

Dört Dişli Schiff Baz Sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi

H. İsmet UÇAN¹

Özet: Değişik substitüe diaminlerle (1,4-fenilendiamin, 4,4'-diaminodifenil, 4,4'-diaminodifenilmetan ve 4,4'-diaminodifenileter) salisilaldehit'in reaksiyonu sonucu dört dişli schiff bazları (1,4-fenilendiamin-bis-salisilaldehit, 1,1'-bifenil –4,4' diamino-bis-salisilaldehit, 1,1'-difenilmetan-4,4'-diamino-bis-salisilaldehit ve 1,1'-difeniloksi-4,4'-diamino-bis-salisilaldehit) elde edilmiştir. Elde edilen bu değişik schiff bazların kare-düzlem yapılı polimerik Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilerek elemental analiz, IR ve ¹H-NMR analiz çalışmaları ile yapıları aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Salisilaldehit, Schiff bazlar, Metal Kompleksler ve Polimer

The Synthesis of Fourdentate Schiff Bases and Their Complexes With Cu(II) and Ni(II)

Abstract :Salicylaldehyde has been condensed with diamines (1,4-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl, 4,4'-diaminodiphenylmethane or 4,4'-diaminodiphenylether) to obtain the tetradentate schiff's bases (1,4-phenylenediamine-bissalicylaldehyde, 1,1'-biphenyl 4,4' diamino-bis-salicylaldehyde, 1,1'-diphenylmethane-4,4'-diamino-bis-salicyl-aldehyde, or 1,1'-diphenyloxy-4,4'-diamino-bis-salicylaldehyde. The polymeric Ni(II) and Cu(II) complexes of these schiff bases are square-planar. The structures of the above complexes were determined by ¹H-NMR and IR Spectroscopy and elemental analyses.

Key Words: Salicylaldehyde, Schiff Bases, Metal Complexes and Polymere.

Giriş

Schiff bazlar, aminler ve diaminlerin aldehit ve ketonlarla kenetlenmesi sonucu sentezlendiği bilinmektedir[1,2,3]. Literatürde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip schiff bazlar elde edilmiş ve bu schiff bazların metal komplekslerinin yapılarını incelemiştir[2]. Schiff bazların kare-düzlem ve oktahedral, aynı veya değişik metaller ile binükleer ve trinükleer kompleksleri elde edilmiştir[2-4]. Harold ve arkadaşları, 4 ve 6 dişli polimerik schiff bazlarını sentezleyerek bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerini elde ederek polimerik schiff bazların seçicilikleri hakkında bilgi vermiştir[5]. Winslow ve Matreyek polimerik schiff bazların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerinin termal kararlılıkları hakkındaki araştırmalarında Fe(III), Al(III) ve Cr(III) yapılarının 4 ve 6 dişli schiff bazlarla yaptığı komplekslerde daha az kararlı olduklarını ve diğer metal komplekslerinin ise daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir[4,5]. H₂Nsalen, H₂Nsaloph ve H₂MeOsalen gibi 4 dişli schiff bazlarının lantanitlerle (+2) katyonik komplekslerini sentezleyip çözücü ekstraksiyon metodunu kullanarak alkali metal katyonlarının seçici olarak ayrılmasında kullanmışlardır[6].

Dimetilglioksimler, fenilglioksimler, aminometil ve fenilglioksimlerde bir çeşit schiff bazı olarak davranıp moleküle bağlı N ve O atomlarının değişik geçiş metalleri ile kompleks oluşturup

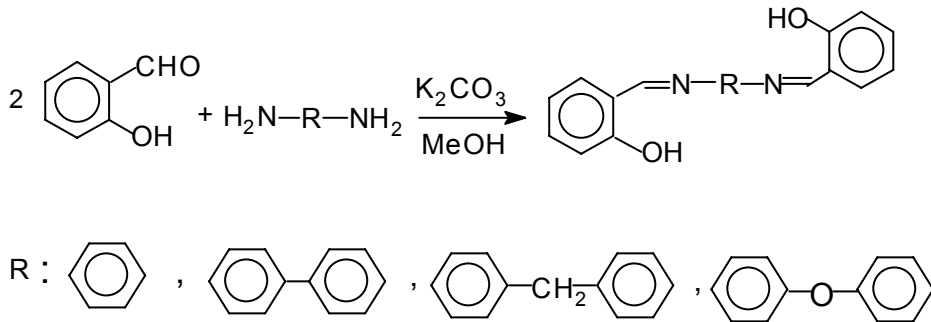
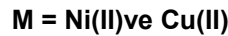
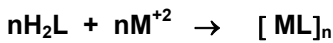
¹ Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü [42031]Kampüs/KONYA

yapıları incelenmiş ve sıvı membran olarak kullanılıp seçicilikleri incelenmiştir[6]. Bu çalışmada dört tane yeni dört dişli schiff bazı elde ederek bunların Cu(II) ve Ni(II) metal tuzları ile polimerik kompleksleri elde edilerek yapıları incelendi (Şekil 1).

Tartışma ve Sonuçlar

Değişik diaminlerle salisilaldehid'in metanol içinde K_2CO_3 'lü ortamda reaksiyonları sonucu elde edilen schiff bazlarının Cu(II) ve Ni(II) tuzları ile metanollü ortamda renkli komplekslerini oluşturarak ligandların 1H -NMR, IR ve elementel analizleri ile polimerik komplekslerin IR bandları ve elementel analizlerinin sonuçları değerlendirilerek yapıları aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları Tablo I, II ve III de verilmiştir. Komplekslerin NMR analizleri gerekli çözücülerde çözünmediği için yapılamamıştır.

Schiff bazlarının sentezi ve metal komplekslerinin elde edilmiş reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

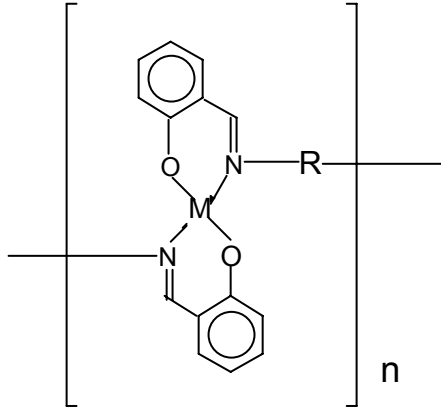


Şekil 1. Ligandları elde edilmiş reaksiyonları ve yapıları

Ligandların ve Komplekslerin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi:

Ligandların yapılarının IR spektrumları incelendiğinde $3150-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de OH gerilim, $3010-2900\text{ cm}^{-1}$ 'de CH(aromatik)gerilim, $2840-2790\text{ cm}^{-1}$ 'de CH(alifatik)gerilim $1670-1590\text{ cm}^{-1}$ 'de C=N, gerilim ve 1100 cm^{-1} 'de eterik (Ar-O-Ar) titreşim bandlarına rastlanmıştır. Bu IR değerleri literatürde belirtilen değerlere uygun olup yeni schiff bazlarının sentezlendiğini ispatlamaktadır[3-8].

Schiff bazların Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin IR bandları ve elementel analiz değerlerine bakıldığında sunulan komplekslerin meydana geldiği doğrulanmaktadır. Komplekslerdeki OH bandlarının metallerin oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir. IR değerlerinde, Cu-N, Ni-N bağları için 540 cm^{-1} civarında ve Cu-O, Ni-O için 430 cm^{-1} civarında görülen gerilme bandlarında metallerin O ve N üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır (Şekil 2)[9].



Şekil 2. Schiff bazların kare-düzlem polimerik kompleksleri M: Cu(II), Ni(II)

Schiff Bazı Ligandlarının ¹H-NMR Spektrumları

Komplekslerin polimerik yapılarından dolayı NMR çalışmaları için uygun çözücü bulunamadığından NMR'ı alınamamıştır. Ligandların NMR'leri alınarak Tablo III'de verilmiştir. Buna göre bütün ligandların 9,40-9,10 ppm de görülen singlet(2H) kimyasal kayma değerleri OH'ın varlığını ispatlamaktadır söz konusu olan pik, örnek CDCl₃ de alındığında kaybolmaktadır. Buda, bu pikin OH piki olduğunun ispatı olmaktadır. 8,30-8,00 ppm de ve 7,70-7,10 ppm arasında iki ayrı net ve keskin pikler iki ayrı aromatik yapının varlığını göstermektedir. CH₂ protonları 1,85 ppm de CH protonları da 1,60 ppm de görülmektedir.



Deneylerin Yapılışı:

Bu çalışmada kullanılan salisilaldahit ve değişik diaminler Merck firmasından alındı. Elde edilen schiff bazlarının NMR ve elementel analizleri Tübitak'ta yaptırıldı. IR çalışmaları ile diğer fiziksel tayinleri Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Schiff Baz Ligandlarının Hazırlanması:

1,4-fenilendiamin(1,08 g, 10 mmol), 4,4'-diaminobifenil(1,84 g, 10 mmol), 4,4'-diaminodifenilmetan(1,98 g 10 mmol) ve 4,4'-diamino difenileter(2,00 g, 10 mmol) aminlerin 20 mL lik metanoldeki çözeltileri hazırlanarak ayrı ayrı 100'er mL lik dibi düz bir balona konur, üzerlerine 5'er gram K₂CO₃ ilave edilerek süspansiyon haline getirilir. Karıştırılarak üzerine metanolde çözülmüş salisilaldehit (2,46 g, 20 mmol) damla damla ilave edilir. Geri soğutucu takılıp 4 saat karıştırılarak kaynatılır ve reaksiyon karışımı soğutulur. Ortaya çıkan çökelek süzülür, su ile dört defa yıkanır. Etilasetat ta tekrar kristallendirilerek oda sıcaklığında kurutulup renk tayini, verimi, erime noktası tayin edilir ve diğer analizler (IR, ¹H-NMR, elementel analiz) yapılarak değerler Tablo I,II ve III 'de verilmiştir.

Tablo I Ligandların ¹H-NMR Değerleri (DMSO-d₆) Ve CDCl₃ (δ ppm)

Bileşikler	OH			CH ₂	CH
^a C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	9,40 s(2H)	8,00 d(8H)	7,50-7,10 m(4H)	-	1,60 s(2H)
^a C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	9,10 s(2H)	8,10 d(8H)	7,60-7,20 m(4H)	-	1,60 s(2H)
^b C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	9,10 s(2H)	8,10 d(8H)	7,60-7,20 m(4H)	-	1,60 s(2H)
^b C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂	9,25 s(2H)	8,30 d(8H)	7,70-7,20 m(4H)	1,85 s(2H)	1,60 s(2H)

a: DMSO-d₆, b: CDCl₃, s:singlet, d:dublet, m:multipletTablo II. Ligand ve Komplekslerin IR Bandları (KBr Pellets cm⁻¹)

Bileşikler	OH	CH _{arom.}	CH _{alif.}	CN	Diğerleri
C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	3150	3000-2980	2840	1670-1625	-
C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	3100	3000-2900	2800	1670-1610	-
C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	3120	3010	2790	1650-1600	1100(eter)
C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O ₂	3120	3000(geniş)	2810(çift)	1660-1590	-
(C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ Cu) _n	-	3100	2700	1650	a,b
(C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ Ni) _n	-	3100	2700	1640	a,b
(C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ Cu) _n	-	3150	2810	1620	a,b
(C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ Ni) _n	-	3150	2800	1630	a,b
(C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₃ Cu) _n	-	3050	2890	1600	1210 a,b
(C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₃ Ni) _n	-	3060	2800	1590	1210 a,b
(C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cu) _n	-	3100	2800	1610	a,b
(C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ Ni) _n	-	3150	2810	1620	a,b

a: γ (M-N) bandlar ≈540 cm⁻¹ ve b: γ (M-O) bandlar ≈430 cm⁻¹

Tablo III. Ligand ve Komplekslerin Elementel Analizleri Ve Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşikler	Mol. Ağırlı.	Rengi	Erime Noktası	Verim %	Hesaplanan (bulunan) %		
					C	H	N
$C_{20}H_{16}N_2O_2$	316	Turuncu	213-4	84	75.79 (75.37)	5.06 (5.13)	8.56 (8.84)
$C_{26}H_{20}N_2O_2$	390	Açık Sarı	252-4	80	79.59 (79.20)	5.10 (5.00)	7.14 (6.95)
$C_{26}H_{20}N_2O_3$	408	Açık Sarı	213-5	80	76.47 (76.08)	4.90 (5.06)	6.86 (6.87)
$C_{27}H_{22}N_2O_2$	406	Sarı	218-9	76	79.80 (79.54)	5.42 (5.25)	6.90 (6.74)
$(C_{20}H_{14}N_2O_2Cu)_n$	377.55	Yeşil	>300	74	63.57 (63.42)	3.71 (3.56)	7.42 (7.24)
$(C_{20}H_{14}N_2O_2Ni)_n$	372.69	Kahve- rengi	>300	76	64.40 (4.10)	3.76 (3.59)	7.51 (7.61)
$(C_{26}H_{18}N_2O_2Cu)_n$	453.55	Çağla Yeşili	>300	72	68.80 (68.59)	3.97 (4.00)	6.17 (6.30)
$(C_{26}H_{18}N_2O_2Ni)_n$	488.69	Açık Kahve	>300	74	69.54 (69.24)	4.01 (3.85)	6.24 (6.36)
$(C_{26}H_{18}N_2O_3Cu)_n$	469.55	Koyu Yeşil	>300	74	66.45 (66.14)	3.83 (3.71)	5.96 (6.01)
$(C_{26}H_{18}N_2O_3Ni)_n$	464.69	Kahve- Kırmızı	>300	76	67.14 (67.00)	3.87 (3.65)	6.03 (6.22)
$(C_{27}H_{20}N_2O_2Cu)_n$	467.55	Çağla Yeşili	>300	65	69.30 (69.00)	4.28 (4.05)	5.99 (6.05)
$(C_{27}H_{20}N_2O_2Ni)_n$	462.69	Açık Kahve	>300	68	70.03 (69.86)	4.32 (4.10)	6.05 (6.24)

Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Hazırlanması:

Kompleksler literatüre göre yapılmıştır[3]. Sırası ile $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,238 g, 1 mmol) ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,171 g, 1 mmol) metal tuzları 20 mL lik metanol de ayrı ayrı çözülerek 20 mL 1 mmol lük schiff bazları ile karıştırılarak geri soğutucu altında 2 saat tutuldu. Çözeltiye metanolde çözülmüş KOH (20 mmol, 0,112 g) ilavesi. ile pH 4-4,5 civarına getirilerek kompleksler meydana getirildi. Soğutulan kompleksler önce metanolde iki defa sonra su ile yıkandı, tekrar metanol su karışımından kristallendirildi. Elde edilen komplekslerde Ni(II) kahverengi ve açık kahverengi renklere iken Cu(II) kompleksleri yeşil ve badem yeşili renklerinde meydana gelmiştir.

Komplekslerin renkleri, verimleri, erime noktaları elementel analizleri ve IR karakteristik bandları Tablo II ve III de verilmiştir.

Kaynaklar

1. (a)L.F.Lindsay, Quart.Rev.Chem.Soc.,25.397(1971);b) J.P.Candlin,K.A.Taylor.ve D.T. Thomson."Reactions of Transition Metal Complexes", Elsevier,Amsterdam,p.83(1968); c)R.H.Holm,G.W.Ewerett ve A.Chakravorty,Progr.Inorg.Chem. 7.83(1968).
2. H.İ.Uçan, İ.Karataş, G.İrez,M.A.Devenci ve B.Mercimek. "The Synthesis Of Four New Schiff Bases And Some of Their Transition Metal Complexes" Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem. 28.331(1998).

3. H.İ.Uçan ve R.Mirzaoğlu, "Synthesis And Complex Formation of Six New Unsymmetrical Vic-Dioximes" Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem. 20. 437(1990).
4. H.İ.Uçan ve İ.Karataş," The Synthesis of Five New Bis(Aminophenylglyoximes) And Their Polymeric Complexes With Cu(II),Ni(II) and Co(II). Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem. 21.1083(1991).
5. A.G.Horald. ve C.B.JR.John, "Coordination Compound Derived From Polymeric Schiff's Bases" J.Am.Chem.Soc.83.2467(1961).
6. Hirayama, N., Takeuchi, H., Takahoru, K., Kubano,K.and Kokusen,H. "Ion-Pair Extraction System For The Mutual Seperation of Lanthanides Using Divalent Quardridentate Schiff Bases"Anal.Chem. 69.4814(1997).
7. Silverstein,R.M.,Bassler,G.C. and Marrili, J.C."Spectrometric İdentification Of Organic Compounds" 4th Ed.Willey New York (1981).
8. Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 2nd Ed.willay. New York (1970).
9. Khan, N.H. and Kuresky, R.I. "Tunable interation of N,N'-Etilen bis(Salicylideneiminato) Copper(II) with group IV Metal tetrachlorides" Synth.React.Inorg.Met Org.Chem.20.1645 (1993).