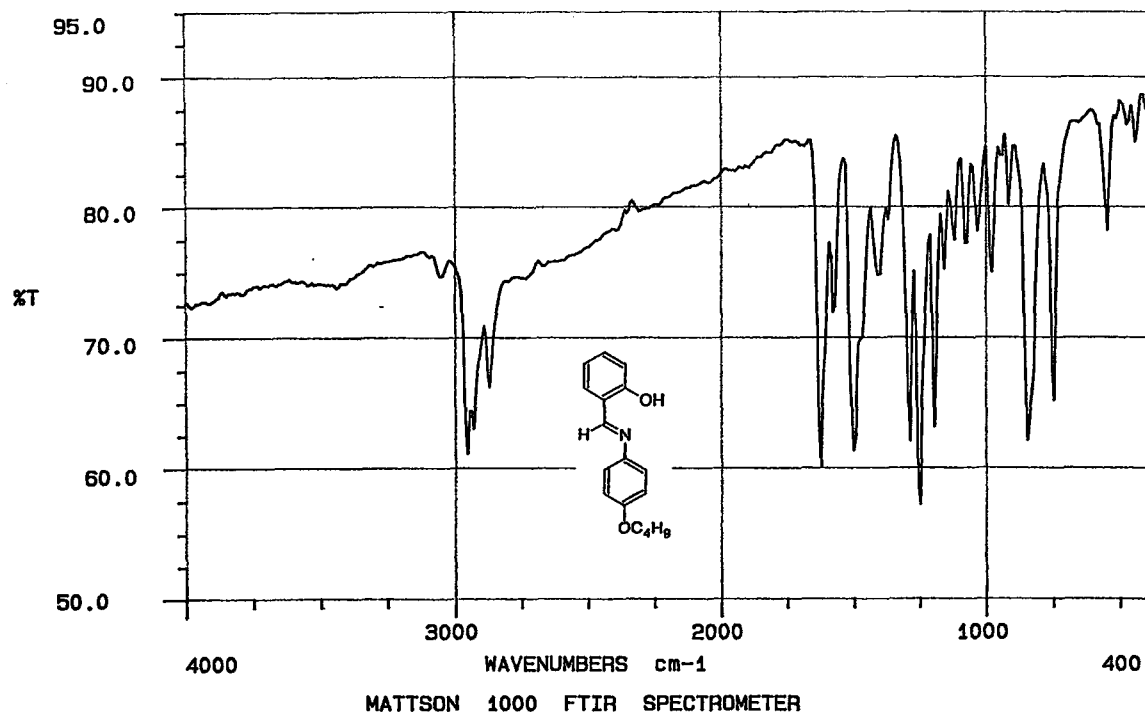


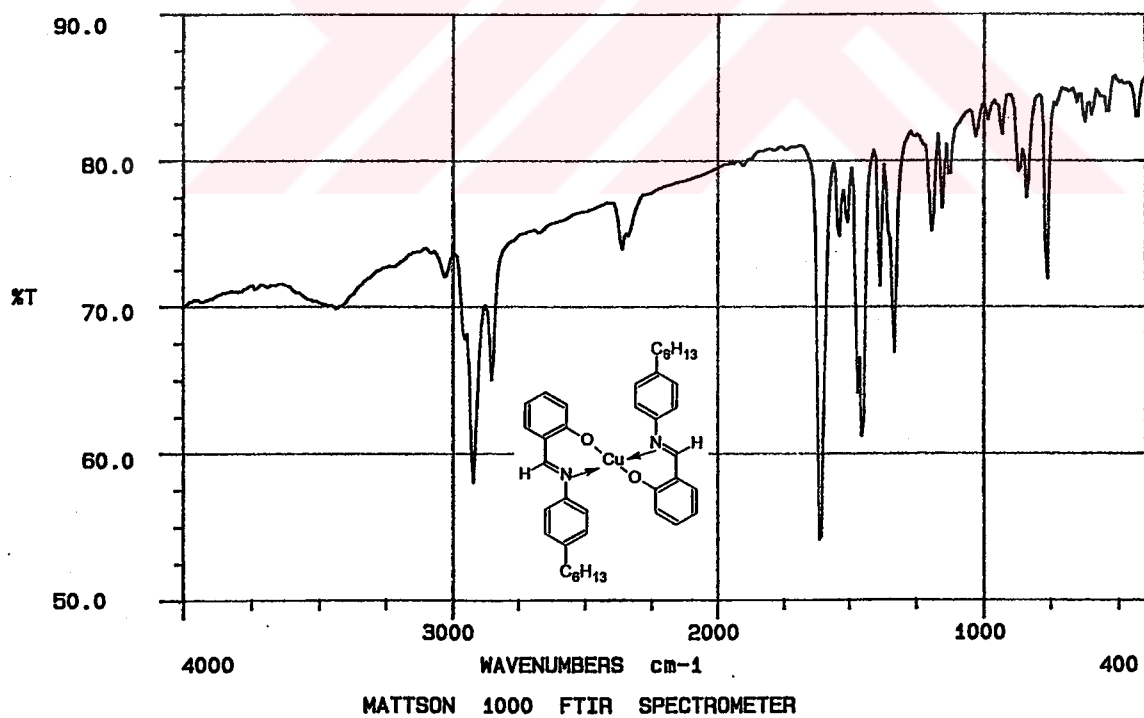
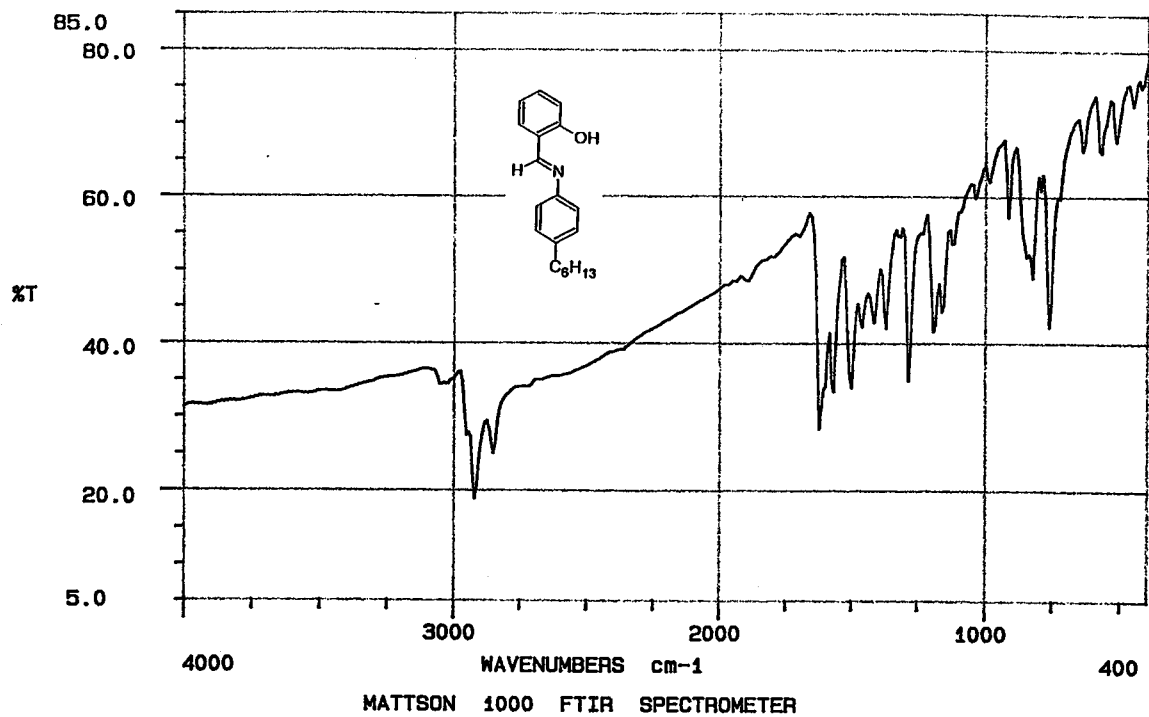


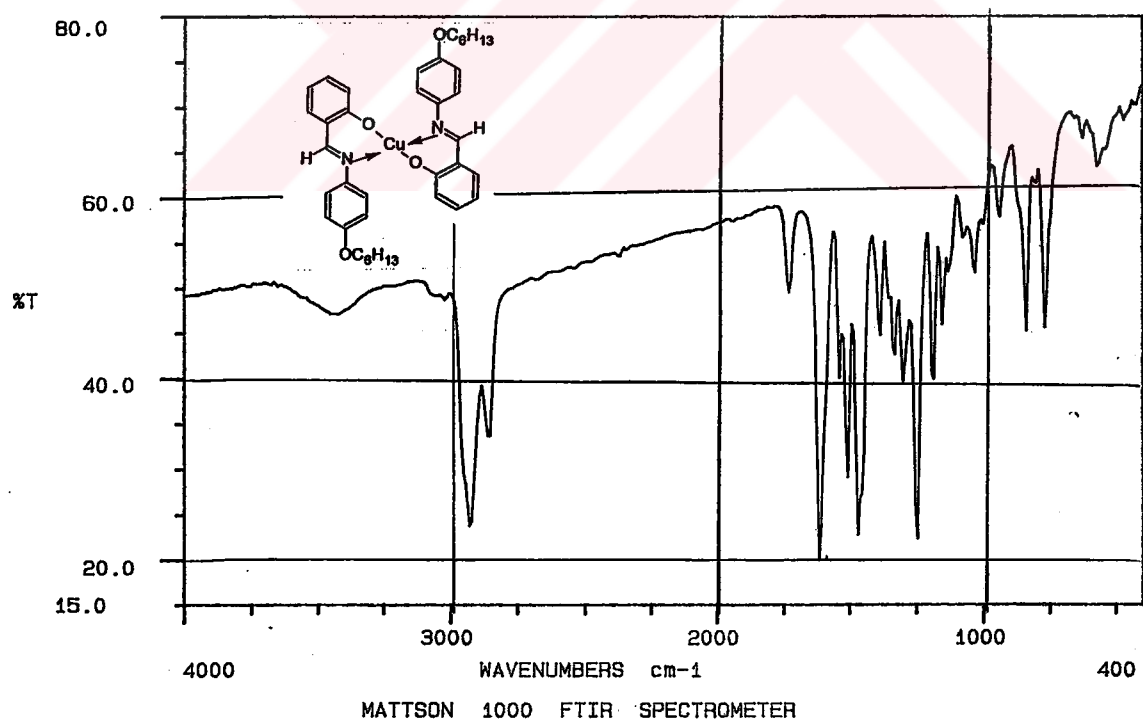
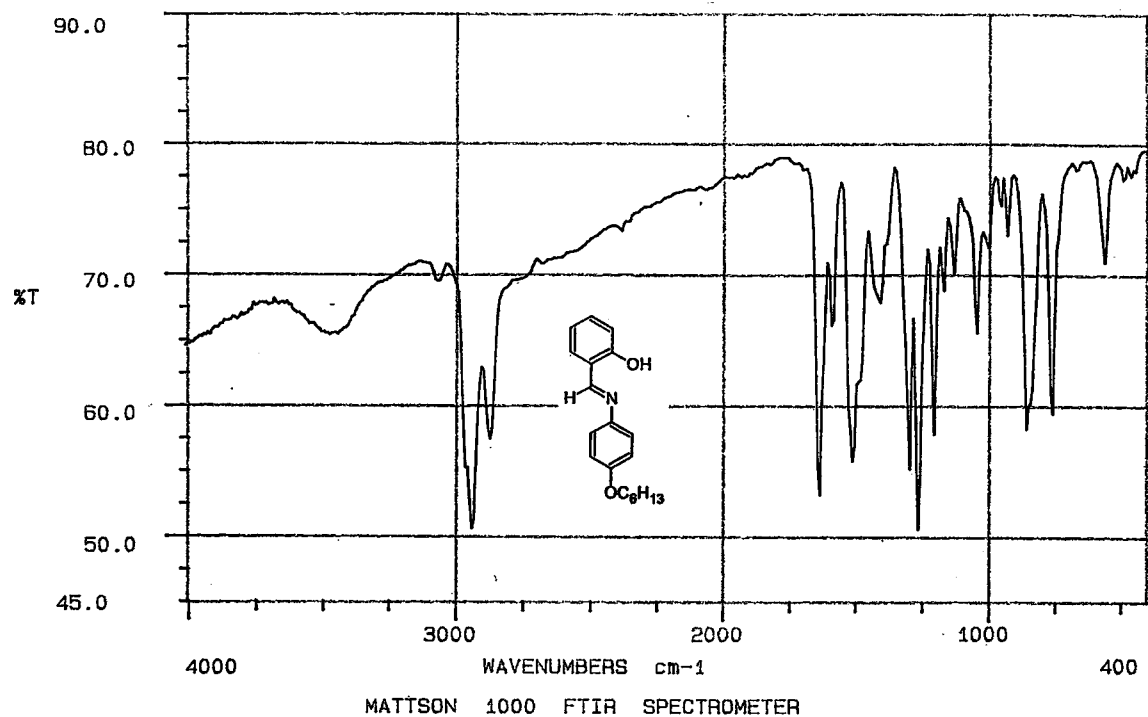


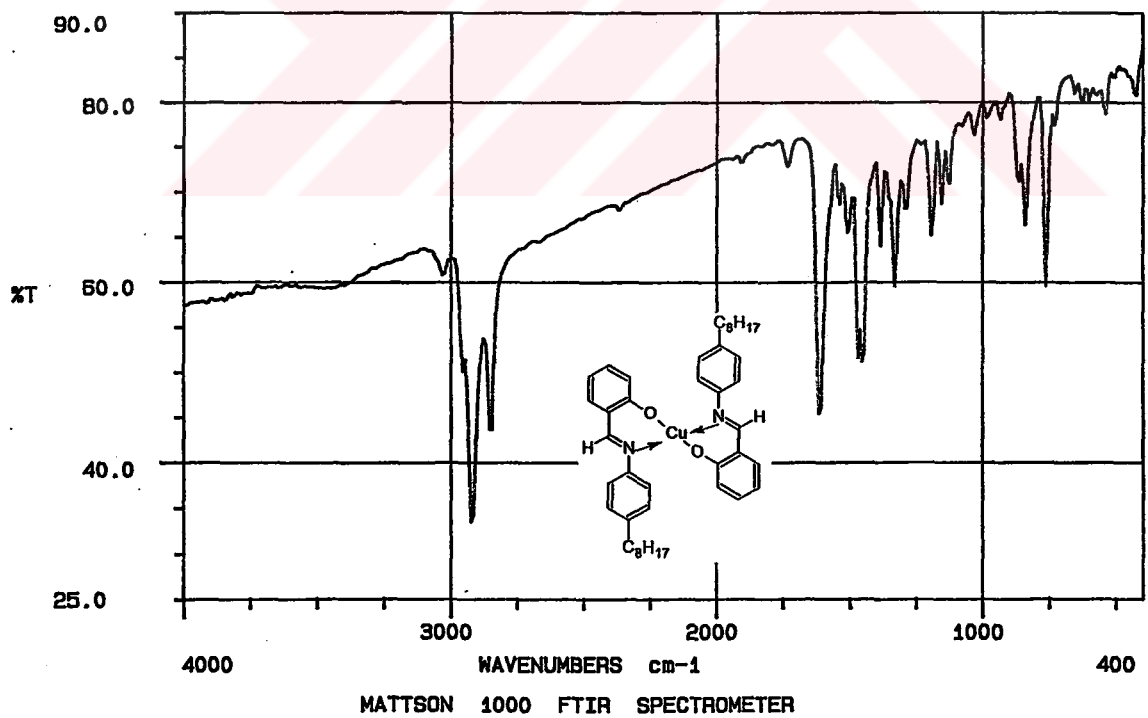
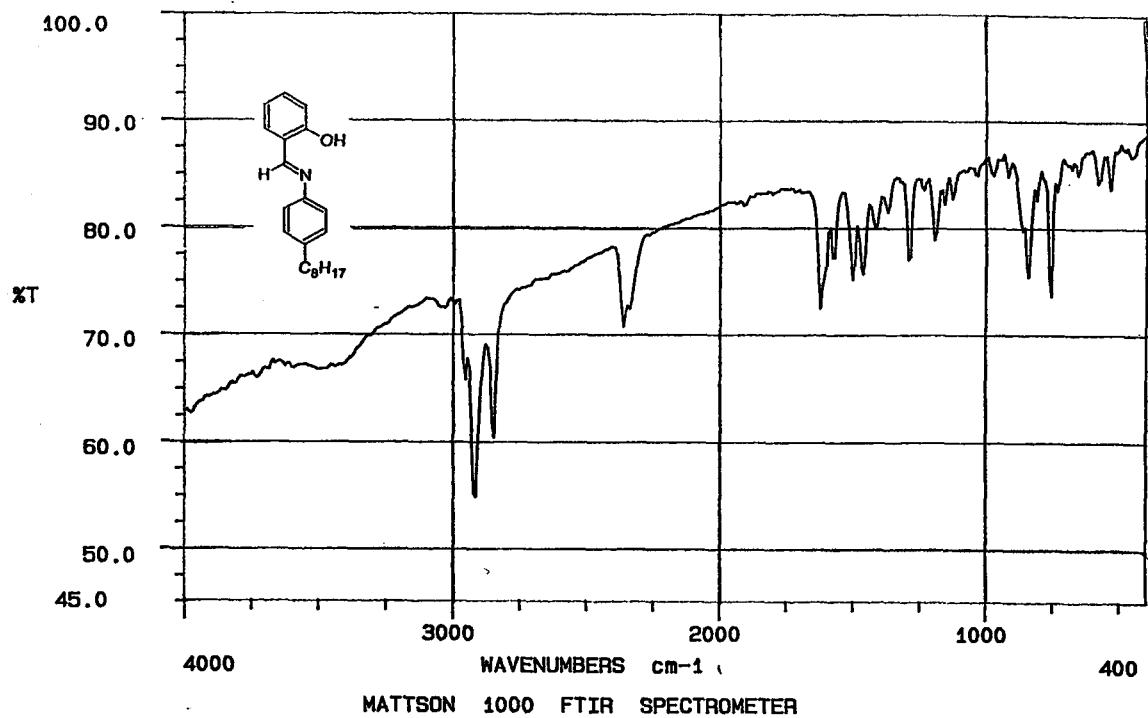


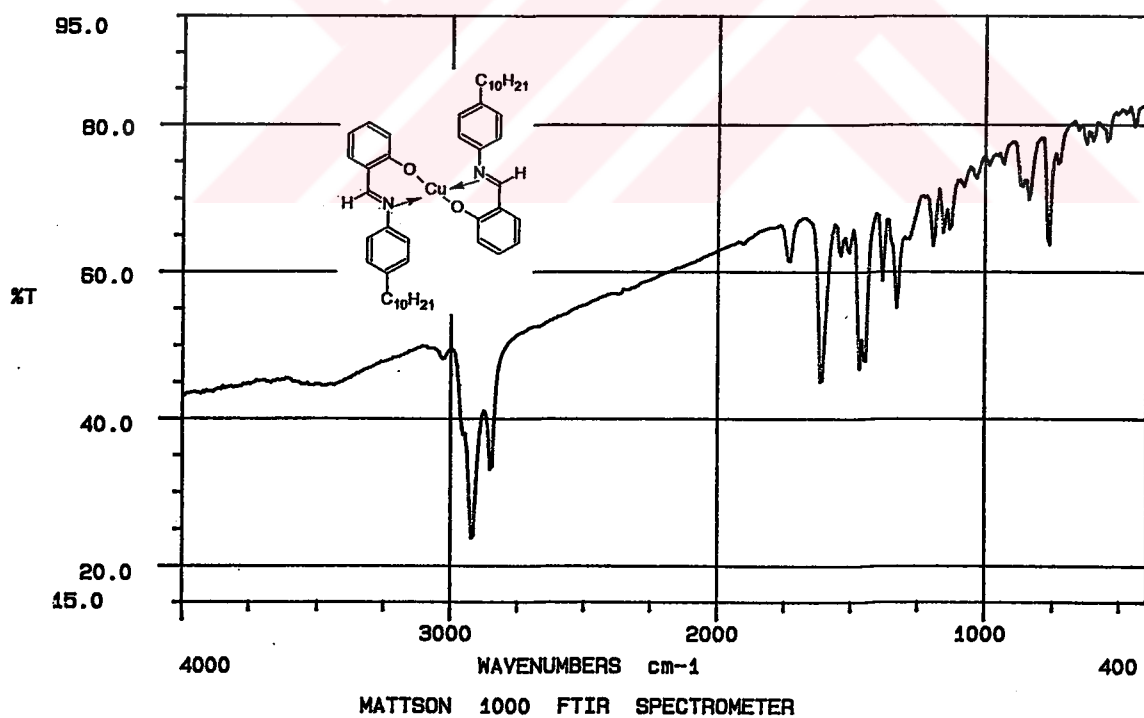
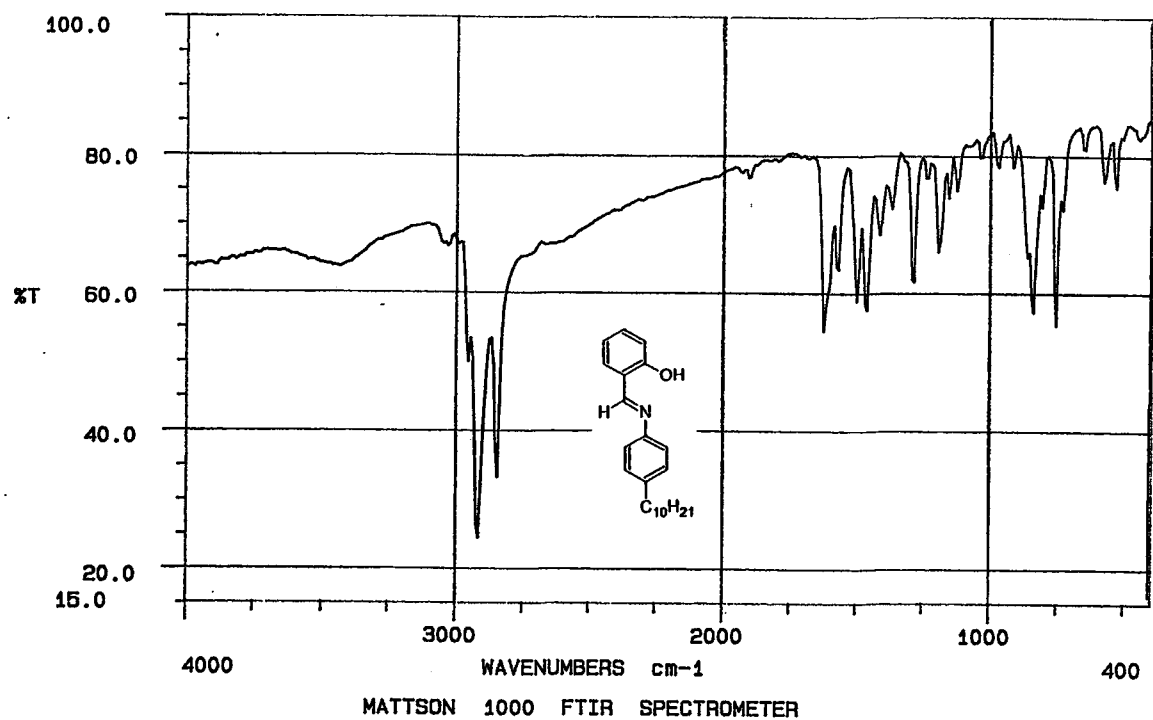


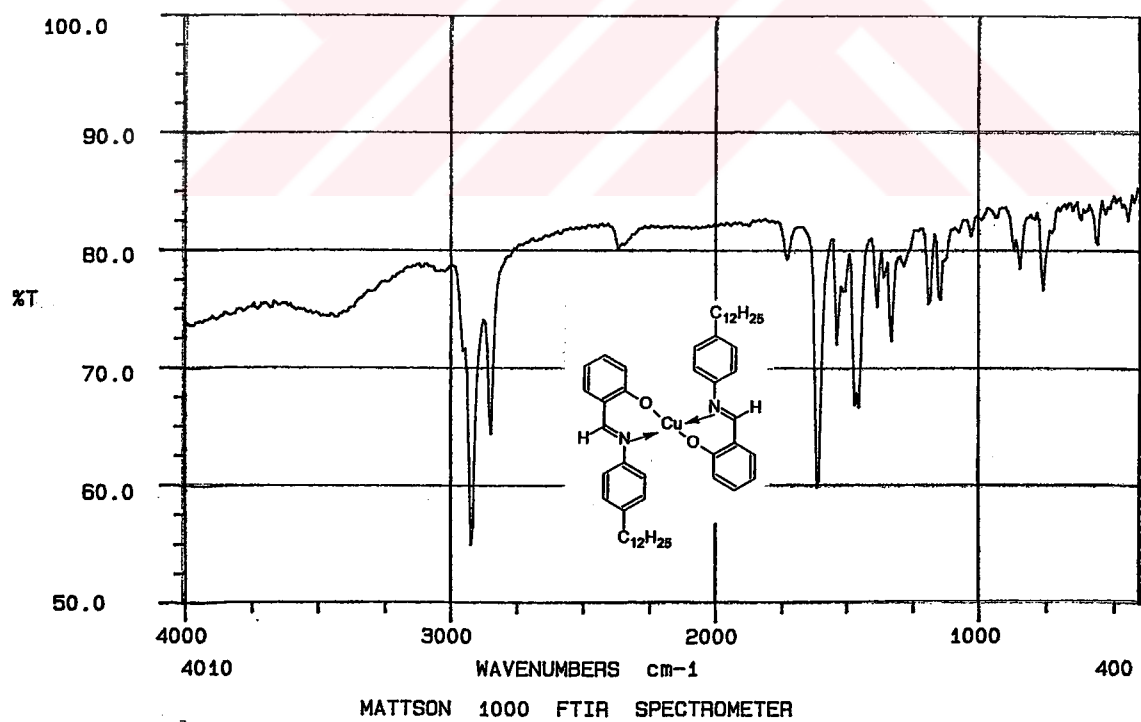
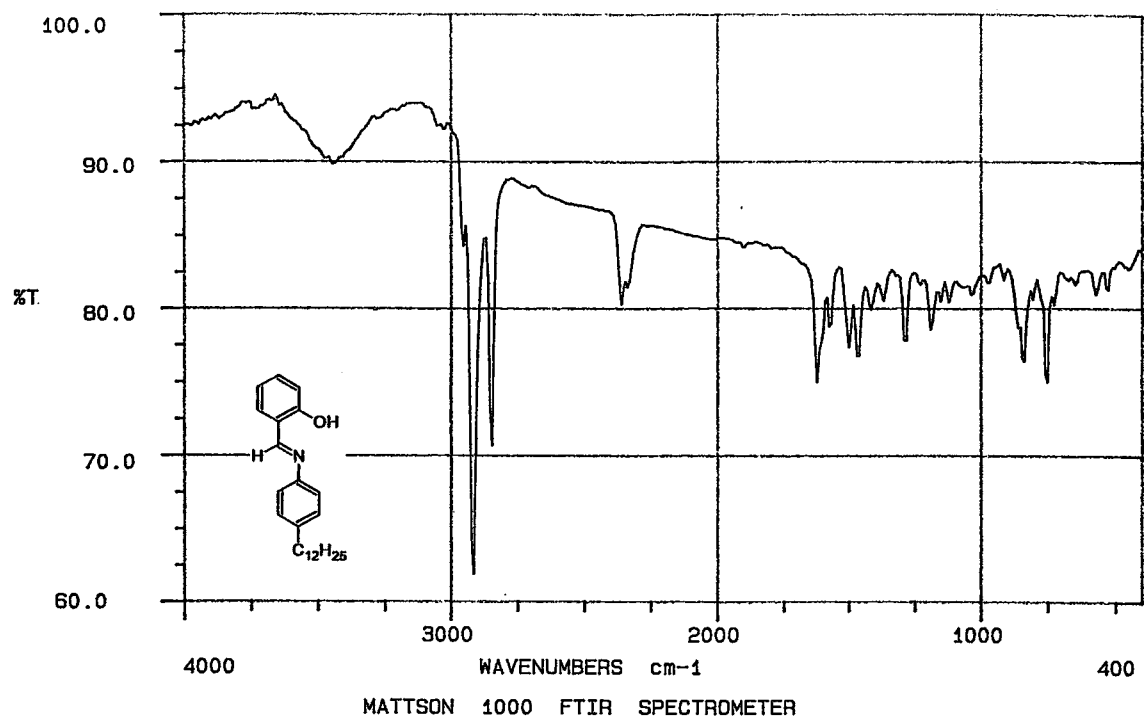


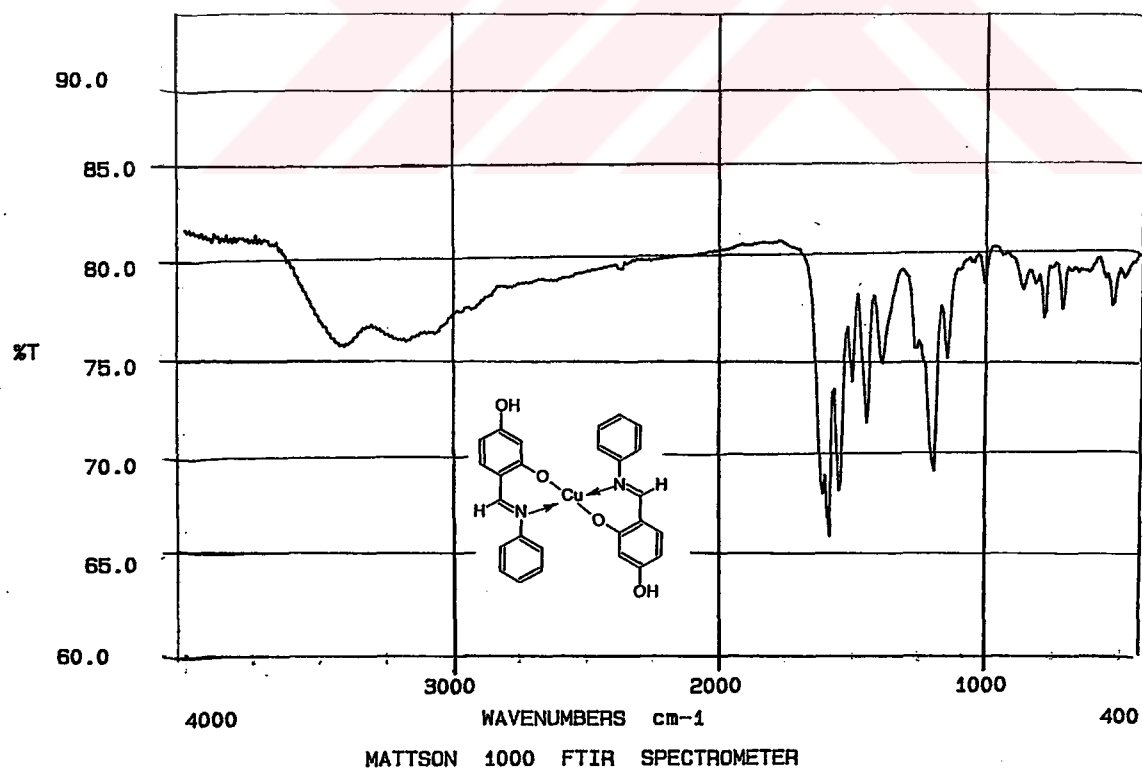
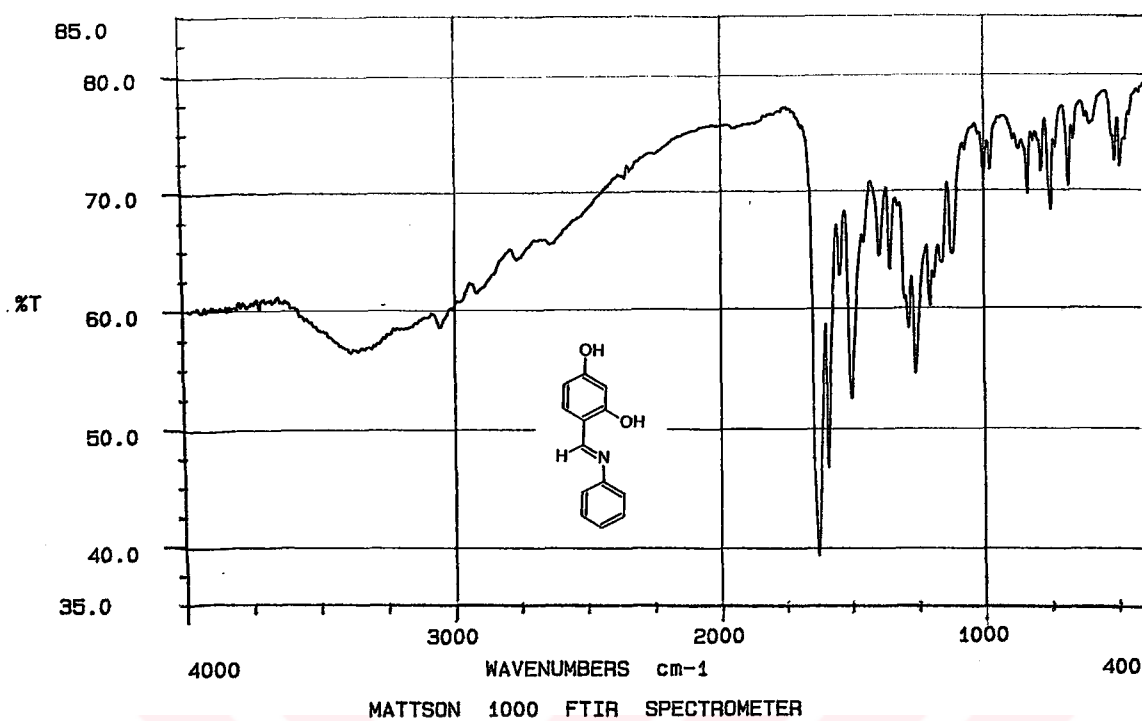


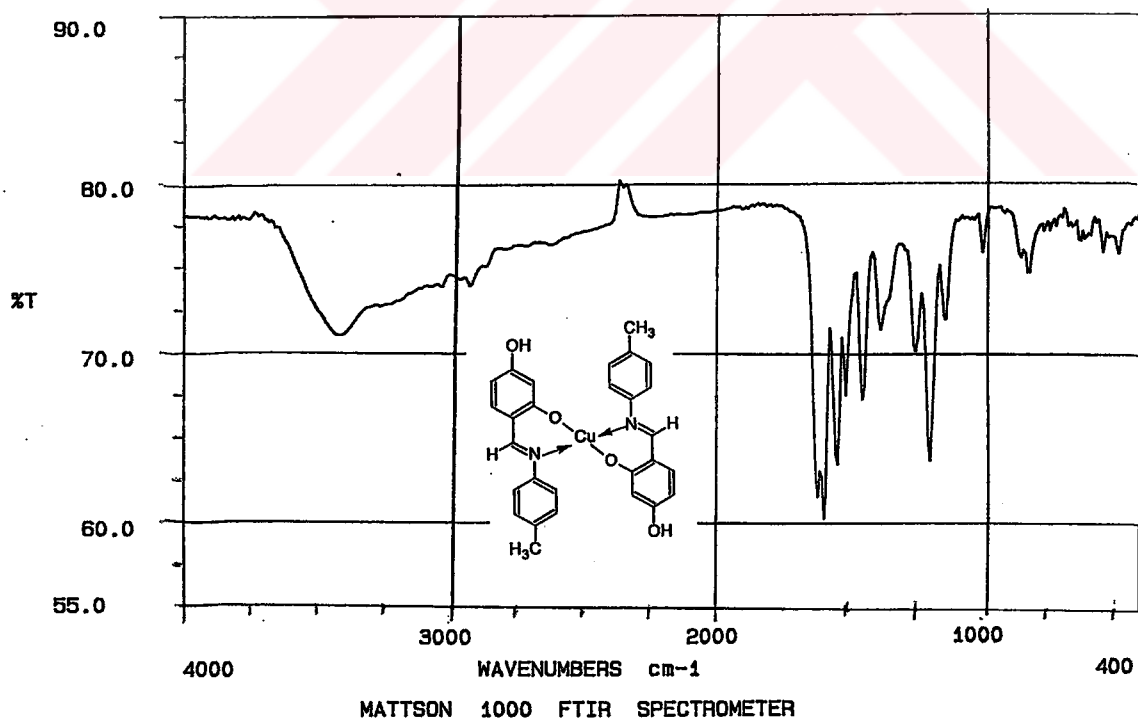
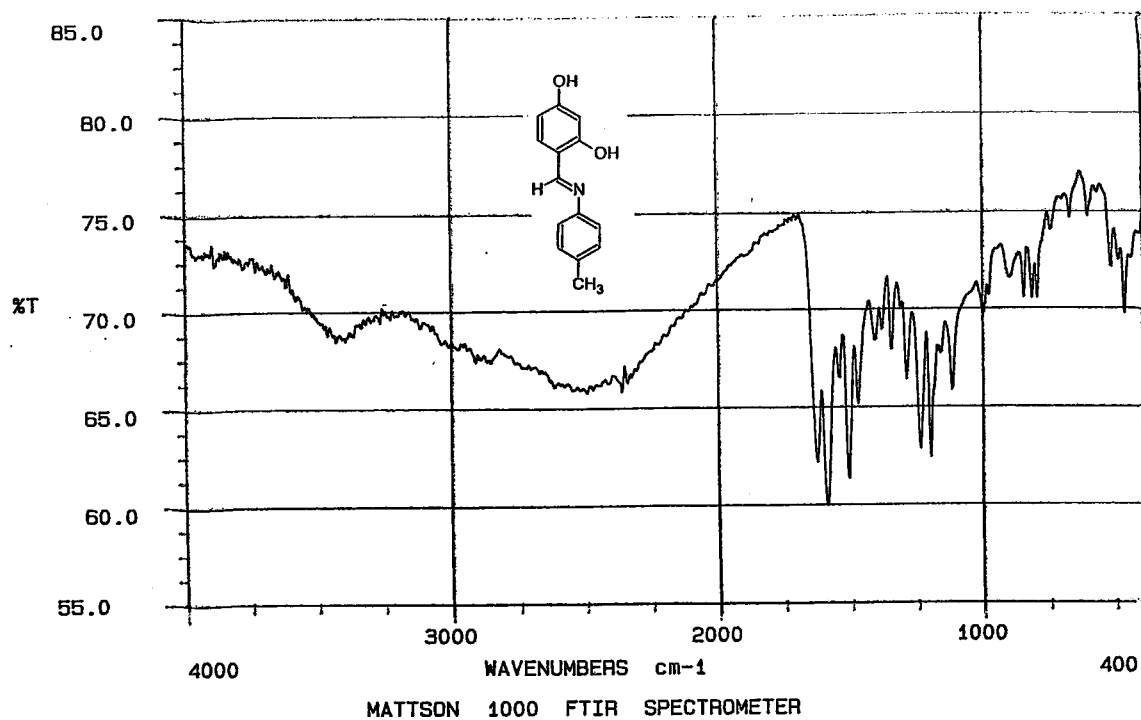


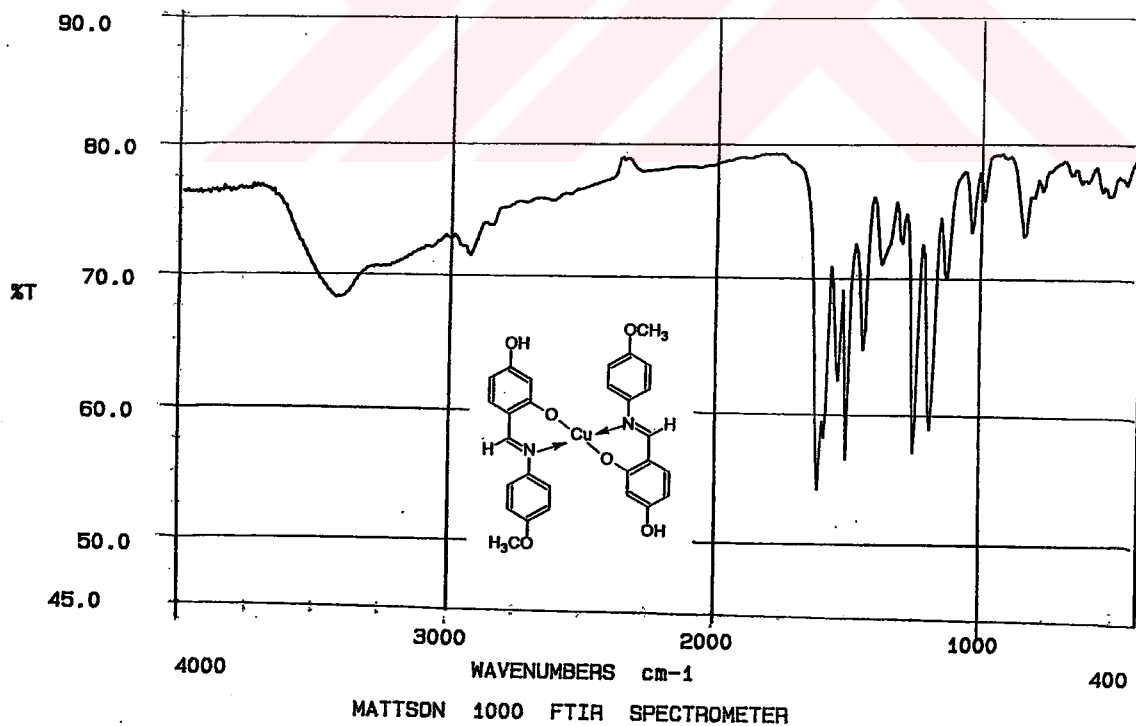
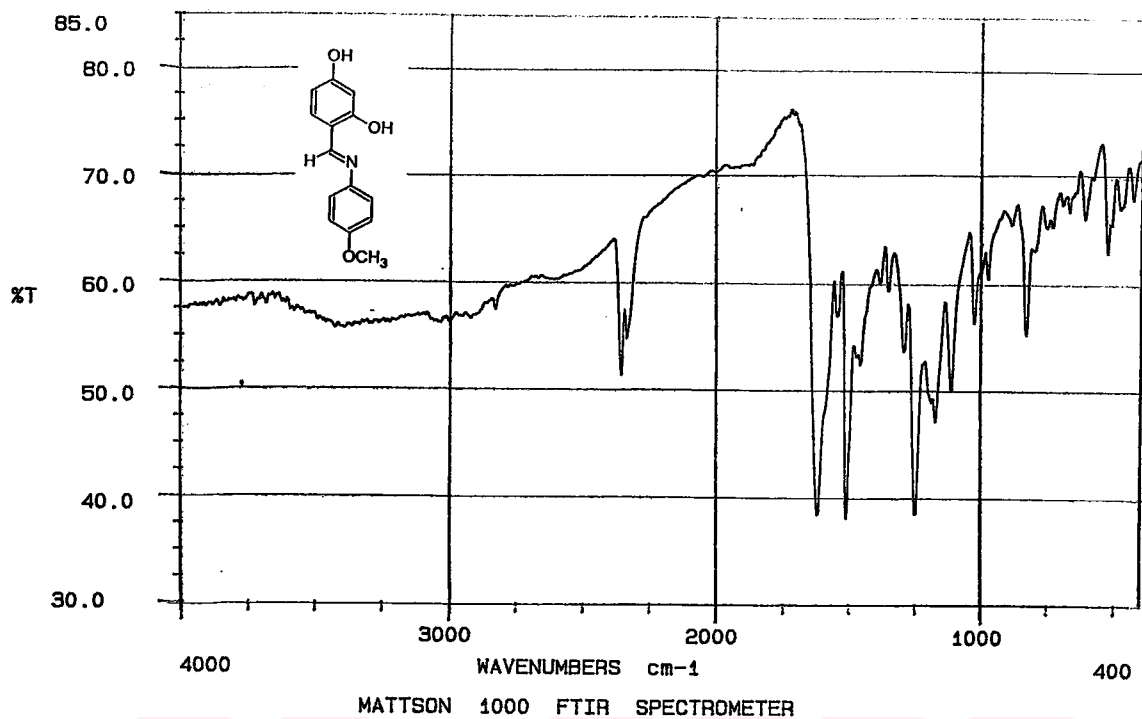


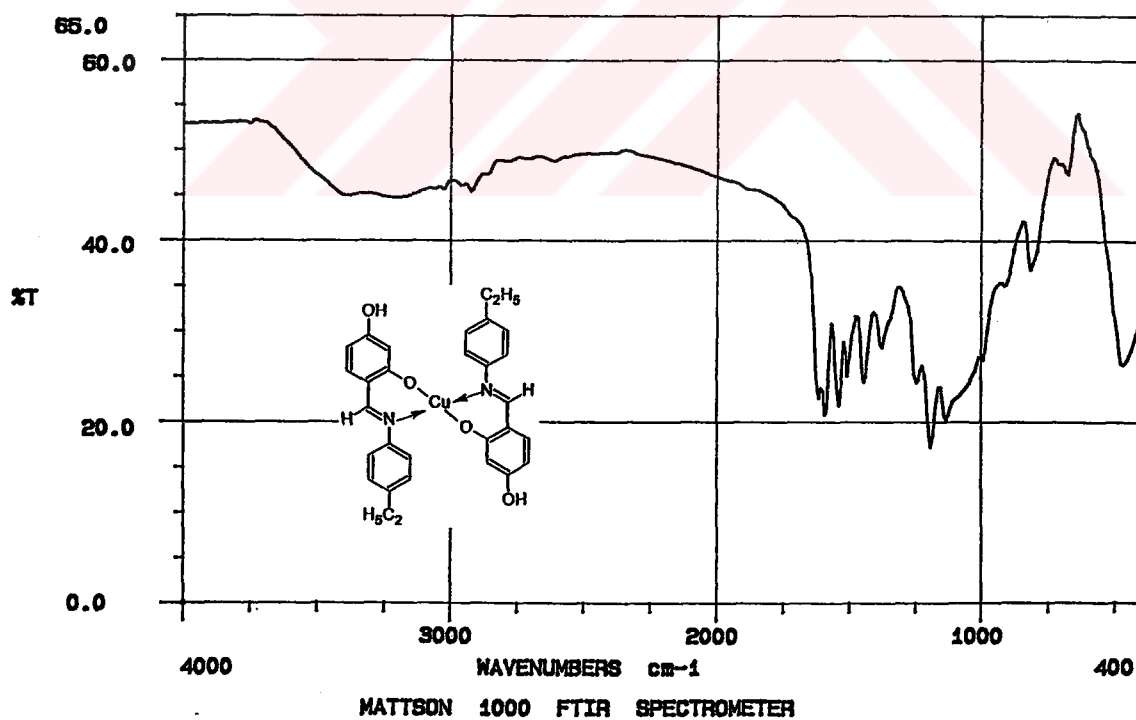
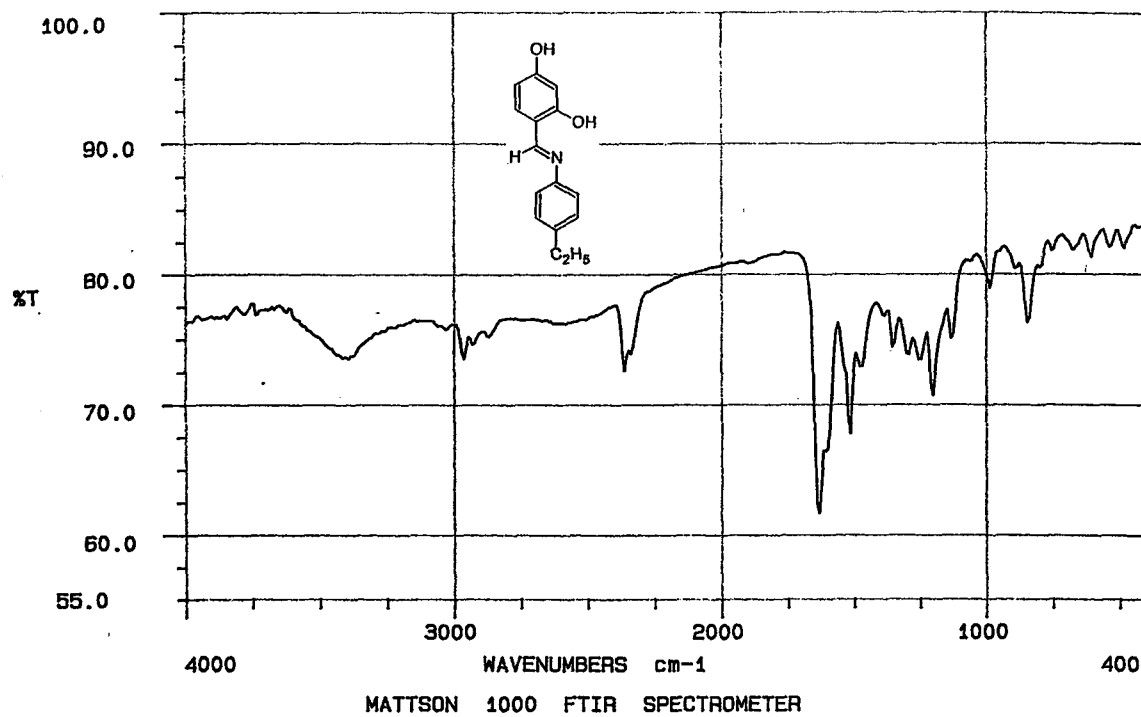


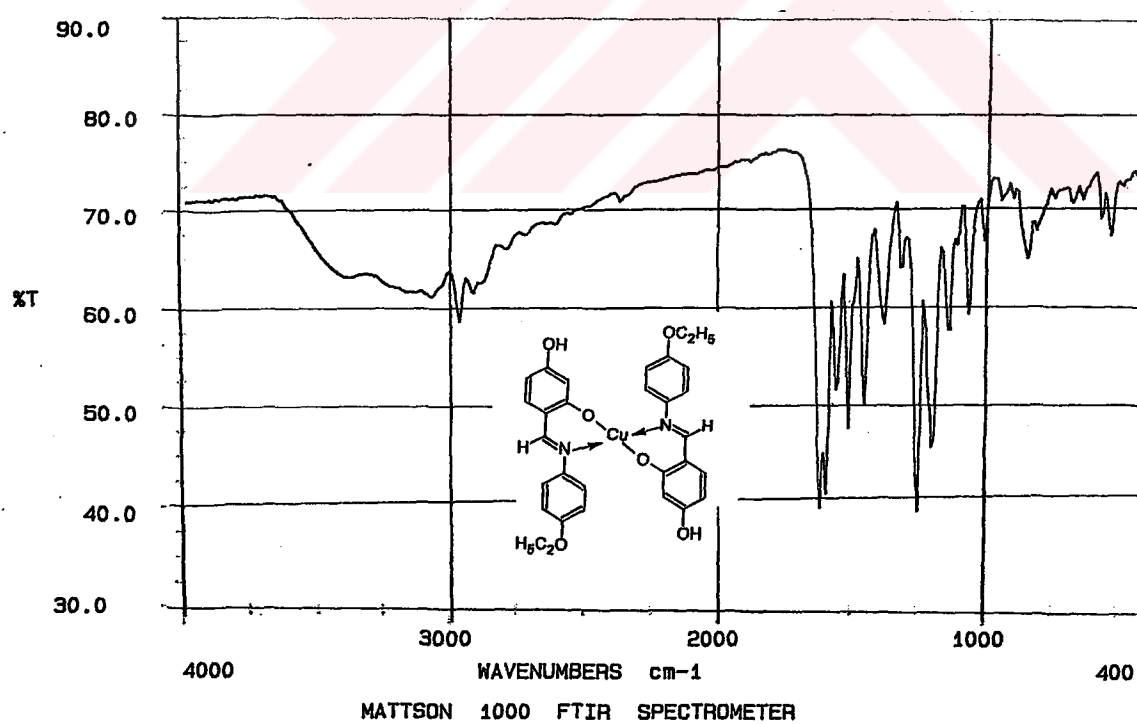
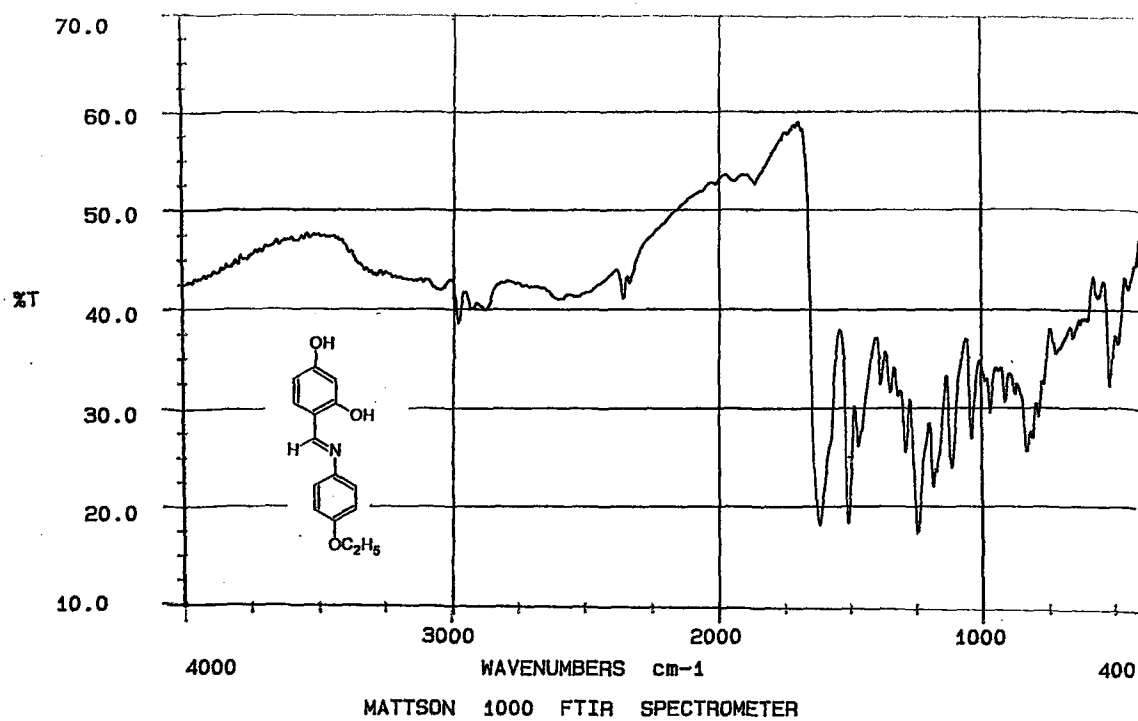


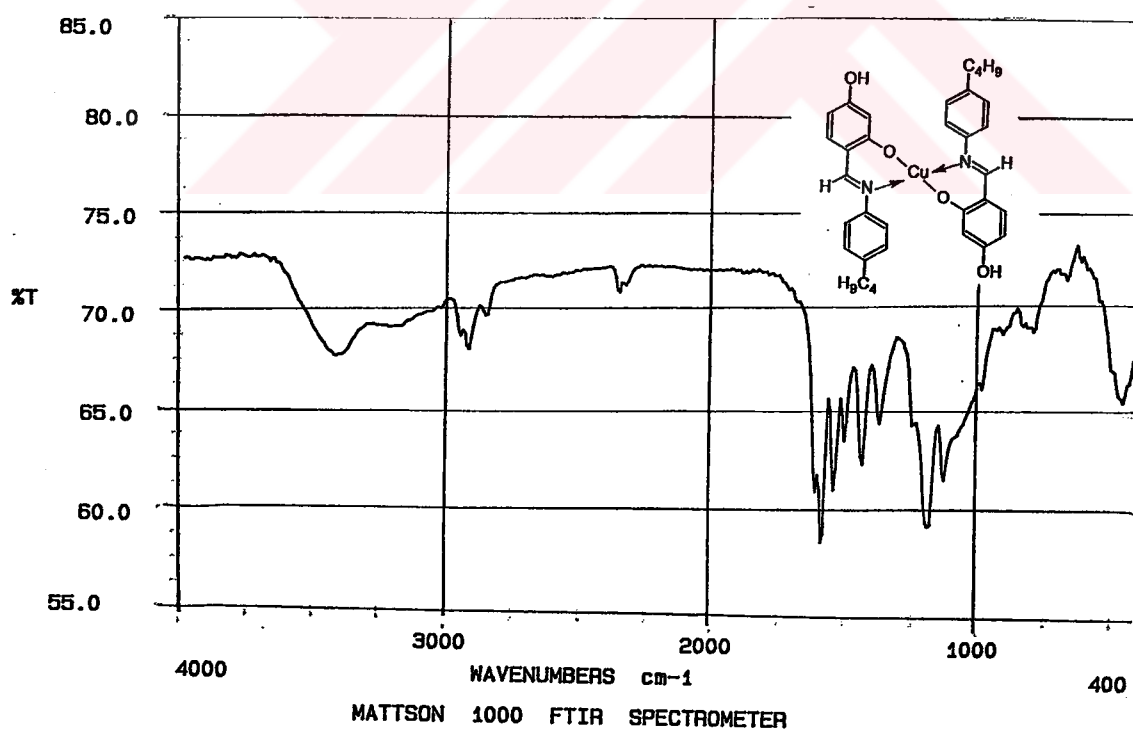
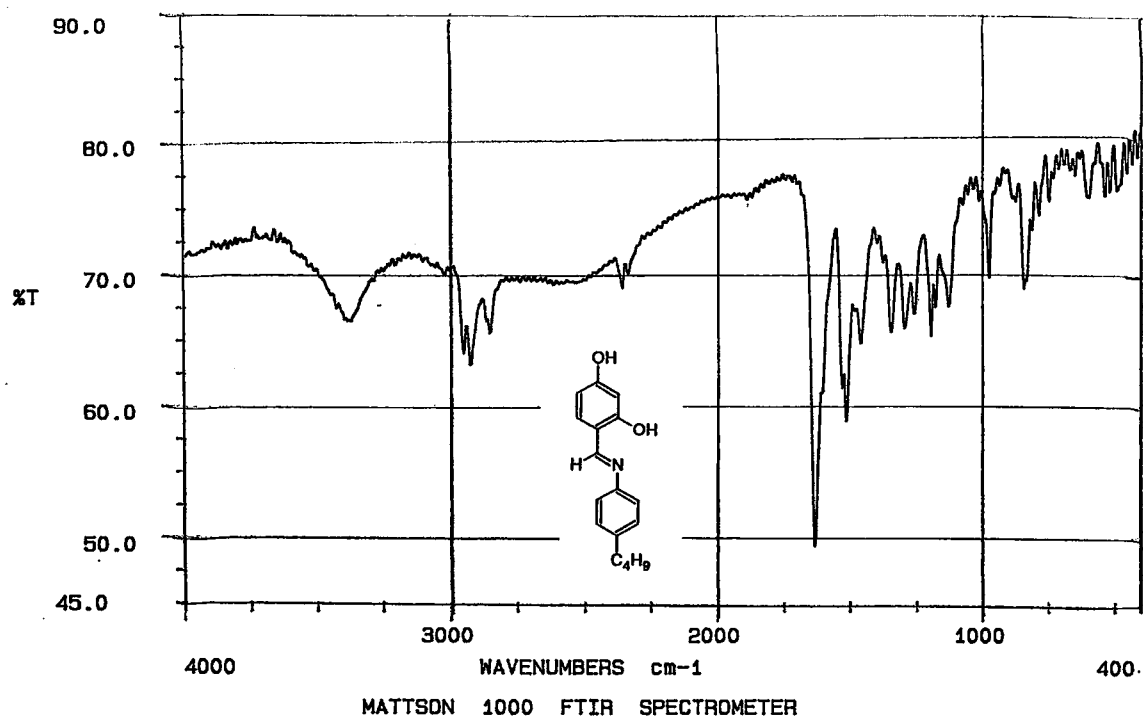


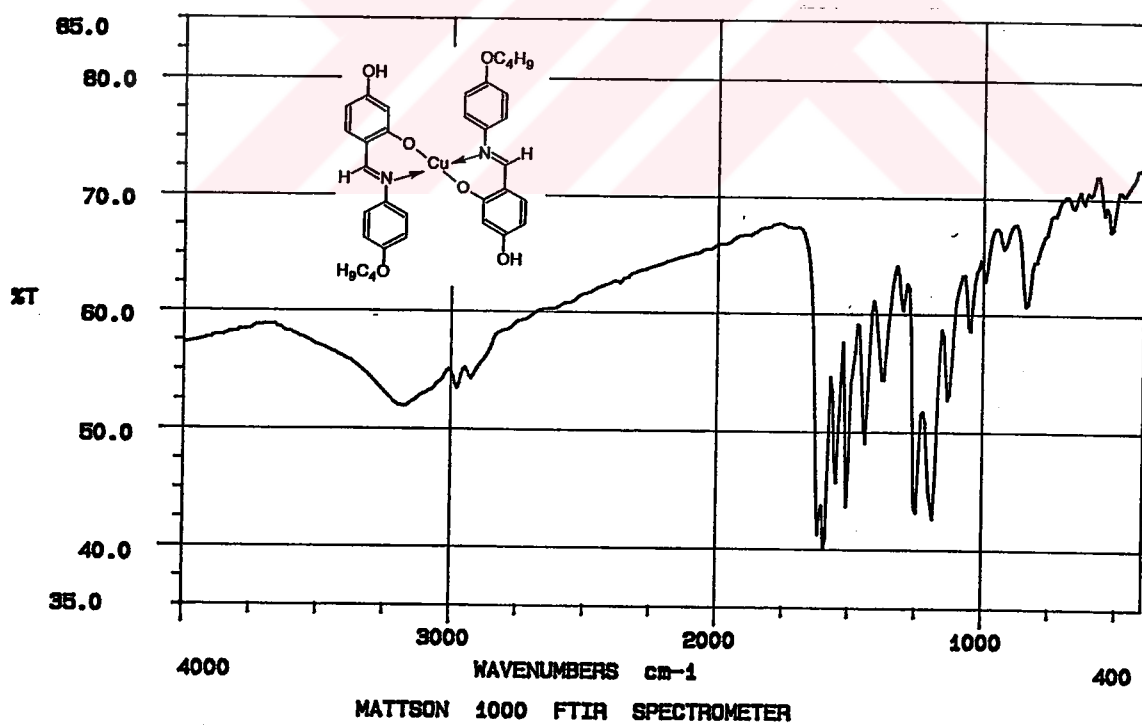
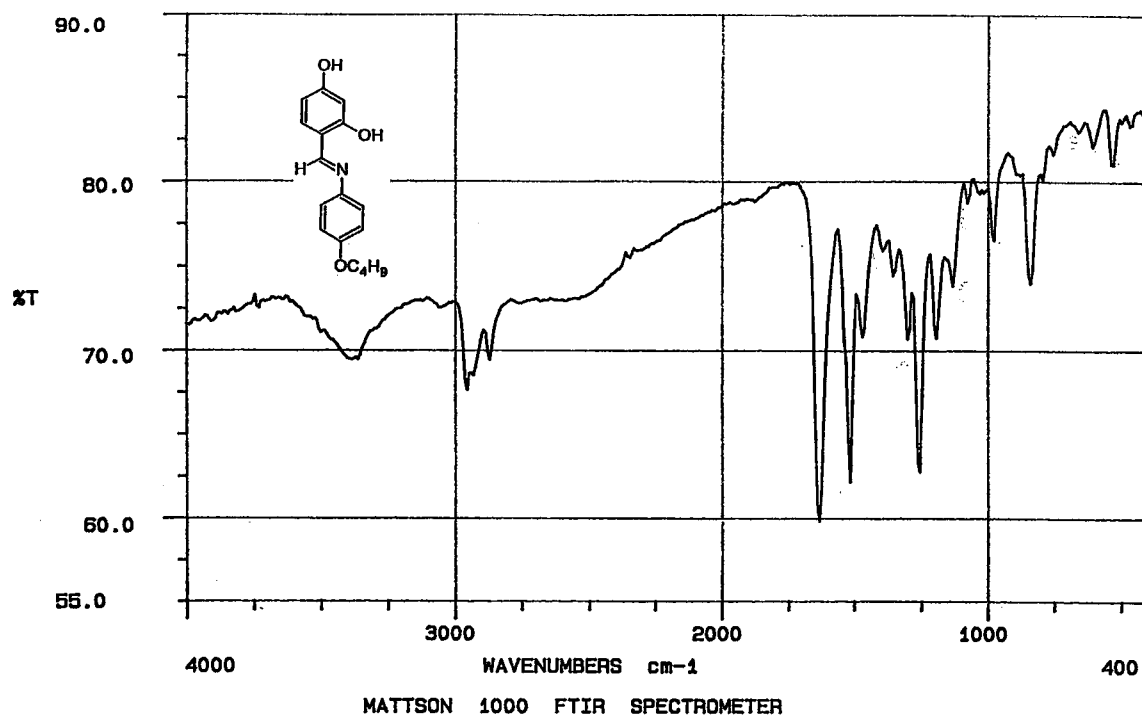


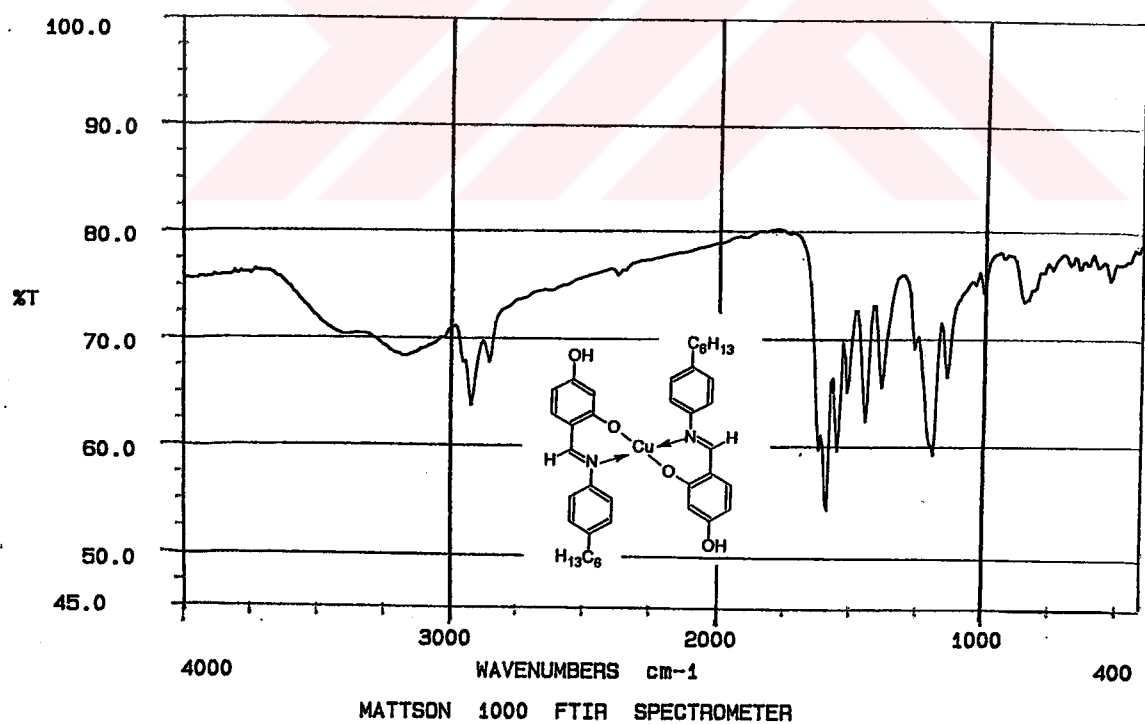


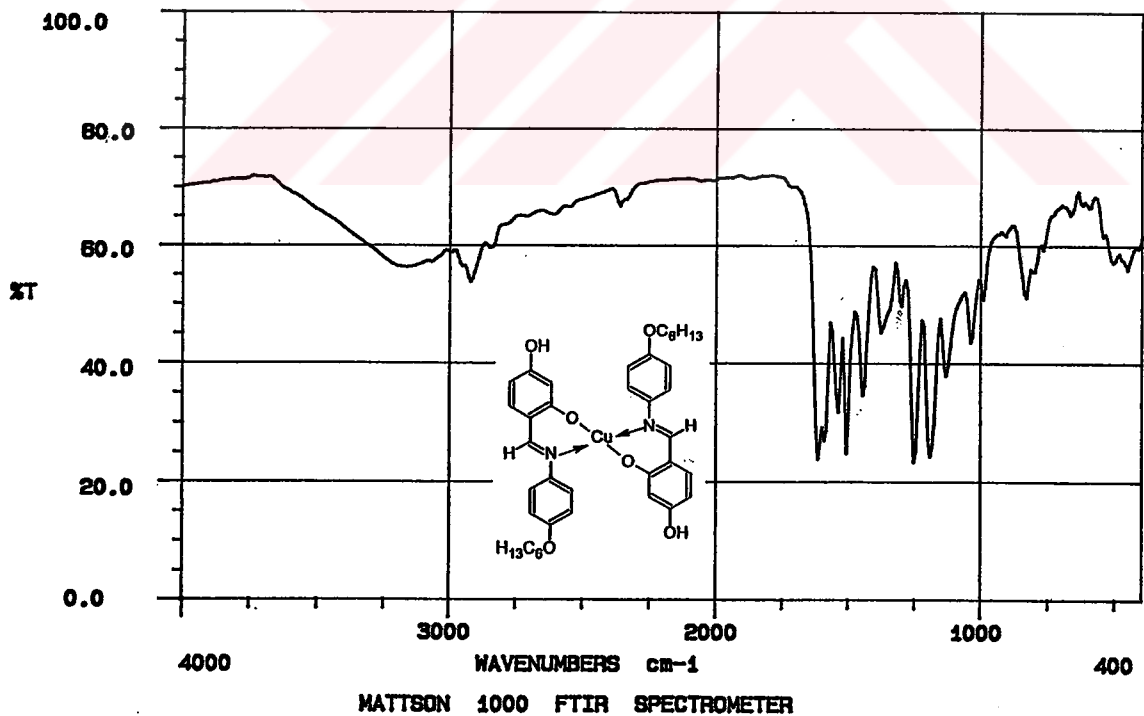
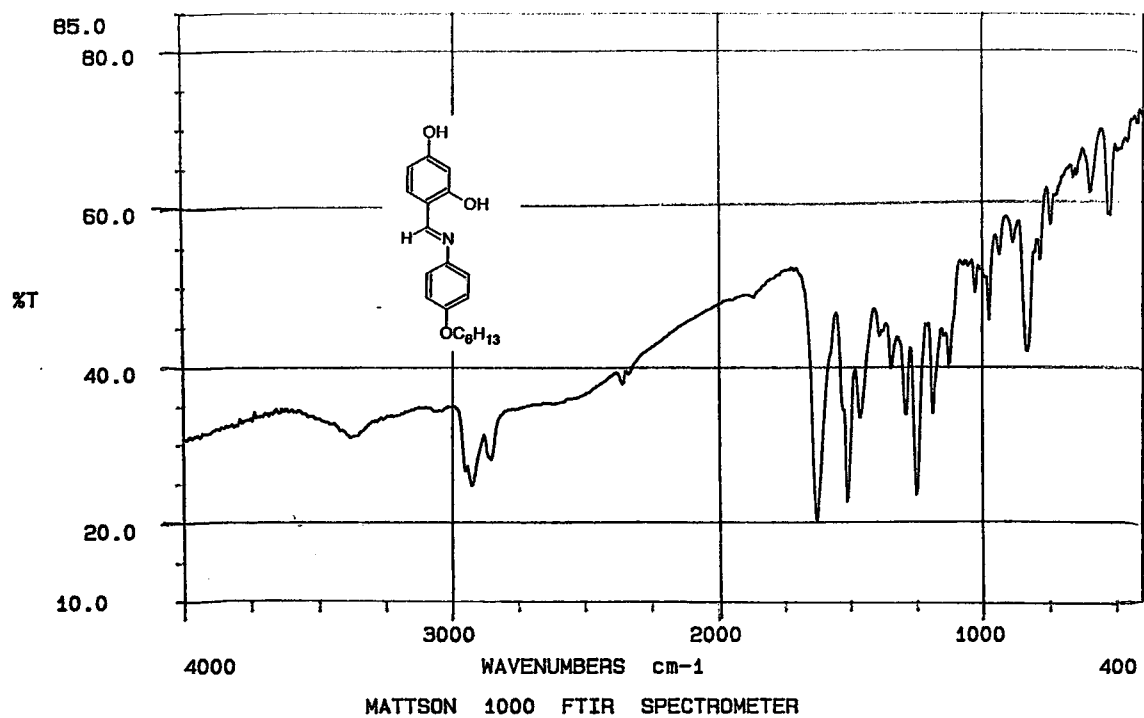


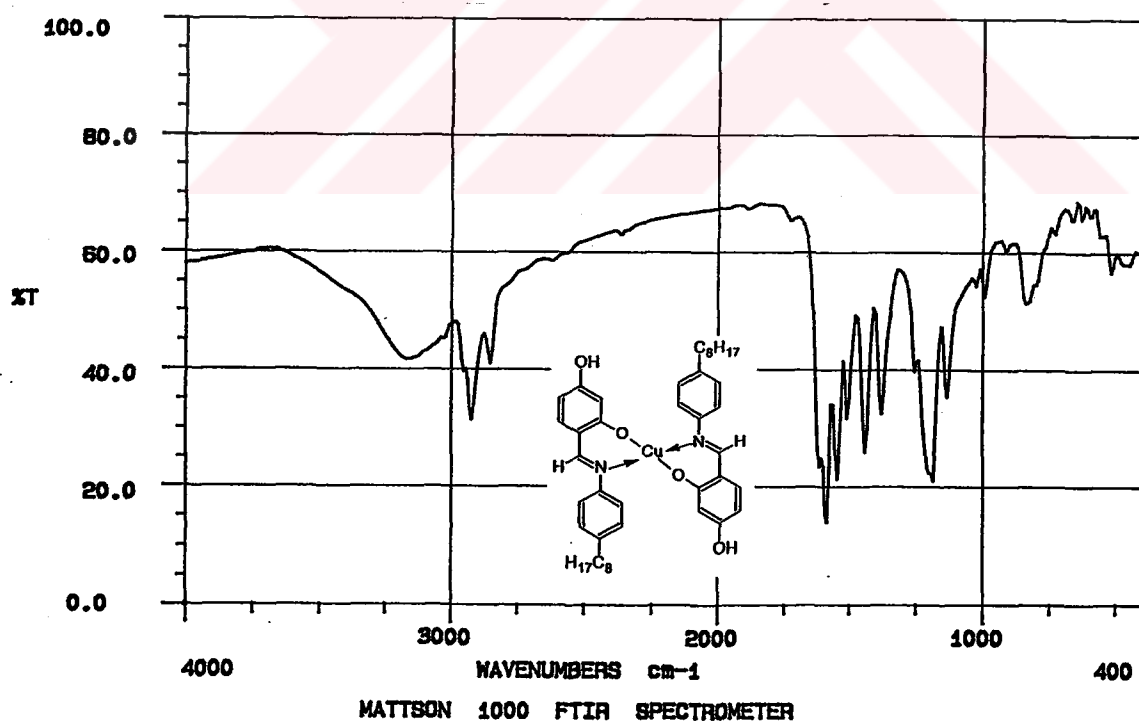
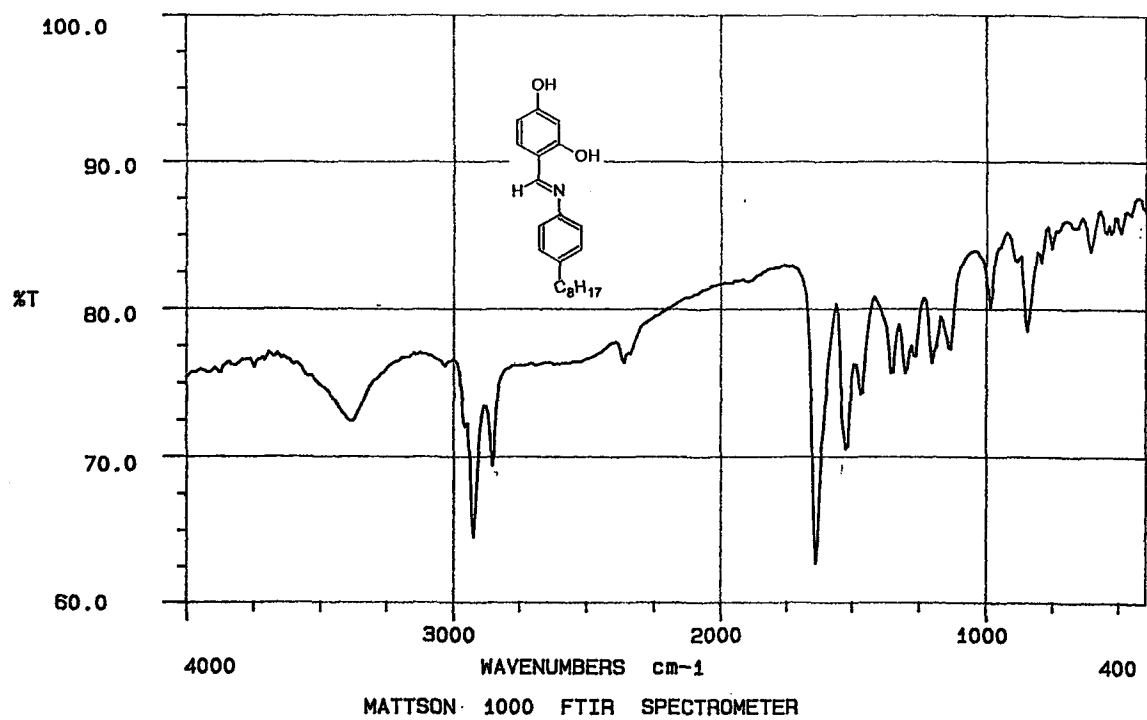


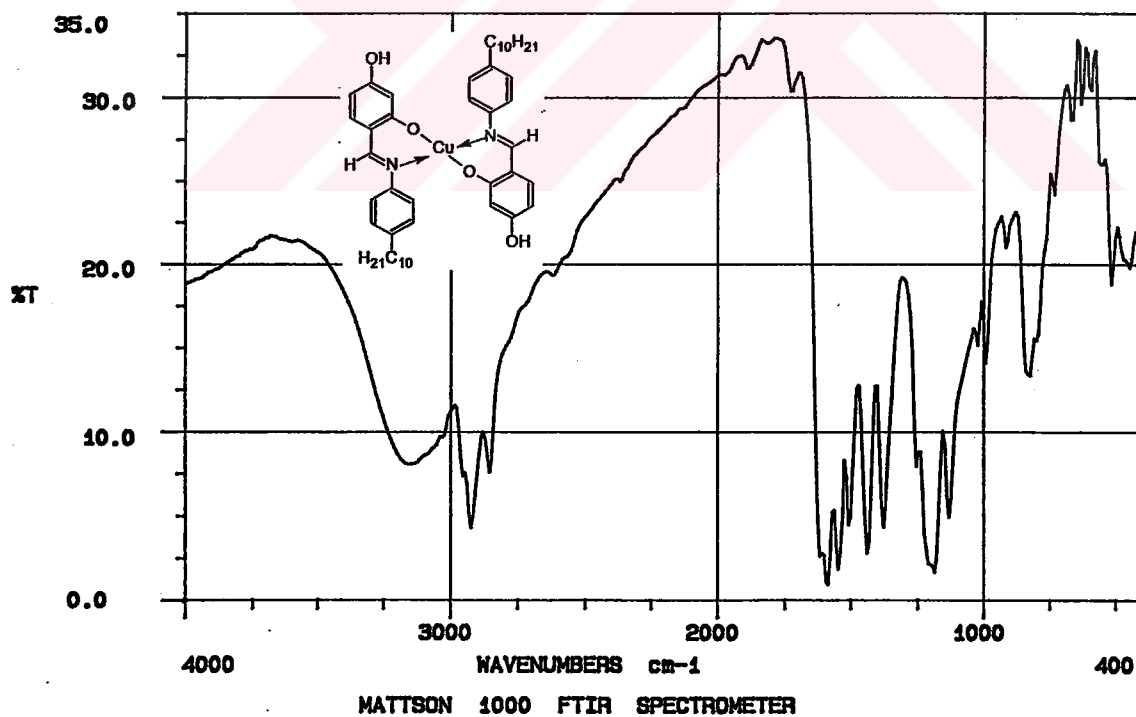
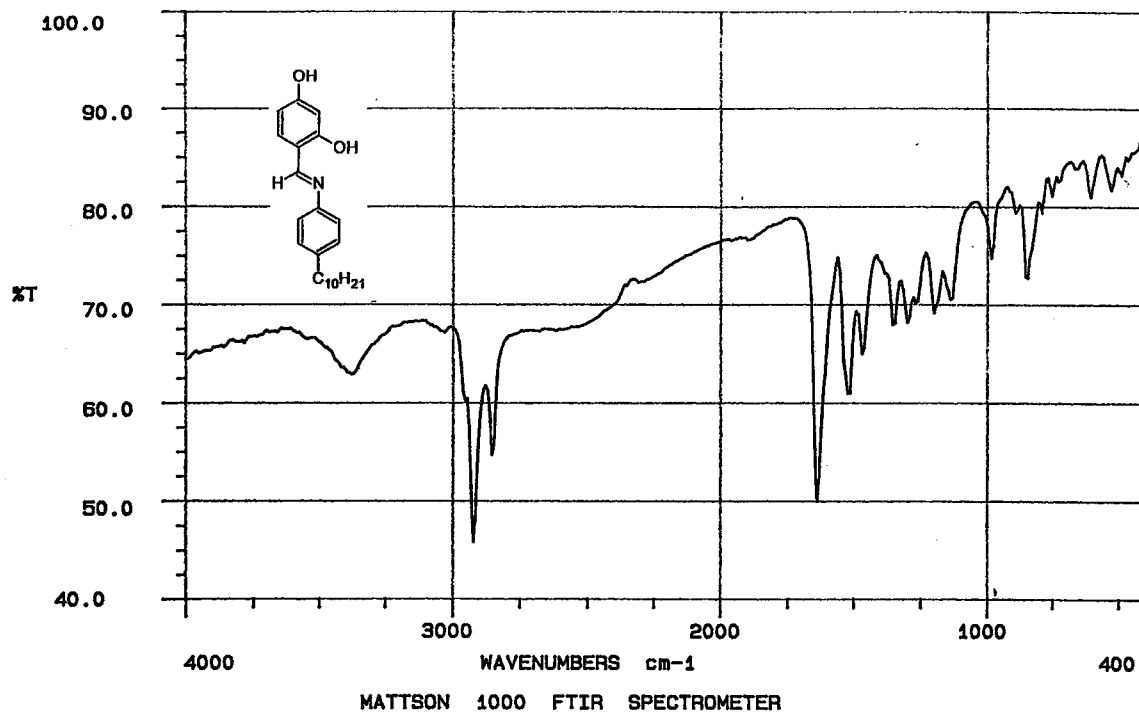


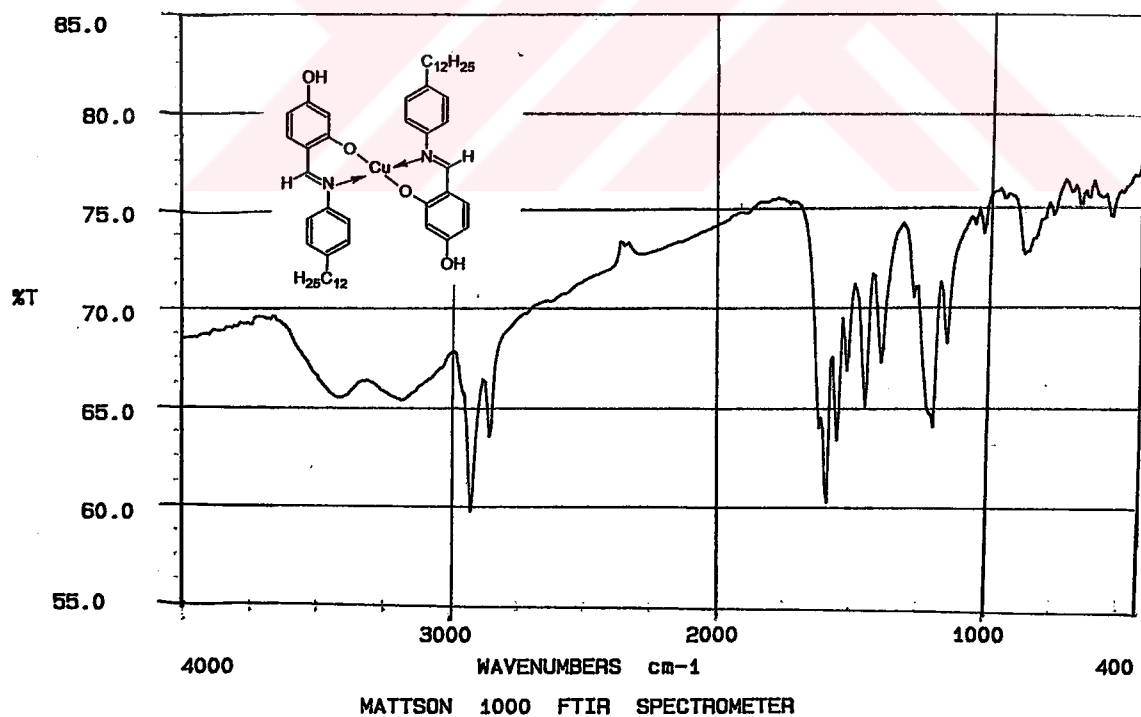
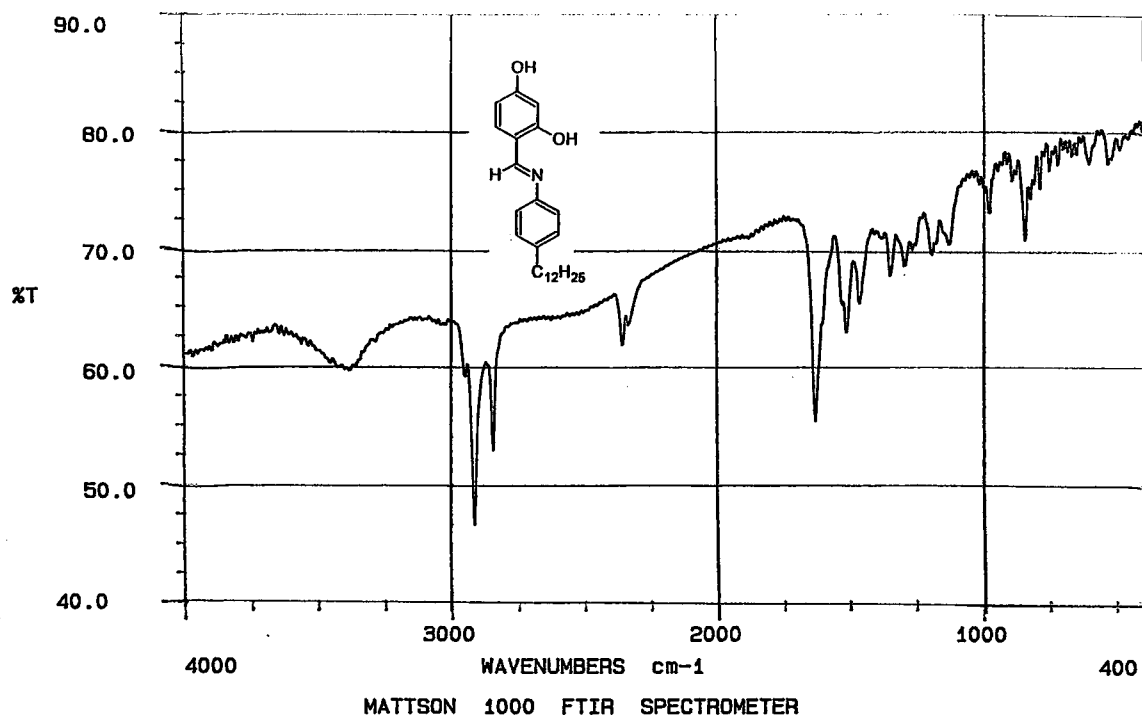


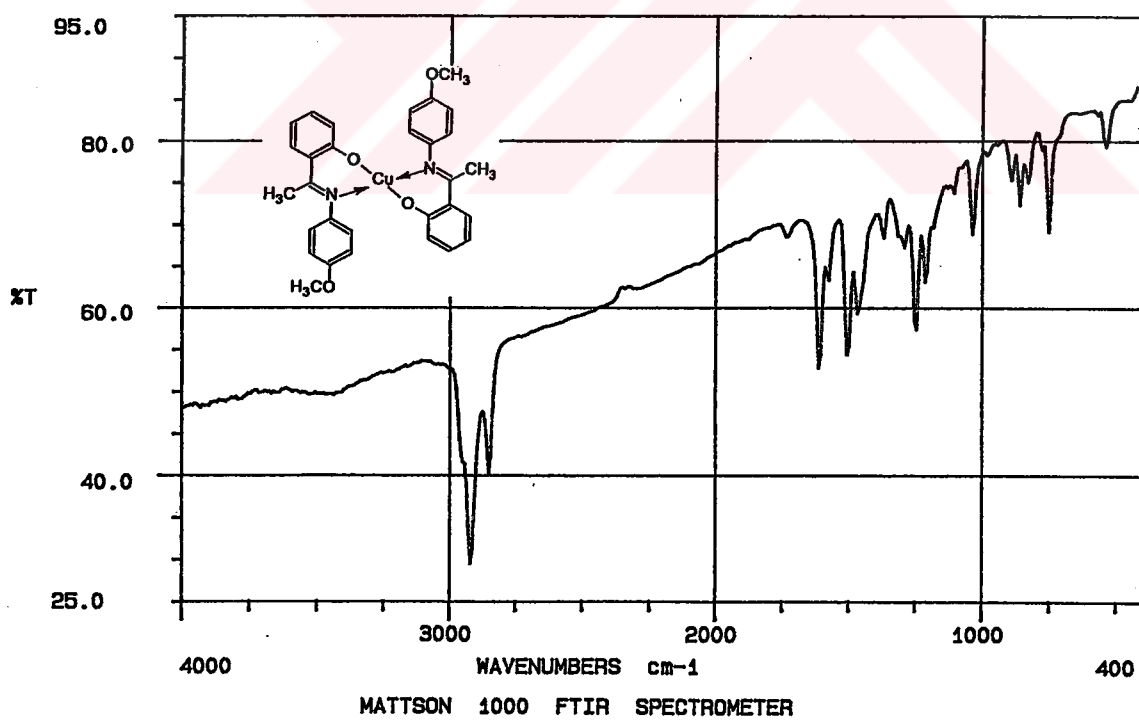
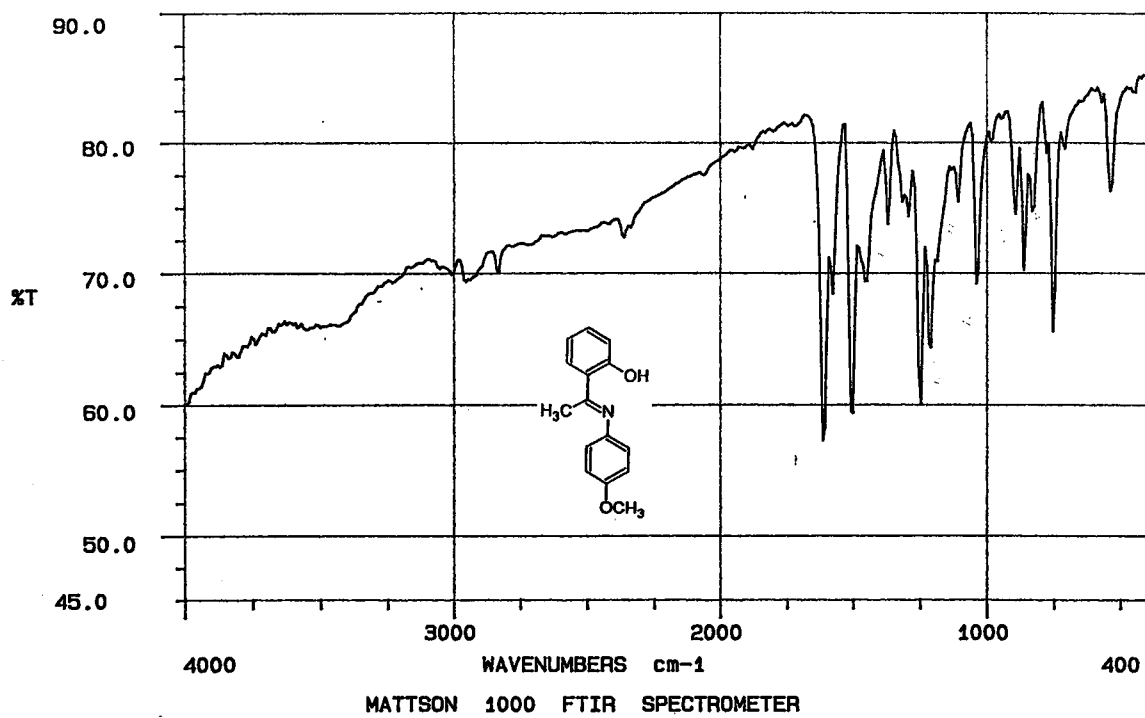


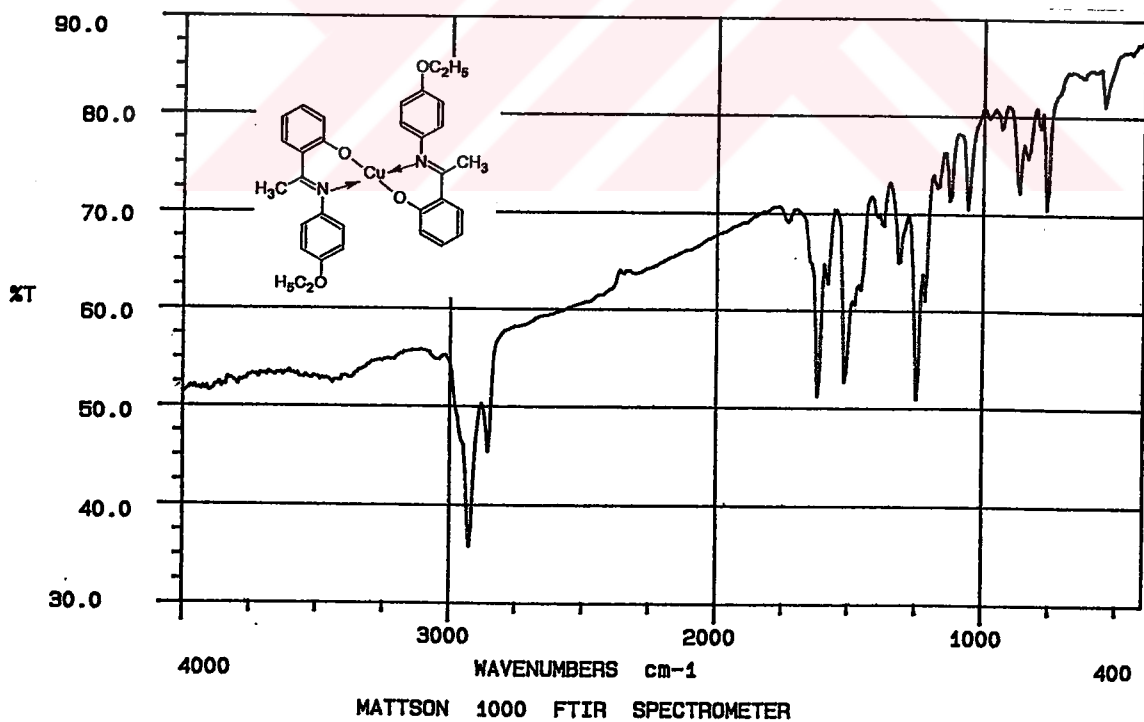
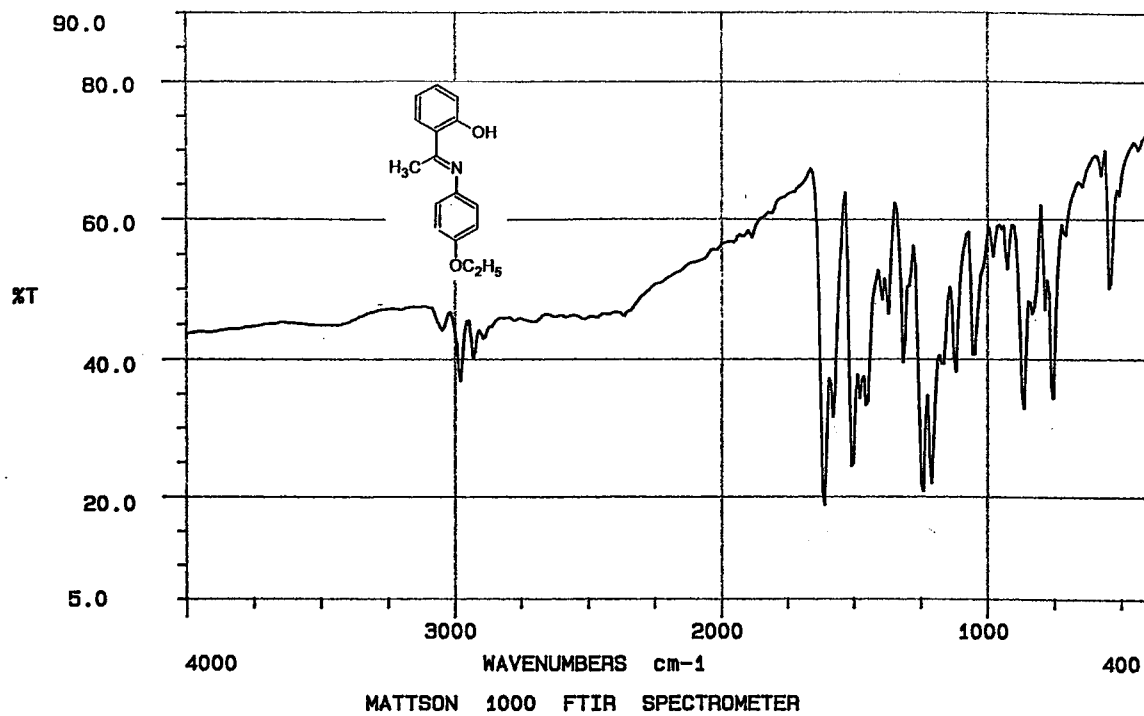


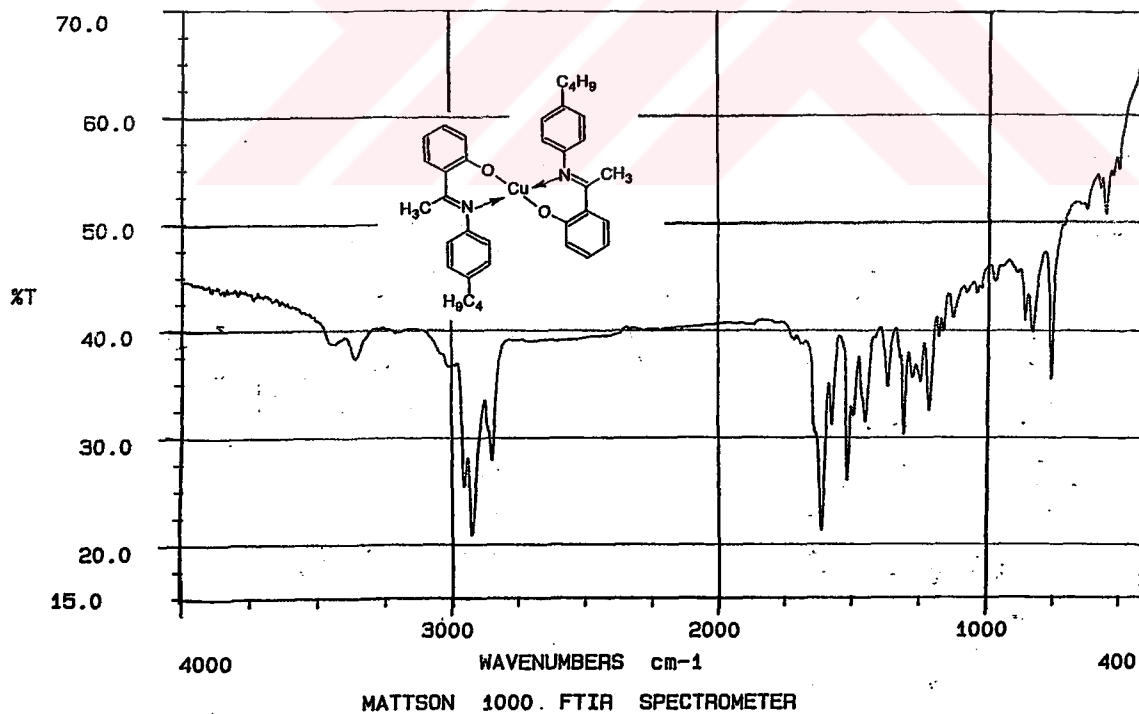
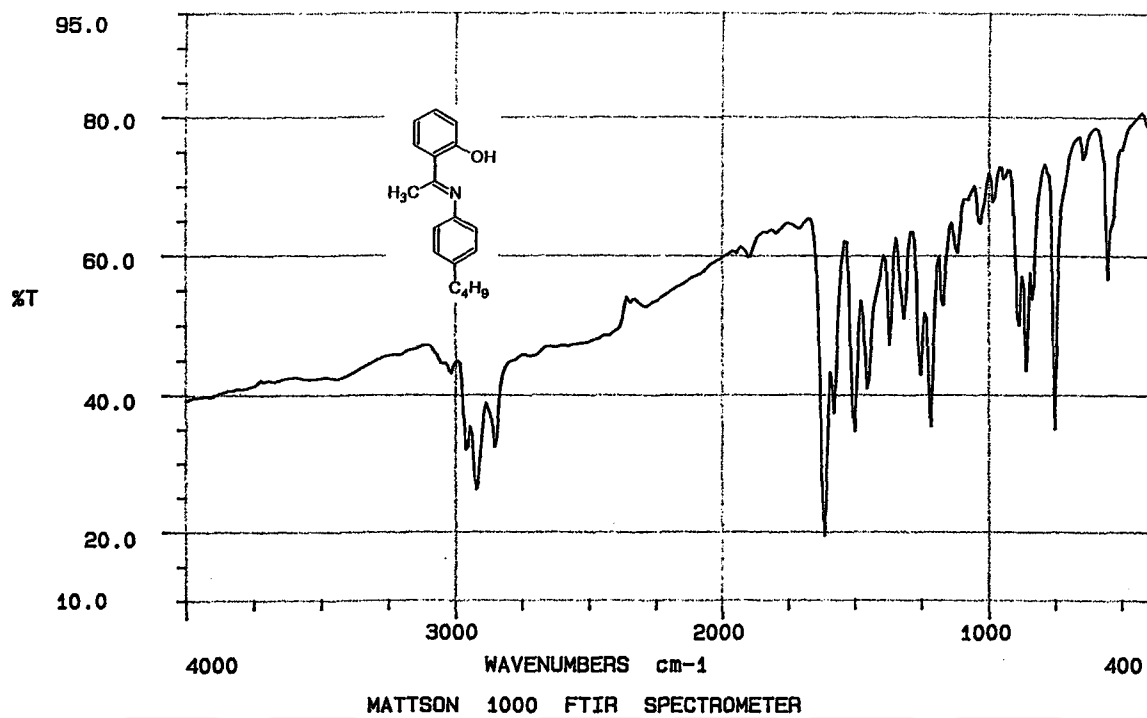


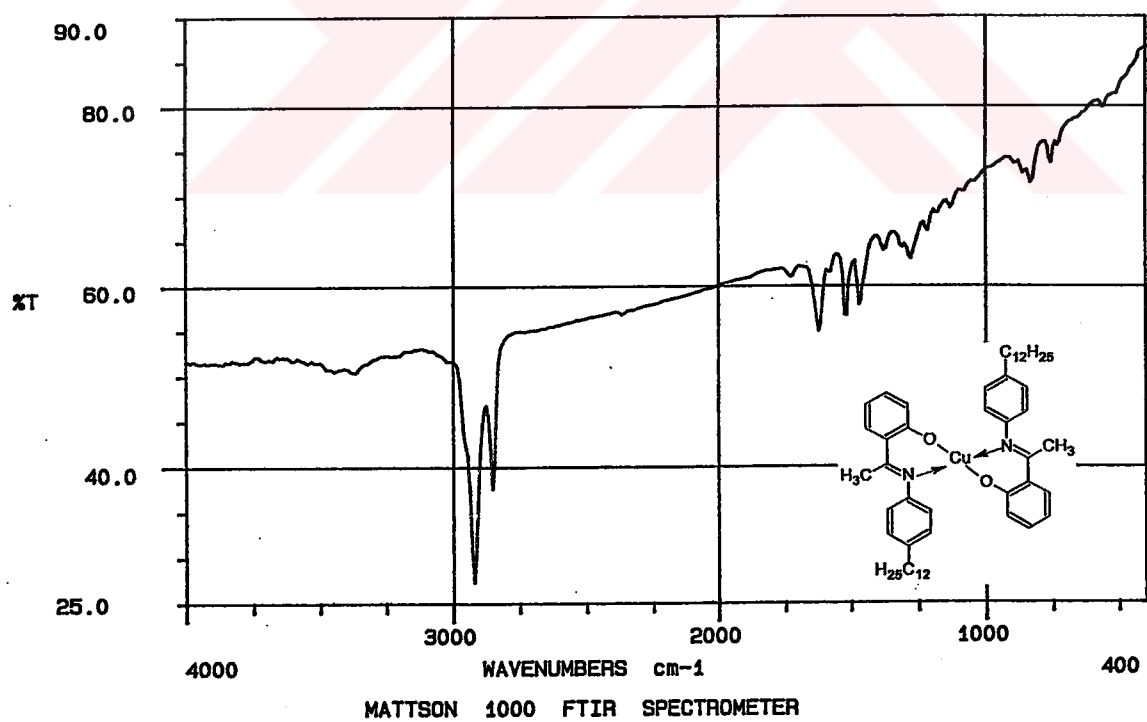
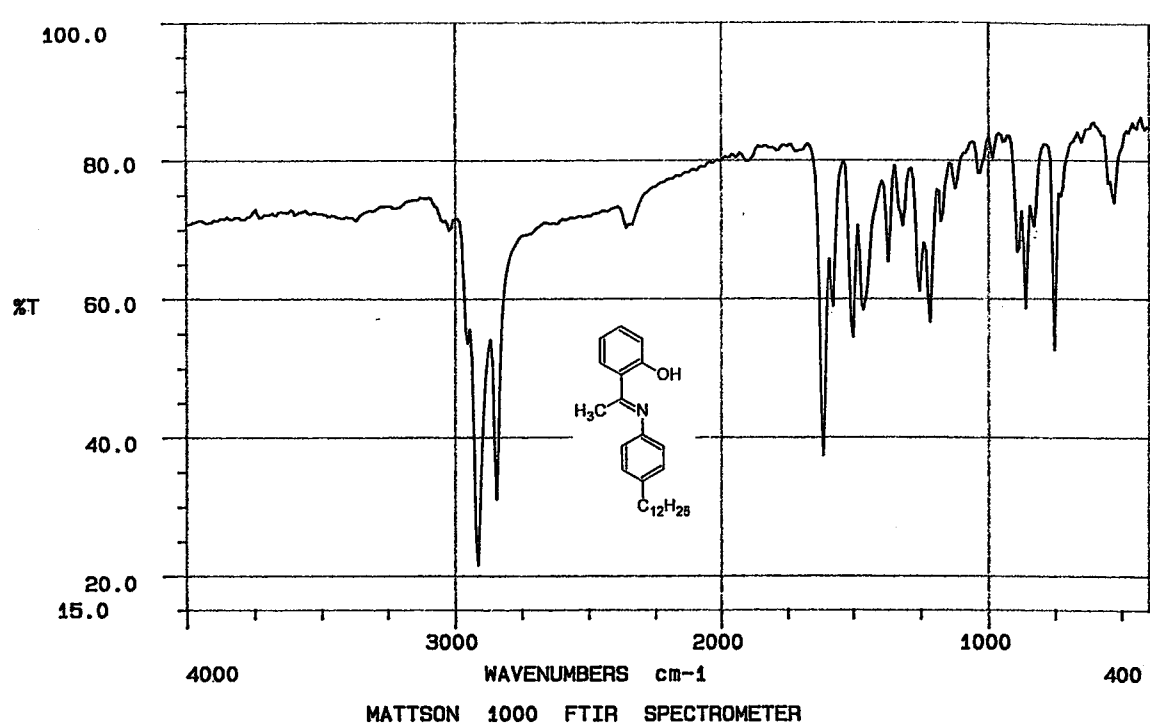




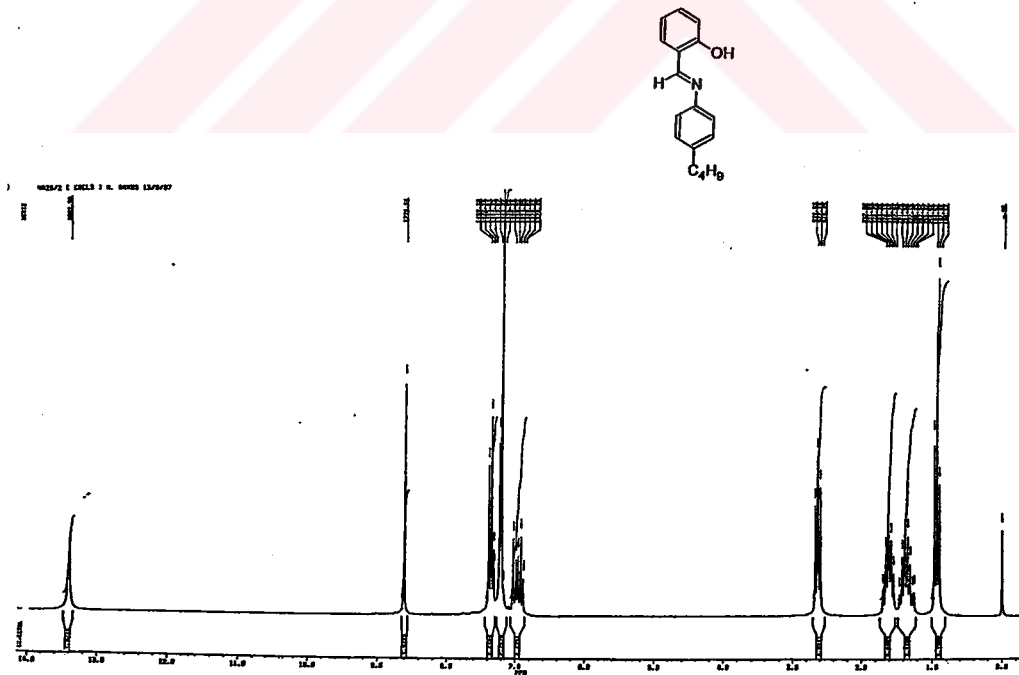
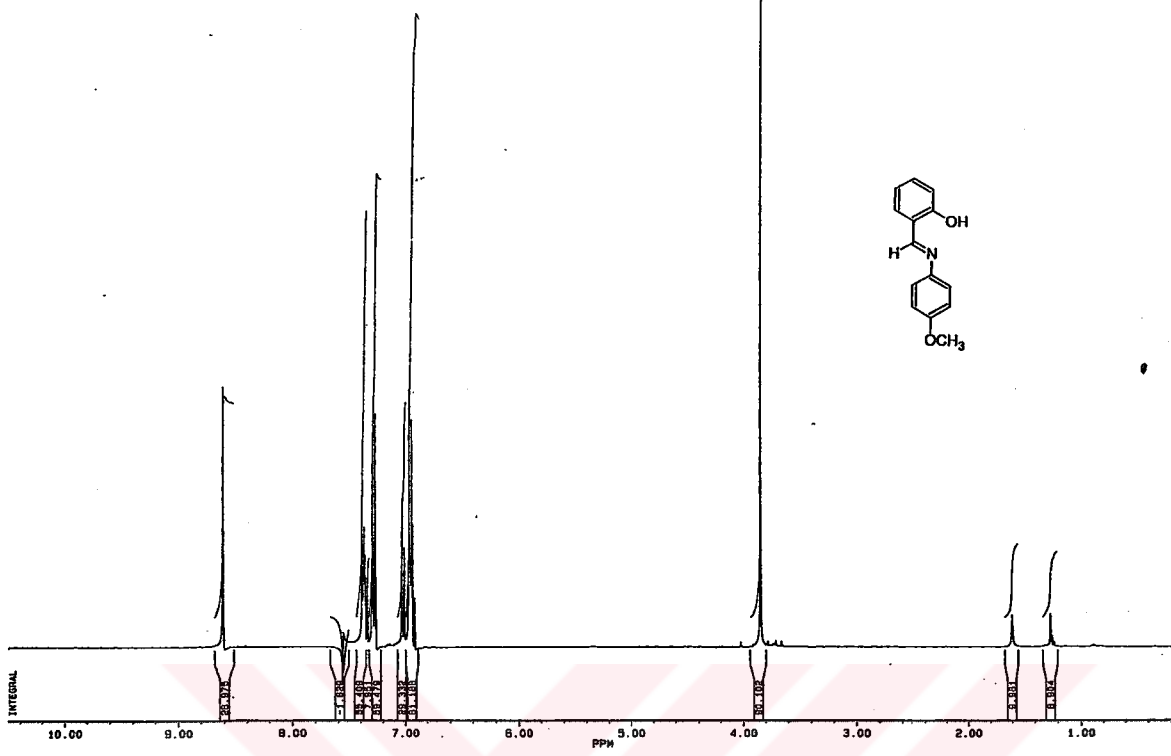


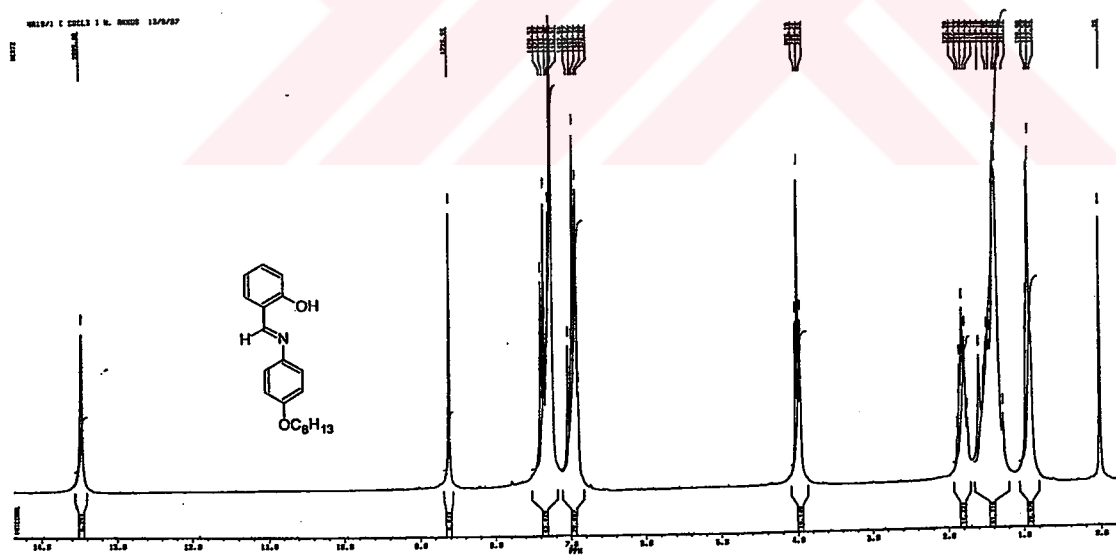
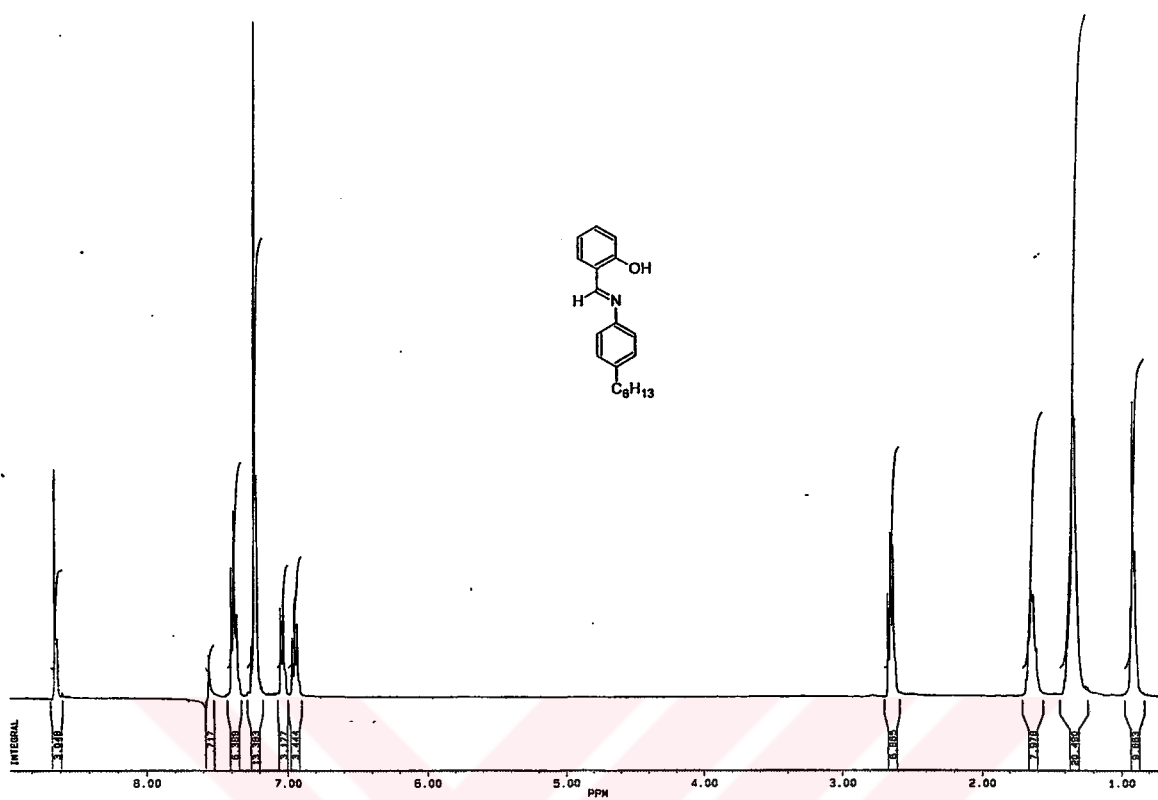


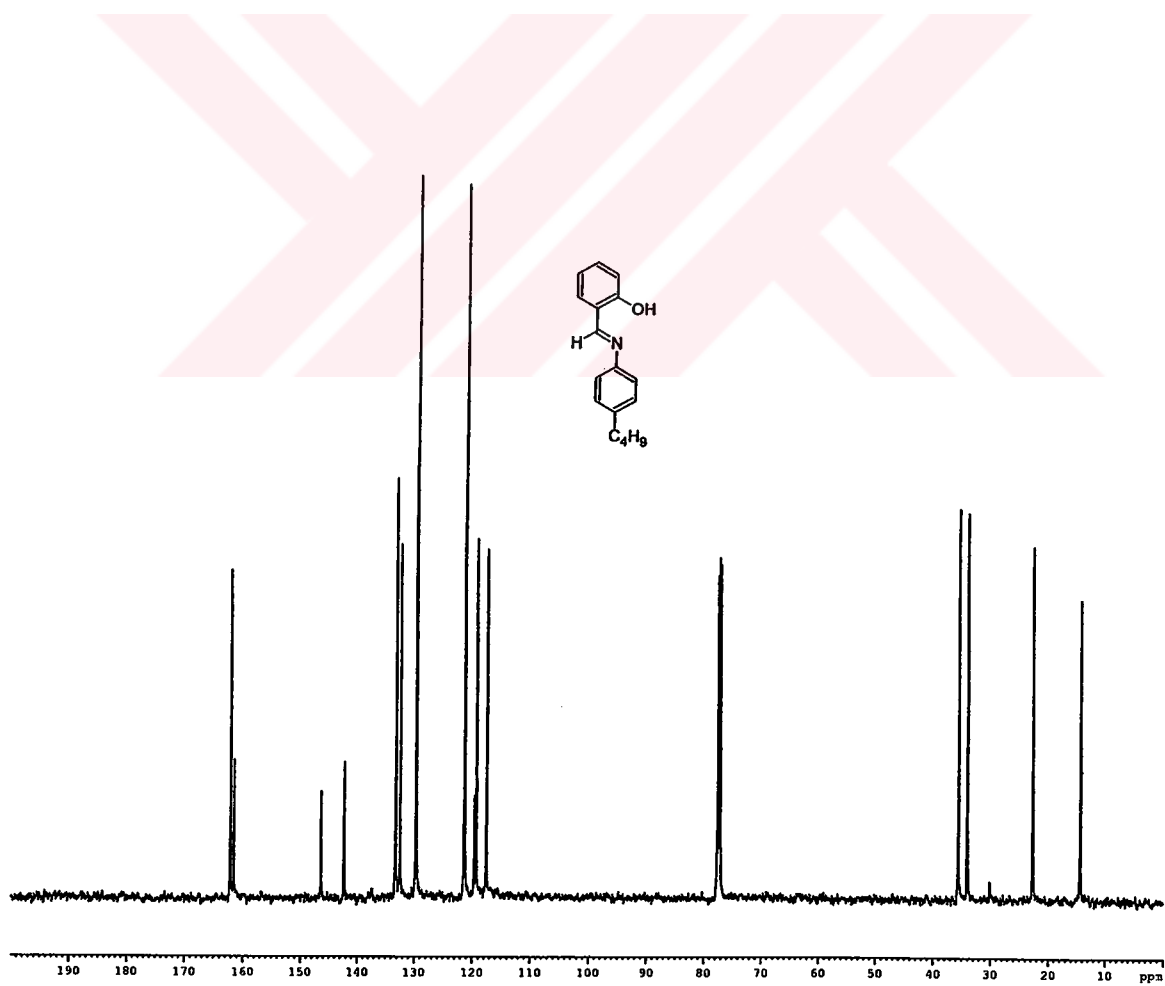
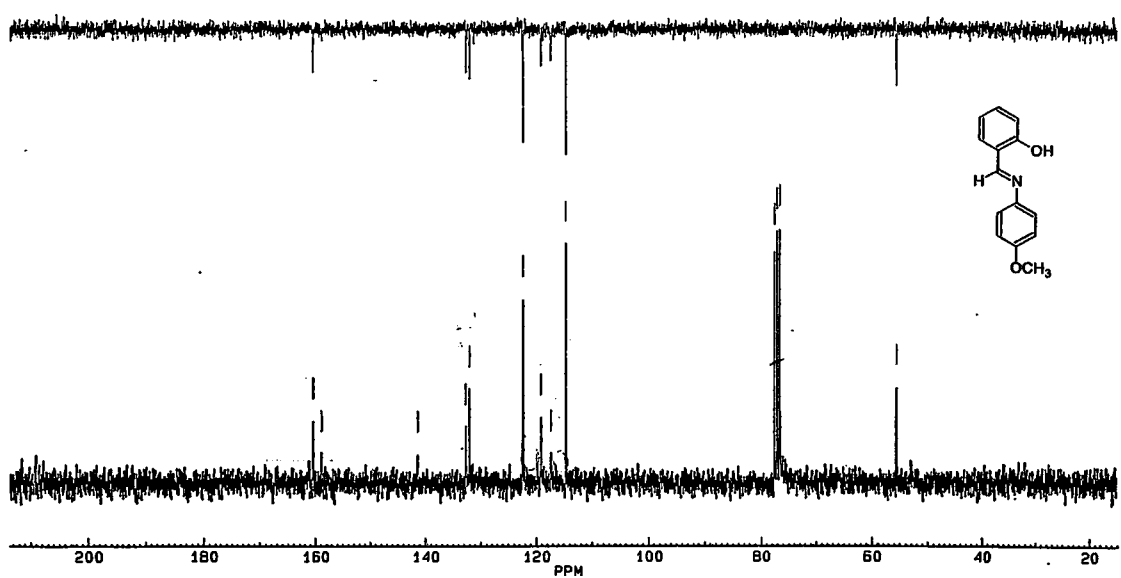


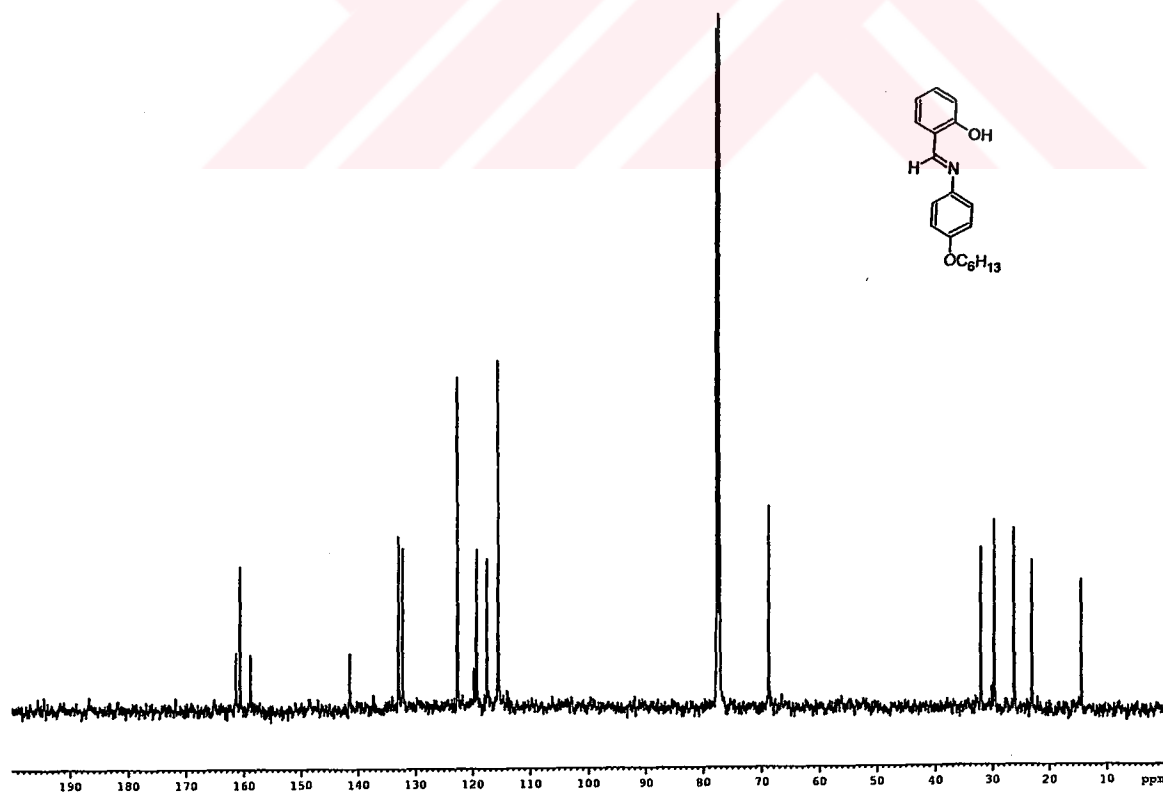
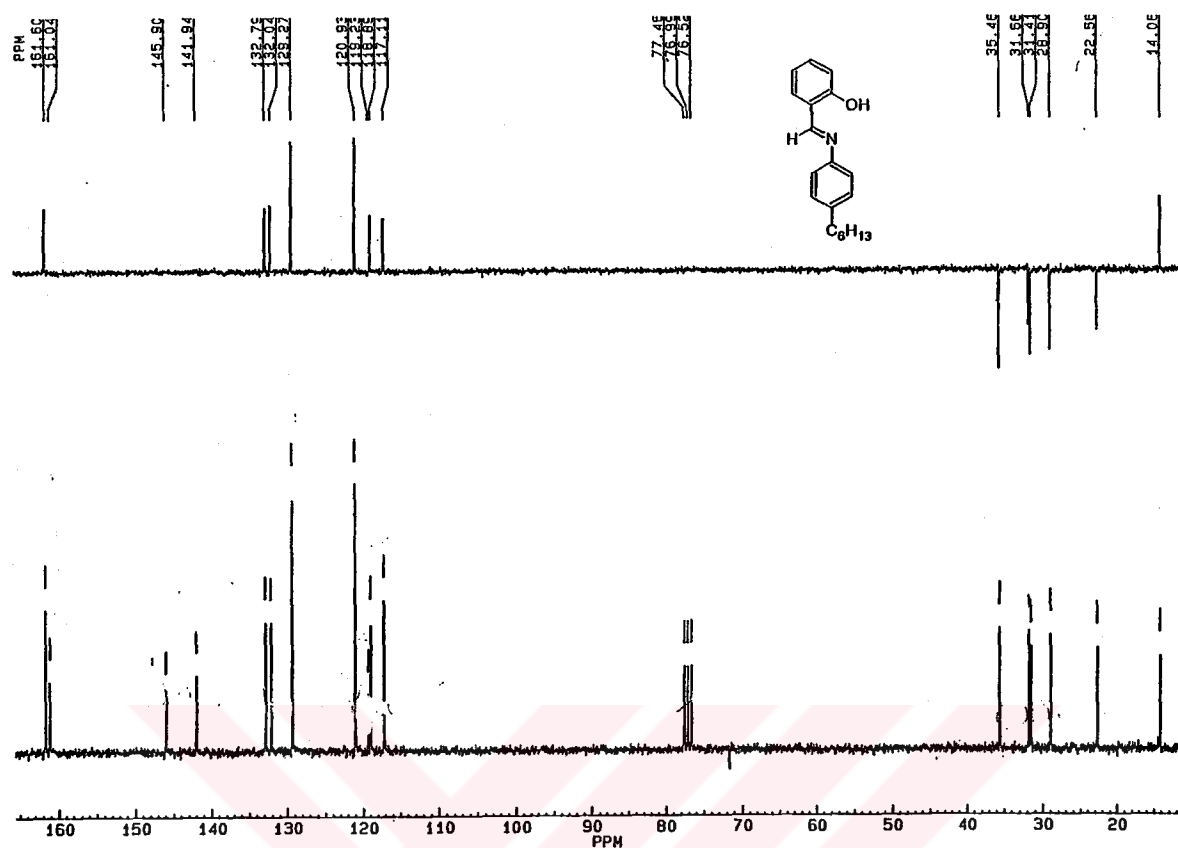


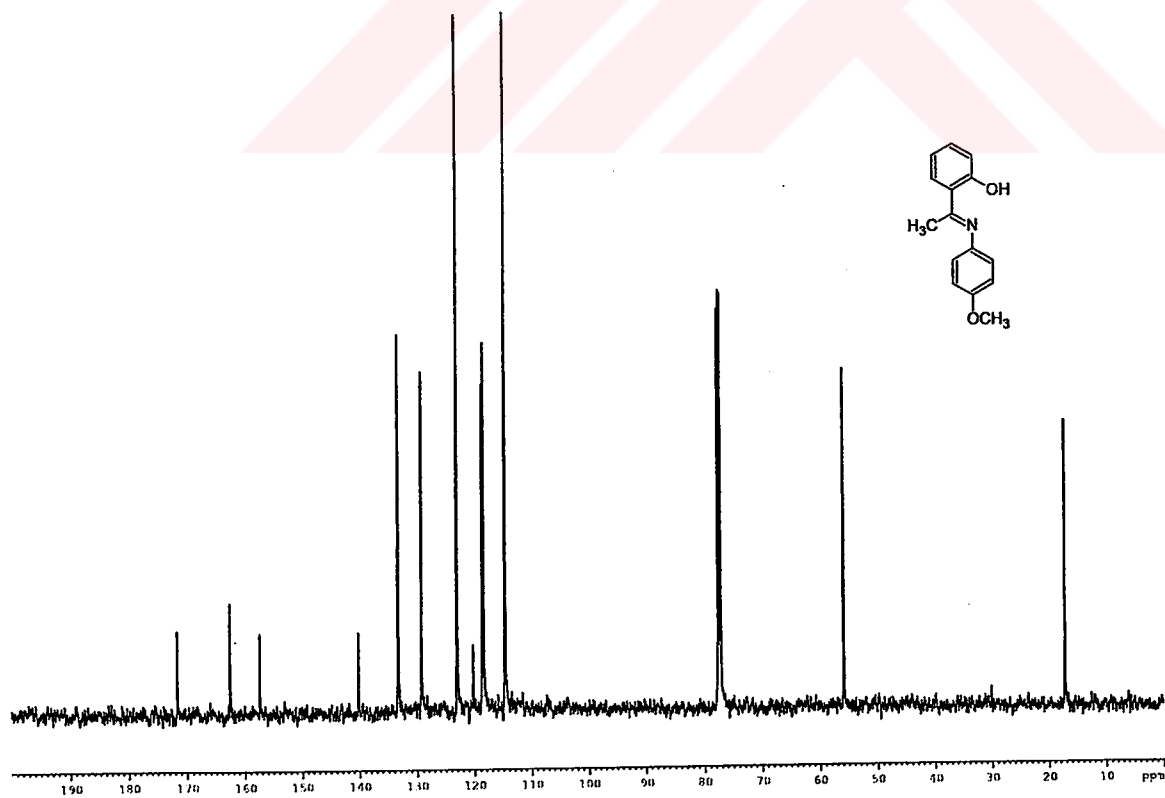
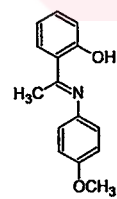
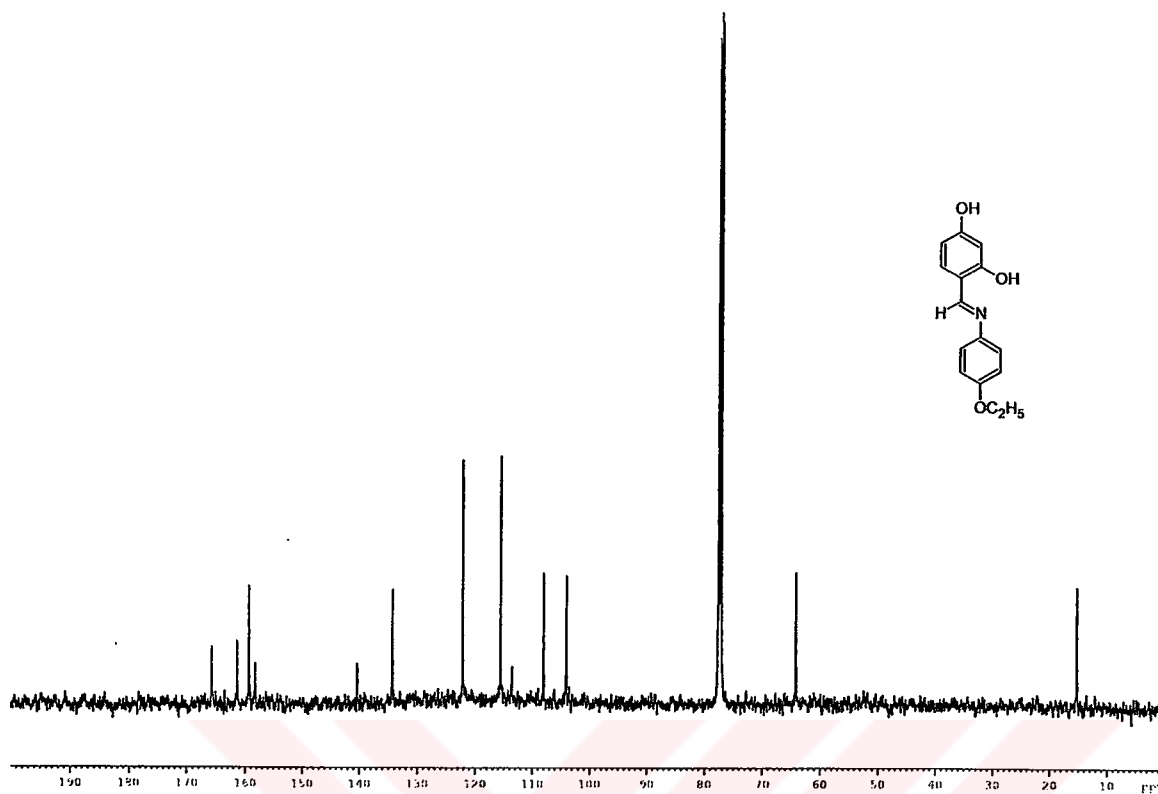
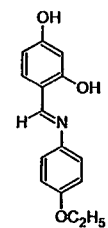
Ek 3 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumları



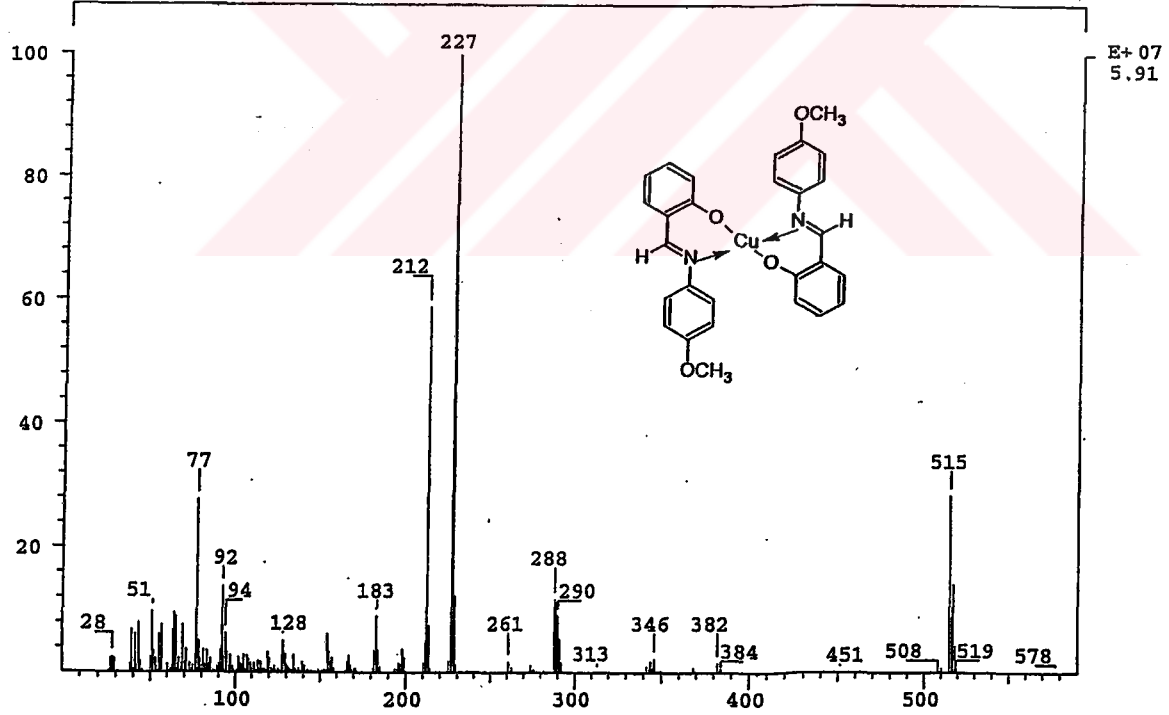
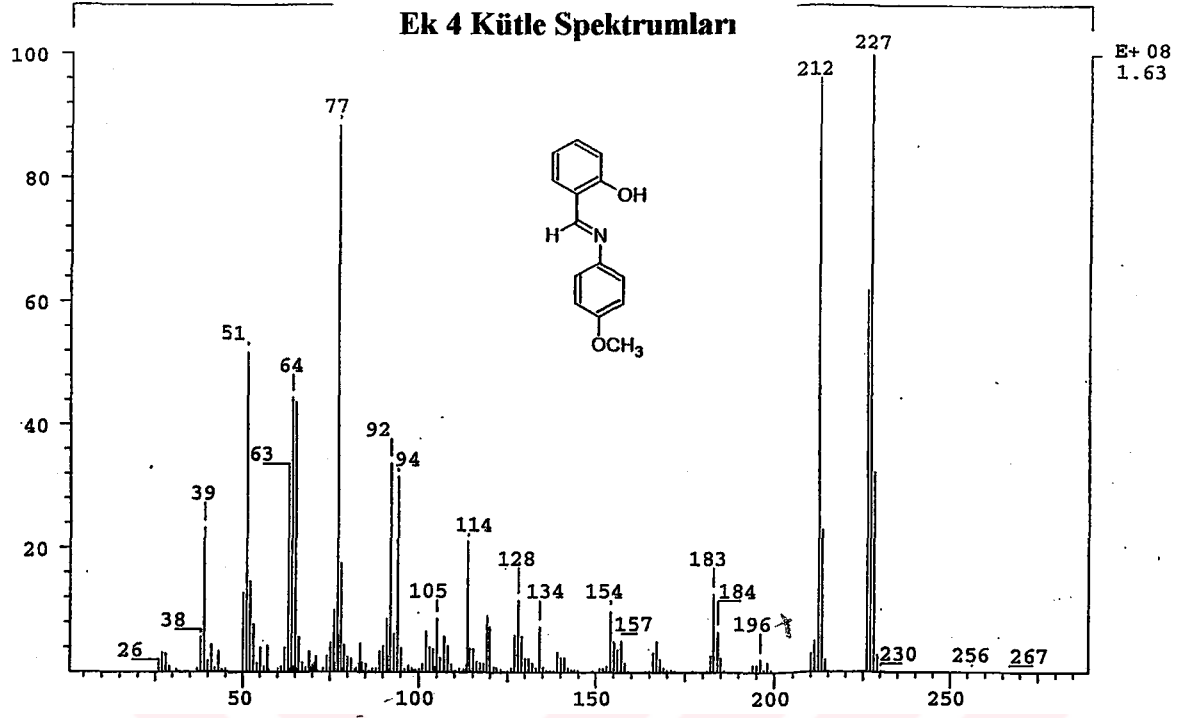


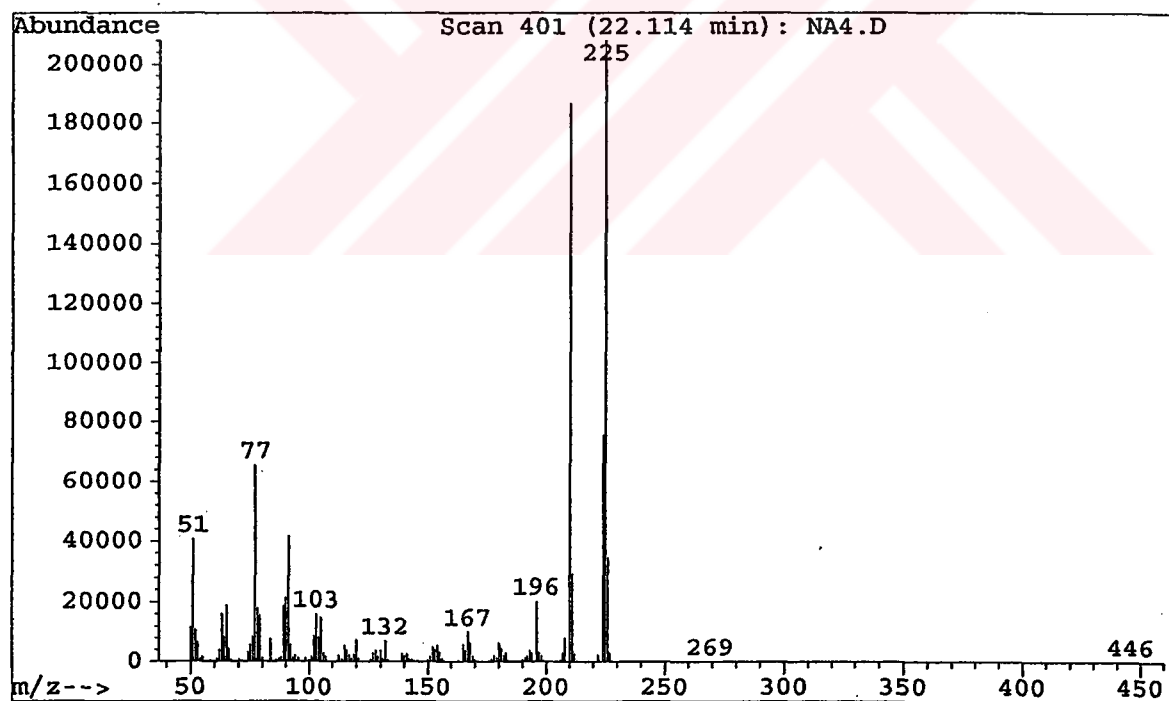
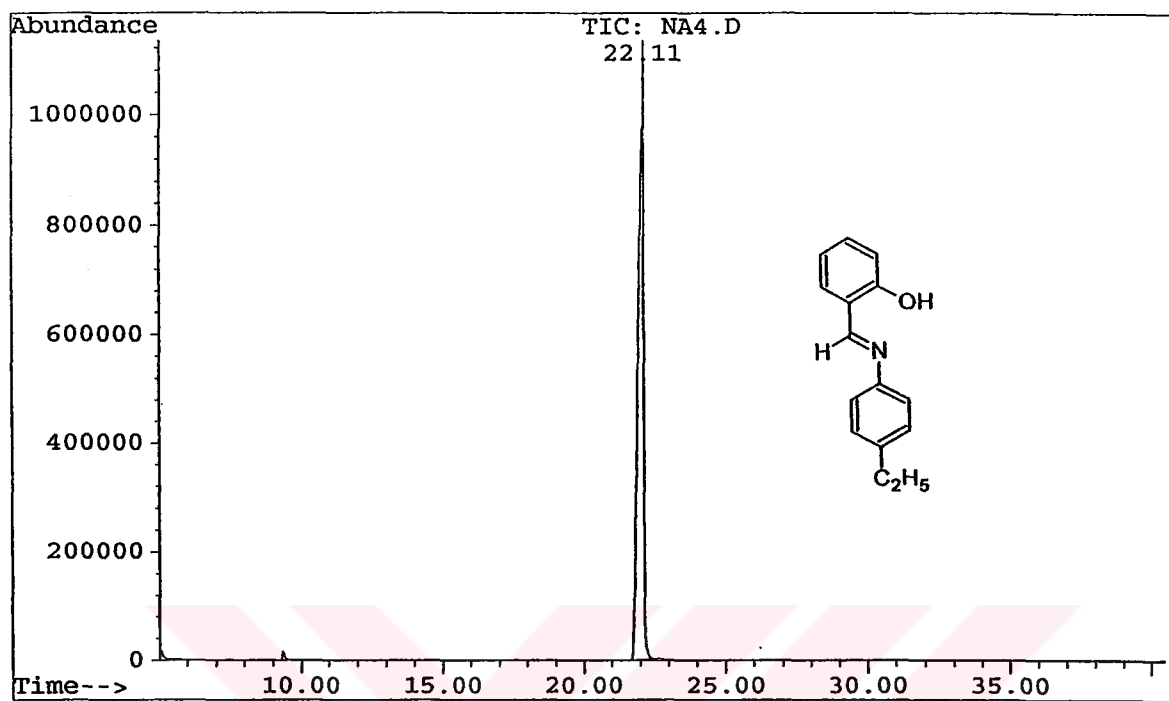


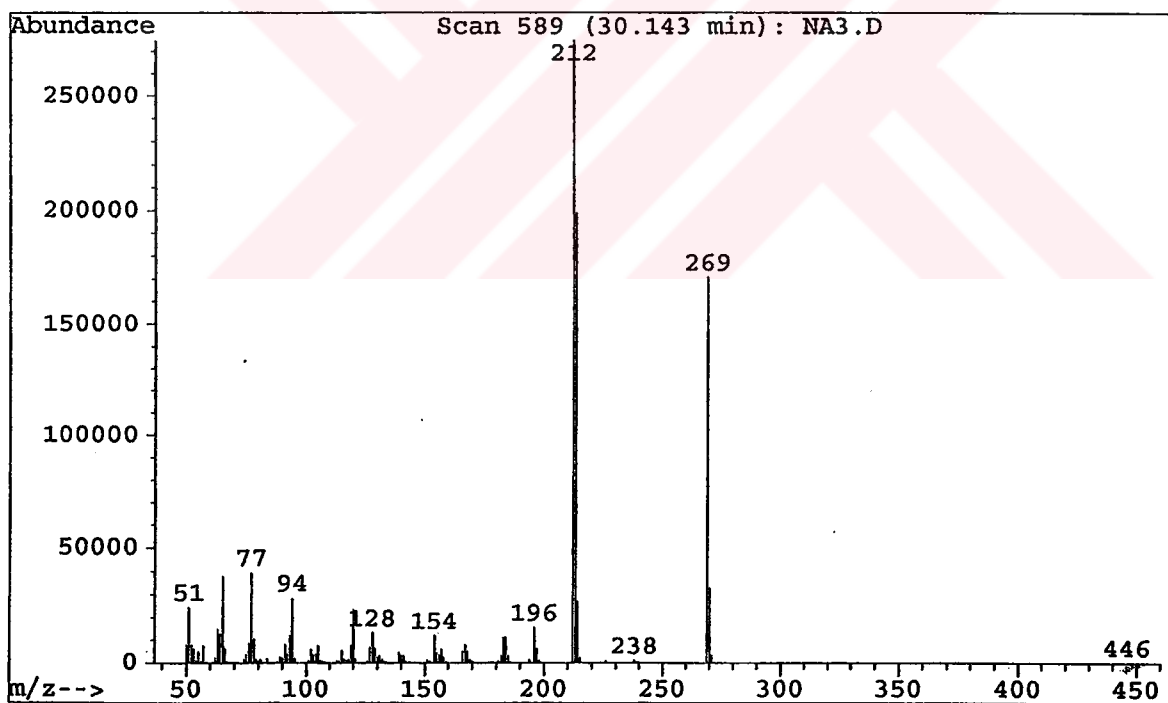
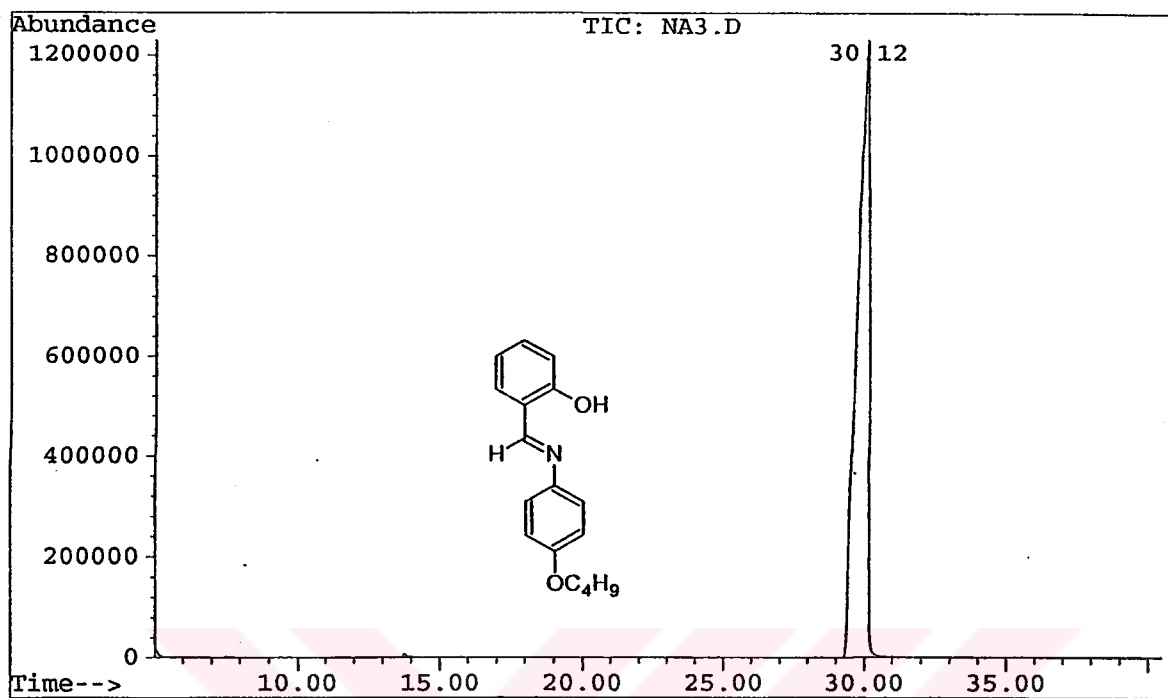


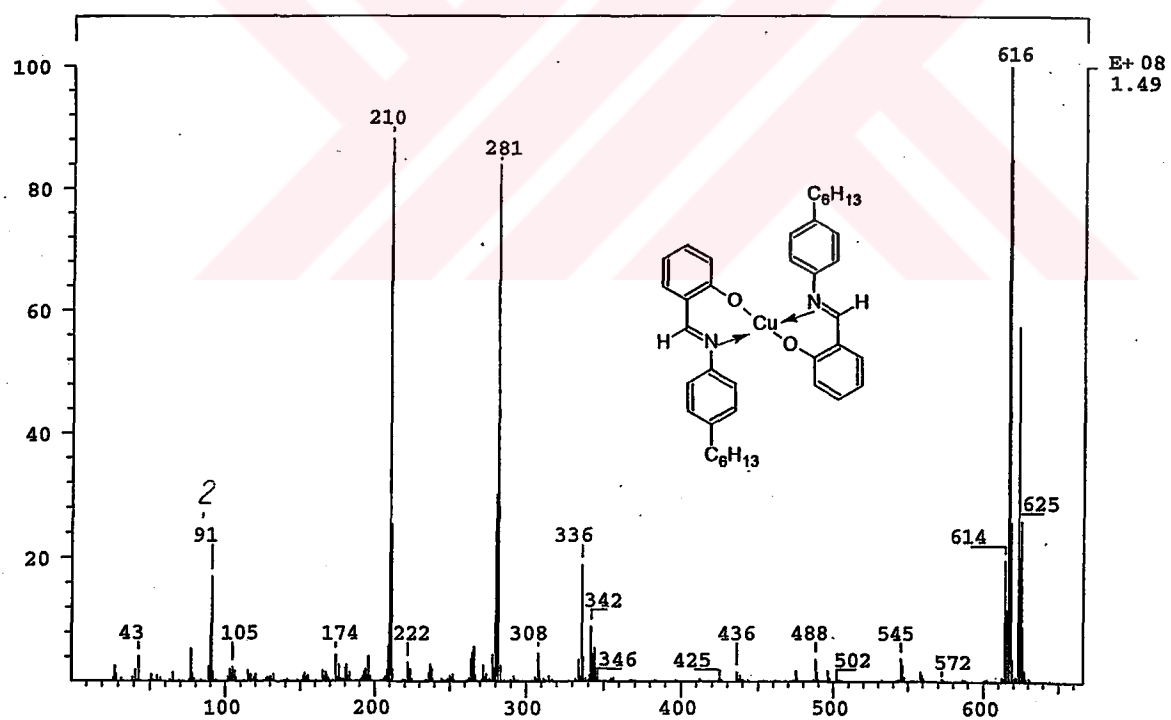
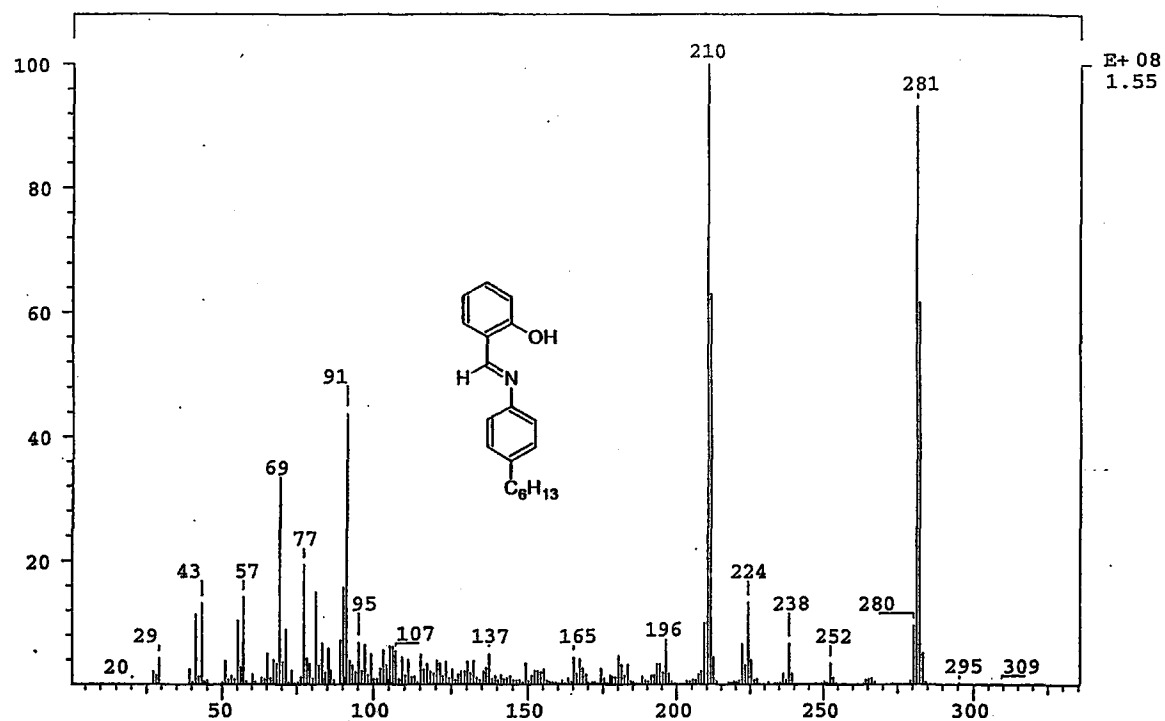


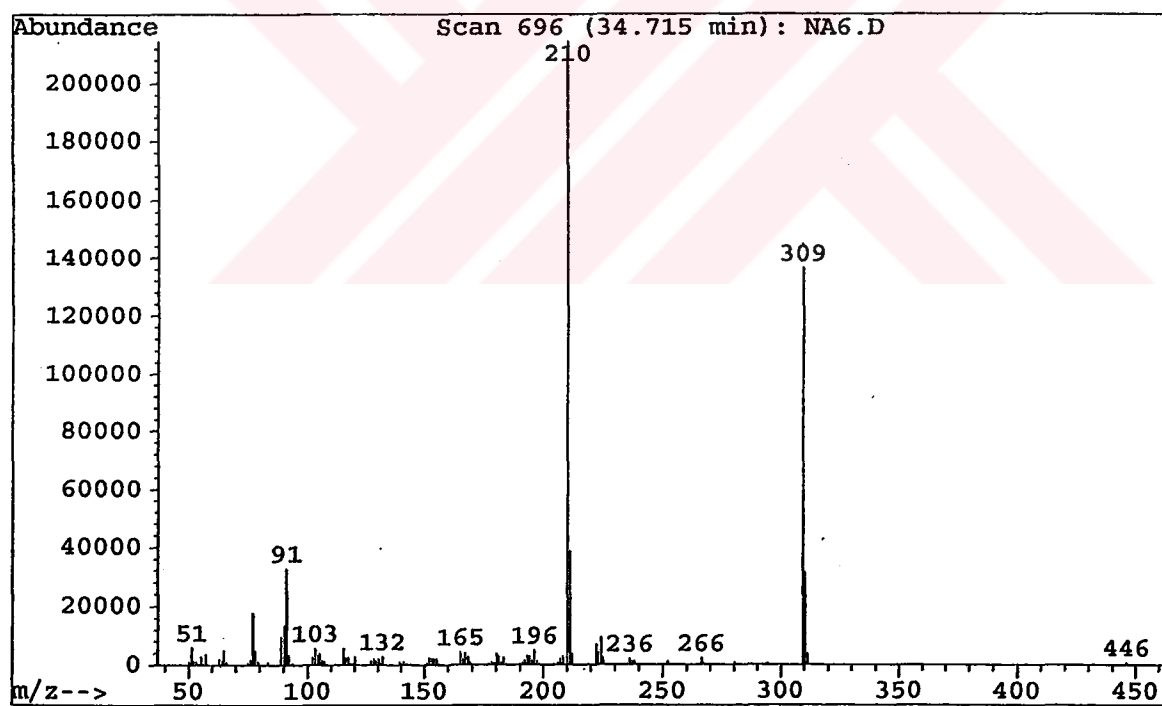
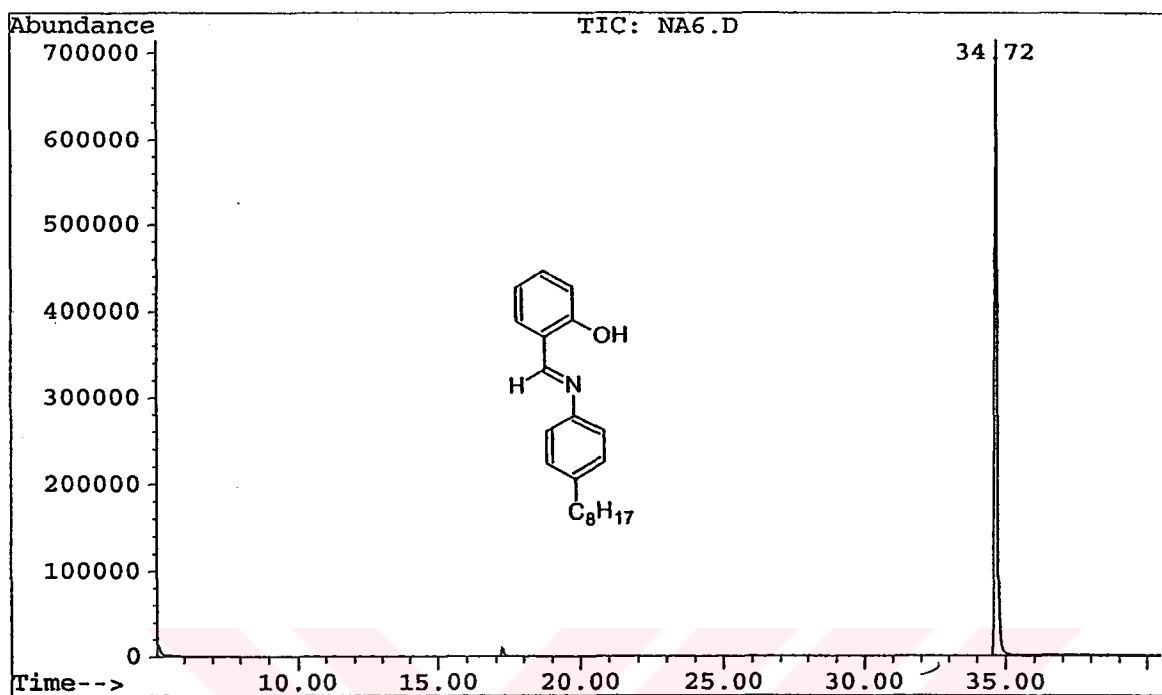
Ek 4 Kütle Spektrumları

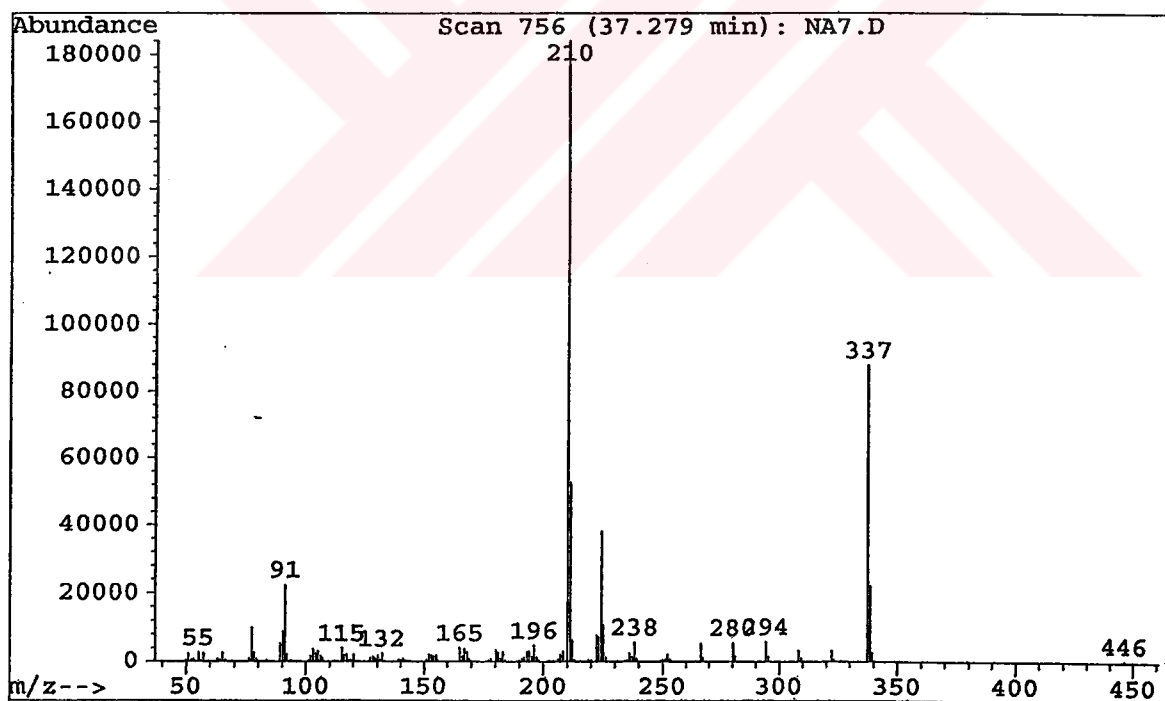
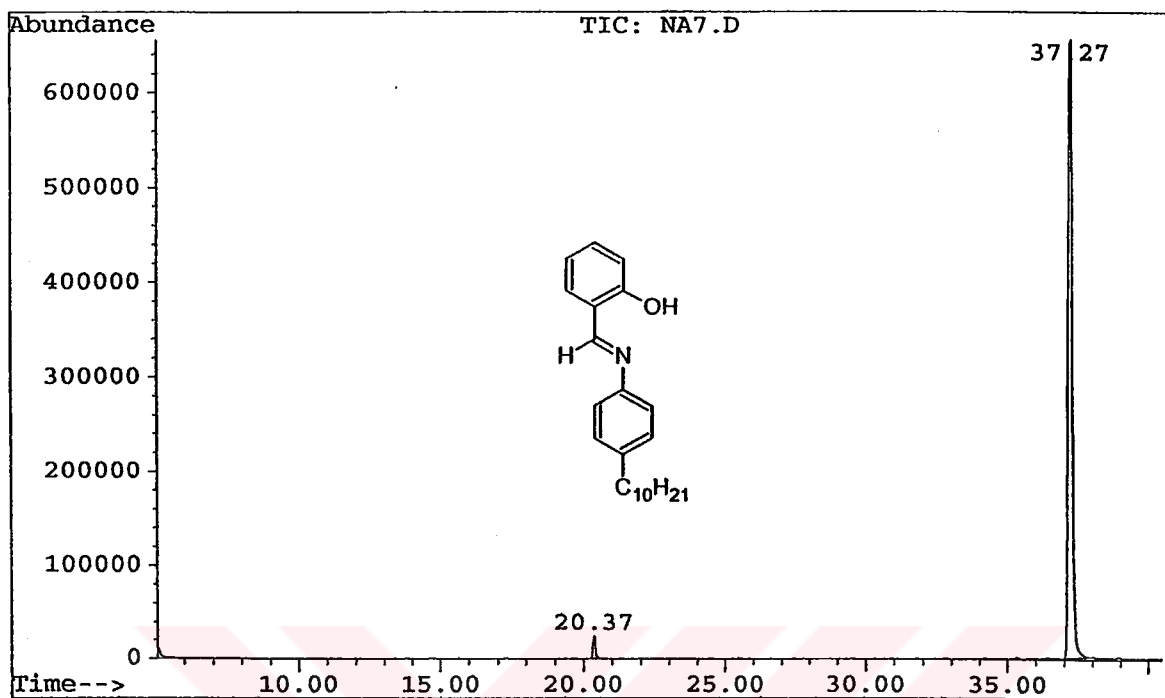


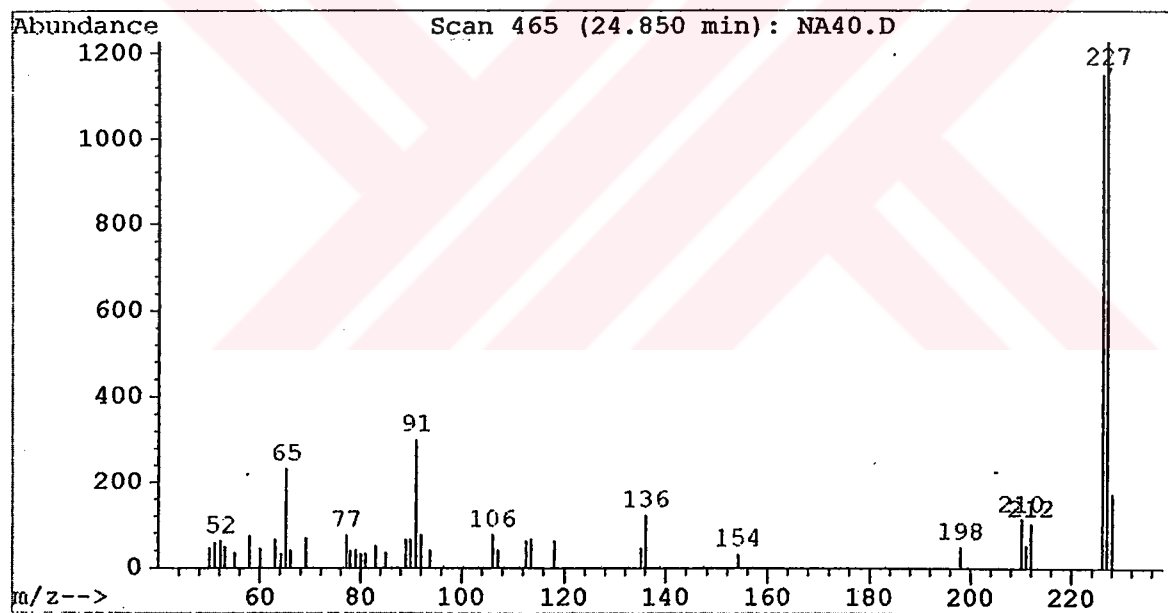
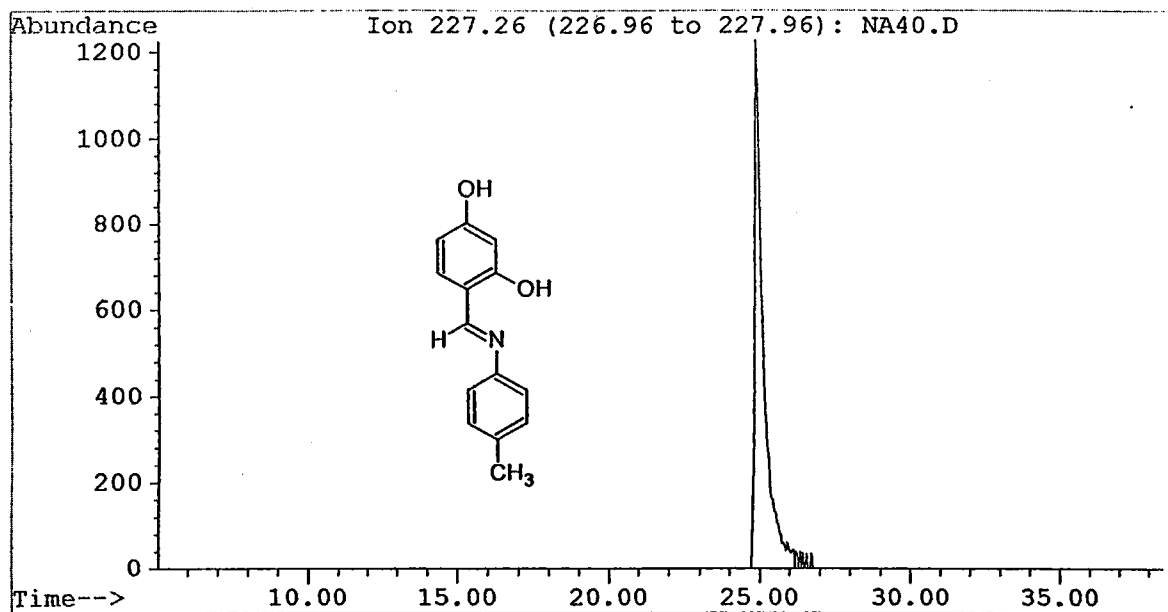


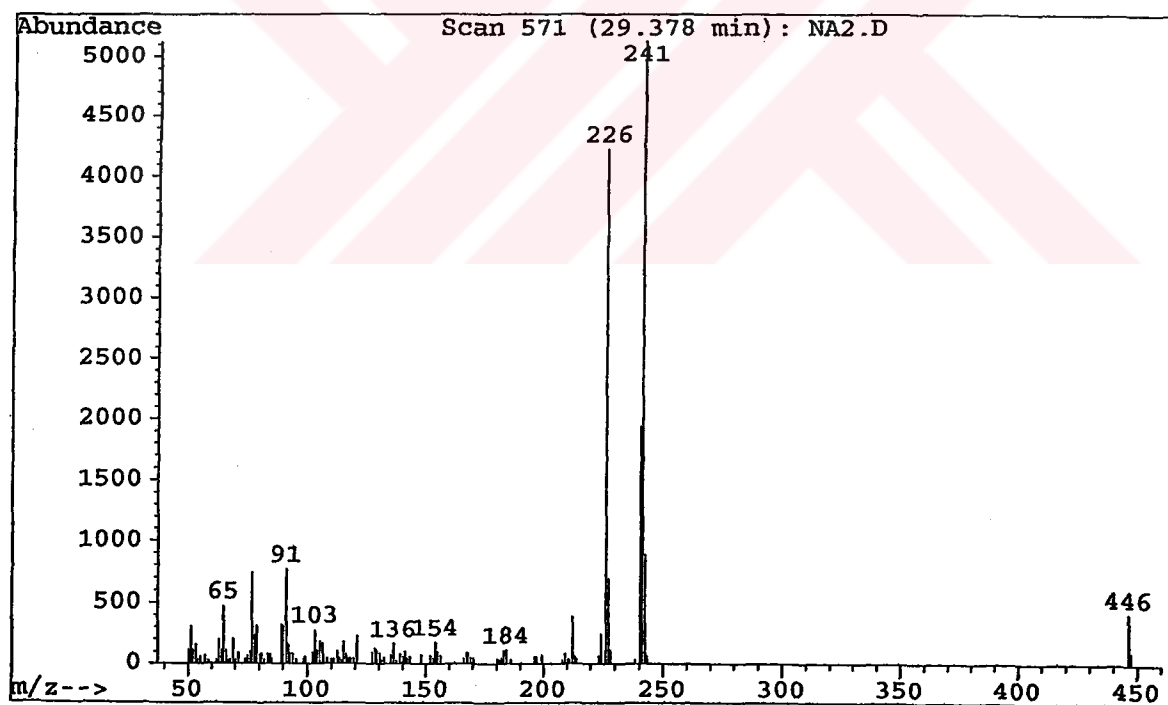
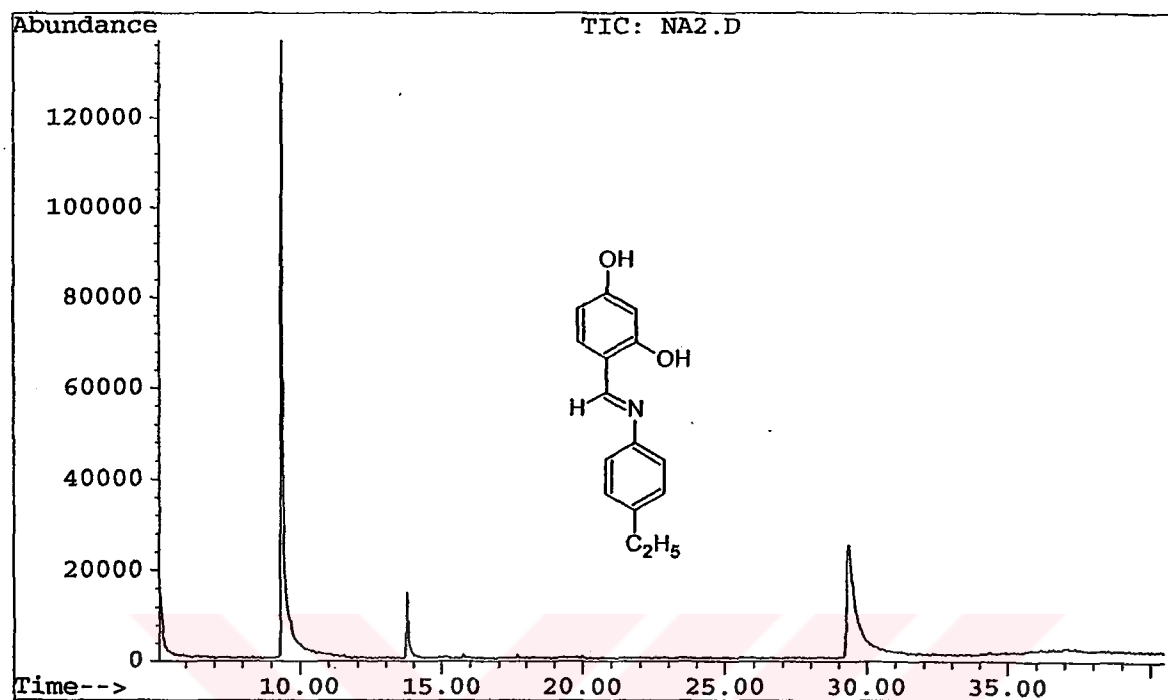


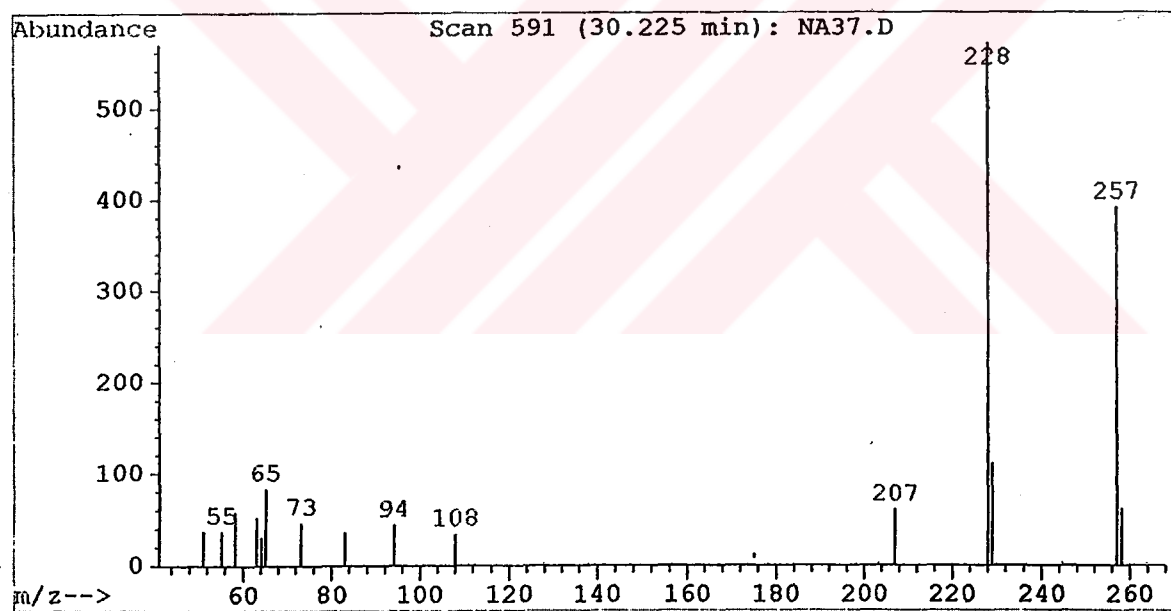
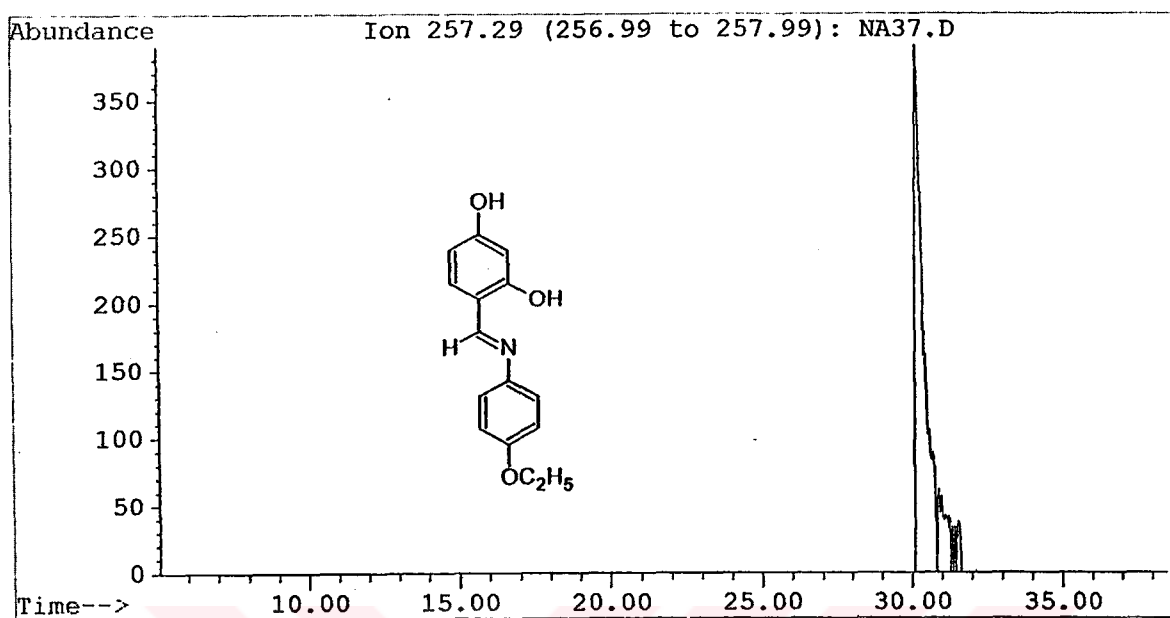


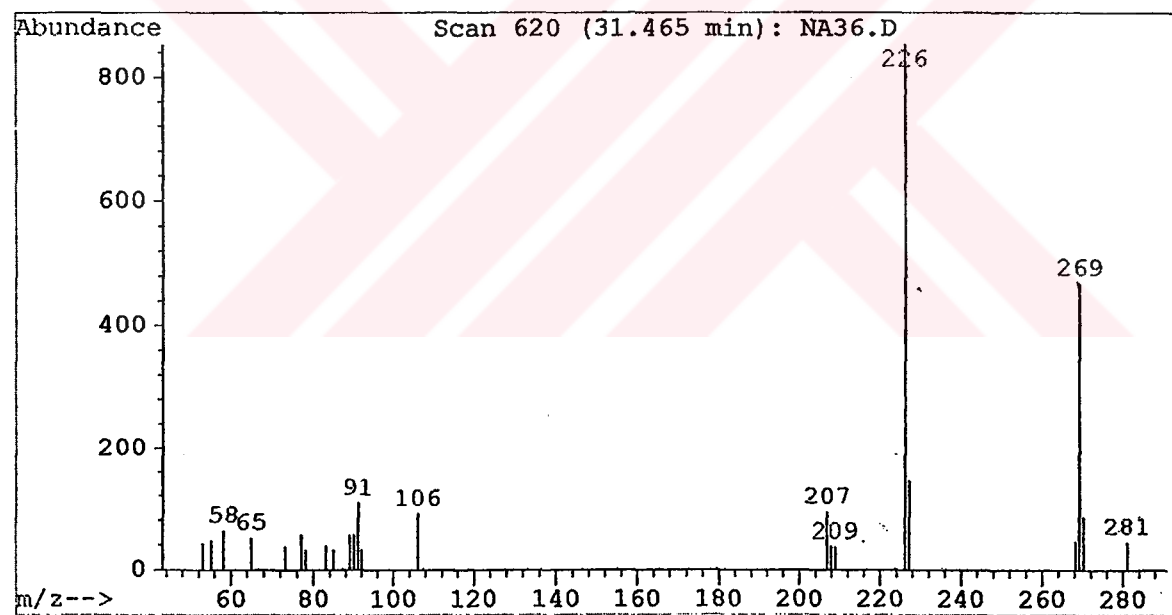
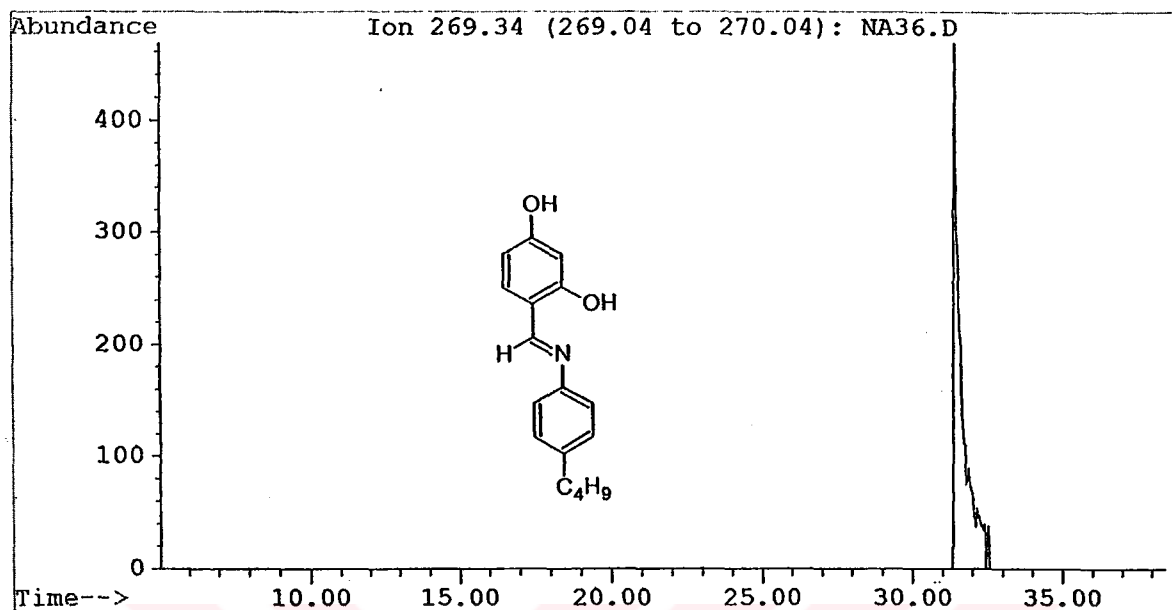


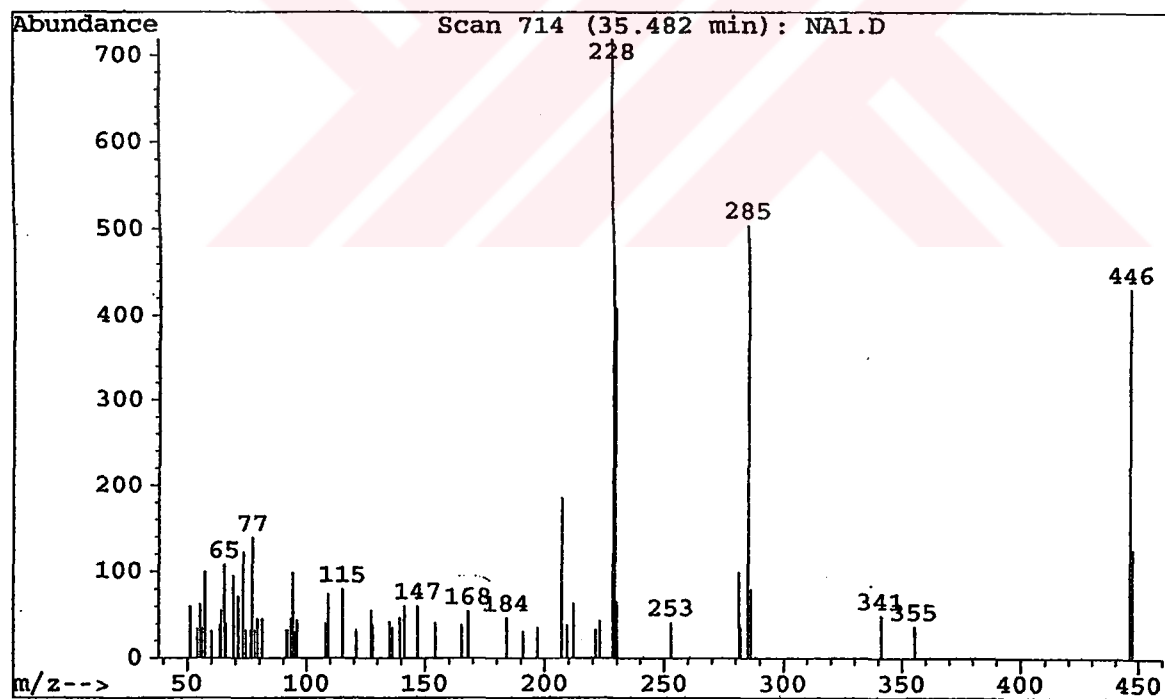
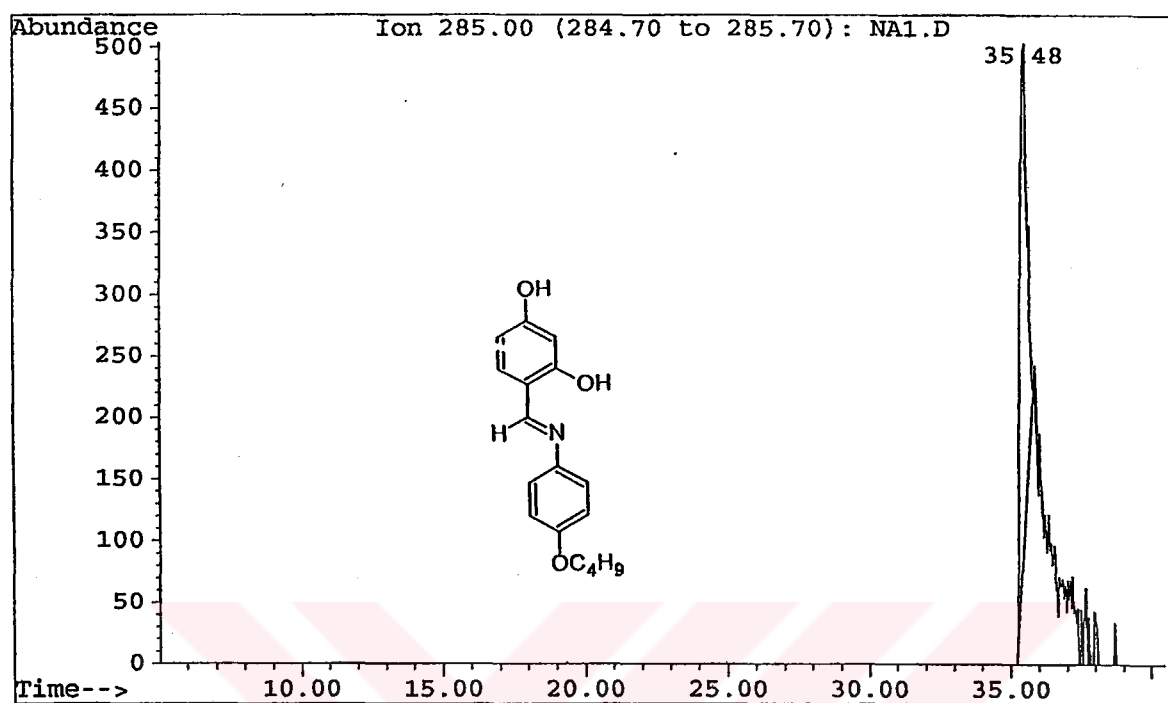


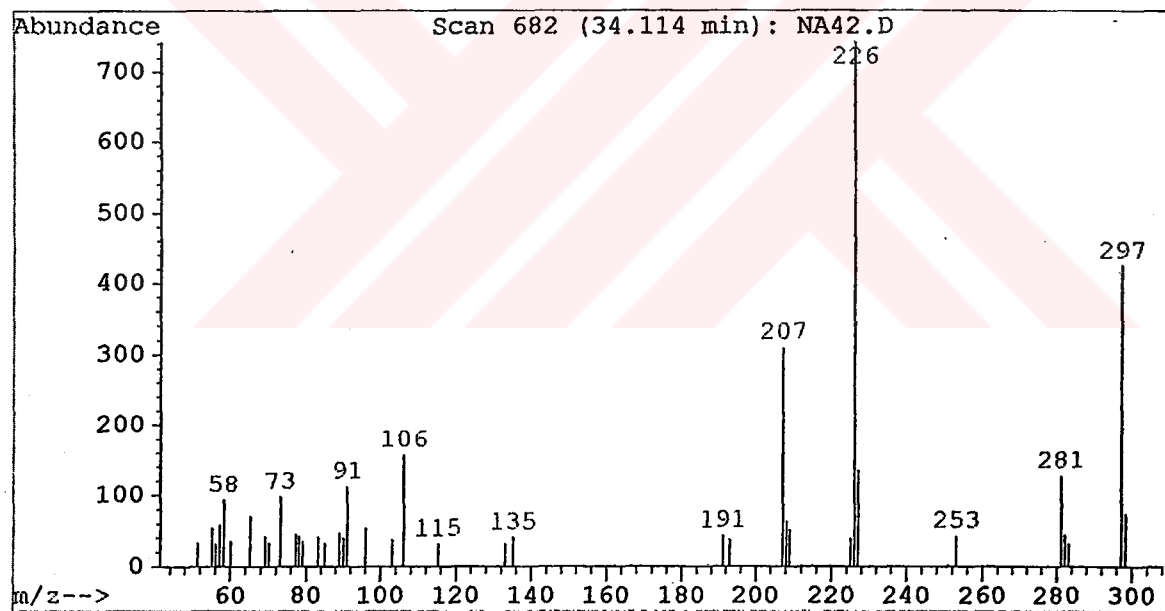
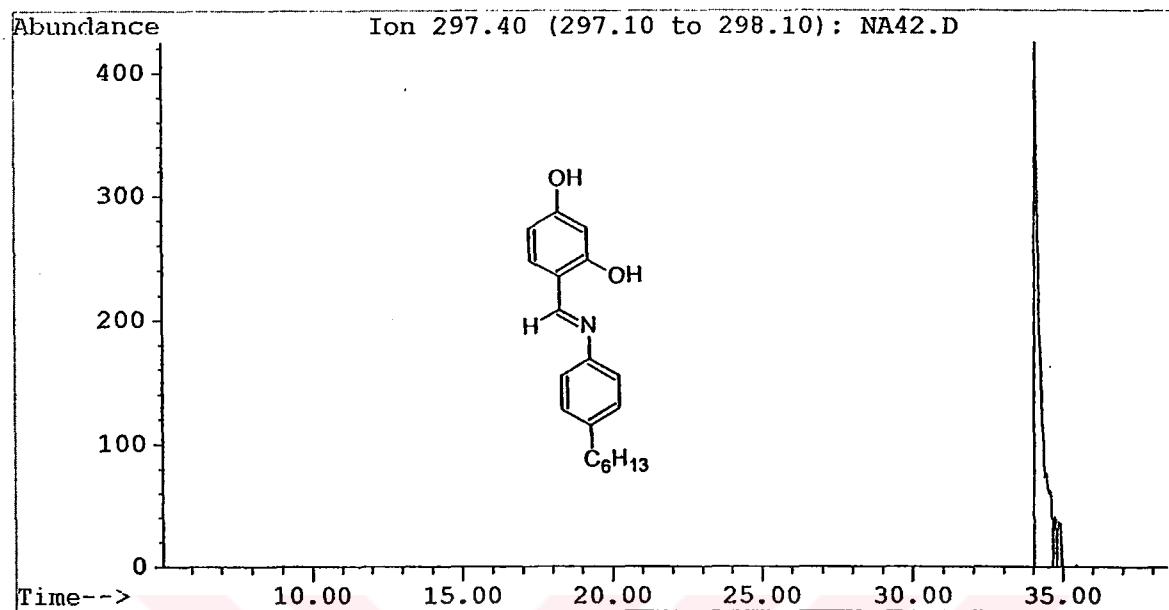


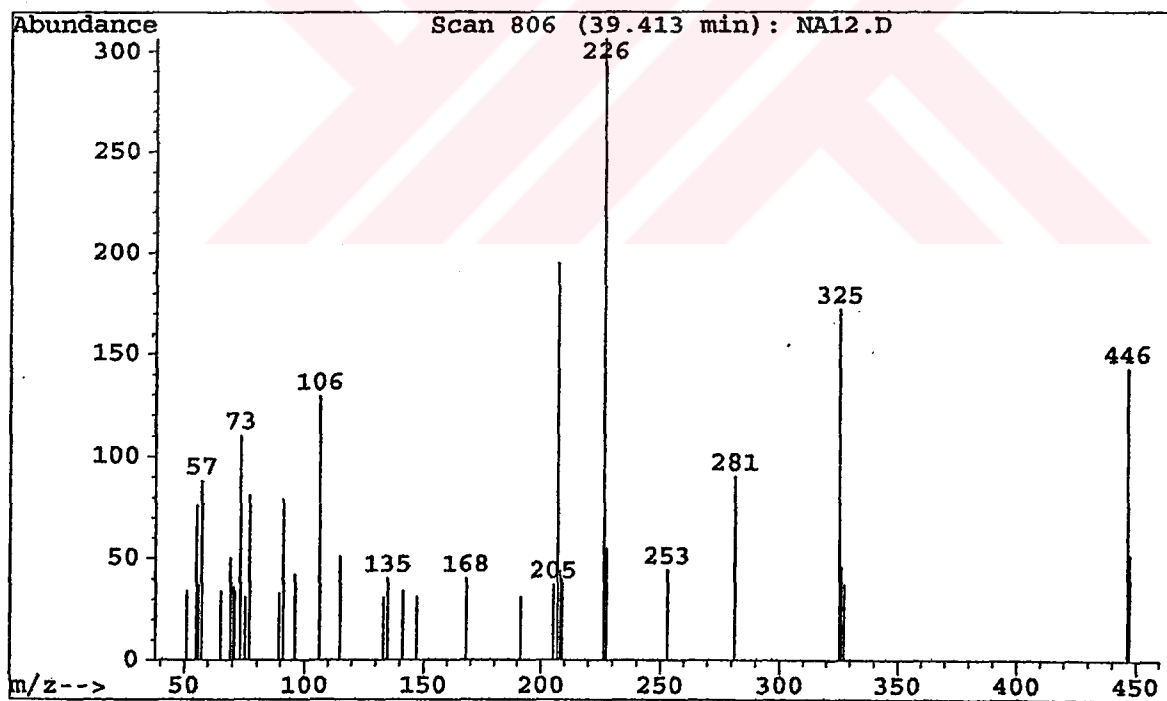
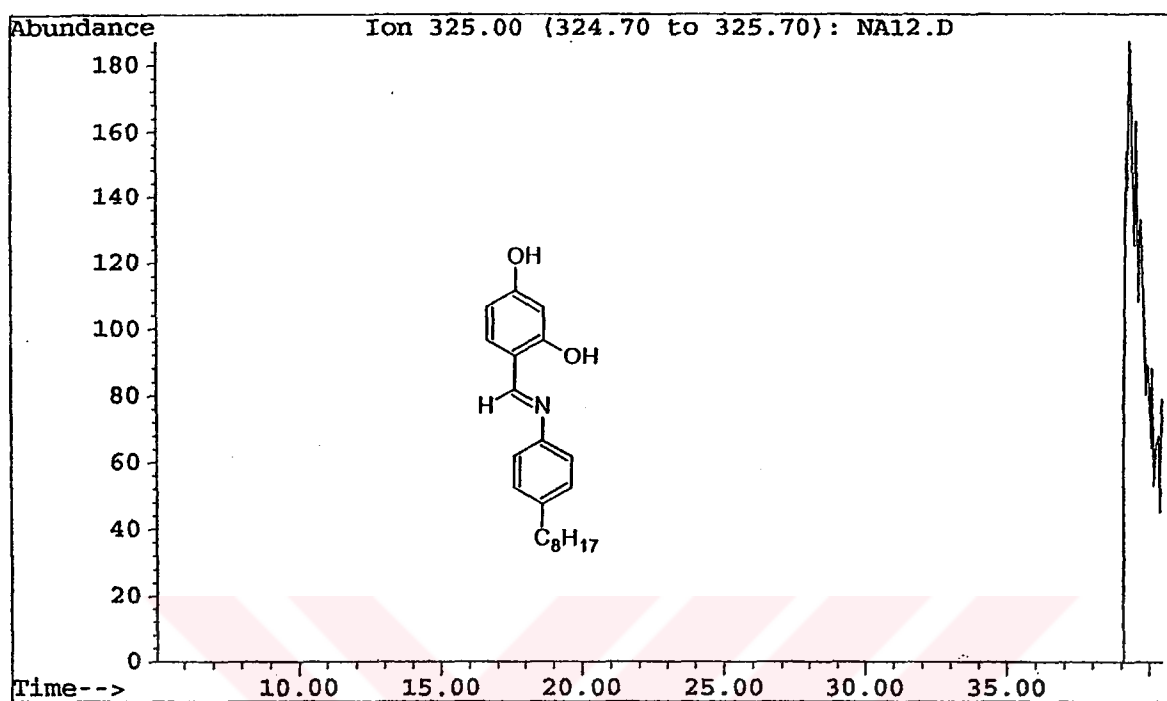


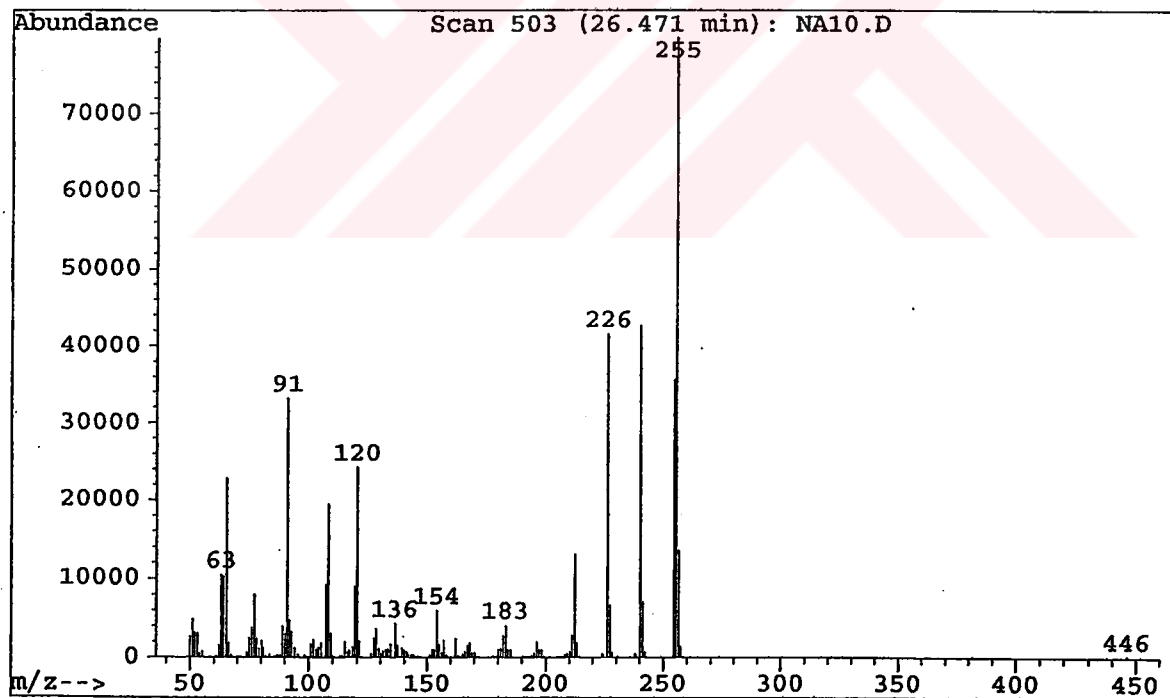
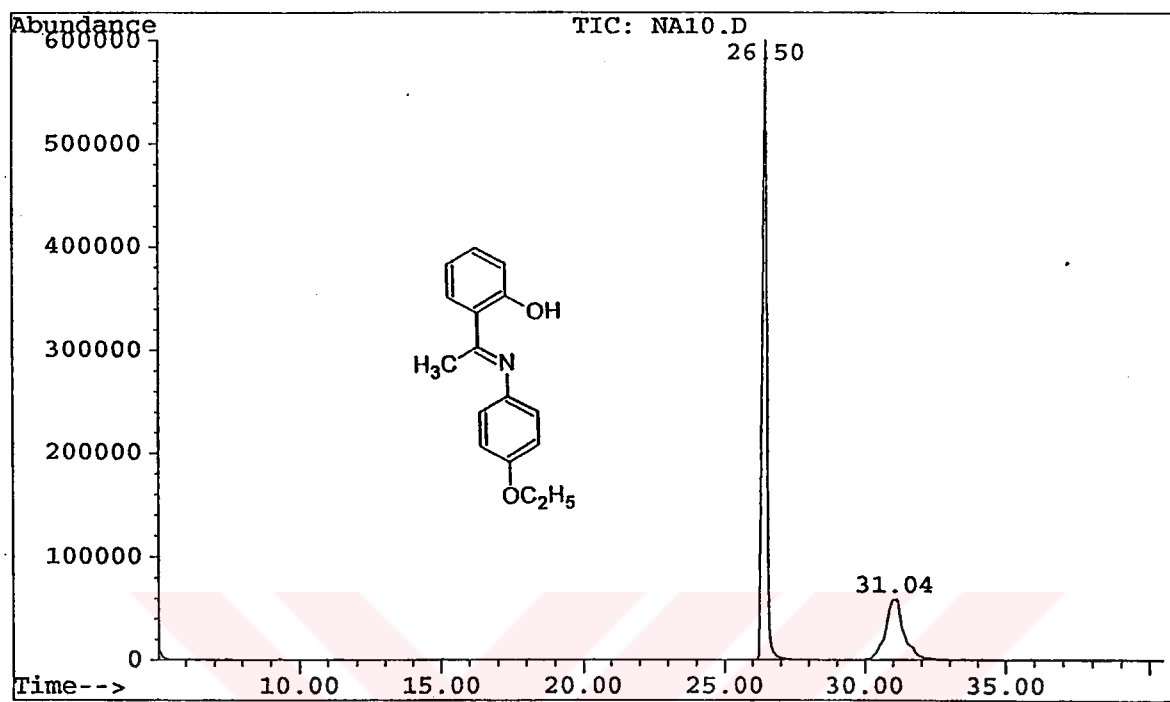


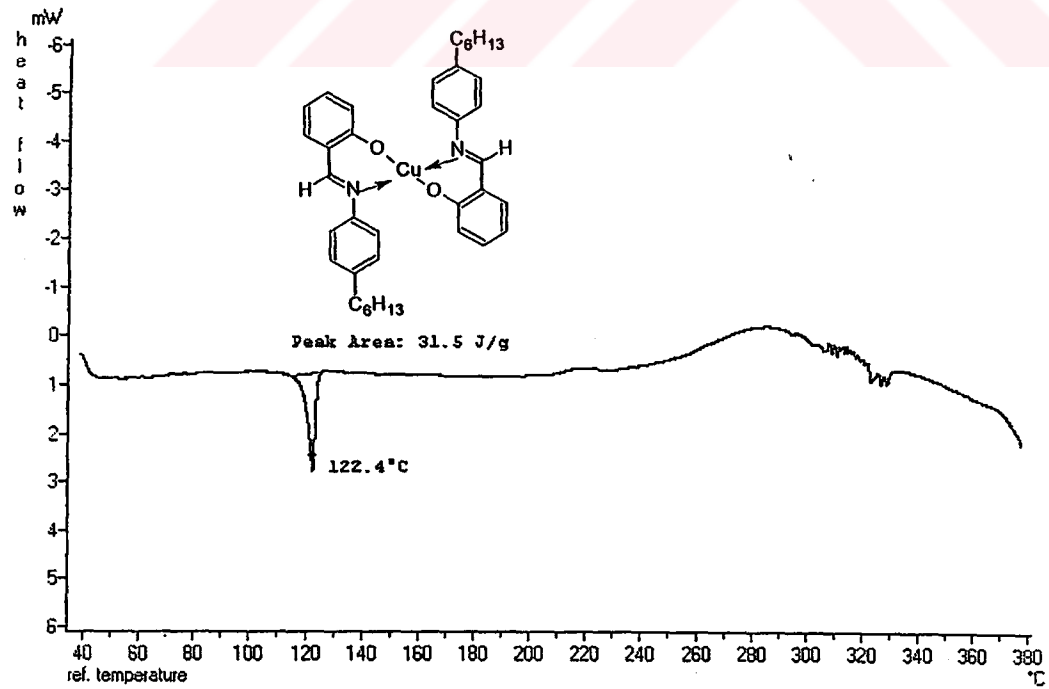
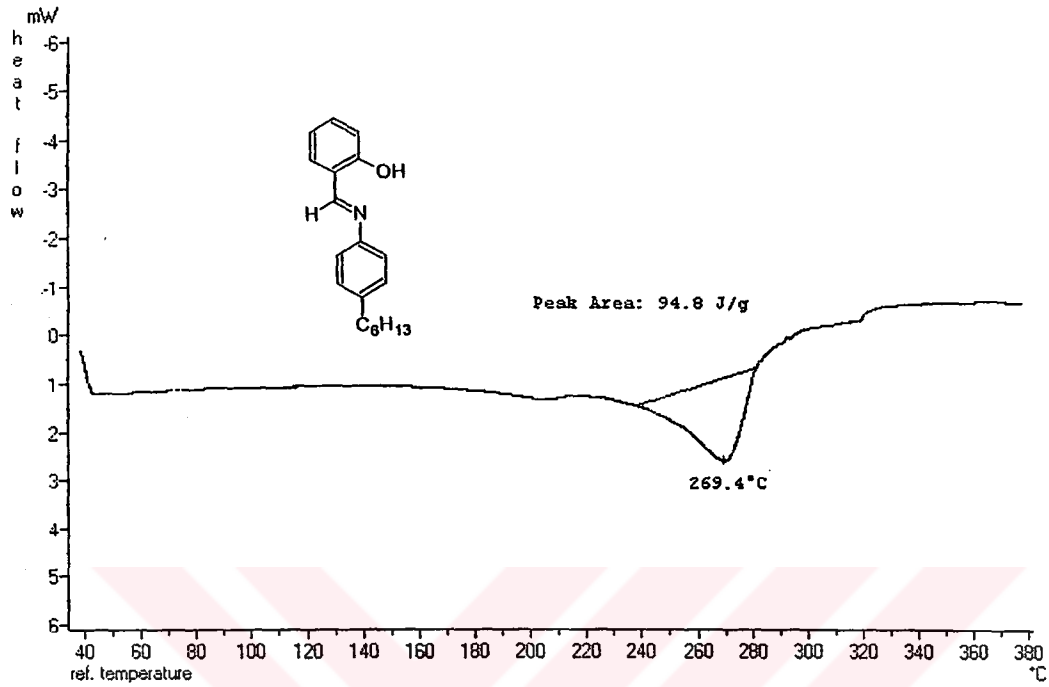


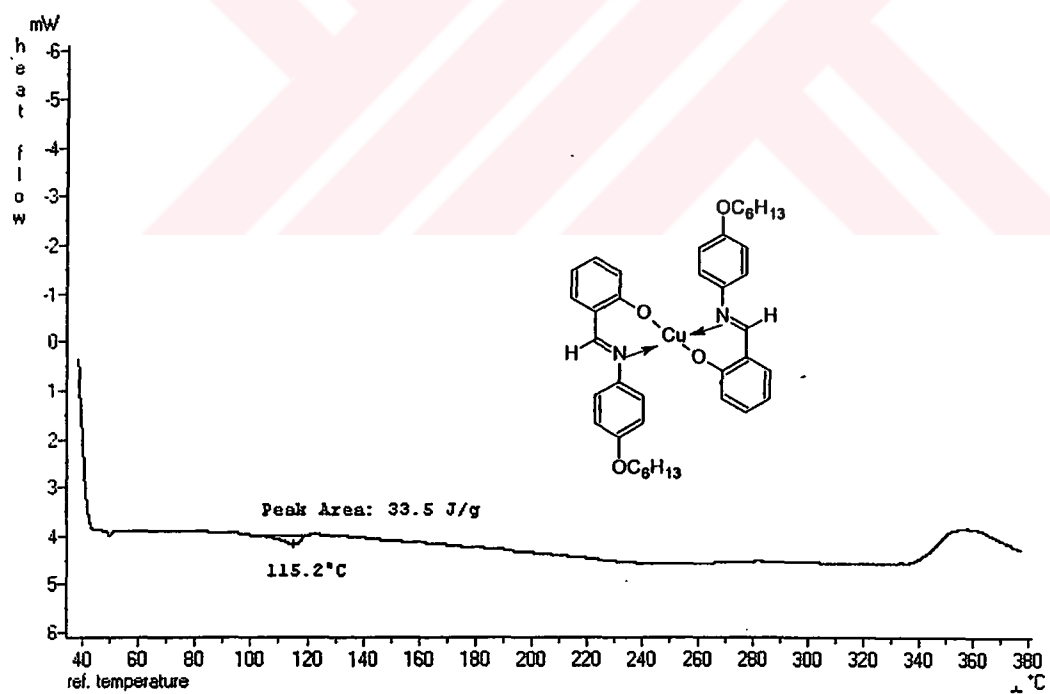
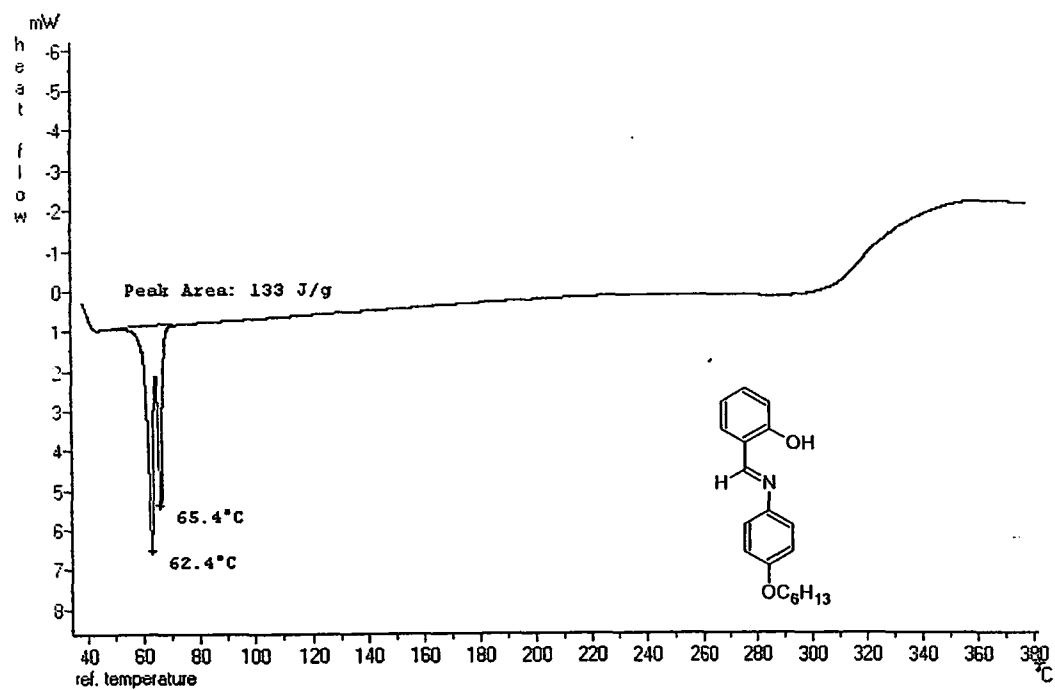


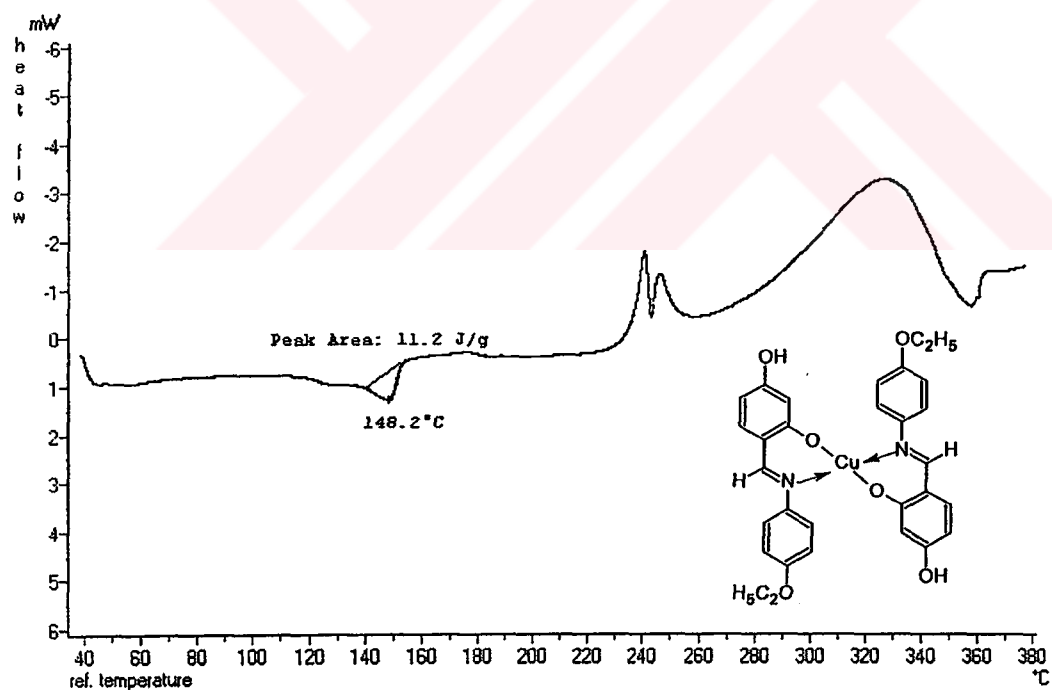
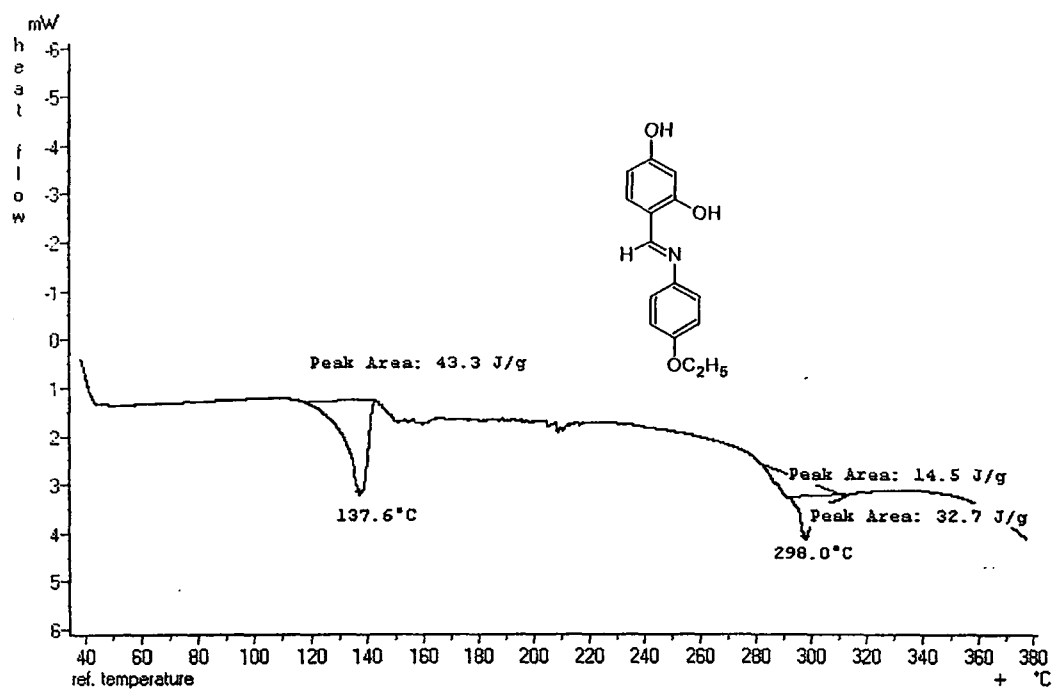


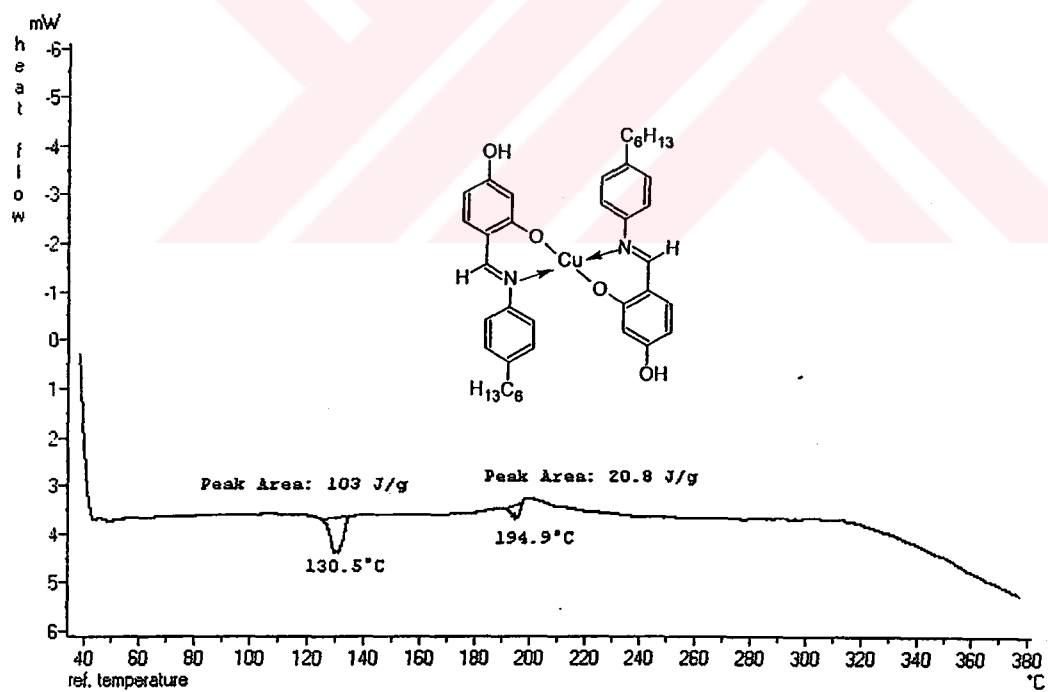
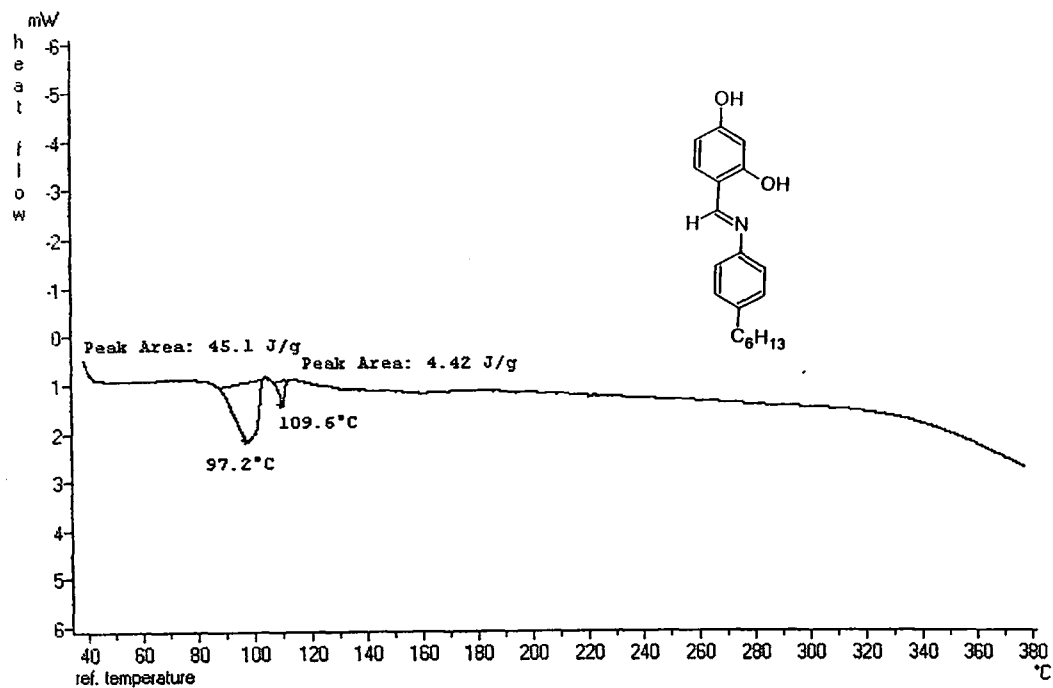


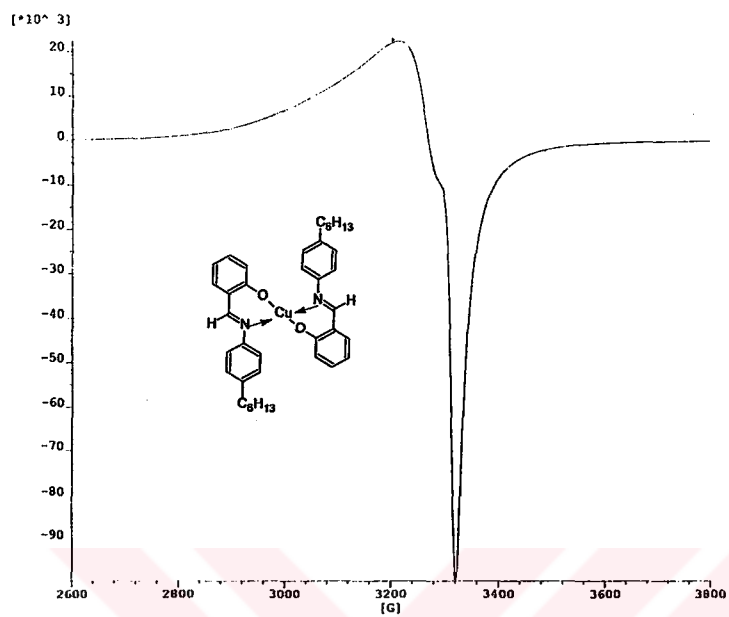


Ek 5 Diferensiyel Taramalı Kalorimetri Spektrumları

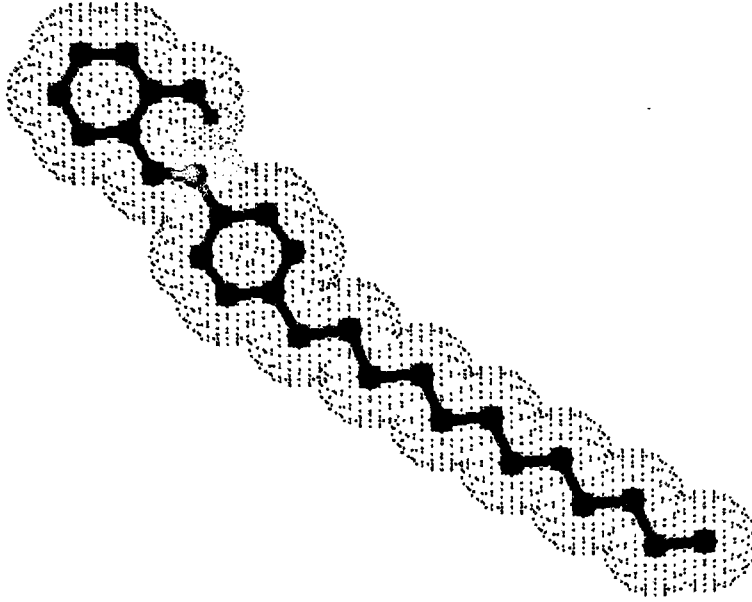




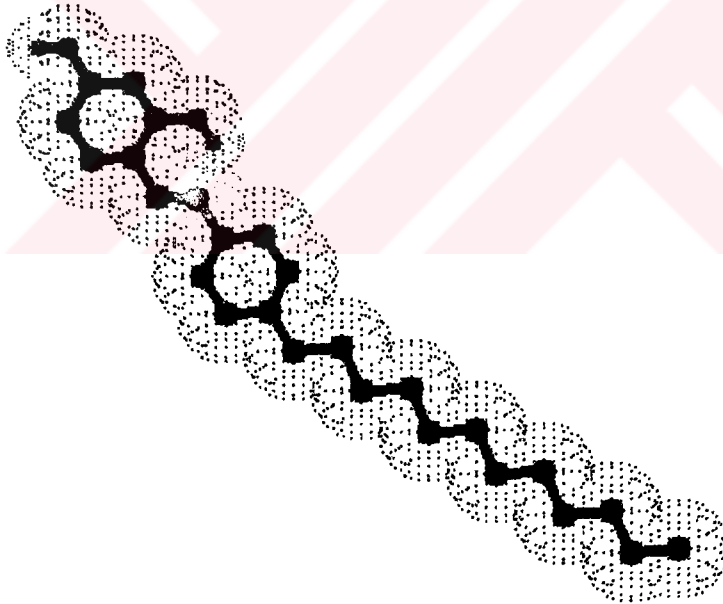


Ek 6 Elektron Spin Rezonans Spektrumu

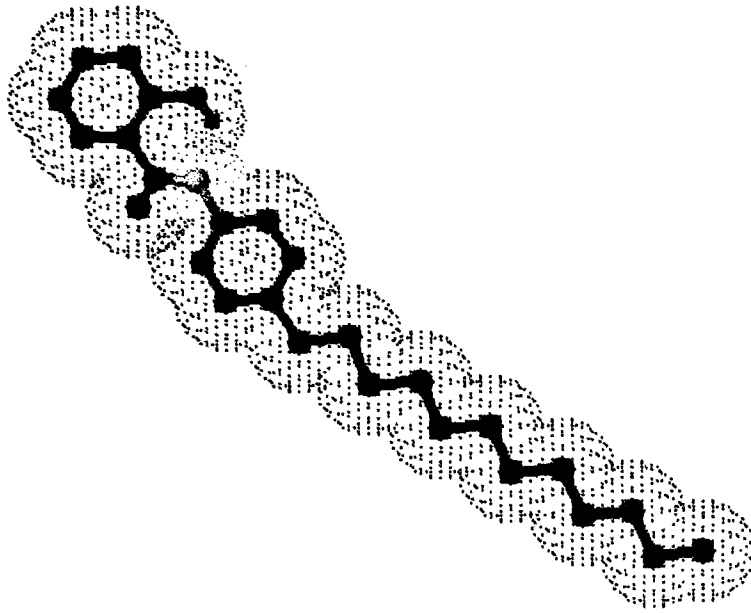
Ek 7 İmin Molekülünün Görünüşü



4-n-Dodesilbenzen(2-hidroksibenzal)imin

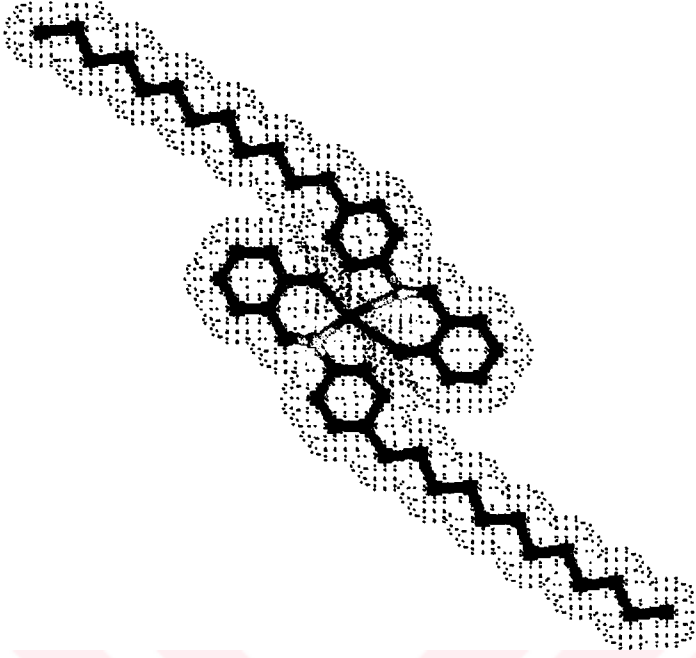


4-n-Dodesilbenzen(2,4-dihidroksibenzal)imin

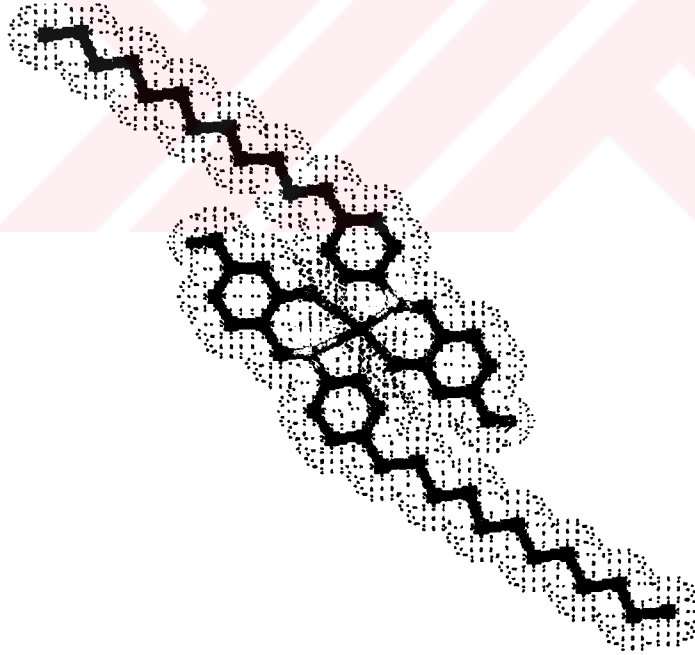


4-n-Dodesilbenzen(o-hidroksiasetofenon)imin

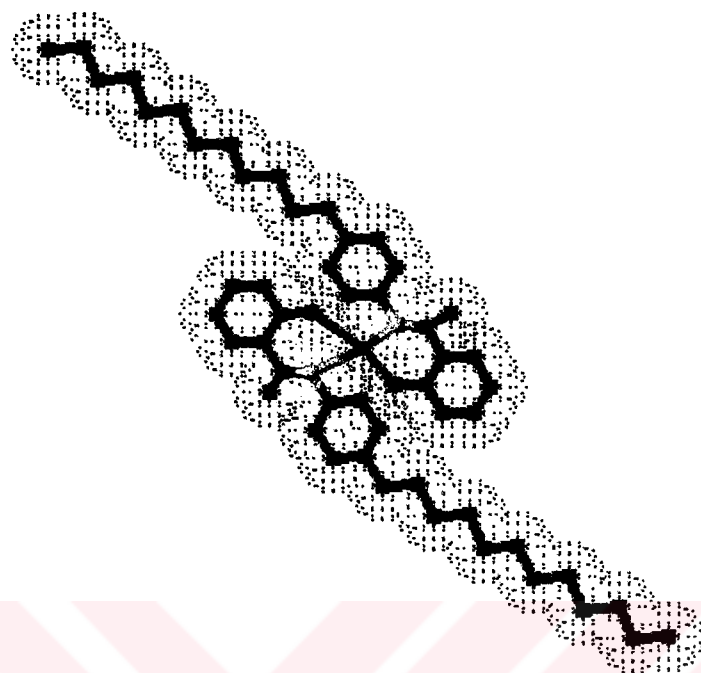
Ek 8 Bakır(II) Kompleks Molekülünün Görünüşü



Bakır,bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)formimidoil]fenolato]



Bakır,bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)-4-hidroksi]formimidoil]fenolato]



Bakır,bis[o-[N-(p-n-dodesilfenil)asetimidoil]fenolato]

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	16.10.1965	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1979-1982	İstanbul Şehremini Lisesi
Lisans	1984-1989	Yıldız Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1989-1992	Yıldız Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
Doktora	1992-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
Çalıştığı kurum(lar)	1990-Devam ediyor	YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi , Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi