

**Atf İçin:** Aytar E, Hartavi S, Kasumov VT, 2022. Tri-*tert*-bütilanilin Temelinde Yeni Sterik Engelli Salisilaldiminlerin Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(2): 908-917.

**To Cite:** Aytar E, Hartavi S, Kasumov VT, 2022. The Synthesis and Characterization of Cu (II) Complexes of New Sterically Hindered Salicylaldimines Based on Tri-*tert*-butylaniline. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(2): 908-917.

### Tri-*tert*-bütilanilin Temelinde Yeni Sterik Engelli Salisilaldiminlerin Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

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

**ÖZET:** Primer aminler ile karbonil bileşiklerinin reaksiyonundan oluşan Schiff bazları yaygın bir şekilde ligant olarak kullanılan maddelerdir. Schiff bazları aminotiyoller, o- amino fenoller,  $\alpha$ -amino asitler ve aminoalkollerin asetil aseton veya salisilaldehit katılması ile oluşturulabilir. Ligant olarak koordinasyon bileşiklerinin sentezinde geniş bir kullanım alanına sahip olan Schiff bazları ile birçok bilim insanı ilgilenmiş ve farklı bileşikler elde etmişlerdir. Schiff bazları endüstri, tıp, eczacılık, boya endüstrisi, tekstil sektörü gibi kimyanın pek çok alanında uygulama imkanı bulabilen bileşiklerdir. Özellikle biyokimya ve analitik kimya uygulamaları oldukça dikkat çekicidir. Eser element olan bakırın sağlık alanındaki rolü ve bakır komplekslerinin bilinen bir çok biyolojik aktiviteleri nedeniyle, Schiff bazı ligandları ile oluşturulan Cu(II) komplekslerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada; 2,4,6-tri-*tert*-butilanilin ile 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit reaksiyonundan yeni sterik engelli 3 adet salisilaldimin ligandı sentezlendi. Daha sonra elde edilen bu ligandların Cu(II) tuzu ile reaksiyonundan iki adet Cu(II) kompleksi olmak üzere toplam üç ligand ve iki metal kompleks sentezlendi. Sentezlenen tri-*tert*-butilanilin temelli yeni sterik engelli salisilaldimin ligand ve metal komplekslerinin yapıları, erime noktası, UV-Vis, FT-İr, elementel analiz, manyetik süseptibilite, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, Cu(II) kompleksleri, anilin, sentez

### The Synthesis and Characterization of Cu(II) Complexes of New Sterically Hindered Salicylaldimines Based on Tri-*tert*-butylaniline

**ABSTRACT:** Schiff bases, which are formed by the reaction of primary amines and carbonyl compounds, are commonly used as ligands. Schiff bases can be formed by the addition of aminothiols, o-aminophenols,  $\alpha$ -amino acids and aminoalcohols with acetyl acetone or salicylaldehyde. Many scientists have been interested with Schiff bases, which have a wide range of use in the synthesis of coordination compounds as ligands and have obtained different compounds. Schiff bases are compounds that can find application in many areas of chemistry such as industry, medicine, pharmacy, paint industry, textile industry. Especially biochemistry and analytical chemistry applications are quite remarkable. It is very important to examine the physical and chemical behavior of Cu(II) complexes formed with Schiff base ligands due to the role of the trace element copper in health and many biological activities of copper complexes. Therefore, in this study; the new sterically hindered three salicylaldimine ligands were synthesized from reaction of 2,4,6-tri-*tert*-butylaniline with 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde, 3-*tert*-butyl 2-hydroxybenzaldehyde and 5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde. Then, 2 Cu(II) complexes from the Cu(II) salt of these ligands were synthesized. The Structures of new sterically hindered salicylaldimin ligand and metal complexes based on tri-*tert*-butylaniline synthesized were characterized by melting point, UV-Vis, FT-İr, elemental analysis, magnetic susceptibility, featured of <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR.

**Keywords:** Schiff base, Cu(II) complexes, aniline, synthesis

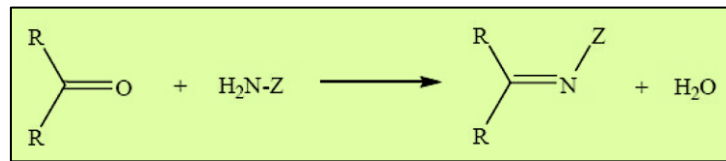
<sup>1</sup> Emine AYTAR (Orcid ID: 0000-0001-7572-8088), Sümeyya HARTAVI (Orcid ID: 0000-0002-4575-0820), Veli Tarık KASUMOV (Orcid ID: 0000-0001-5704-7801), Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emine AYTAR, e-mail: emineaytar@harran.edu.tr

Bu çalışma Sümeyya Hartavi'nin Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Bu çalışma 05-07 Haziran 2020 Tarihlerinde Şanlıurfa'da 'Uluslararası Göbeklitepe Uygulamalı Bilimler Kongresi' Sözlü sunum olarak sunulmuştur.

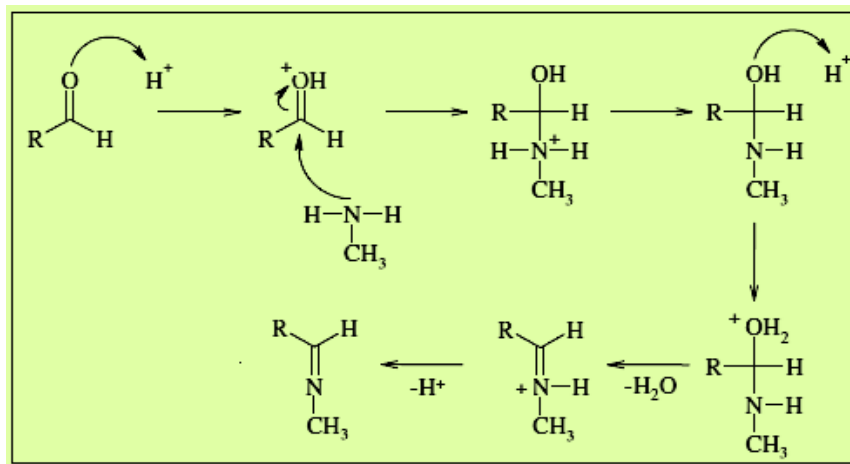
## GİRİŞ

Schiff Bazları (İminler), ilk olarak 1864 yılında Alman kimyacı Schiff tarafından sentezlenen, yapısında C=N grubu bulunduran ve genellikle RCH=NR' formülü ile gösterilebilen bileşikler olması ile birlikte koordinasyon kimyasında yaygın bir şekilde ligant olarak kullanılan maddelerdir (Erdemir, 2007). İminler aminotiyoller, o- amino fenoller, α-amino asitler ve aminoalkollerin asetil aseton veya salisilaldehit katılması ile oluşturulabilir (Şekil 1). Schiff bazlarının (iminlerin) çok iyi azot donör ligant (>C=N-) olarak kullanımı da yaygın olarak bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin meydana gelişi esnasında ligant metal iyonuna bir yada daha fazla elektron çifti sunmaktadır. İminlerin oldukça kararlı 4, 5 yada 6 halkalı kompleks bileşikler meydana getirebilmesi için azometin grubuna olabildiğince yakın ve yer değiştirebilen hidrojen atomuna sahip bir diğer fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu durumda hidroksil grupları daha çok tercih edilmektedir (Fessenden ve Fessenden, 1990; Özbülbül, 2006).



Şekil 1. Genel olarak imin reaksiyonu (R: alkil yada aril, Z: alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Birincil (Primer) aminler ile karbonil bileşiklerinin reaksiyonundan oluşan Schiff bazları genel olarak iki ana basamaktan meydana gelmektedir. İlk adımda, birincil amin ile karbonil bileşiklerin kondenzasyonundan oluşan karbonil amin ara bileşik meydana gelmektedir. Sonraki basamakta ise meydana gelen karbonil amin ara bileşik dehidratasyonu sonucunda imin oluşmaktadır (Şekil 2). Böylece iminlerin oluşum mekanizmaları hidrazon bileşikleri, semikarbazon bileşikleri ve oksimlerin oluşum mekanizmaları ile benzerlik göstermektedir (Kıyak, 2013; Hartavi, 2019).



Şekil 2. İmin oluşumuna ait reaksiyon mekanizması

Schiff bazları, koordinasyon bileşiklerin sentezinde ligant olarak sıklıkla kullanılmaktadır ve farklı özelliklere sahip bileşikler elde edilebilmektedir. Schiff bazları kullanım alanları ilaç, yapay patlayıcı olarak bilinen siklonik (RDX)'in hazırlanma aşaması, lastigin vulkanizasyonu işleminde hızlandırıcı ve bununla birlikte antioksidan olarak kullanılır. Genel olarak renksiz, saydam katılar olmasının yanında bazı bileşikler renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstri sanayisinde ve yaygın bir şekilde tekstil sektöründe boyarmadde şeklinde kullanılabilirler (Serin ve Gök, 1988; Öztürk, 1998). Bununla birlikte yaygın bir şekilde biyokimya ile analitik kimya bakımından da ciddi önem kazanmaktadır. İminlerin yapay oksijen taşıyıcı, enzimatik tepkimelerde ara ürün meydana getirme özellikleri ile birlikte birkaç metal iyonuna karşı seçici ve ona özgü tepkime oluşturarak

spektrofotometrik reaktif şeklinde analitik kimyada kullanımı da ciddi önem arz etmektedir. Meydana gelen iminler keskin erime noktasına sahip olduğu için karbonillerin yaygın bir şekilde bilinmesine ve metallerle kompleks bileşik oluşturabilme yetenekleri nedeniyle de metallerin miktarlarının tayin edilmesinde de kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte iminler fungusid ile böcek öldürücü ilaçların yapımında da yer almaktadırlar (Duman, 2007; Karaca, 2018).

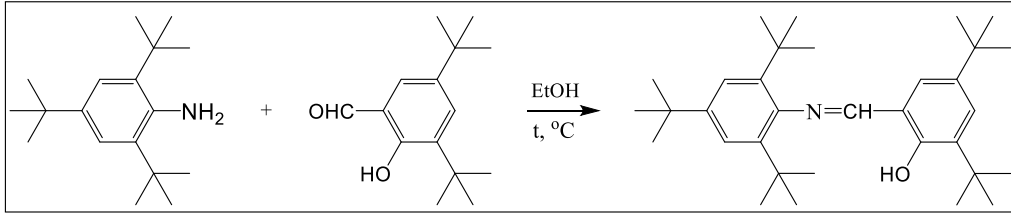
İmin komplekslerinin tıp dünyasındaki önemi antikanser aktivite özelliğinden dolayı da gittikçe artmaktadır. Reaktif olarak kanserle mücadele amacıyla araştırılmaktadırlar (Gündüz, 1987; Vigato ve Tamburini, 2004; Kasumov ve ark., 2014; Sak ve ark., 2021). Aromatik aminlerin imin bileşikleriyle yaygın bir şekilde kemoterapi çalışmalarında (Singh ve Rana, 1986; Allan ve ark., 1992; Redshaw, 2017), birkaç kimyasal tepkimede farklı substratlara oksijen taşıyıcı şeklinde (Sing ve Rana, 1986; Trafder ve Miah, 1986; Sharaby ve ark., 2017) kullanımı bilinmektedir. Biyolojik aktivite bakımından önemli olan Cu(II) kompleksleri ise antitümör, antiviral ile anti inflamatuvar ajanlar şeklinde bilinmektedirler. Özellikle imin ligandları ile meydana getirilen Cu(II) kompleks bileşikleri, biyolojik açıdan bakır sistemlerinin fiziksel ile kimyasal hareketlerinin incelenmesiyle ciddi bir şekilde örnek bileşikler oldukları da literatürdeki çalışmalardan belirlenmiştir (Reddy ve Reddy, 2000; Upadhyay ve ark., 2008; Dirisio ve ark., 2017; Roberts ve ark., 2017). Bu nedenle bu çalışmada; 2,4,6-tri-*tert*-butilanilin ile 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehitden yola çıkılarak yeni sterik engelli 3 adet salisilaldimin ligandı sentezlendi. Bu ligandların Cu(II) tuzu ile reaksiyonundan 2 tane Cu(II) kompleksi olmak üzere toplam 3 ligand ve 2 metal kompleks sentezlendi. Sentezlenen tri-*tert*-butilanilin temelli yeni sterik engelli salisilaldimin ligand ve metal komplekslerinin yapıları, erime noktası, UV-Vis, FT-İr, elementel analiz, manyetik süseptibilite, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile karakterize edildi.

## MATERYAL VE METOT

Deneyisel çalışmalarda laboratuvar ortamında saflaştırma ve sentez reaksiyonları için kullanılan tüm kimyasal malzemeler Sigma- Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler: 2,4,6-tri-*tert*-butilanilin, 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, 5-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Asetik asit, Formik asit, Kloroform, Aseton, Asetonitril, Etanol, Metanol. Kullanılan cihazlar: Agilent <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C nükleer manyetik rezonans (NMR) 400 Mhz NMR Spektroskopi, Perkin-Elmer RXI FT-İr 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 süseptibilite Sherwood Scientific.

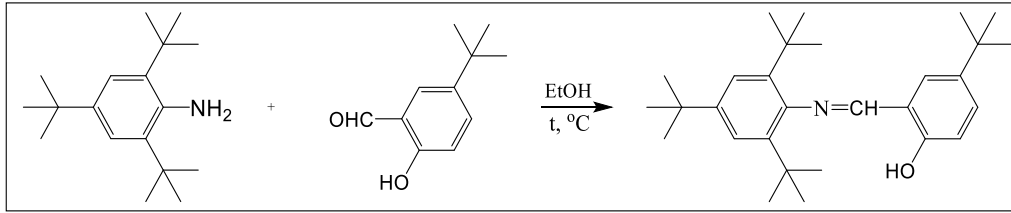
### 2,4-di-*tert*-butil-6-((2,4,6-tri-*tert*-butilfenil)imino)metil)fenol(L<sub>1</sub>) Ligandının Sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 2,4,6-tri-*tert*-butilanilin (260mg, 1mmol) 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit (234mg, 1mmol) ilave edildi (Şekil 3). Reaksiyon ortamına katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklendi ve karışım 1 saat geri soğutucu altında 70 °C'de ısıtıldı. Renk sarımsı olunca ortama katalizör olarak *p*-toluen sulfonik asit eklendi. 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşmaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlemlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.25 g olarak alındı. Verim: %61; Renk: Sarı; EN:178.5°C. Elementel Analiz (%): [C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>NO] (M.A: 477.8 g/mol): C, 82.96; H, 10.76; N, 2.93; Bulunan (%): C, 80.23; H, 11.21; N, 3.11. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.39 (3H, CH<sub>3</sub>); 1.38 (6H, CH<sub>3</sub>); 7.36 (2H, Ar-CH); 7.52-7.48 (2H, Ar-CH); 5.35(OH); 8.33(N=CH). <sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 31.3; 31.6; 34.4; 34.5; 34.81; 36.3; 41.4; 117.7; 123.3; 128.3; 133.2; 137.7; 138.4; 142.1; 153.7; 160.0. UV-Vis (λ<sub>max</sub>(nm)): 208, 235, 264 ve 336 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Şekil 3. L<sub>1</sub> bileşiğinin sentez şeması

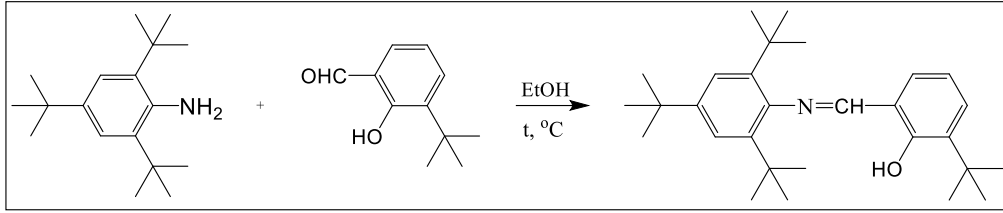
#### 4-(*tert*-butil)-2-(((2,4,6-tri-*tert*-butilfenil)imino)metil)fenol(L<sub>2</sub>) Ligandının Sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 2,4,6-tri-*tert*-butilanilin (260mg, 1mmol) 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 5-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit (178mg, 1mmol) ilave edildi (Şekil 4). Reaksiyon ortamına katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklendi ve karışım 1 saat geri soğutucu altında 70 °C'de ısıtıldı. Renk sarımsı olunca ortama katalizör olarak *p*-toluen sulfonik asit eklendi. 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşmaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlemlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 0.18 g olarak alındı. Verim: %28; Renk: Turuncu; EN:124 °C. Elementel Analiz (%): [C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>NO] (M.A: 421.7 g/mol): C, 82.60; H, 10.28; N, 3.32; Bulunan (%): C, 82.11; H, 9.73; N, 3.33. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm); 1.37 (3H, CH<sub>3</sub>); 1.39 (6H, CH<sub>3</sub>); 7.38 (2H, Ar-CH); 7.34-7.72 (2H, Ar-CH); 5.33(OH); 8.38(N=CH). <sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 31.3; 34.2; 34.8; 36.3; 41.4; 116.7; 118.1; 123.3; 126.8; 128.7; 133.2; 142.1; 146.6; 158.0; 160.0. UV-Vis (λ<sub>max</sub>(nm)): 207, 231, 263 ve 330 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Şekil 4. L<sub>2</sub> bileşiğinin sentez şeması

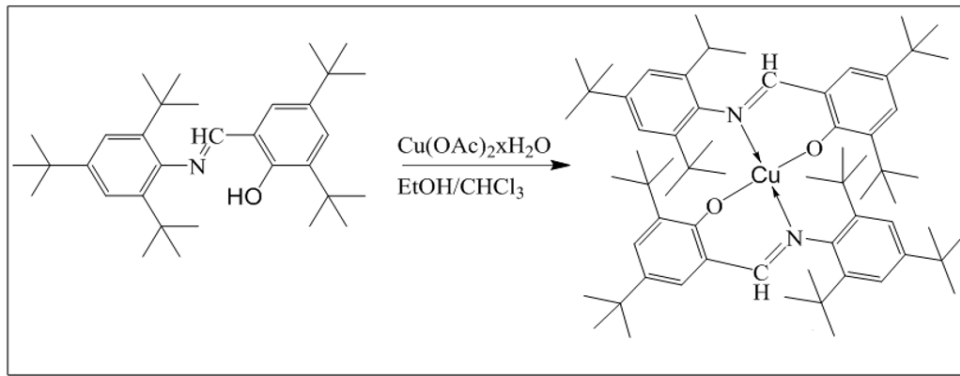
#### 2-(*tert*-butil)-6-(((2,4,6-tri-*tert*-butilfenil)imino)metil)fenol(L<sub>3</sub>) Ligandın Sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 2,4,6-tri-*tert*-butilanilin (260mg, 1mmol) 20 mL etanol ile çözülüp üzerine 3-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit (178mg, 1mmol) ilave edildi (Şekil 5). Reaksiyon ortamına katalizör olarak 2-3 damla formik asit eklendi ve karışım 1 saat geri soğutucu altında 70 °C'de ısıtıldı. Renk sarımsı olunca ortama katalizör olarak *p*-toluen sulfonik asit eklendi. 8 saat kaynatılarak tepkime sonlandırıldı. Çözelti bir behere alınarak hacmi 1/3 'ü buharlaşmaya kadar çeker ocakta soğumaya bırakıldığında çökelek oluştuğu gözlemlendi. Etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Daha sonra vakum yapılarak kurutuldu ve madde 1.16 g olarak alındı. Verim: %49; Renk: Sarı; EN:117.4°C. Elementel Analiz (%): [C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>NO] (M.A: 421.7 g/mol): C, 82.60; H, 10.28; N, 3.32; Bulunan (%): C, 81.29; H, 9.27; N, 3.34. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm); 1.31 (3H, CH<sub>3</sub>); 1.36 (6H, CH<sub>3</sub>); 7.35 (2H, Ar-CH); 7.00-7.46 (2H, Ar-CH); 5.31(OH); 8.31(N=CH). <sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 31.3; 31.6; 34.1; 34.81; 36.3; 41.4; 118.1; 121.0; 123.3; 129.0; 130.9; 133.2; 138.1; 142.1; 156.8; 160.0; 198.1. UV-Vis (λ<sub>max</sub>(nm)): 207, 231, 263 ve 330 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Şekil 5. L<sub>3</sub> bileşiğinin sentez şeması

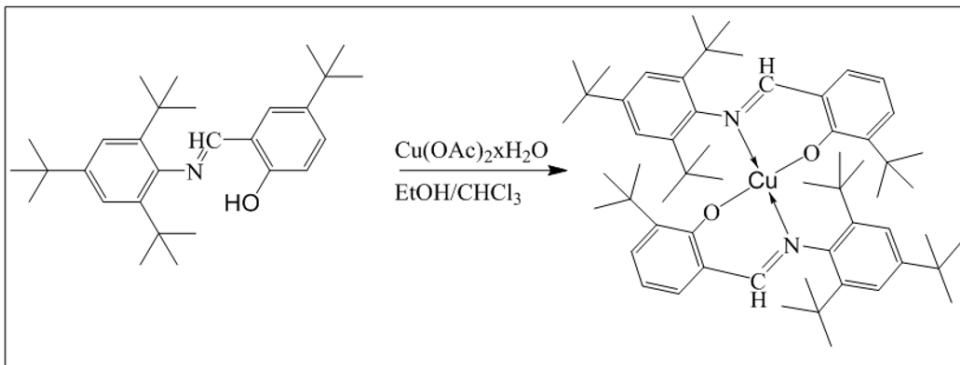
### Cu(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sub>1</sub> ligandı (478mg, 1mmol) 40 mL etanolde çözüldü. Ayrı bir beherde Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (99.83mg, 0.5mmol), 10 ml etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi (Şekil 6). Renk koyu yeşil oldu. 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılıp, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkanıp kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.18 g, EN: 254.3 °C; Verim: % 67 Renk: Koyu yeşil. Elementel Analiz (%): [C<sub>66</sub>H<sub>100</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (M.A: 1017.1 g/mol): C, 73.70; H, 9.90; N, 2.46; Bulunan (%): C, 74.65; H, 9.51; N, 2.53.  $\mu_{\text{eff}}=1.87$  B.M. UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ , \*omuz piki): 271, 334 ve 402\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Şekil 6. Cu(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin sentez şeması

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

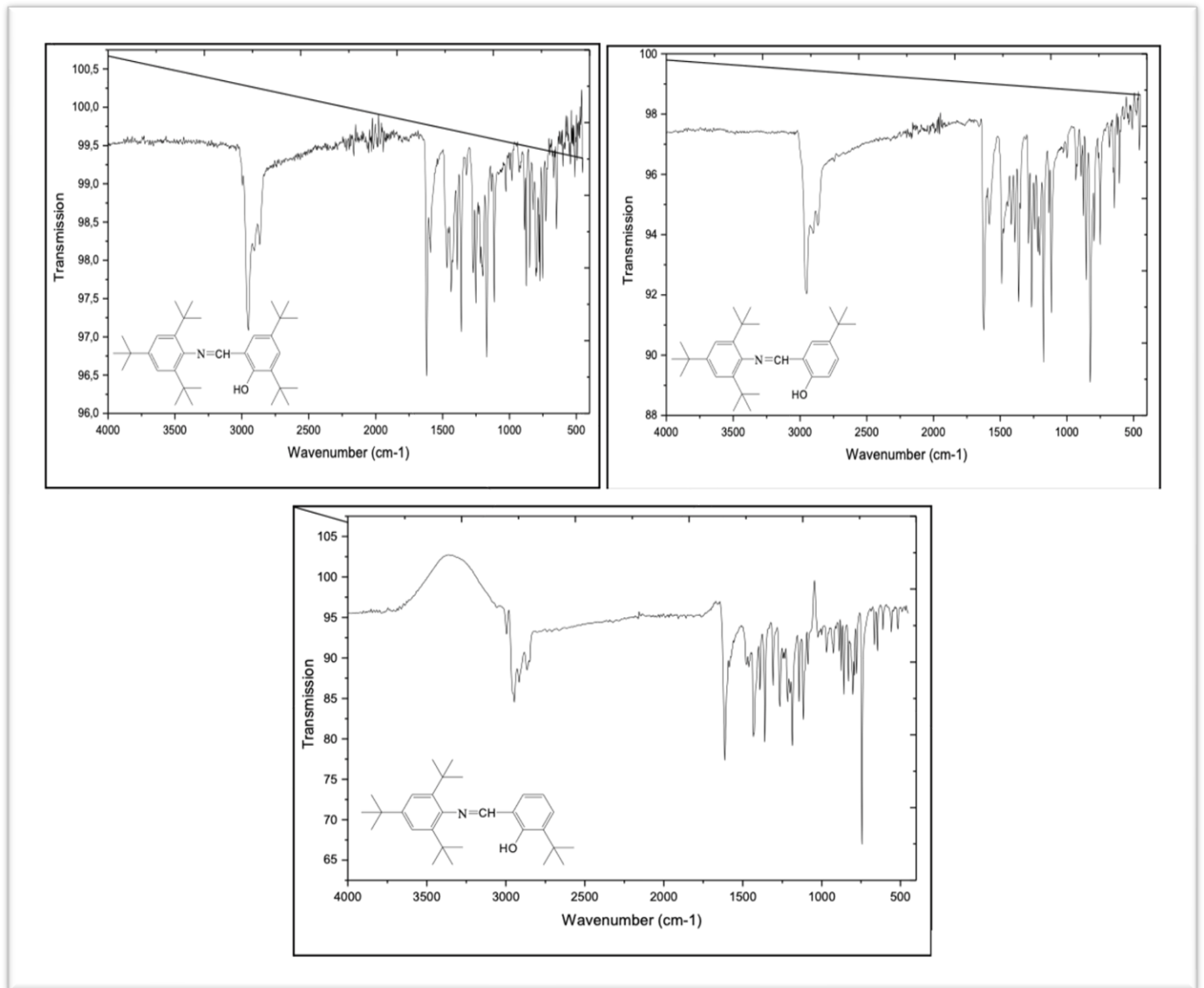
L<sub>3</sub> ligandı (422mg, 1mmol) 40 mL etanolde çözüldü. Ayrı bir beherde Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (99.83mg, 0.5mmol), 10 mL etanolle karıştırılarak ısıtılıp ligandın üzerine ilave edildi (Şekil 7). Renk koyu yeşil oldu. Karışım 1-2 saat ısıtılarak 15 mL kalana dek buharlaştırıldı. Çeker ocakta soğumaya bırakılıp çökelti oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra çözücü uzaklaştırılıp, çökelti cam krozeden filtre edilerek alındı. Etanolle 2-3 kez yıkandı ve sonra kurutuldu. Elde edilen kompleks: 0.196 g, EN: 174 °C; Verim : %62, Renk: Koyu yeşil. Elementel Analiz (%): [C<sub>58</sub>H<sub>84</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (M.A: 904.9 g/mol): C, 72.40; H, 9.41; N, 2.72; Bulunan (%): C, 78.47; H, 9.29; N, 3.11.  $\mu_{\text{eff}}=1.86$  B.M. UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}/(\text{nm})$ , \*omuz piki): 271, 328 ve 401\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Şekil 7. Cu(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin sentez şeması

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ile 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-*tert*-butilsalisilaldehit ve 5-*tert*-butilsalisilaldehitin reaksiyonundan üç adet Schiff bazı ligandı ve bu ligandların Cu(II) tuzu ile reaksiyonundan 2 adet Cu(II) metal kompleksleri literatürde yeni olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları elementel analiz, erime noktası, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, manyetik süseptibilite, UV-Vis ve FT-İr spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmış ve ligand sisteminin öngörülen yapısı ile uyum içinde olduğunu göstermiştir.

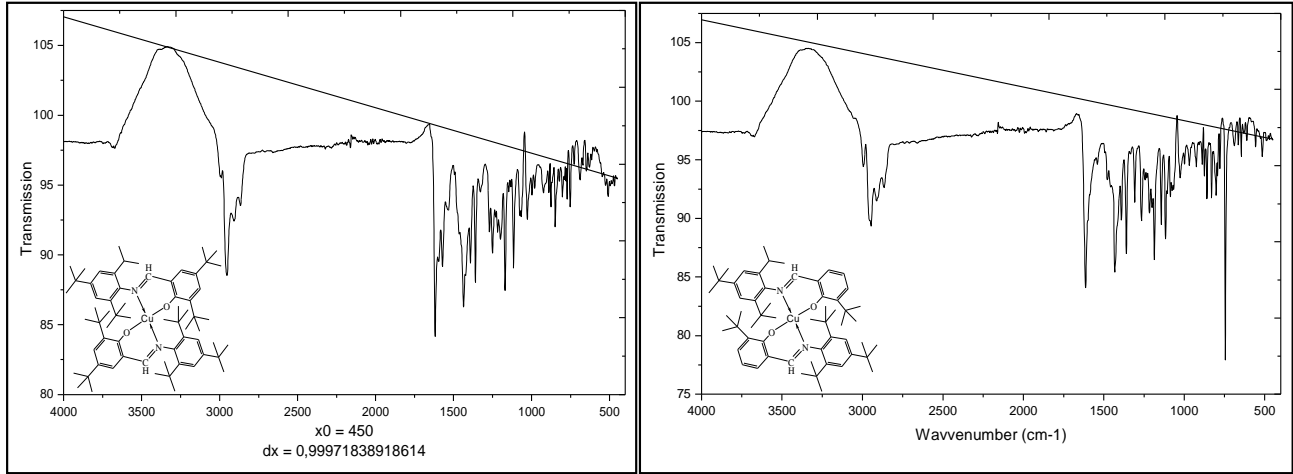
Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları Schiff bazı ligantlarından beklenildiği üzere daha yüksek çıktı. Schiff bazı ligantların erime aralığı 117 – 178 °C arasında iken metal komplekslerinin ise 174 °C ve 254 °C olduğu tespit edildi. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında sarı, turuncu, olmak üzere çeşitlilik gözlemlendi. Ligand bileşikleri için yapılan elementel analiz sonuçları ile teorik hesaplanan elementel analiz sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu tespit edildi.



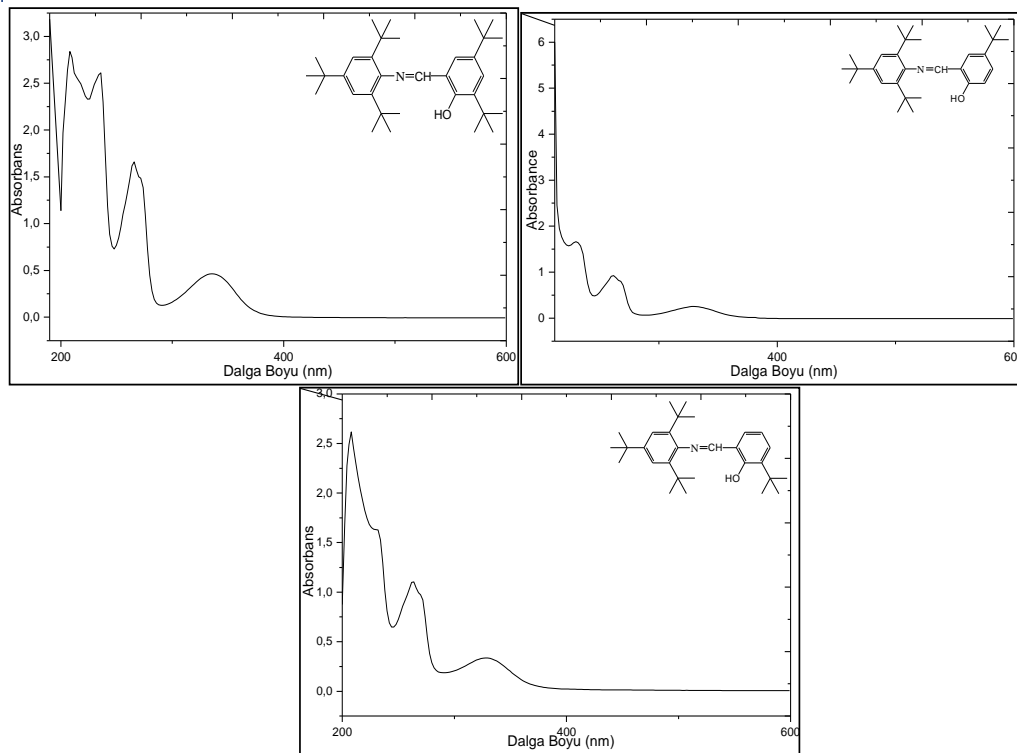
Şekil 8. L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> ve L<sub>3</sub> ligantlarının FT-İr spektrumları

Sentezlenen ligandların FT-İr’de alınan spektrumlarından elde edilen sırasıyla 1620-1626 cm<sup>-1</sup> de görülen bandların bileşikteki C=N gruplarına ve 2849-2957 cm<sup>-1</sup> de gözlenen bandların ise C-H gruplarına ait olduğu gözlemlendi. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-İr’de alınan spektrumlarından

elde edilen değerler beklenildiği gibi metal komplekslerin oluşumuna bağlı olarak sırasıyla  $1615\text{ cm}^{-1}$  ve  $1618\text{ cm}^{-1}$  de görülen bandların C=N grubuna bağlı olarak, sırasıyla  $2857\text{ cm}^{-1}$ - $2955\text{ cm}^{-1}$  de görülen bandların C-H grubuna bağlı olduğu gözlemlendi. Fonksiyonel gruplarda gözlenen kaymalardaki düşüş kompleks oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koydu (Şekil 8,9).



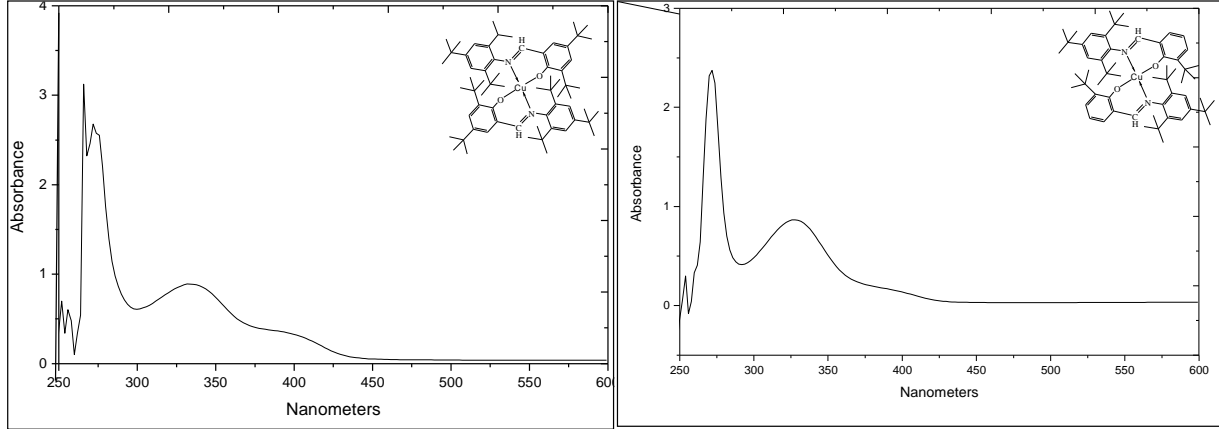
Şekil 9. Cu(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub> ve Cu(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumları



Şekil 10. L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> ve L<sub>3</sub> ligantlarının UV-VIS spektrumları

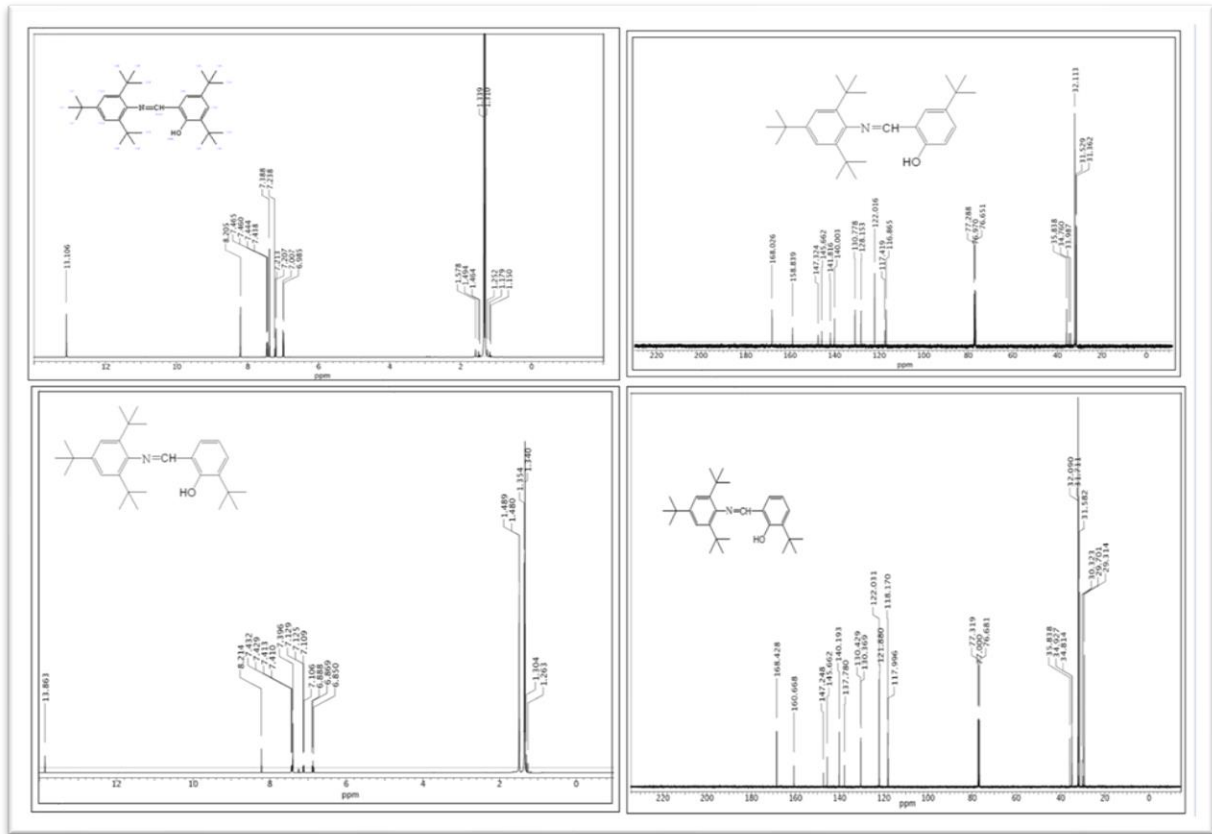
Yapılan çalışmada ligant ve metal kompleks bileşiklerinin UV çalışmaları her bir bileşik için etanolde alındı. Ligantların UV değerleri genel olarak 207-336 nm bölgeleri arasında ve metal komplekslerin UV değerleri genel olarak 271-402 nm bölgeleri arasında pik verildiği gözlemlendi. Ligantların spektrumlarından elde edilen 207-336 nm arasındaki geçişlerin  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişlerine ait olduğu görüldü. Eğer absorban katsayısı ( $\epsilon$ ) 1000 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklanan d-d geçişleri veya ligandın  $n-\pi^*$  absorban katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerin altında kalır. Komplekslerde ise 271-402 nm aralığındaki piklerin  $\pi-\pi^*$  ve

$n-\pi^*$  geçişlerini göstermektedir. Eğer absorbans katsayısı ( $\epsilon$ ) 1500 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Kasumov ve ark., 2014). Bu alanda metalden kaynaklı d-d geçişleri veya kompleksin  $n-\pi^*$  absorbans katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (LMCT) geçişlerin altında kalır (Şekil 10,11).



Şekil 11. Cu(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub> ve Cu(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub> komplekslerinin UV-VIS spektrumları

Ligandların NMR spektrumları dötoro kloroformda (CDCl<sub>3</sub>) alınmıştır. 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 ligandının kloroformda alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumunda OH grubuna ait proton piki 13.10-13.86 ppm'de singlet, HC=N azometin grubunda proton piki 8.31-8.38 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler 6.92-7.72 ppm'de multipler pik şeklinde gözlenmektedir (Şekil 12).



Şekil 12. L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> ve L<sub>3</sub> ligantlarının <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları



## SONUÇ

Araştırma sonuçlarına göre; 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ile 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit reaksiyonundan yeni sterik engelli 3 adet salisilaldimin ligandı sentezlendi. Daha sonra elde edilen bu ligandların Cu(II) tuzu ile reaksiyonundan 2 tane Cu(II) kompleksi olmak üzere toplam 3 ligand ve 2 metal kompleks sentezlendi. Sentezlenen tri-*tert*-bütilanilin temelli yeni sterik engelli salisilaldimin ligand ve metal komplekslerinin yapıları, erime noktası, UV-Vis, FT-İr, elementel analiz, manyetik süseptibilite, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile karakterize edildi.

Çalışmada hazırlanan Schiff bazları ve bunların Cu(II) kompleksleri ilk kez sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan bu bileşiklerin biyolojik ve katalitik aktivitelerinin incelenmesiyle yüksek aktivite göstereceği öngörülmektedir. Bununla birlikte, literatürde yer alan Schiff bazlarında tersiyer bütil grupları bulunduran bileşikler ile gerçekleştirilen antikanser çalışmalarında aktiviteyi olumlu etkilemesi (Kasumov ve ark., 2014) ve bu nedenle sentezlenmiş olan bileşiklerin yapısında yer alan tersiyer bütil gruplarının da literatürden farklı olarak molekülün her iki tarafında da bulunması ile aktiviteyi arttıracak yönünde bir katkı sağlayacağı ortaya konmaktadır. Literatürde yeni olan bu bileşiklerin diğer bilimsel çalışmalarda da öncü olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte salisilaldiminler alanında da yeni olan bu bileşiklerin ilgili alana da önemli katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (HÜBAP) tarafından “16195 ve 18205” kodlu proje ile desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Allan JR, Gardner AR, Mccloy B ve Smith WE, 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.
- Dirisio RJ, Armstrong JE, Frank MA, Lake WR, Mcnamara WR, 2017. Cobalt Schiff-Base Complexes For Electrocatalytic Hydrogen Generation. *Dalton Transactions*, 46:10418-10425.
- Duman H, 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- 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 (Basılmış).
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1990. *Organik Kimya*. Güneş Kitabevi, s.16-192.
- Gündüz T, 1987. *Enstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, s.71-185.
- 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 (Basılmış).
- Karaca EO, 2018. Synthesis of New Schiff Base Compounds And Identification of Their Structures. *Journal of Polytechnic-Politeknik Dergisi*, 21(1):245-249.

- Kasumov VT, Süzergöz F, Sahin E, Çelik Ö, Aslanoğlu M, 2014. Synthesis, characterization and effect of the fluorine substitution on the redox reactivity and in vitro anticancer behaviors of N-polyfluorophenyl-3, 5-di-*tert*-butylsalicylaldimines and their Cu (II) complexes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 162: 78-89.
- Kıyak S, 2013. İki Uçlu Schiff Bazlarının Sentezi ve Salen Heteronükleer Komplekslerin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Özbülbül A, 2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Öztürk NS, 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Reddy KH, Reddy PS, 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. *Transition Metal Chemistry*, 25(5):505-510.
- 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.
- Roberts DW, Schultz TW, Api AM, 2017. Skin Sensitization Qmm For Hript Noel Data: Aldehyde Schiff-Base Domain. *Chemical Research in Toxicology*, 30(6):1309- 1316.
- Sak ZHA, Süzergöz F, Kasumov VT, Gürol AO, 2021. Anticancer Properties of Fluorinated Aminophenylhydrazines on A549 Lung Carcinoma Cell Line. *Iranian Journal of Public Health*, 50(3): 550-556.
- Serin S, Gök Y, 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi. *Türk Kimya Derneği*, 12(3):325- 331.
- Sharaby CM, Amine MF, Hamed AA, 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.
- Singh DP, Rana VB, 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. *Transition Metal Chemistry*, 11(1):23-26.
- Trafder MTH, Miah MAL, 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands. *Inorganic Chemistry*, 25(13):2265-2268.
- Upadhyay KK, Kumar A, Upadhyay S, Mishra PC, 2008. Synthesis, Characterization, Structural Optimization Using Density Functional Theory and Superoxide İon Scavenging Activity of Some Schiff Bases. *Journal of Molecular Structure*, 873:5-16.
- Vigato PA, Tamburini S, 2004. The challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248:1717-2128.