

SCHIFF BAZI VE MAKROSİKLIK HALKA İÇEREN , POLİMER-METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Seda TIĞLI, Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU, Necdet SALTEK, S.Zeki YILDIZ

Özet - Bu çalışmada, polimerik-metal kompleksleri hazırlamaya elverişli bifonksiyonel ligandlar sentezlendi. Bu ligandların Ni(II) Co(II) polimerik kompleksleri hazırlandı. Ligand ve polimerik komplekslerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Kütle spektroskopisi gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Abstract - In this study , Bifunctional ligands which are forming coordination polymers were synthesised polymer-metal complexes were identified by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and Mass Spectroscopy techniques.

1.GİRİŞ

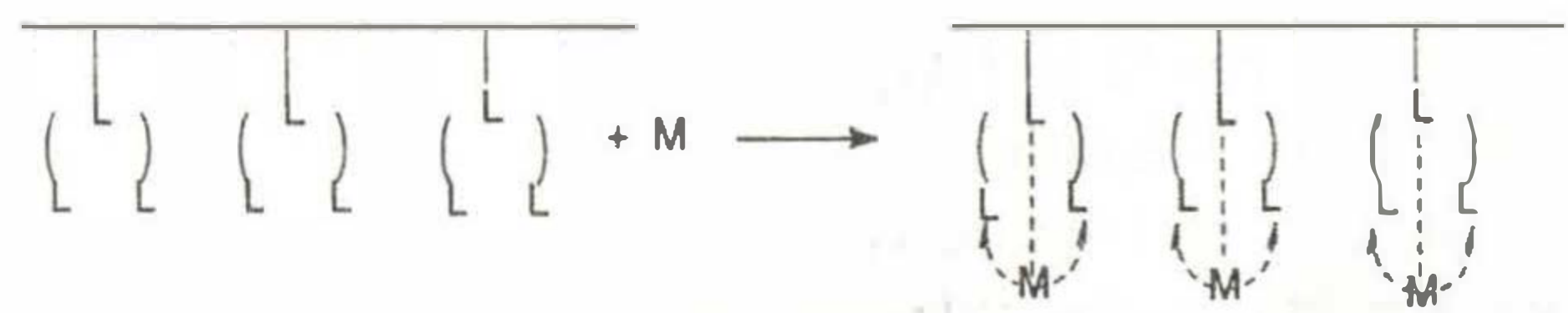
Polimer bilimi, materyal biliminin en aktif disiplini olarak doğmuştur. Polimer – metal kompleksleri uygulama alanlarının genişliği sebebiyle geçtiğimiz otuz yıl içerisinde araştırmacıların oldukça büyük oranda rağbet ettikleri bir araştırma odağını oluşturmuştur. Metaloenzimler doğada bulunan polimer – metal komplekslerine en belirgin örneği teşkil ederler[1].

Oldukça fazla ilgi odağı haline gelen polimer - metal komplekslerinin uygulama alanları; organik sentezler [2] , atık su arıtmaları [3] , hidrometalürji [4] , polimerik ilaç graftları [5] , nadir metallerin geri kazanımı [6] , ve nükleer kimya [7] olarak sıralanabilir. Bunlara ilave olarak enzimlere benzer model bileşiklerin hazırlanması da yine polimer-metal komplekslerinin konuları arasına girmektedir [8,9].

S.Tıǧlı Sakarya Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü ,Adapazarı
M.Küçükislamoǧlu Sakarya Üniversitesi ,Fen-Edebiyat Fakültesi
.Kimya Bölümü, Adapazarı
N.Saltek ve S.Z. Yıldız HES Kimya Sanayi ve Ticaret A.S. , Ar-Ge
Bölümü , Kayseri

Polimer - metal kompleksleri sentetik polimerler ve bu polimerik liganda koordinatif bağla bağlanmış metal iyonlarından oluşmuşlardır. Polimerik ligandlar yapılarında , N, O ve S heteroatomları bulundurlar. Polimer metal kompleksleri farklı sınıflara ayrılırlar.[10]

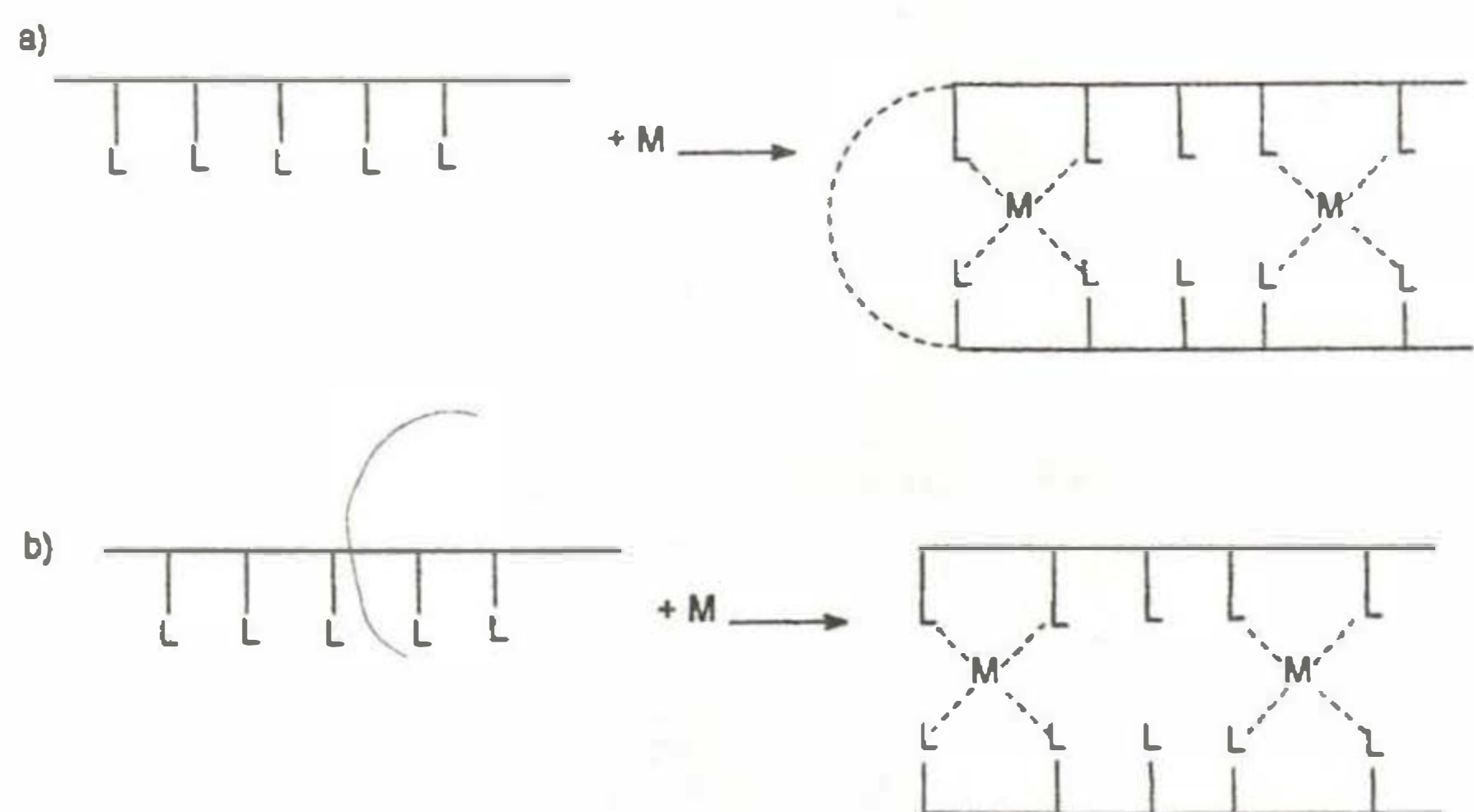
Yapısında donör atom bulunduran polimerik ligandların metal iyonları ile koordinatif bağlanması sonucu oluşan polimerik kompleksler; bunlar Şekil (1) de görüldüğü gibi pendant yapılı polimer metal kompleksleri olabilirler[11].



L: Donör atom veya grup M: Metal İyonu

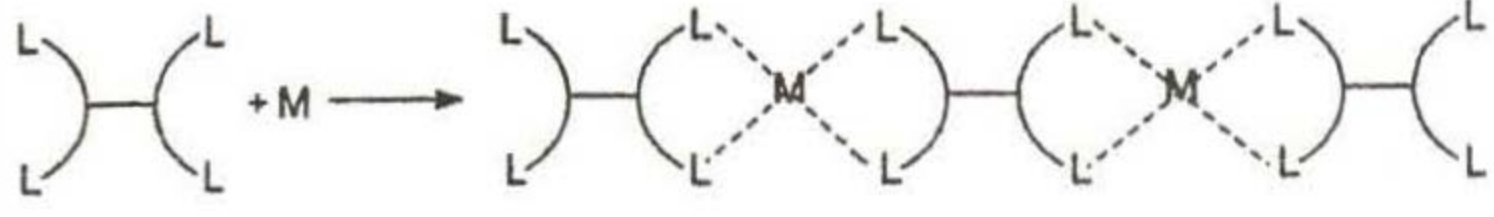
Şekil 1. Polimer-metal kompleks koordinasyon yapısı

Moleküllerarası veya molekül içi metal bağları içeren Şelat yapılı polimer – metal kompleksleri de söz konusudur (Şekil2-3). Bu tip bileşiklere örnek olarak poly(akrilik amid) Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır [12].



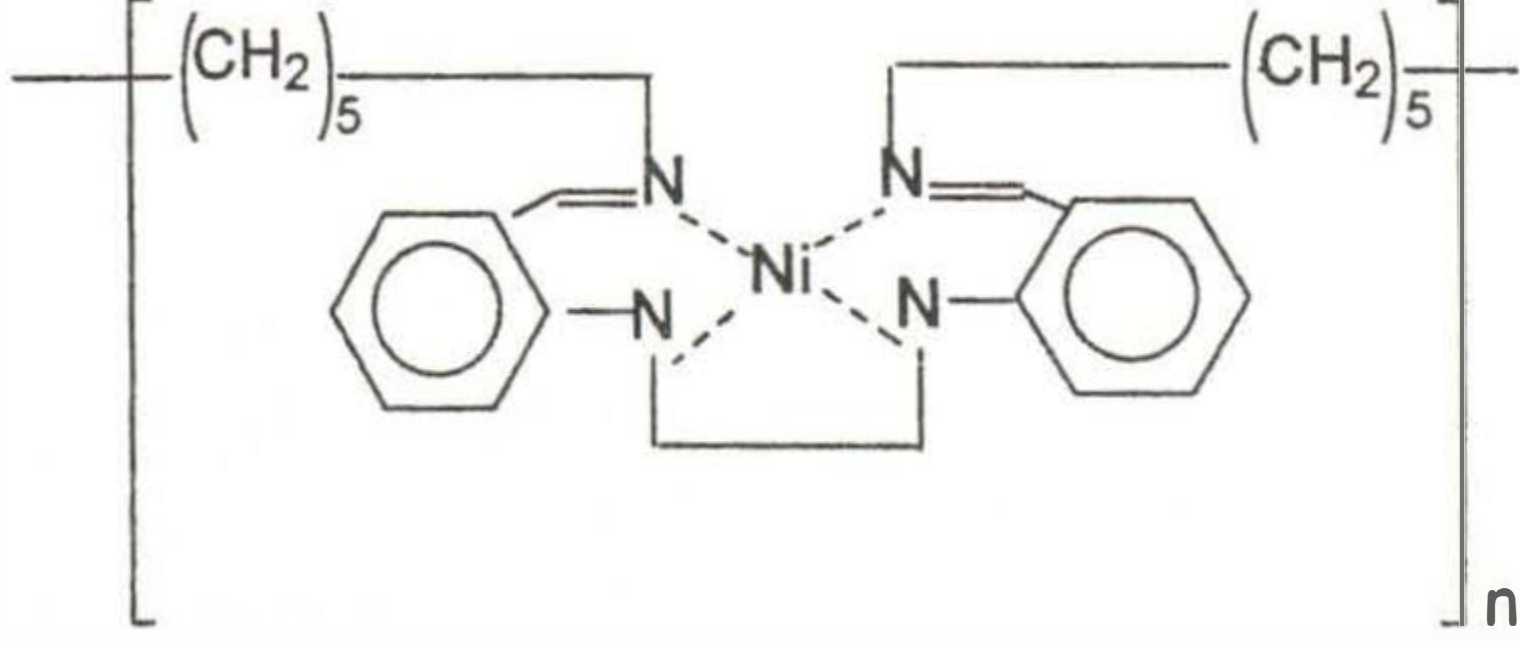
L: Donör atom veya grup ; M: Metal İyonu
a: Molekül içi - poli şelat
b: Moleküllerarası - poli şelat

Şekil 2. Molekül içi ve moleküller arası polimer-metal kompleksler



Şekil 3. Metal köprülü polimerler

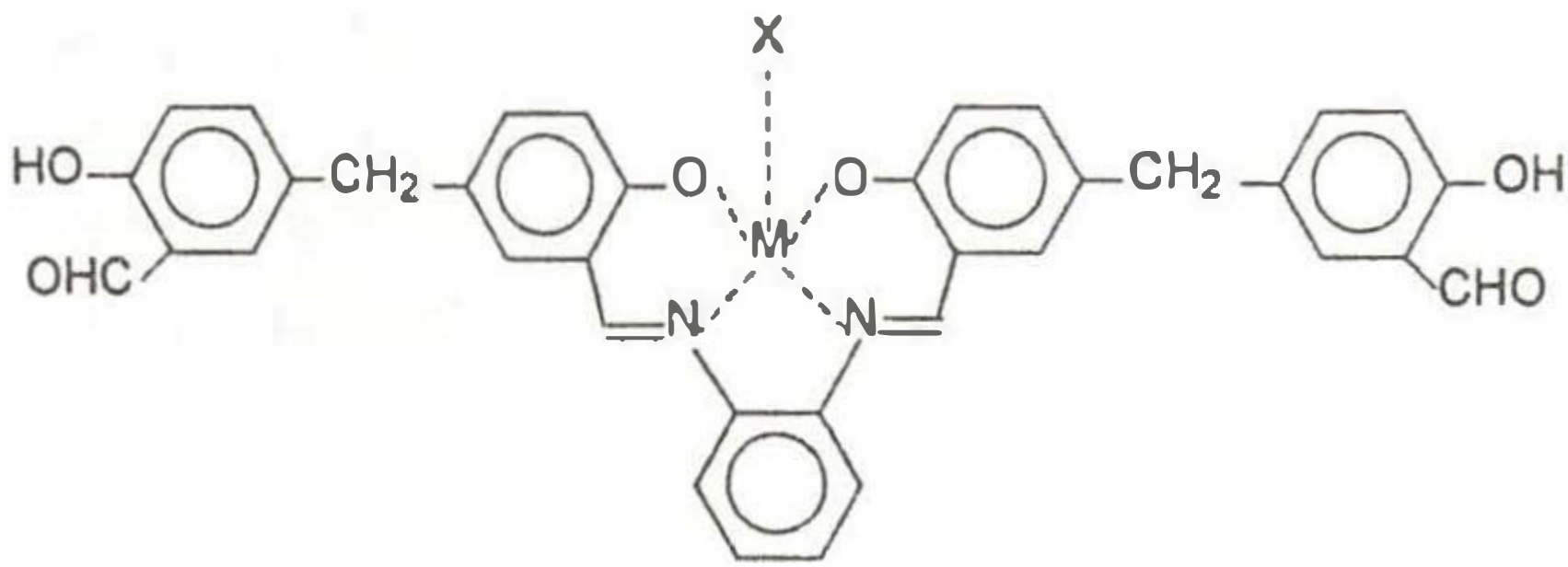
Schiff Bazı ve Metal kompleksleri uzun yıllardır çokça incelenmiş konular arasındadır [13]. Son yıllarda özellikle polimerik yapıli schiff bazı ligandları ve bunların metal kompleksleri hazırlanmıştır. Michael Green ve arkadaşları yapmış oldukları yayınlarında buna dikkatçekmişlerdir[14,15]



Şekil 4. Şelat yapıli polimer-metal kompleksleri

Yakın yıllarda 4 tane azot atomu içeren schiff bazı ligandları ve bunların Şelat yapıli polimer – metal kompleksleri hazırlanmıştır. Bu tür ligandlar değerli metallerin özellikle , Pd⁺², Pt⁺², Ir⁺³ ve Au⁺³ iyonlarının ekstraksiyonunda kullanımı araştırılmıştır[16].

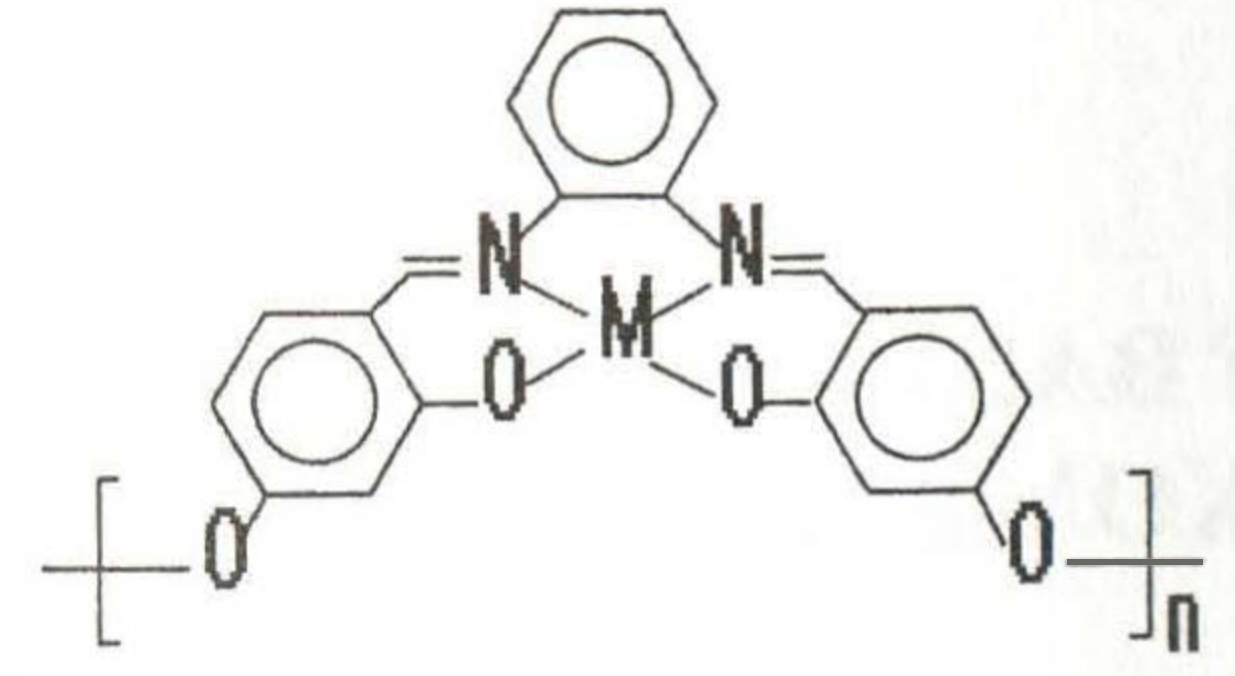
Son yıllarda özellikle SALEN türü polimerik yapıdaki komplekslerin katalitik etkiye sahip oldukları belirlenmiştir. Ganeshpure ve arkadaşları [17] alkenlerin idosil benzen ile epoksidasyonunda , Mn(II), Cr(II) ve Fe(III) iyonları içeren Şelat yapı polimerik “SALEN” komplekslerinin katalizör olarak kullanabileceklerini ortaya koymuşlardır(Şekil 5).



M: Mn , Cr , Fe
X : OAc , Cl

Şekil 5. Schiff Bazılı Şelatlar

Azot ve oksijen heteroatomlarını taşıyan “SALEN” ligandlarının Cu(II) [18] Ni(II) ve Zn (II) [19] tuzları ile yapmış oldukları Şelat yapıli polimerik Schiff bazı komplekslerinin non – lineer optik özellikler gösterdikleri de tespit edilmiştir. Santo Di Bella son olarak yapmış olduğu bir yayında , Cu(II), Co(II) , Ni(II) ve “Salen” komplekslerinin nonlineer optik özelliklerini incelemiştir[20].



M: Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II)

Şekil 6. Salen metal kompleksleri

II. MATERYAL VE METOT

5,5' – metilen – bis – salisil aldehit (5) literatürde mevcut olan yöntemin modifikasyonu ile hazırlanmıştır[d1]. 5,5' – metilen – bis – salisilik asit (6) in hazırlanmasında orijinal yöntem kullanılmıştır.(5) ve (6)'nın hazırlanmasında kullanılan salisilik asit (Carlo-Erba) , salisil aldehit (Merck) , trioksan (Merck) , paraformaldehit (Merck) ticari olarak satın alınmıştır ve saflaştırılma işlemine tabi tutulmaksızın orijinal halleriyle kullanılmışlardır.

Bunlara ilave olarak schiff bazlarının hazırlanmasında kullanılan allil amin (Merck), akrilol klorür (Merck) ve komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan metal tuzları (Ni(II)Ac , NiCl₂6H₂O , CoCl₂6H₂O (Merck)'da orijinal halleriyle kullanılmışlardır.

Elde edilen orijinal maddelerin yapıları , FT-IR (Matson -1600) (Sakarya Üniversitesi , Fen-Ed. Fak. Kimya Böl.) , ¹³C, ¹H Nmr (Oxford 200MHz KTÜ Fen-Ed. Fak. Kimya Böl.) , DI,EI,MASS (Schimatzu,HES Kimya San.A.Ş. Ar-ge LAB.) , spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.Malzemelerin elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

II.1 5,5'- Metilen – bis – salisil aldehit (5)

Yöntem A: 69 ml (80g : 0,66 mol) taze destillenmiş salisil aldehit 50 ml glacial asetik asit içinde çözüldü. Bu çözeltiliye (7 g : 0,21 mol) trioksan ilave edildi.Karışım Azot atmosferinde degaz edildi.Hazırlanan bu reaksiyon karışımına 0,5 ml derişik Sülfirik asidin 2,5 ml glacial asetik asitte hazırlanan çözeltilisi reaksiyon karışımına 90 – 95⁰C'de damla damla ilave edildi.İlave bitiminden itibaren reaksiyon bu sıcaklıkta 22 saat sürdürüldü.Reaksiyon karışımı bu süre sonunda 500 gr 3/1 oranında buz/su karışımına döküldü.

Bütün buzlar eriyinceye ve karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı.Tortu haline gelen katı kısım , süzülerek ayrılır. Bol su ile yıkanan sakızımsı ham ürün 2x100 ml petrol eteri ile ekstrakte edilir (Bu ekstraktlar ve su fazının petrol eteri ile ekstraktından gelen reaksiyona girmemiş salisil aldehit, geri kazanılabilir.).

İzole edilen katı kısım 3x80 ml eter içinde homojenize edilir. Her seferinde eter fazları santrifüjlenerek ayrılır. Eter fazları sadece katranımsı kısımları içerir. Beyaz renkli ham ürünün ağırlığı 25,5 gr olup %43 verimle elde edilmiştir. Madde vakumda kurutuldu.

Ürün sonraki adımlarda kullanmak için yeterince saftır. Ürünün erime noktası 138-142 °C'dir. İstenildiği takdirde ürün 150 ml asetondan yeniden kristallendirilebilir.

FT-IR (Horizontal-ZnS, ATR, cm⁻¹): 3158 , 3057-3032 , 2913 , 2856-2743 , 1658 , 1587 , 1481 , 1439-1333 , 1275-1146 , 725.

¹H – NMR(CDCl₃) δ : 9,86 (2H , br , CHO) , 8,54 (2H, S, Ar- O – H), 7,65 – 7,33 (4H, 2d , Ar – H) , 7,52 (2H , S, Ar – H), 4,11 (2H , S , - CH₂ -)

MASS: (EI, m/z): 258 [M⁺+2] , 255 [(M-1)⁺+1] , 196 , 152 , 135

Yöntem B: Yöntem A'da belirtilen miktarda salisil aldehit 200 ml glasiyal asetik asid içinde çözüldü. Bu çözeltiye 7 gr; paraformaldehit ilave edildi. Ele geçen bulamaç Azot atmosferi altında degaz edildi. Son haldeki reaksiyon karışımına 1,5 ml derişik H₂SO₄ ilave edildi. Reaksiyon karışımı 90 – 95°C ye ısıtıldı. Bu esnada yavaşça bulamaç haldeki karışımın berrak çözelti haline dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon süresi TLC kontrolleri ile 12 saat olarak belirlendi (TLC : SiO₂ – alüminyum plakalar , solvan sistemi : EtOAc/ Hegzan ;10/90). Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 300 gr 1/3 su – buz karışımına boca edildi ve karışım hızlıca karıştırıldı. Karıştırma bütün buzlar eriyip karışımın ısı oda sıcaklığına erişinceye kadar karıştırma sürdürüldü. Oluşan beyaz çökelek süzüldü. Bol su ile yıkandı , kurutuldu. Ham ürün 25 gr ; olup %30 verimle sentezlenmiştir. Ürünün erime noktası :140 – 143°C'dir. Ele geçen ürün Yöntem A ile ele geçen üründen daha düşük verimle elde edilmesine rağmen daha temizdir.

II.2 5,5' Metilen – bis – salisilik Asid (6)

(48 gr ; 0,35 mol) salisilik asid 200 ml glasiyal asetik asitte bulamaç haline getirdi. Bu haldeki bulamaca 4 gr paraformaldehit ilave edildi. Son haldeki karışım azot atmosferi ile degaz edildi. Reaksiyon karışımına 2 ml derişik H₂SO₄ ilave edildi ve karışım ≈ 100 ° C'ye ısıtıldı. TLC ile izlenen reaksiyon 12 saat sürdürüldü. (TLC: SiO₂ ; Solvan Sistemi: THF:EtOH : 40/10). Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 500 gr kırılmış buza boca edildi. Son haldeki karışım yaklaşık 500 gr kırılmış buza boca edildi. Son haldeki karışım buzlar eriyinceye kadar hızlıca karıştırıldı oluşan çökelek süzüldü. Bol su ile yıkandı. Ham ürün vakumda kuruldu. Ele geçen ham ürün 35 gr olup %70 verimde elde edilmiştir. Ham haldeki ürünün erime noktası 215–220°

C olup , ürün kristallendirmeye ihtiyaç duymaksızın sonraki işlemler için kullanılabilir kadar temizdir. Bununla birlikte malzeme istenirse asetonil üzerinden kristallendirilebilir.

FT-IR (Horizontal-ZnS, ATR, cm⁻¹): 3234 , 3051 – 3012 , 2908 – 2840 , 1651, 1611 – 1591 , 1489 , 1440 , 1294 , 1203 , 883.

¹H – NMR(CDCl₃)δ (ppm):12,25 (2H , s, COOH), 7,82 (2H , d , Ar - H) , 7,46 (2H , S , Ar-H) , 6,98 (2H , d , Ar – H) , 5,91 (2H , br , ArO – H), 4,25 (2H , S , - CH₂ -)

¹³C – NMR (CDCl₃) δ (ppm): 173,3 , 162,3 , 135,4 , 131,1 , 120,2 , 116,9 , 112,7 , 43,5

MASS (EI; m/z) : 242[M-(COOH) -1] ⁺ , 227[M-(OH,COOH)+1] ⁺ , 197,183,165,137,91

II.3 5,5' – Metilen – bis – (N – allil salisilaldimin) (7)

(10,2 g : 0,04 mol) 5 bileşigi 200ml Metanol içinde çözüldü. Çözelti kaynama sıcaklığına kadar yağ banyosunda ısıtıldı. Sıcak çözeltiye (4,6 gr : 0,08 mol) allilamin (6 ml) damla damla 15 dk içerisinde ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımının rengi iminlerin genel rengi olan sarıya döndü.

Reaksiyonun gidişatı TLC ile kontrol edildi. (TLC : SiO₂ – alüminyum plakalar , solvan sistemi ; EtOAc/ n – Hegzan ; 40/60) . Reaksiyon altı saat sürdürüldü. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağımsı kalıntı, 2x50 ml eter içerisinde dispers edildi. Eter gazları dekante edildi. Sarı renkli yağımsı kalıntı N – allil salisil aldiminden ibaret olup sonraki aşamalar için yeterince kimyasal saflığa sahiptir. Ham ürün 8,3 gr olup % 6,2 verimle elde edilmiştir.

FT-IR (Horizontal-ZnS, ATR, cm⁻¹) 3080, 3012 , 2983 , 2885 , 2828 , 1629 , 1585, 1489 , 1446 – 1366 , 1271 , 1226 , 1035 – 780.

¹H – NMR δ(ppm) : 8,23 (2H, S , N=C-H) , 7,25 (2H, S , Ar-H) , 6,92 (2H, d , Ar-H), 6,64 (2H , d , Ar-H) , 5,73 (2h , ddt , olef-H), 5,33 (4H , dd , olef -H) , 4,97 (2H , br , Ar-O-H) , 4,22 (4H , d , Alif – H) , 3,81 (2H , S , Alif – H)

¹³C – NMR: 163,7 , 155,3 , 135,7 , 132,7 , 132,1 , 130,3 , 125,1 , 116,3 , 115,9 , 56,6 , 41,3.

MASS (EI , m/z): 335[M+1]⁺ , 278[M-allilamin]⁺ , 222 , 160 , 111 , 91

II.4 5,5' – metilen - bis (2,2' –akriloiloksi benzaldehit) (8)

(4 gr; 16 mmol) (5) bileşigi 50 ml THF'de çözüldü. Bu çözeltiliye (3,24 gr; 32 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon karışımı buz banyosunda 0 – 5 °C'ye soğutuldu. Sođuk reaksiyon karışımına , (2,9 gr ; 32 mmol) akriloil klorürün 15 ml THF'deki çözeltilisi yarım saat zarfında damla damla ilave edildi. Damlatma bittikten sonra reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sırasında çökerek ayrılan trietilamoniyum-hidroklorür tuzu vakumla süzülerek ayrıldı. Kalıntı 2x10 ml THF ile yıkandı. Yıkama çözeltileri ve ana çözeltili birleştirildi. Kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağımsı kalıntı 50 ml kloroformda tekrar çözüldü. Çözeltili 2x100 ml su ile yıkandı. Organik faz Sodyum Sülfat üzerinden kurutuldu. Kurutucudan süzülerek kurtarılan organik faz kuruluğa kadar evaporatörde 40°C 'yi geçmeyecek şekilde buharlaştırıldı. Ham ürün katı olarak ele geçen ürün asetondan dikkatlice kristallendirilebilir. TLC : (SiO₂ alüminyum plakalar. Solvan sistemi EtOAc/Hegzan 70/30).

Uyarı: Ürün polimerleşmeye müsaittir. Isıl işlemler sırasında dikkatli olunmalıdır. İşlemler sırasında mümkün olduğunca düşük kaynama noktalı çözücüler seçilmiştir.

Elegeçen madde vakumda kurutuldu.

Ürün beyaz renkli ince kristal yapıya sahip olup en 230 °C 'dir ve 4,1 gr %72 verimle elde edilmiştir.

FT-IR (Horizontal-ZnS, ATR, cm⁻¹) : 3065 , 2920 , 2858 , 2756 , 1744 , 1684 , 1603 , 1489 , 1400 , 1285-1194 , 1132 , 978 , 899-764.

¹H – NMR (CDCl₃ δ(ppm): 10,12 (2H , S, -CHO) , 7,75 (2H , S , Ar-H) , 7,46 (2H, d, Ar-H) , 7,19 (2H , d , Ar-H) , 6,68 (2H , d , C-H_{olef}) , 6,45 – 6,31 (2H , dd , C – H_{olef}) 6,14 – 6,09 (2H , d , C – H_{olef}) , 4,10 (2H , S , C-H_{alif})

¹³C-NMR(CDCl₃), δ (ppm): 188,2 , 164,2 , 150,5 , 138,4 , 135,7 , 133,9 , 130,1 , 127,9 , 126,9 , 123,7 40,2.

MASS (EI , m/z) : 309[M-Akril]⁺ , 256[M-2*Akril +2]⁺, 227,199,152,135,115,105,91

II. 5 Poli [bis (N – allilsalisilaldiminato) Ni (II) kompleksi (9)

(100 mg; 0,3 mmol) (7) bileşigi , 10 ml THF'de ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiliye (0,075 gr; 0,3 mmol) Nikel(II) asetatın 7 ml MeOH'daki sıcak çözeltilisi ilave edildi. Koyu yeşil hale dönen çözeltili 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu oluşan çökelek çözüldü. Çökelek THF ve su ile yıkandı

vakumda kurutuldu. Ürün 93 mg olup koyu yeşil renkli ince kristaller halindedir. En: 280 – 300°C bozulma.

FT – IR (ZnS ,Horizontal ATR, cm⁻¹): 3072 , 3011 , 2976 , 2901 , 2838 , 1619 , 1537 , 1472 , 1393 , 1320 , 1163 , 970 , 827.

II. 6 Poli [(1,2,8,9 – Dibenzo – 4 , 11 – diaza – 14 , 7 – dioksa – 6 , 13 – dimetil – siklotetradeka – 3 , 11 dien) di iyodo Ni (II)] kompleksi (10)

70mg (9) kompleksi 15 ml kuru THF inde bulamaç haline getirildi. Bu bulamaca aşırı miktarda olacak şekilde 50 mg KI ilave edildi. Karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynaya kadar ısıtıldı. Kaynama başladığında ortama 1 , 2 damla derişik H₂SO₄ ilave edildi. İlaveden sonra karışımın rengi kırmızı kahverengine döndü. Karışım 5 saat daha geri soğutucu aletinde kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım evaporatörde ½ oranında buharlaştırıldı.

Kalıntıya 10 ml su ilave edildi. Sarı kahverengi polimakrosiklik Ni(II) kompleksi ayrıldı. Kompleks süzüldü, bol su ile yıkandı. Vakum da kurutuldu. 45 mg polimakrosiklik Ni (II) kompleksi elde edildi.
e.n > 350 °C

FTR –IR (ZnS Horizontal ATR , cm⁻¹) : 3010 , 2982 – 2890 , 1625 , 1504 , 1462 , 1348 , 1260 , 1224 , 1180 , 1020 , 991.

II. 7 Poli[Bis (N – allil – salisilaldiminato) kloro, akua Co (III)] kompleksi (11)

(100 mg; 0,3 mmol) (7) bileşigi 10 ml THF'de çözüldü. Çözeltili geri soğutucu altında kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiliye , (0,071 g ; 0,3 mmol) CoCl₂.6H₂O'nun 5 ml THF'deki sıcak çözetisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı yarım saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu esnada koyu yeşil renkli Co (II) kompleksi oluştu. Bu haldeki reaksiyon karışımına (0,06 gr: 0,6mmol) trietil amin ilave edildi. Bu ilaveyi takriben reaksiyon ortamına 1 ml %30'luk H₂SO₄ ilave edildi ve reaksiyon ortamından 5 saat süreyle hava geçirildi. Yeşil çözeltili içinde kahve renkli çökelek oluştu. Oluşan çökelek reaksiyon ortamı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülerek ayrıldı. Bol su , alkol ve eterle yıkanan karışım , 105 mg' dir. En :>350° C

FT – IR (Diamond ATR , cm-1) : 3336 , 3080 , 3015 , 2977 , 2914 , 1617 , 1595 , 1540 , 1476 – 1392 , 1317 , 1286 , 1228 , 1160 , 991.

II. 8 Poli [Bis (SALEN-okso-akrilat) Ni(II) , Co (III) Kompleksleri(12 , 13)

(100 mg ; 0,27 mmol) (8) 15 ml THF'de çözüldü. Çözeltili kaynama noktasına kadar bir geri soğutucu

altında ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye etilen diamin (1,62 mg;0,27 mmol) mikropipetle ilave edildi. İlave sonunda reaksiyon karışımının rengi sarıya döndü. Bu haldeki kaynayan karışıma ; Ni(II) kompleksi için: NiCl₂.6H₂O (64.3 mg ; 0,27 mol)' in 10 ml THF'deki sıcak çözeltisi ilave edildi. Sarı – yeşil renkli iyonik karakterli kompleks 2 saat kaynatma sonucunda reaksiyon karışımın ½ oranında deriştirilmesi ve içine 10 ml eter ilavesi ile çöktürüldü.Çökelek süzüldü eterle yıkandı.Vakumda kurutuldu. Ürün 98 mg olup sarı-yeşil renklidir.

FT-IR (Diamond ATR , cm⁻¹) : 3045 , 3012 , 2922-2875 , 1684 , 1614 , 1556 , 1489-1376 , 1108 , 978 , 895.

Co(II) Kompleksleri için : CoCl₂6H₂O (65 mg; 0,27 mmol) 10 ml sıcak THF'de çözüldü. Çözelti kaynamakta olan reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı mavi- yeşil bir hal aldı. Karışım geri soğutucu altında 2 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım ½ hacme kadar deriştirildi ve içerisine 10 ml eter konularak Co(II) kompleksi çöktürüldü. Ele geçen çökelek süzüldü. Vakumda kurutuldu.Mavi yeşil renkli madde 83 mg'dır.

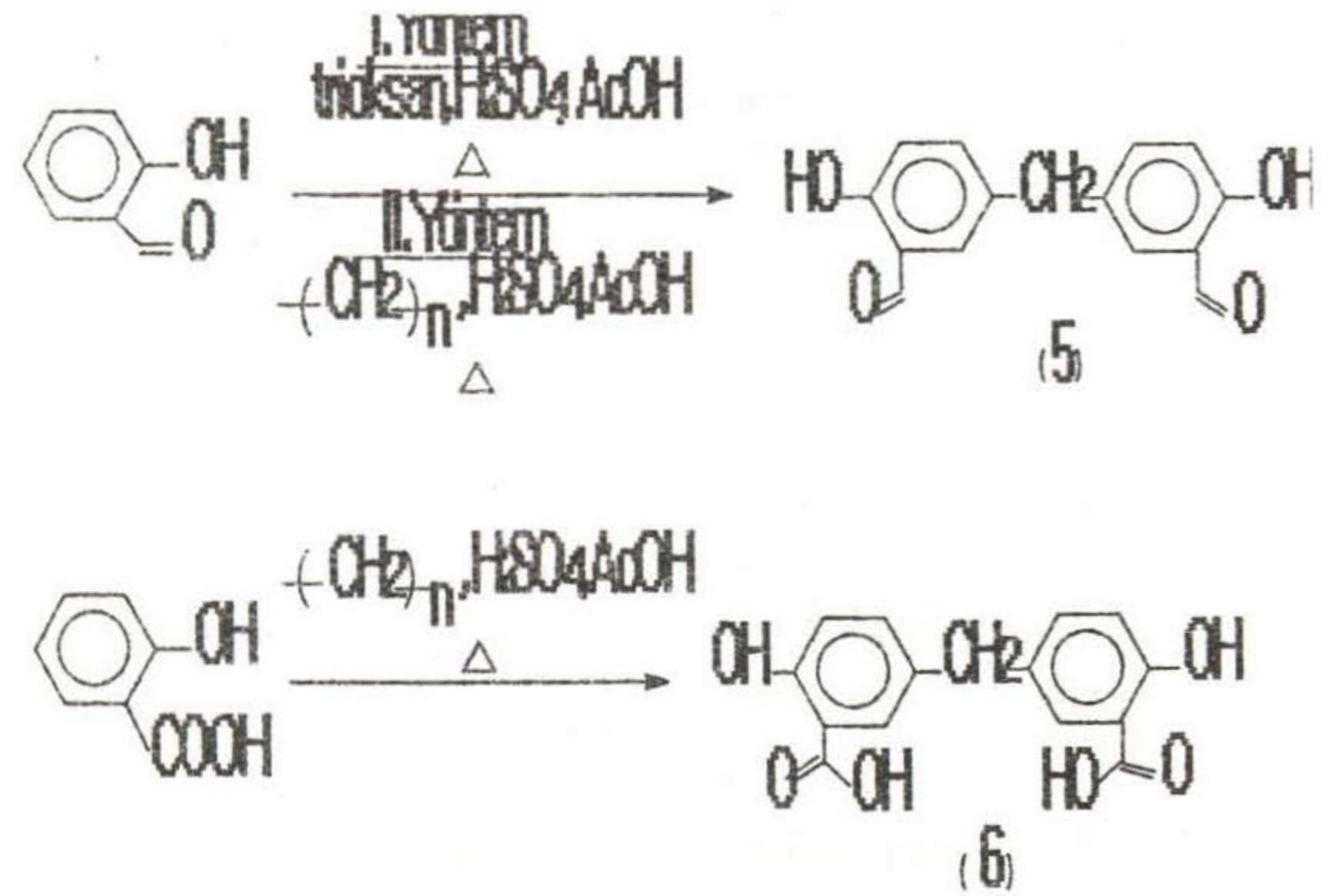
FT – IR (Diamond ATR, cm⁻¹) : 3042 , 3005 , 2920 – 2878 , 1693 , 1618 , 1550 , 1489 – 1372 , 1112 , 976 , 895.

III. SONUÇ VE TARTIŞMA

5,5'- metilen – bis – salisil aldehit (5) bileşiği literatürde mevcut olan sentez yönteminin geliştirilmesi yanında , aynı reaksiyon temeline dayanan farklı bir diğer yöntemle de sentezlenmesi başarılmıştır. Bu iki farklı yöntem kullanılarak hazırlanan (5) bileşiği spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. Bu sayede daha önceki literatürlerde sentezi bulunan ancak spektroskopik değerleri tam olarak bulunmayan bileşiğin ¹H-NMR , FTR – IR ve MASS spektral değerleri literatüre geçirilmiştir. Spektroskopik incelemelerde elde edilen değerler önerilen yapıyla uyum içindedir. Reaksiyonlarda kullanılan trioksan veya paraformaldehitin , reaksiyon ortamında H₂SO₄ ile reaksiyonu sonucu mutlak formaldehitin oluşturulması ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7) Bahsedilen yöntemlerle elde edilen (5) bileşiğinin FT – IR spektrumları , ZnS , horizontal ATR aparatı sayesinde, pellet hazırlamaksızın gerçekleştirilebilmiştir. Spektrumdan elde edilen değerlerden ;3158 cm⁻¹ 'deki yayvan pik salisilaldehit birimlerindeki fenolik O – H gerilimine aittir. Benzen halkasına bağlı aromatik =C-H gerilimleri 3057 – 3032 cm⁻¹'de görülmektedir. 2913'de çıkan tek bant halinde pik ise iki salisil aldehit birimini birbirine bağlayan -CH₂- köprüsüne ait alifatik C-H gerilimlerine aittir. Moleküldeki aldehit grubuna ait fermi- rezonans gösteren –CO-H gerilimleri 2856 – 2743 cm⁻¹ arasında görülmektedir.

Yine aldehit grubuna ait C=O gerilimleri 1658 cm⁻¹ de , benzen halkasına ait aromatik –C=C- gerilimleri 1587-1481 arasında görülmektedir.. Molekülde –CH₂- köprüsüne ait alifatik C-H deformasyon bantları 1439-1339 cm⁻¹ arasındadır.1275 cm⁻¹'de ortaya çıkan kuvvetli band aldehit grubuna ait C-O deformasyon bantıdır.

(5) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu CDCl₃ içinde alındı. 9,86 ppm'de 2H değerindeki geniş band aldehit protonuna aittir ve D₂O ile yer değiştirilebilir niteliktedir. Benzen halkasına ait aromatik protonlar , 8,54 – 7,92 ppm arasında 2H değerinde singlet, 4H değerinde dubletin dubleti ve 2H değerinde singlet olarak ortaya çıkmıştır. İki aldehit birimini birbirine bağlayan –CH₂- köprüsüne ait alifatik protonlar 2H değerinde singlet olarak 4,11 ppm de gözükmemektedir. Molekülün tam bir simetrik yapı da olduğu FT-IR ve ¹H – NMR spektrumlarından rahatlıkla anlaşılabilir. Bileşiğin MASS spektrumu DI Prob Yardımı ile EI yöntemi kullanılarak alındı. Molekülün küçük olması nedeniyle moleküler iyon piki m/z : 258 [M⁺²]⁺ olarak gözlenebilmiştir. Fragmentlere ait diğer piklerde önerilen molekül yapısıyla uyum içindedir. [d1,d2]

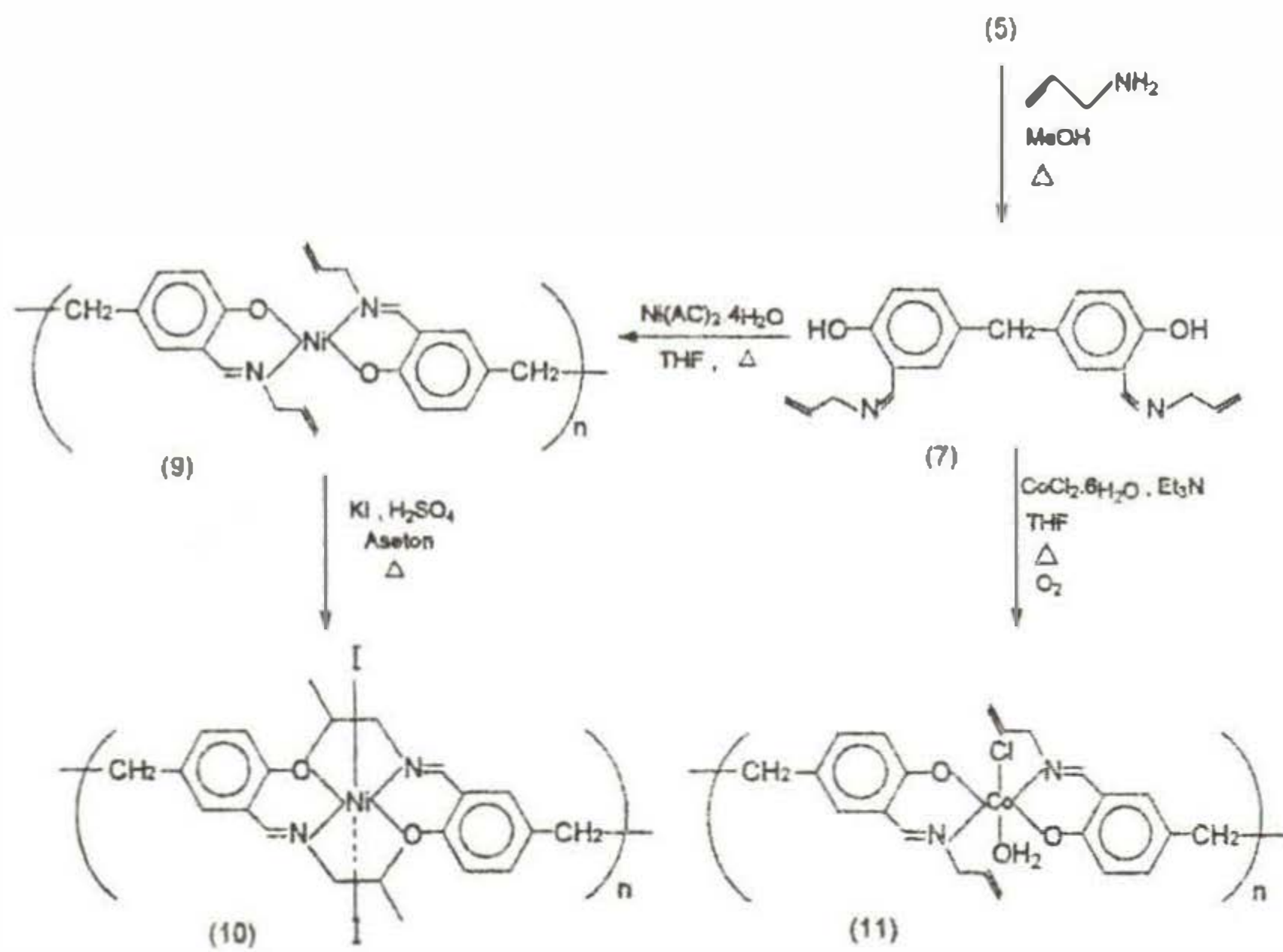


Şekil 7. Metilen – bis – salisik asidin sentezi

5,5' – metilen – bis- salisilik asid (6) bileşiği , asetik asid içinde , para formaldehitin , H₂SO₄ asitle reaksiyonu sonucu oluşan mutlak formaldehitin 2 mol salisilik asitle reaksiyonundan sentezlenebilmiştir (Şekil 7). Reaksiyon % 70 verimle gerçekleştirilmiştir. Ele geçen ürünün Diamond ATR aparatı ile alınan FT-IR spektrumunda ; 3500 cm⁻¹ – 2500 cm⁻¹ arasında meydana gelen yayvanlık , organik asit yapısını kanıtlar niteliktedir. -COOH grubuna ait O-H gerilimleri 3234 cm⁻¹ ortaya çıkarken benzen halkasına ait aromatik C-H gerilimleri 3051-3012 cm⁻¹'de gözükmemektedir. Salisilik asid birimleri arasındaki, -CH₂- köprüsüne ait alifatik C-H gerilimleri 2908 – 2840cm⁻¹'de , aside ait C=O gerilimi 1651'de ve benzen halkasına ait C=C gerilimleri ise 1611-1591 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. 1489 – 1440 cm⁻¹'de ortaya çıkan bantlar C-C deformasyonlarına ait iken , 1294'deki kuvvetli tek bant yine C-O deformasyonuna aittir.

(6) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 içinde alındı. Asit grubuna ait D_2O ile yer değiştirir nitelikteki 2H değerindeki sinyal singlet olarak 12,25 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Benzen halkasına ait aromatik protonlar 7,82 – 6,98 ppm arasında sırasıyla 2H değerinde dublet , 2H değerinde singlet ve 2H değerinde dublet olarak ortaya çıkmaktadır. Fenolik $-\text{O}-\text{H}$ protonu D_2O ile yer değiştirir nitelikte 5,91 ppm 'de gözükmetedir. $-\text{CH}_2-$ köprüsüne ait protonlar 4,25 ppm'de 2H değerinde singlet olarak izlenmektedir.

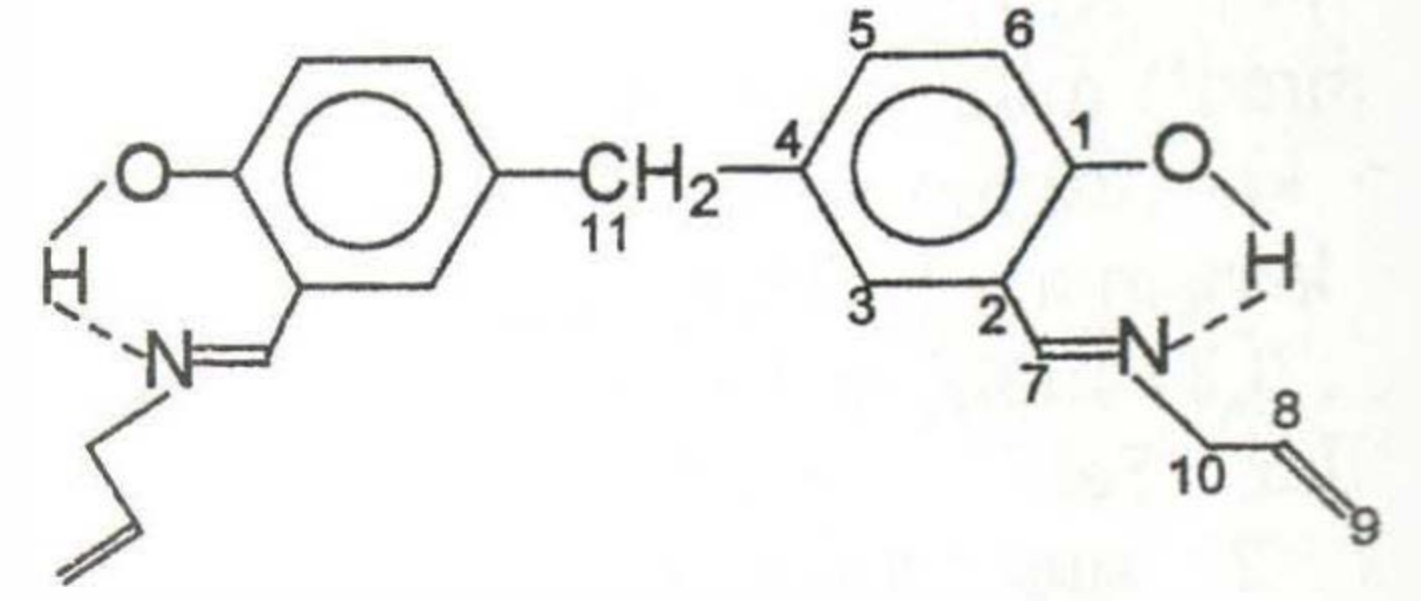
(6) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise asit grubuna ait karbon 173,3 ppm'de benzen halkasına ait aromatik karbonlar 162,3 ila 112,7 ppm arasında ortaya çıkarken $-\text{CH}_2-$ köprüsüne ait karbon atomu 43,5 ppm'de izlenmektedir. Bileşiğin MASS spektrumu DI Prob yardımı ile EI yöntemi ile alındı. Spektrumda doğrudan moleküler iyon piki gözlenemedi ise de fragmentlere ait pikler yapı ile uyum içindedir. m/z : 242 $[\text{M} - (\text{COOH}) - 1]^+$, 227 $[\text{M} - (\text{OH}, \text{COOH}) + 1]^+$, 197, 183, 165.



Şekil 8. Poli [(1,2,8,9 – Dibenzo – 4 , 11 – diaza – 14 , 7 – dioksa – 6 , 13 – dimetil – siklotradeka – 3 , 11 dien) di iyodo Ni (II)] kompleksi (10) ve Poli[Bis (N – allil – salisilaldiminato) kloro, akua Co (III)] kompleksi (11) sentezi

5,5'-metilen-bis(N-allil salisilaldimin) (7) bileşiği, alil amin metanol içinde (5) bileşiği ile kondensasyonundan elde edildi. Oluşan Schiff bazı karakteristik sarı rengini taşımaktadır. Maddenin FT-IR i Diamond _ATR aparatı kullanılarak direk olarak alındı. IR spektrumunda fenolik $-\text{O}-\text{H}$ gerilimin görülememesi ve normal halde $\text{C}=\text{N}$ grubu ait gerilme titreşiminin 1680'lerden 1629'a kaymış olması molekül içi hidrojen bağının varlığı ortaya koymaktadır (Şekil 9).

Şekil 9 (7) bileşiğinde meydana gelen molekül içi hidrojen bağları , olefinik kısma ait $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ gerilimleri 3080 – 3012 arasında benzen halkasına ait $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ gerilimleri ile birlikte belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 9. 5,5'-metilen-bis(N-allil salisilaldimin) (7)

Alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilimleri $2983-2828 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşimleri , 1629 cm^{-1} 'de , olefinik $\text{C}=\text{C}$ bağları 1585 cm^{-1} de ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri de 1489 cm^{-1} ortaya çıkmaktadır. $\text{C}=\text{C}$ bğına ait deformasyon bantları $1440 - 1366 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1271 cm^{-1} 'de görülen keskin pik , fenolik $\text{C}-\text{O}$ gerilimine aittir. (7) bileşiğinin CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda azometin grubuna bağlı proton 8,23 ppm'de ortaya çıkarken aromatik halkaya ait protonlar 7,25- 6,64 ppm arasında gözükmetedir. Olefinik gruba ait protonlar 5,73 ppm'de dubletin dubletin tripleti (ddt) ve 5,33'de dubletin dubleti (dd) olarak ortaya çıkmaktadır. D_2O ile değişebilir heteroatoma bağlı fenolik proton , geniş bir bant (br) olarak 4,97 ppm'de gözükmekte D_2O değişiminden sonra bu pik kaybolmaktadır. Diğer alifatik gruplara bağlı protonlar sırasıyla 4,22 ppm'de dublet olarak 3,81'de singlet olarak gözükmetedir. (7) bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri Şekil 9 'da karbon atomlarının numaralandığı halleriyle (Tablo 1)'de verilmiştir.

Tablo 1. (7) ve (8) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri.

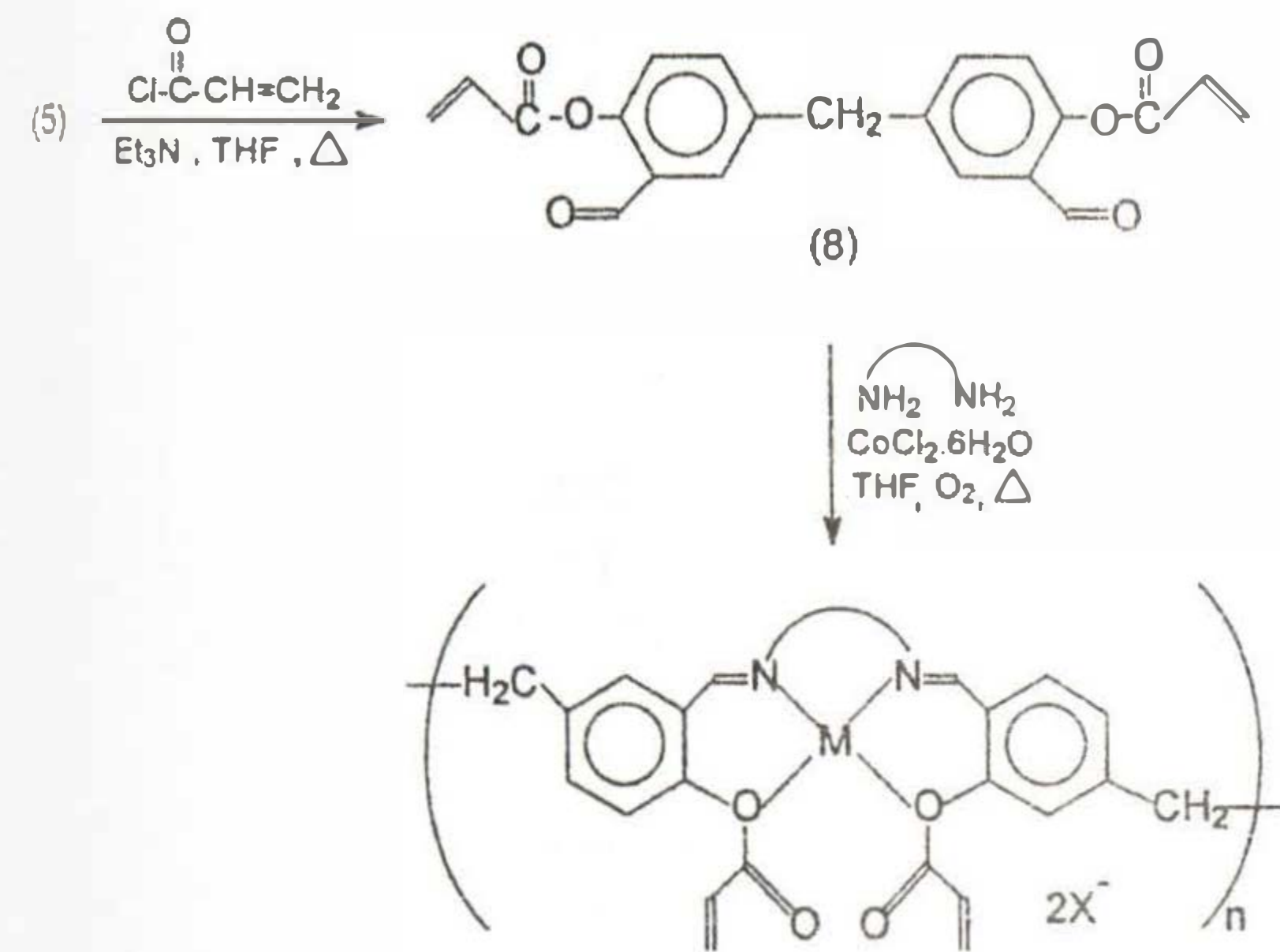
C atomunun numarası	$^{13}\text{C-NMR}$ 'deki kimyasal kayma değeri (ppm)	
	(7) Bileşiği	(8) Bileşiği
C ₁	155,3	150,5
C ₂	125,1	130,1
C ₃	130,3	127,9
C ₄	135,7	138,4
C ₅	132,1	135,7
C ₆	116,3	123,7
C ₇	163,7	188,2
C ₈	132,7	164,2
C ₉	115,9	126,9
C ₁₀	56,6	133,9
C ₁₁	41,3	40,2

(7) Bileşiğinin MASS spektrumu DI aparatı ile EI yöntemi kullanılarak alınmış. Nadiren görünmesine karşın bileşiğe ait moleküler iyon piki 335 $[\text{M}+1]^+$ olarak % 35 oranı ile gözlenmiştir. 278 ve 222 de ortaya çıkan fragmentlere ait pikler önerilen yapıyı destekler niteliktedirler.

5,5'-metilen-bis(2,2'-akriloiloksi benzaldehit) (8) bileşiği (5) bileşiğinin trietilamin eşliğinde akriloilklorür ile $0-5^\circ\text{C}$ arasında reaksiyonundan elde edildi (Şekil 10). Ele geçen ürün polimerleşmeye oldukça yatkın olması sebebiyle izole edilmesi ve temizlenmesi sırasında dikkatli olunmalıdır.

(8) bileşiğinin FT-IR spektrumunda olefinik ve aromatik C=C-H gerilimleri 3065 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilimleri $2920-2756\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmaktadır.

Moleküldeki karboksi grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilimi 1744 cm^{-1} 'de çıkarken aldehit grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilimi 1684 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. C=C gerilimleri 1603 'de, C-H deformasyonları $1489-1400\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. 1132 cm^{-1} 'de görünen şiddetli pik ise karboksi grubuna ait C-O deformasyon bandına aittir.

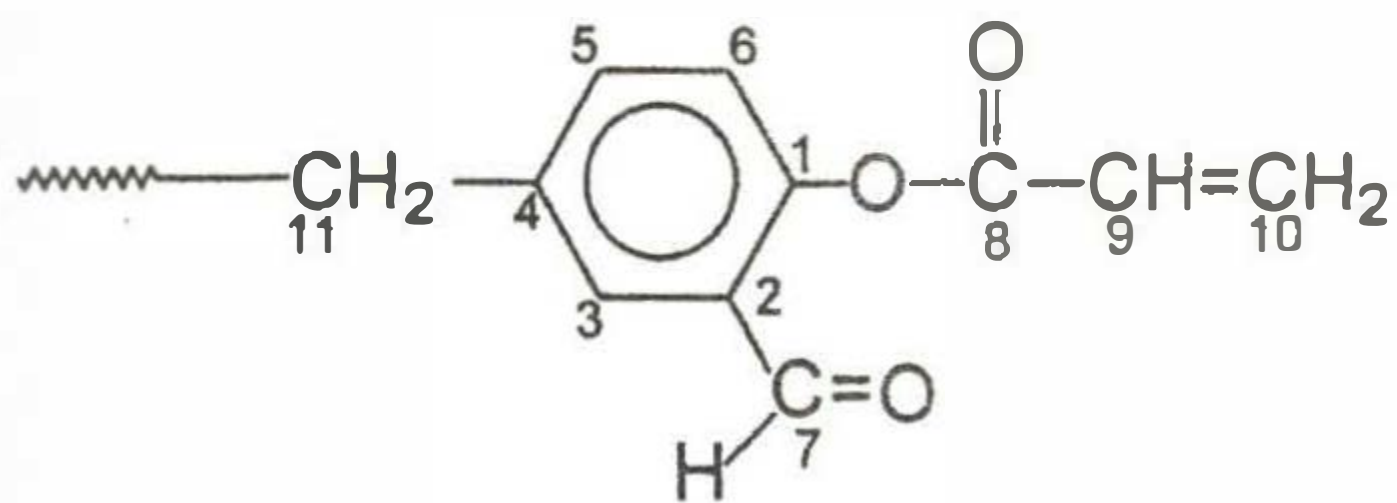


a: M: Ni(II), X Cl⁻
b: M: Co(II), X Cl⁻

Şekil 10. 5,5'-metilen bis(2,2'-akriloiloksibenzaldehit) metal kompleksi

(8) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu CDCl₃ içinde alındı. Aldehit grubuna ait proton D₂O yerdeğiştirilmesi yöntemi ile 10,12 ppm'de 2H değerinde singlet olarak belirlenmiştir. Benzen halkasına ait aromatik protonlar 7,75 ila 7,19 ppm arasında, 2H değerinden olmak üzere, singlet, dublet, dublet, olarak gözükmektedir. Olefinik protonlara ait kimyasal kayma değerleri, 2H değerinde olmak üzere sırasıyla 6,68 ppm'de dublet, 6,45-6,31 ppm'de dubletin dubleti, 6,14-6,09 ppm'de de dublet olarak ortaya çıkmaktadır. Benzen halkaları arasındaki -CH₂- köprüsüne ait alifatik protonlar ise 4,10 ppm'de 2H değerinde singlet olarak tesbit edilmektedir.

(8) bileşiğine ait ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri, (Şekil 11)'de numaralandıkları haliyle Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 11. (8) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumundaki kayma değerlerini tesbit için yapılan numaralama.

(8) bileşiğinin EI yöntemi ile alınan MASS spektrumunda, moleküler iyon piki yakalanamamakla birlikte çıkan fragment pikleri önerilen yapıyı

desteklemektedir. Tesbit edilen ana pikler sırasıyla m/z oranı olarak; $309 [\text{M} - \text{Akril}]^+$, $256 [\text{M} - 2x \text{Akril} + 2]^+$, 227 , 199 olarak verilebilir.

III.1 Polimerik Metal Kompleksleri

(7) ve (8) bileşiklerinin polimerik yapıları kompleksleri Ni(II), Co(II), Co(III) iyonları yardımıyla hazırlandı. (9) kompleksi THF içinde NiCl₂'in metanoldeki çözeltisi yardımı ile hazırlandı. Bu kompleks nötral nitelikte olduğundan reaksiyon ortamından kristal yapıda elde edildi. Reaksiyonda salisilaldimin grubuna ait -OH grubundaki protonları uzaklaştırma görevi CH₃COO⁻ iyonları tarafından sağlandığından ortama ekstra bir proton süpürücü ilave etme ihtiyacı duyulmadı.

(9) bileşiğinin aseton içindeki bulamacına potasyum iyodür ve H₂SO₄ ilave edilmesiyle halka kapaması gerçekleştirildi. Bu halka kapaması sırasında 14-üyel, azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik doymamış halka içeren, polimerik Ni(II) kompleksi (10) hazırlandı. Bu kompleks psido oktahedral yapıda olup iyodür iyonları hem Ni(II)'nin esas valensini hem de yardımcı valensini doyurmaktadır. (10) bileşiğin NMR'lerinin alınamaması yapının psido olduğunu desteklemekte. Ancak alınan FT-IR spektrumundaki olefinik gruba ait (9) bileşiğindeki 3072 cm^{-1} 'deki bantların kaybolması $2982-2890\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında orta şiddette net bantların çıkması makrosiklik yapıya ulaşıldığını kanıtlar niteliktedir. Ayrıca bu sonuçlar literatürdeki değerlerle uyum içindedir. [d3-d7]

Co(III) oktahedral kompleksi (7) bileşiğinin THF'deki çözeltisi içinde Co(II) klorürün THF'deki çözeltisi ile hazırlandı. Başlangıçta koyu yeşil renkli Co(II) kompleksi ele geçti. Bu kompleks çözeltisine hidrojen peroksit ilave edildi ve içerisinden O₂ geçirildi. Böylece Co(II) iyonlarının Co(III) iyonlarına yükseltgenmesi sağlandı.

Co(III) kompleksi yeşil renkli çözelti içerisinde kahverengi kristaller olarak elde edildi. Oktahedral kompleksin akiral konumlarına esas valensinde doyuran klorür iyonu ile H₂O molekülü koordine olmuştur. Klorür iyonu sayesinde nötral bir kompleks oluşmuş ve kompleks reaksiyon ortamından kolaylıkla kristal almıştır. H₂O molekülünün koordinasyon küresine girdiği (11) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3366 cm^{-1} 'de suya ait yayvan pik sayesinde kanıtlanabilmektedir. Bununla birlikte (11) bileşiğinin polimerik yapısından dolayı çözünme problemi ortaya çıktığından NMR spektrumları alınamamıştır.

SALEN türevi polimerik Ni(II) ve Co(II) kompleksleri (12), (8) bileşiğinin THF'de çözeltisinin reaksiyon ortamında etilendiaminle hazırlanan polimerik schiff bazının CoCl₂'ün ve NiCl₂'ün THF'deki çözeltisi ile reaksiyonları sonucunda hazırlandılar. Komplekslerin

çözünme problemlerinden dolayı sadece FT-IR spektrumları alınabilmiştir. Bununla birlikte bu komplekslerin spektrumlarındaki değerler literatür değerleri ile uyumlu olup [d8, d9] yapıları kanıtlamaktadır.

Polimerik komplekslerin FT-IR spektrumlarında fonksiyonel gruplara ait pikler (Tablo 2)'de toplu halde verilmektedir.

Tablo 2. Polimerik Ni(II), Co(II), Co(III) komplekslerinin FT-IR spektrumlarında fonksiyonel gruplar (V: Gerilme, d: deformasyon titreşimleri)

Bileşik	(O-H) γ	(C=C-H) γ olef	(C=C-H) γ arom	(C-H) γ Alif	(C=O) γ	(C=N) γ	(C=C) γ	(C-C)d	(C-O)d
(9)	--	3072	3011	2976-2838	--	1619	1537	1472-1393	1163
(10)	--	--	3010	2982-2890	--	1625	1504	1462-1348	1180
(11)	3366	3080	3015	2977-2914	--	1617	1595-1540	1476-1392	1160
(12)	--	3045	3012	2922-2875	1684	1614	1556	1489-1376	1108
(13)	--	3042	3005	2920-2878	1693	1618	1550	1489-1372	1112

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, metal içeren polimerik materyaller hazırlanmıştır. İçerilen kromofor gruplar ve bu grupların metallere vermiş oldukları kompleksler sayesinde kendiliğinden renkli polimerlerin hazırlanması mümkün olmuştur. Ayrıca bu renkler anazincir aynı kalmak şartıyla metal içeriğinin değiştirilmesi sayesinde çok farklı renklerin elde edilmesi mümkündür.

Hazırlanan bu komplekslerin içerdikleri çift bağlar sayesinde daha ileriki çalışmalar için çapraz bağlayıcı polimerik materyaller olarak kullanılabilirlikleri de söz konusudur. Ayrıca bu kompleksler sayesinde biyo bozunabilirlikleri tamamen kompleksi ve bu sayede polimer zincirini oluşturan metalin geometrisine bağlıdır. Böylece metalin koordinasyon yapısı değiştirilerek, polimerlerin biyo bozunabilirliklerini kontrol altına almak mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1]. MATHUR NK., NARANG CK., WILLIAMS RE., POLIMERS AS ACIDS INORGANIC CHEMISTRY NEW YORK, ACADEMIC PRESS, 1980
- [2]. SAMUELSON O., ION EXCHANGE SEPERATIONS IN ANALITICAL CHEMISTRY, NEWYORK 1963
- [3]. BOLTO BA., J MACROMOL SCI.CHEM A, 14, (1980) 107-112
- [4]. VERNON F. ARAL CHEM. ACTA, 87, (1976) 491-493.
- [5]. RAMIREZ R.S., ANDRADE JD., POLYM. PREPR. AM CHEM. SOC., DIV POLYM CHEM., 15, (1974), 391-394
- [6]. COLEMAN A.K., NEW CONCEPT IN THE HANDLING OF INDUSTRIAL WASTES, CHEM. IND, 5 (1975) 534-44.
- [7]. SCHMUCKLER G., TALANTA, 12 (1965) 281-290.

- [8]. BANAZAK JL; WATSON H.C., KENDREW JC., J. MOL. BIOL, 2(1965)130-137.
- [9]. PLUMBO M., COSANI A., TERBOJEVICH M., PEGGION. MACROMOLECULES, 10 (1978) 813-820.
- [10]. KALIYAPPAN T., KANAN P., PROG. POLYM. SCI, 25(2000)343-370
- [11]. KURIMARA Y., TSUCHIDA E., KANEKO MJ., J POLYMER SCI POLYM. CHEM ED A, 19, (1971), 3511-3519
- [12]. TSUCHIDA E., TOMANO T., HONDA K., J. POLY. SCI A POLYM. CHEM. ED., 12, (1974) 1243-1255
- [13]. CURTIS N.F., COARD. CHEM.REV, 3, (1968)3-50
- [14]. GREEN M., SMITH J. AND TASKER PA., INORG.CHIM.ACTA, 5,1(1971)17-24
- [15]. GREEN M., TASKER PA. 5.1(1971)65-69
- [16]. REITZLE H. AND SAWODNY W., INORG.CHIM.ACTA, 103(1985)53-55
- [17]. GANESHPURE PA., SATISH S., SIVARAM S. J MOL CATAL, 50(1989)L1-L5
- [18]. LACROIX PG., DI BELA S. AND LEDOUX I., CHEM MATER, 8, (1996)541-545
- [20]. DI BELA S., FRAGALA I., SYNTETIC METALS, 115(2000) 191-196
- [d1]. MARVEL BY C S AND TARKÖY N. J. CHEM. SOC, VOL 79, (1957), 6000
- [d2]. GANESHPURE P.A., SATISH S., SIVARAM S., J.MOL CATAL, (1989), 50, L1-L5
- [d3]. YILDIZ S.Z., MISIR M.N., TÜFEKÇİ N. AND GÖK Y., ACTA. CHEM SCAN, 52, (1998), 694-701
- [d4]. GÖK Y. AND YILDIZ S.Z., ZEITSC FÜR ANORG. UND ALL. CHEM., 620, (1994) 959-964
- [d5]. KLUİBER R.W CT ALL, İNORG. CHİM. ACTA., JUNE, 1970
- [d6]. CHEM ABST., 42, (1948), 6692A
- [d7]. ARMSTRONG L. G. AND LINDAY L.F., İNORG. CHEM., VOL 14-6, (1975) 1322-1326
- [d8]. MULEKEVGEE G., AT ALL TRANS. MET. CHEM., 13, (1998) 58-63
- [d9]. HENRICK K. AND TASKER P.A., İNORG, CHİM ACTA, 47 (1980) 47-58