

## Trimetil Anilin Temelinde Yeni Sterik Engelli Salisilaldiminlerin Cu(II) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Emine AYTAR\*<sup>1</sup>, Sümeyya HARTAVI<sup>1</sup>, Veli Tarık KASUMOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 63000, Şanlıurfa, Türkiye

(Alınış / Received: 16.03.2022, Kabul / Accepted: 07.07.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 20.12.2022)

### Anahtar Kelimeler

Schiff bazları,  
Cu(II) ve Pd(II) metal  
kompleksleri,  
Anilinler,  
İmin sentezi

**Öz:** Schiff bazları (iminler) kararlı ve kolay sentezlenebilir olma özelliği nedeniyle ilgi duyulan bileşikler arasında yer almaktadır. İminlere gösterilen bu talep birçok biyolojik alanda, kimyasal kataliz reaksiyonlarında, tıp ve eczacılık sektöründe, kimyasal analiz çalışmalarında ve yeni teknolojik sistemlerde kullanımı ile geniş bir uygulama alanına sahip olması açısından dikkat çekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, 2,4,6-trimetilanilin ile 3,5-di-t-bütil-2-hidroksi benzaldehit, 3-t-bütil salisilaldehit ve 5-t-bütil salisilaldehitin reaksiyonundan yeni sterik engelli 3 adet salisilaldimin ligand sistemi sentezlendi. Sonrasında elde edilen bu ligand sistemlerinin Cu(II) ve Pd(II) metal tuzları ile reaksiyonundan 3 adet Cu(II) ve 1 adet Pd(II) kompleks bileşiği olmak üzere toplamda 3 ligand sistemi ve 4 metal kompleks bileşiği sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen trimetil anilin temelli yeni sterik engelli salisilaldimin ligand sistemi ve bu bileşiklerin metal komplekslerinin yapı tayini, Erime Noktası, UV-VIS, FT-IR, Elemental analiz, Manyetik duyarlılık, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR ile gerçekleştirildi.

## The Synthesis and Characterization of Cu(II) and Pd(II) Complexes of New Sterically Hindered Salicylaldimines Based on Trimethyl Aniline

### Keywords

Schiff bases,  
Cu(II) and Pd(II) metal  
complexes,  
Anilines,  
Synthesis of imine

**Abstract:** Schiff bases (imines) are among the compounds of interest due to their stable and easily synthesizable features. This demand for imines draws attention in terms of having a wide application area with its use in many biological fields, chemical catalysis reactions, medicine and pharmacy sector, chemical analysis studies and new technological systems. Therefore, in this study; the new sterically hindered three salicylaldimine ligand system were synthesized from reaction of 2,4,6-trimethylaniline with 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy benzaldehyde, 3-tert-butyl salicylaldehyde and 5-tert-butyl salicylaldehyde. Afterwards, 3 Cu(II) and 1 Pd(II) complex compounds from the Cu(II) and Pd(II) metal salts of these ligand systems were synthesized. The Structure determination of new sterically hindered salicylaldimin ligand systems and metal complexes of these compounds based on trimethyl aniline synthesized were performed by Melting Point, UV-VIS, FT-IR, Elemental analysis, Magnetic susceptibility, featured of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR.

### 1. Giriş

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondezasyonu sonucu elde edilen ve yapısında karbon azot çift bağı (-CH=N-) içeren bileşiklerdir [1]. İlk defa 1864 yılında Nobel ödüllü Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş olan schiff bazı 1930 yılında ise Pfeiffer tarafından ilk defa ligand olarak kullanılmıştır.

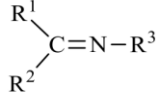
Birçok bilim insanı Schiff bazları konusu ve koordinasyon bileşikleriyle ilgilenmiştir. Koordinasyon kimyası bileşiklerinde schiff bazları çok

sık kullanılan ligantlardandır. Schiff bazı ligantları karbonil bileşiklerinin, özellikle keton ve aldehitlerin primer aminle kondenzasyona girmesiyle meydana gelmektedir. Karbonil bileşikleri ve aminlerin ya da ikisinde aktif fonksiyonel gruplar içermesi aktif şelat grubu oluşturmaktadır. Bundan dolayı bu bazlar kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardandır [2].

Kararlı bir şekilde ve kolaylıkla sentezlenebilir olmaları sebebiyle Schiff bazları (iminler) dikkat çeken bileşikler arasında yer almayı başarmıştır. Bu bileşikler biyolojik uygulamalarda [3, 4], kimyasal

\*İlgili yazar: emineaytar@harran.edu.tr

tepkimelerde [5], tıp ve eczacılık uygulama alanlarında [6], katalitik özelliğe sahip olmaları nedeni ile yeni teknolojik sistemlerde kullanılabilirliği gibi birçok uygulama alanında yer almaktadırlar [7-10].



$R^1, R^2, R^3 =$  alkil ya da aril

**Şekil 1.** Schiff bazlarının genel gösterimi

İminler ve bu bileşiklerin komplekslerinin farklı kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif bileşiklerin zenginleştirilmesinde, eczacılık alanında ilaç sanayi sektöründe, boya sanayisinde ve plastik endüstrisinde uygulanmasının yaygınlaşması, biyokimyasal aktifliklerinden dolayı çok dikkat çekmesi ve son zamanlarda özellikle sıvı kristal teknolojisinde uygulanabilecek bir çok iminin literatürde yer alması bu bileşiklerle ilgili sentez çalışmalarının önemini daha da artırmıştır[11].

Aromatik aminlerin Schiff bazları, bazı kimyasal reaksiyonlar sonucunda değişik substratlara oksijen taşıyıcı görevi yaparak kemoterapi alanında kullanılmaktadırlar [12]. Bu bileşiklerin metal kompleksleri tarım sektöründe, polimer endüstrisinde polimerler amacıyla antistatik bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [16]. Bunların bazı kompleksleri içerisinde yer alan sıvı kristal niteliğinden faydalanılarak uçak endüstrisinde, televizyon ile bilgisayar ekranlarında, saat göstergelerinde de kullanılmaktadırlar [17-19].

Schiff bazı komplekslerinin ayrıca tıp dünyasındaki önemi antikanser aktivite göstermesi nedeni ile giderek artmaktadır. Reaktif olarak kanserle mücadele amacıyla araştırılmaktadırlar [15]. Biyolojik aktivite bakımından önemli olan Cu(II) kompleksleri antitümör, antiviral ile anti inflamatuvar ajan olarak bilinirler. Özellikle iminlerin ligandları ile elde edilen Cu(II) bileşikleri, biyolojik Cu sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesiyle ciddi referans bileşikler oldukları da belirlenmiştir [16].

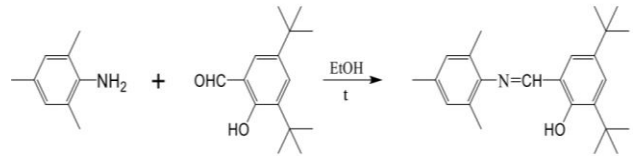
Bu çalışmada, 2,4,6-trimetilanilin ile 3,5-di-t-bütil-2-hidroksi benzaldehit, 3-t-bütil salisilaldehit ve 5-t-bütil salisilaldehitin reaksiyonundan yeni sterik engelli 3 adet salisilaldimin ligandları sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen bu schiff bazı ligandlarının Cu(II) ve Pd(II) metal tuzları ile gerçekleştirilen reaksiyonundan 3 adet Cu(II) ve 1 adet Pd(II) bileşikleri olmak üzere toplamda 3 adet ligand ve 4 adet metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen trimetil anilin temelli yeni sterik engelli salisilaldimin ligand ve metal kompleks bileşiklerinin yapı tayini, Erime Noktası, UV-VIS, FT-IR, Elemental analiz, Manyetik duyarlılık,  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR ile karakterize edilerek aydınlatıldı.

## 2. Materyal ve Metot

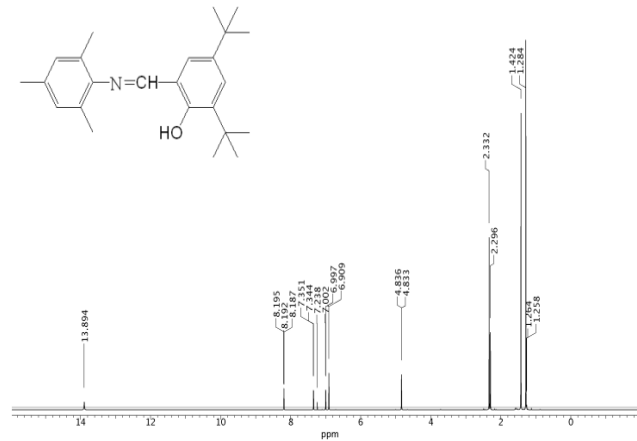
Bu çalışma içerisinde kullanılan tüm kimyasal malzemeler, saflaştırma ve sentez reaksiyonları için kullanılan tüm çözücüler Sigma- Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler: 2,4,6-trimetilanilin, 3,5-di-t-bütil-2-hidroksibenzaldehit, 3-t-bütil-2-hidroksibenzaldehit, 5-t-bütil-2-hidroksibenzaldehit, Cu(Ac) $_2$ H $_2$ O, Pd(ac) $_2$ , Asetik asit, Formik asit, Kloroform, Aseton, Asetonitril, Etanol, Metanol. Kullanılan cihazlar: Agilent  $^1H$  ve  $^{13}C$  nükleer manyetik rezonans (NMR) 400 Mhz NMR Spektroskopisi, Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrometre, CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz, Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre, Erime noktası tayin cihazı Stuart Scientific SMP3 Melting Point Apparatus ve Manyetik duyarlılık Sherwood Scientific.

### 2.1. 2,4-di-t-bütil-6-((mezitilimino)metil)fenol (L<sup>1</sup>) ligandının sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 0,15 g 2,4,6-trimetilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0.24 g 3,5-di-t-bütil-2 hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşmaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlemlendi. Etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.29 g olarak alındı. Verim: %75; Renk: Sarı; (EN)Erime Noktası: 118°C  $^1H$  NMR (400 MHz, CDCl $_3$ ,  $\delta$  ppm); 1.32 (6H, CH $_3$ ); 2.32 (3H, CH $_3$ ); 5.84(OH); 6.93 (2H, Ar-CH); 7.52-7.48(2H, Ar- CH); 8.39(N=CH).  $^{13}C$  NMR (100.56 MHz, CDCl $_3$ ,  $\delta$  ppm): 18.9; 21.9; 31,3; 31,6; 34.4; 34,5; 117.7; 123.7; 126.4; 128.3; 128.9; 129.2; 137.7; 138.4; 150,2; 153.7; 160.0.



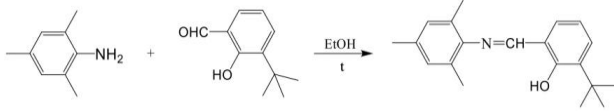
**Şekil 2.** L<sup>1</sup> bileşiğinin sentez şeması



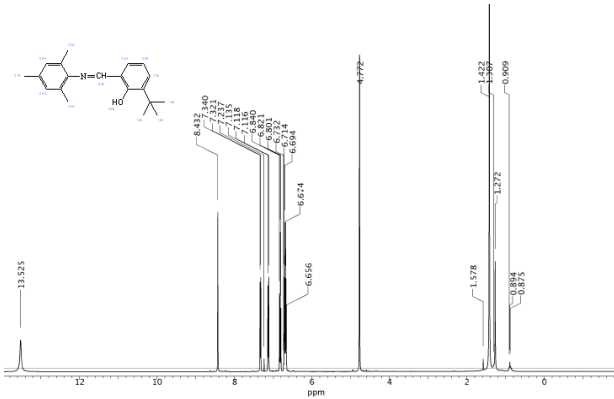
**Şekil 3.** L<sup>1</sup> ligandına ait  $^1H$ -NMR spektrumu

## 2.2. 2-(*t*-bütil)-6-((mezitilimino)metil)fenol ( $L^2$ ) ligandının sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 0,27 g 2,4,6-trimetilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0,46 g 3-*t*-bütil-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek karışım geri soğutucu altında 10 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşınca kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlemlendi. Etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0,59 g olarak alındı. Verim: % 80; Renk: Sarı; EN: 59,6°C  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm); 1.35(6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.34 (3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.34(OH); 6.91 (2H, Ar- $\text{CH}$ ); 7.46-7.00-7.34(2H, Ar- $\text{CH}$ ); 8.34( $\text{N}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 18.9;21.9; 31.6; 34.1; 118.1; 121.0; 126.4; 128.9; 129.0; 129.2; 130.9; 138.1; 150.2; 156.8; 160.0.



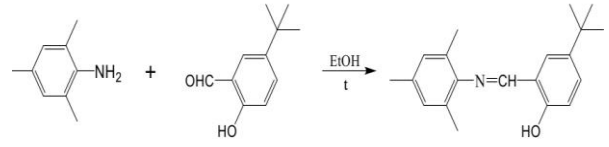
Şekil 4.  $L^2$  bileşiğinin sentez şeması



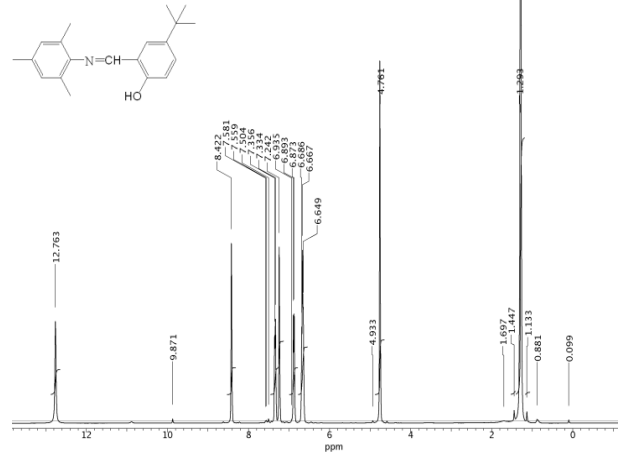
Şekil 5.  $L^2$  ligandına ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

## 2.3. 4-(*t*-bütil)-2-((mezitilimino)metil)fenol ( $L^3$ ) sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 0.24 g 2,4,6-trimetilanilin 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 0,28 g 5-*t*-bütil-2-hidroksibenzaldehit 20 mL etanol ile çözülüp ilave edildi. Katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklenerek geri soğutucu altında 6,5 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşınca kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlemlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.37 g olarak alındı. Verim: % 69; Renk: Turuncu; EN: 76°C  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm); 1.34(6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.36 (3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.32(OH); 6.97 (2H, Ar- $\text{CH}$ ); 7.72-7.34-6.94 (2H, Ar- $\text{CH}$ ); 8.32( $\text{N}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 18.9; 21.9; 31.3; 34.2; 116.7; 118.1; 126.4; 126.8; 128.9; 129.2; 146.6; 150.2; 158.0; 160.0.



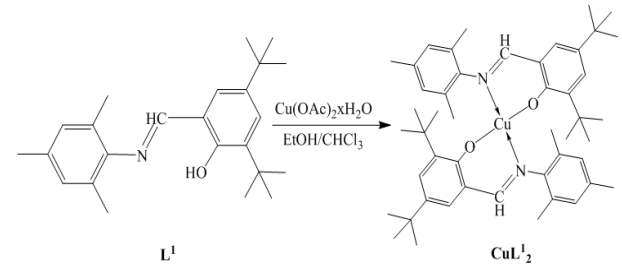
Şekil 6.  $L^3$  bileşiğinin sentez şeması



Şekil 7.  $L^3$  ligandına ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

## 2.4. $\text{Cu}(L^1)_2$ Kompleksinin Sentezi

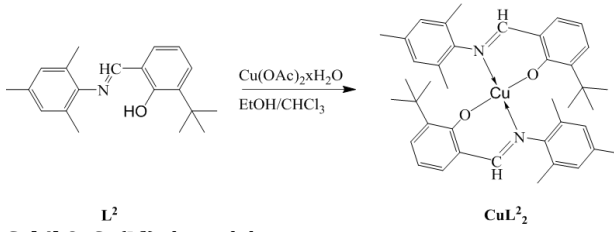
0.25 g  $L^1$  ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.07 g  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{H}_2\text{O}$ , 10 mL etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyu yeşil oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.26 g, EN: 254.3 °C; Verim: %59 Renk: Koyu yeşil.  $\mu_{\text{eff}}=1.84$  B.m.



Şekil 8.  $\text{Cu}(L^1)_2$  kompleksinin sentez şeması

## 2.5. $\text{Cu}(L^2)_2$ Kompleksinin Sentezi

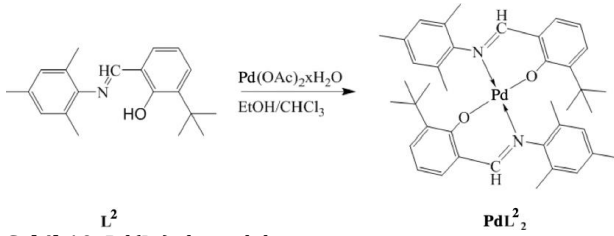
0.30g  $L^2$  ligandı 40 mL etanolde çözündü. Ayrı bir beherde 0.10 g  $\text{Cu}(\text{Ac})_2\text{H}_2\text{O}$  10 mL etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk siyah oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.10 g, EN: 162 °C; Verim: %25, Renk: Siyah  $\mu_{\text{eff}}=1.75$  B.m.



Şekil 9. Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin sentez şeması

## 2.6. Pd(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

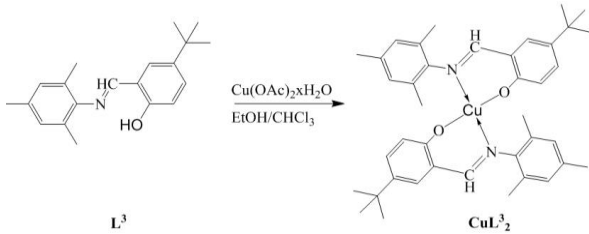
0.296 g L<sup>2</sup> ligandı 40 mL etanolde çözüldü. Ayrı bir beherde 0.112 g Pd(Ac)<sub>2</sub> direk ligandın üzerine ilave edildi. Renk kırmızı oldu. Üzerine asetik asit eklenip 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlemlendi. Daha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



Şekil 10. Pd(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin sentez şeması

## 2.7. Cu(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

0.29 g L<sup>3</sup> ligandı 40 mL etanolde çözüldü. Ayrı bir beherde 0.10 g Cu(Ac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 10 mL metanolla karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi. Renk siyah oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolla 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.171 g, EN:187.5 °C; Verim : % 43 Renk: Siyah  $\mu_{\text{eff}}=1.75$  B.m.



Şekil 11. Cu(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin sentez şeması

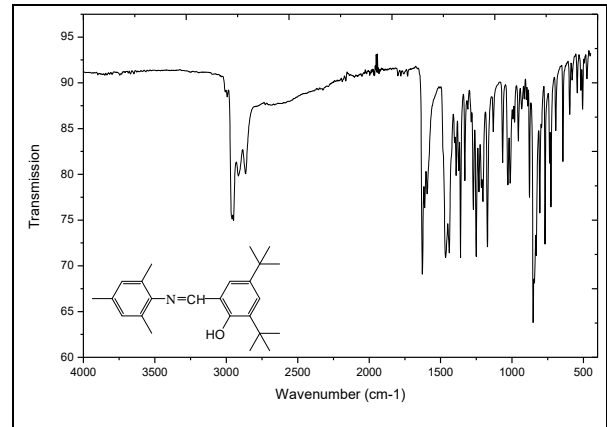
## 3. Bulgular

Bu çalışmada 2,4,6-trimetilanilin ile 3,5-di-t-bütül-2-hidroksibenzaldehit, 3-t-bütülsalisilaldehit ve 5-t-bütülsalisilaldehitin reaksiyonundan üç adet imin ligandı ve bu ligand sistemlerinin Cu(II) ve Pd(II) metal tuzları ile gerçekleştirilen reaksiyonundan toplam 3 adet Cu(II) ve 1 adet de Pd(II) metal kompleks bileşiklerini literatürde yeni olarak

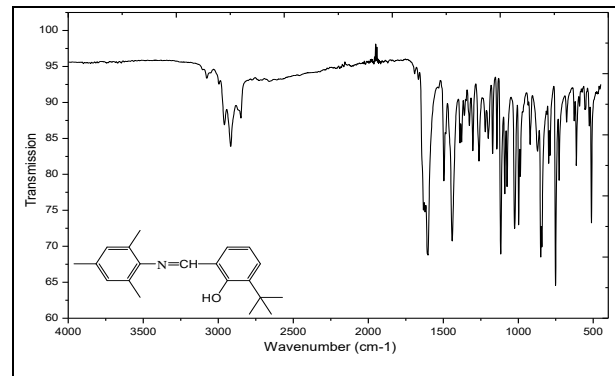
sentezlenerek elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonu Elementel Analiz, Erime Noktası, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, Manyetik duyarlılık, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmış ve ligand bileşiklerinin öngörülen yapısı ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları Schiff bazı ligantlarından beklenildiği üzere daha yüksek çıktı. Schiff bazı ligantların erime aralığı 59 – 118 °C arasında iken metal komplekslerinin ise > 95 °C'den büyük olduğu tespit edildi. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında sarı, turuncu, olmak üzere çeşitlilik gözlemlendi. Ligand bileşiklerini için yapılan elemental analiz sonuçları ile teorik hesaplanan elemental analiz sonuçları birbirine oldukça yakın olduğu tespit edildi.

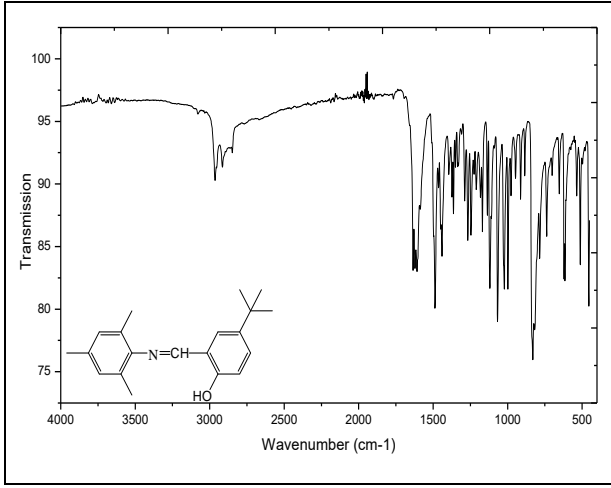
Sentezlenen ligandların FT-IR'de alınan spektrumlarından elde edilen sırasıyla 1605-1627 cm<sup>-1</sup> de görülen bandların bileşiklerdeki C=N gruplarına ve 2850-2969 cm<sup>-1</sup> de gözlenen bandların ise C-H gruplarına ait olduğu gözlemlendi. Sentezlenen kompleks bileşiklerinin FT-IR'de alınan spektrumlarından elde edilen değerler beklenildiği gibi metal komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak sırasıyla 1613-1619 cm<sup>-1</sup> de görülen bandların C=N grubuna bağlı olarak, sırasıyla 2852-2954 cm<sup>-1</sup> de görülen bandların C-H grubuna bağlı olduğu gözlemlendi. Fonksiyonel gruplarda gözlenen kaymalardaki düşüş kompleks oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koydu.



Şekil 12. L<sup>1</sup> ligandının FT-IR spektrumu

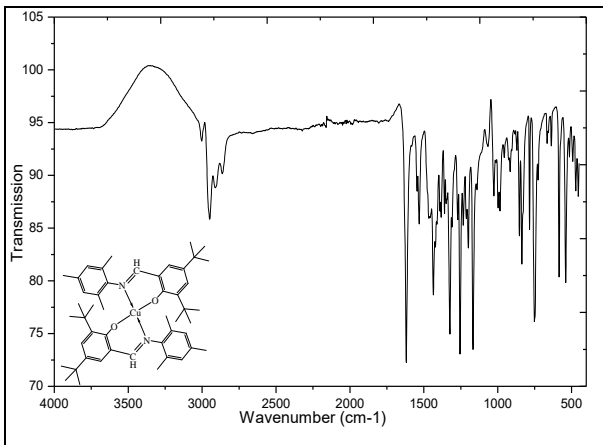


Şekil 13. L<sup>2</sup> ligandının FT-IR spektrumu



**Şekil 14.** L<sup>3</sup> ligandının FT-IR spektrumu

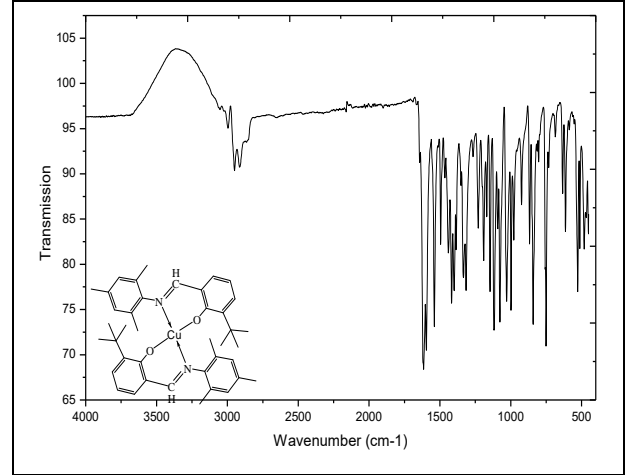
Yapılan çalışmada ligant ve metal kompleks bileşiklerinin UV çalışmaları her bir bileşik için etanolde alındı. Ligantların UV değerleri genel olarak 205-328 nm bölgeleri arasında ve metal komplekslerin UV değerleri genel olarak 267-378 nm bölgeleri arasında pik verildiği gözlemlendi. Ligantların spektrumlarından elde edilen 205-328 nm arasındaki geçişlerin  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişlerine ait olduğu görüldü. Eğer absorptans katsayısı ( $\epsilon$ ) 1000'den büyük ise bu alandaki pik değerlerinin ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden dolayı belirlenen d-d geçişleri ya da ligandın  $n-\pi^*$  absorptans katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerin altında kalmaktadır. Metal komplekslerde 267-378 nm aralığındaki pikler ise  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişlerini ortaya koymaktadır. Eğer absorptans katsayısı ( $\epsilon$ ) 1500 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklı d-d geçişleri veya kompleksin  $n-\pi^*$  absorptans katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerin altında kalır.



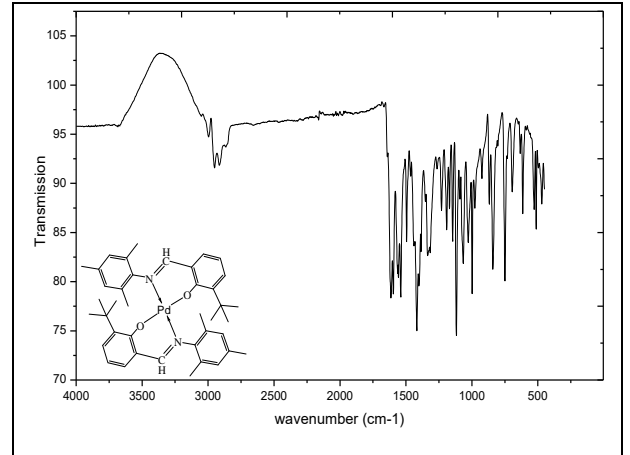
**Şekil 15.** Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

Ligantların NMR spektrumları dötero kloroformda (CDCl<sub>3</sub>) alınmıştır. Elde edilen kayma değerleri ligand

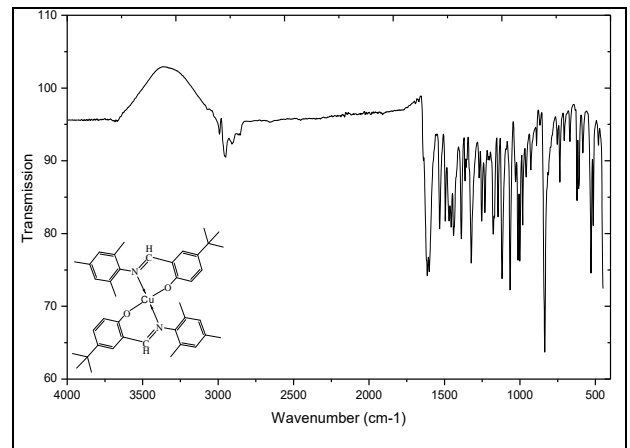
sisteminin amaçlandığı gibi gerçekleştiğini göstermekte ve yapıyı desteklemektedir. Ligantların <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında OH grubuna ait proton piki singlet ligantların kloroformda alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda OH grubuna ait proton piki 12.76-13.89 ppm'de singlet, HC=N azometin grubunda proton piki 8.32-8.39 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler 6.94-7.72 ppm'de multiplet pik şeklinde gözlenmektedir.



**Şekil 16.** Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu



**Şekil 17.** Pd(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu



**Şekil 18.** Cu(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada 2,4,6-trimetilanilin ile 3,5-di-t-bütül-2-hidroksibenzaldehit, 3-t-bütülsalisilaldehit ve 5-t-bütülsalisilaldehitin reaksiyonundan literatürde yeni olan üç adet Schiff bazı ligandı ve bu bileşiklerin Cu(II) ve Pd(II) metal tuzları ile reaksiyonundan 3 adet Cu(II), 1 adet de Pd(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerde yer alan t-bütül gruplarının varlığı ile molekülde meydana gelen sterik etkiye rağmen kompleks oluşumu meydana gelmiştir. Elde edilen trimetil anilin temelinde yeni sterik engelli salisilaldiminlerin Cu(II) ve Pd(II) kompleks bileşiklerinin yapıları Elementel Analiz, Erime Noktası, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, Manyetik duyarlılık, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Ligandlar ve komplekslerin FT-IR'de alınan spektrumları incelendiğinde fonksiyonel gruplarda gözlenen kaymalardaki düşüş kompleks oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bileşiklerin UV değerlerine bakıldığında elde edilen geçişlerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve n- $\pi^*$  geçişlerine ait olduğu görülmektedir. Ligandların NMR spektrumlarında elde edilen kayma değerleri ligand sisteminin amaçlandığı gibi gerçekleştiğini göstermekte ve yapıyı desteklemektedir. Ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında OH grubuna ait proton piki singlet ligantların kloroformda alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda OH grubuna ait proton piki 12.76-13.89 ppm'de singlet, HC=N azometin grubunda proton piki 8.32-8.39 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler 6.94-7.72 ppm'de multipl pik şeklinde gözlenmektedir. Bu veriler doğrultusunda bileşiklerin öngörülen yapısı ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada sentezlenen bileşikler literatürde ilk olarak sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan bu bileşiklerin biyolojik ve katalitik aktivitelerinin incelenmesiyle yüksek aktivite göstereceği öngörülmüştür. Literatürde yeni olan bu bileşiklerin diğer bilimsel çalışmalarda da referans olacağı öngörülmektedir. Ayrıca salisilaldiminler alanında da yeni olan bu bileşiklerin ilgili alana önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma da 16195 numaralı proje ve 18205 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Harran Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (HÜBAP) teşekkür ederiz.

#### Etik Beyanı

*Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.*

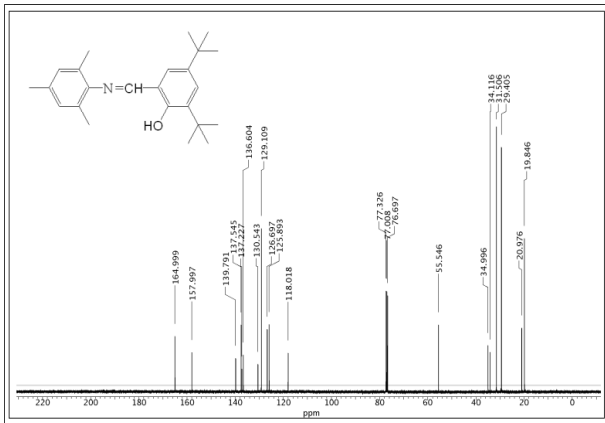
#### Kaynakça

- [1] Karaca, E. O. 2018. Synthesis of new schiff base compounds and identification of their structures. Journal of Polytechnic-Politeknik Dergisi, 21(1), 245-249.
- [2] Erdemir, S. 2007. Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ve Oksidasyon Olarak Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 107s, Adana.
- [3] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. 1990. Organik Kimya. Güneş Kitabevi, 16-192s.
- [4] Sharaby, C. M., Amine, M. F., Hamed, A. A. 2017. Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primary ligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand. Journal of Molecular Structure, 1134, 208-216.
- [5] Redshaw, C. 2017. Use of Metal Catalysts Bearing Schiff Base Macrocycles for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters. Catalysts, 7(5), 165-176.
- [6] Roberts, D. W., Schultz, T. W., Api, A. M. 2017. Skin Sensitization QMM for HRIPT NOEL Data: Aldehyde Schiff-Base Domain. Chemical Research in Toxicology, 30(6), 1309- 1316.
- [7] Dirisio, R. J., Armstrong, J. E., Frank, M. A., Lake, W. R., McNamara, W. R. 2017. Cobalt Schiff-base complexes for electrocatalytic hydrogen generation. Dalton Transactions, 46, 10418-10425.
- [8] Özbülbül, A. 2006. Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95s, Adana.
- [9] Serin, S., Gök, Y. 1980. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Türk Kimya Derneği, 12(3), 325-331.
- [10] Upadhyay, K. K., Kumar, A., Upadhyay, S., Mishra, P. C. 2008. Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases. Journal of Molecular Structure, 873, 5-16.
- [11] Marck, H. F. 1980. Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 3, 468.
- [12] Tarafder, M. T. H., Miah, M. A. L., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-. Ligands. Inorganic Chemistry, 25 (13), 2265-2268.

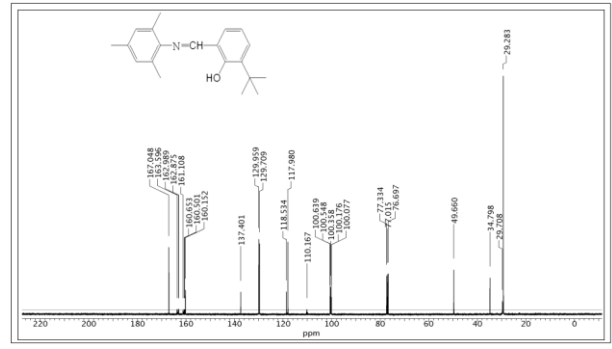
- [13] Allan, J. R., Gardner, A. R., Mccloy, B., Smith, W.E. 1992. Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6- Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene. *Thermoch Acta*, 208, 125-131.
- [14] Öztürk, N. S. 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 104s, İstanbul.
- [15] Scovill, J. P., Klayman, D., Franchino, F. 1989. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 25(10),1261-1264.
- [16] Reddy, S. P., Reddy, H. K. 2000. Transition Metal Complexes of benzil-amonoxime (BMO); X-Ray structure determination of Co(BMO)3. *Polyhedron*, 19, 1687- 1692.
- [17] Gündüz, T. 1987. Enstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, 71-185s.
- [18] Vigato, P. A., Tamburini, S. 2004. Thechallenge of cyclic ve acyclic Schiff bases ve relatedderivatives. *Coordination Chemistry Reviews*. 248, 1717-2128.
- [19] Hartavi, S. 2019. Trimetil anilinler temelinde yeni sterik engelli salisilaldiminlerin Cu (II) ve Pd (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53s, Şanlıurfa.

## Ekler

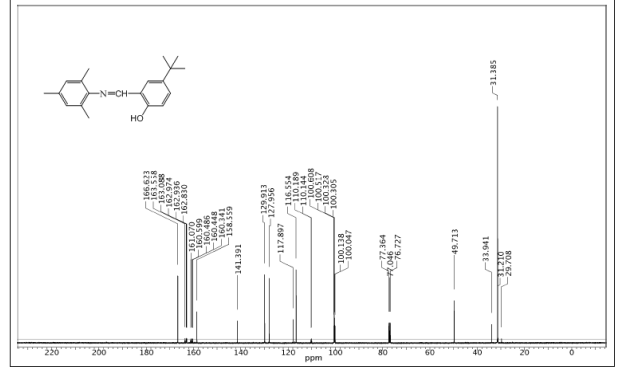
**Ek A.** Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin <sup>13</sup>C-NMR ve UV-VIS spektrumları



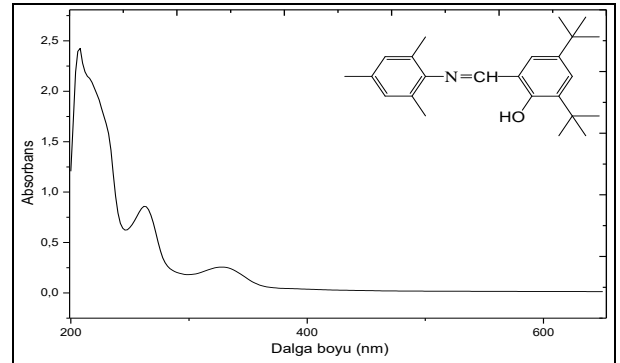
**Şekil 1.** L<sup>1</sup> ligandına ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



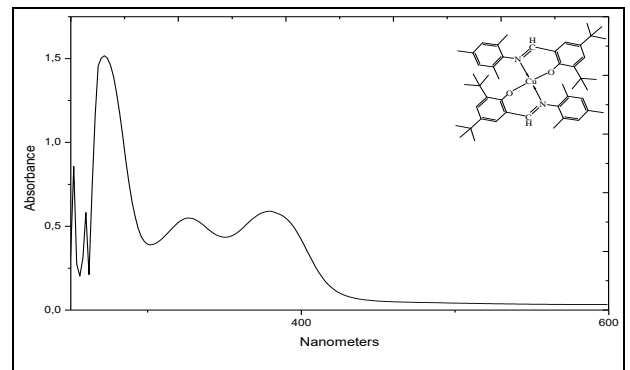
**Şekil 2.** L<sup>2</sup> ligandına ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



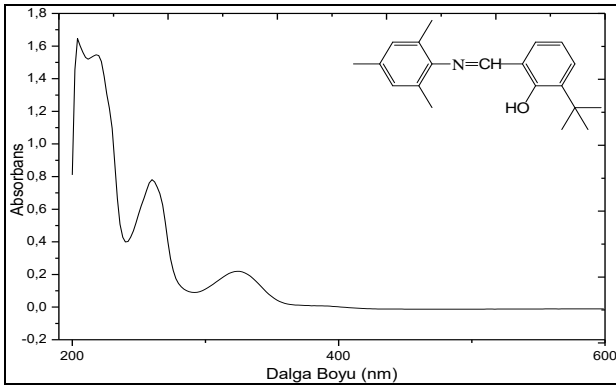
**Şekil 3.** L<sup>3</sup> ligandına ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



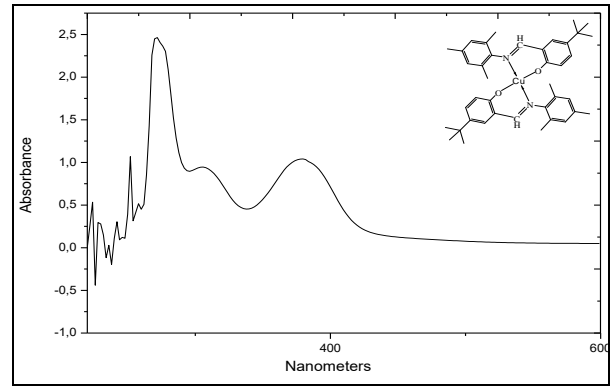
**Şekil 4.** L<sup>1</sup> ligandının UV-VIS spektrumu



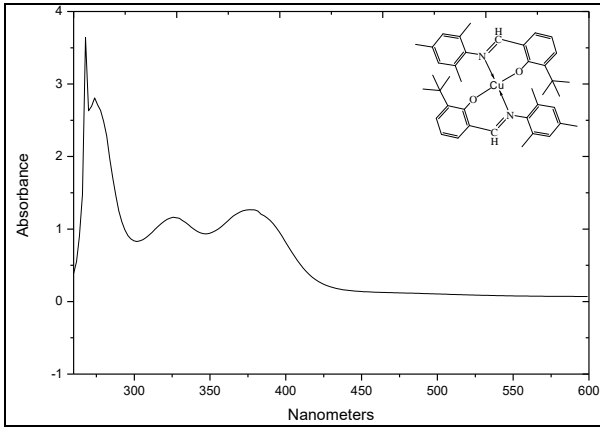
**Şekil 5.** Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin UV-VIS spektrumu



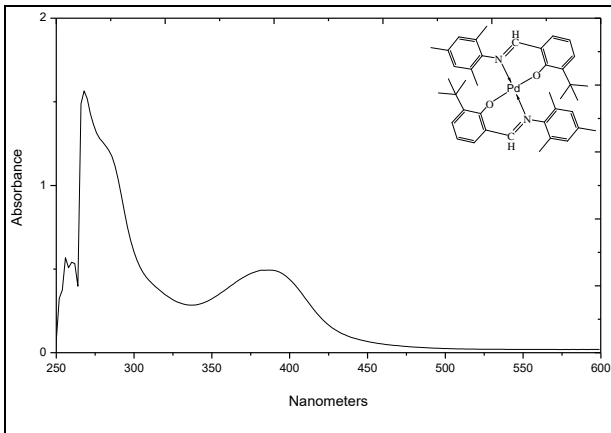
Şekil 6. L<sup>2</sup> ligandının UV-VIS spektrumu



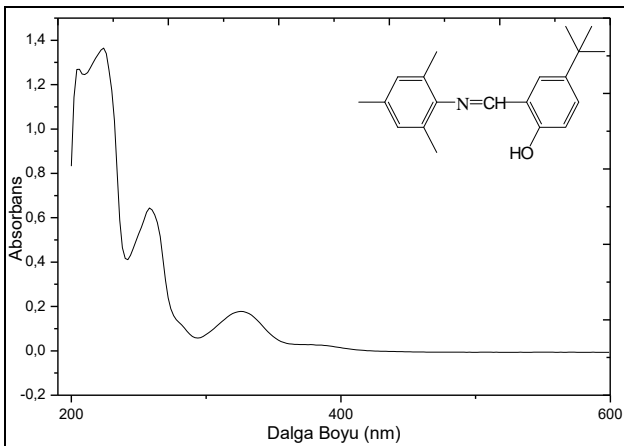
Şekil 10. Cu(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 7. Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 8. Pd(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 9. L<sup>3</sup> ligandının UV-VIS spektrumu