

AZOT-OKSİJEN DONORLU SPIRO MAKRO ÇİFT HALKALI LİGANTLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN TEMPLAT SENTEZİ

Nesrin BEYNEK

Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 22030 Edirne, tel.: 0 284 212 09 32,
e-mail: nesrinbeynek@yahoo.co.uk

Alınış : 19.03.2004
Kabul ediliş : 01.07.2004

Özet: Bu çalışmada spiro-karbon atomu kaynağı olarak pentaeritritil tetrabromür kullanılarak yeni bir tetra aldehit sentezlenmiş ve bu tetraaldehitin, bazı diammin bileşikleriyle metal-templata olarak XII. grup metal iyonlarının çeşitli tuzları kullanılarak Schiff-baz kondensasyonu ile binükleer kompleksleri elde edilmiştir. Bu elde edilen N_3O_2 ve N_2O_2 donör setli, makro çift halkalı ligantların Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları IR, kütle spektrumu ve 1H NMR ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Binükleer kompleksler, Cd(II) kompleksi, makro çift halkalı kompleksler, Schiff-bazları, Spiro ligant.

Templated Synthesis of Some Metal Complexes of Spiro Macrobicyclic Ligands with Nitrogen-Oxygen Donor

Abstract: In this study pentaerythryl tetrabromide has been used as the source of the spiro-carbon atom. A new tetraaldehyde has been produced which can then undergo cyclisation with diamine functionalities via metal-template Schiff-base condensation using group XII metal ions, to give a dinuclear complexes of the spiro-ligand. Cadmium(II) or zinc(II) complexes of N_3O_2 and N_2O_2 donor macrobicyclic ligands were characterized by IR, 1H NMR and mass spectral studies.

Key words: Binuclear complexes, Cd(II) complex, macrobicyclic complexes, Schiff-bases, spiro ligands.

Giriş

Koordinasyon kimyasında son yıllarda yapılan çalışmalarda, Schiff-bazlarının oluşturdukları kompleksler önemli bir yer tutmaktadır [Curtis 1960, Lindoy 1989, Constable 1992, Adatia ve ark. 1995, Beynek ve ark. 1998, Brooker ve ark. 2001, Karaböcek ve ark. 2004]. Spiro ligantların kullanıldığı templat reaksiyonlarda, bu tip ligantların sınırlı yüz yüze girişimleri etkisiyle metal koordinasyonları oldukça kısıtlıdır. Bu gibi bileşikler özellikle taç eterlerin alkali/toprak alkali metal iyonları kompleksleri için çalışılmıştır [Weber 1979]. Son yıllarda, Mcauley ve Subramanian spirobinükleer siklam türevi, azot donör ligantlar ve onların geçiş metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [Mcauley ve Subramanian, 2000]. Oysa geçiş metalleri ve ağır metaller ile karışık donör spiro ligantların Schiff-baz komplekslerine literatürde pek rastlanmamıştır. Bu tip komplekslerin çevre kimyasında, biyokimyada, ilaç ve boya sanayisinde çok geniş bir kullanımı vardır. Ayrıca supramoleküler kimyada metal iyonlarının kontrol ettiği reaksiyonlar da çok önemli rol oynamaktadır [Lehn 1995]. Bu çalışmada, templat olarak $Zn(NO_3)_2$ kullanılarak spiro tetra aldehit ile 1,3-diaminopropanın Schiff-baz kondensasyonu ile ligant:metal (1:2) oranlı L^1 kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen 16-üyelik N_2O_2 tetradentat diimin spiro makro ikili halkanın Zn(II) kompleksinin yapısı açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca yine aynı spiro tetra aldehit kullanılarak bu defa diammin bileşiği olarak dietilentriamin ve templat olarak $Cd(NO_3)_2$ kullanılmış ve kondensasyon sonucu ligant:metal (1:2) oranlı L^2 kompleksi elde edilmiştir. Spiro halkalarının her biri 18-üyelik olan N_3O_2 pentadentat diimin Cd(II) kompleksinin de yapısal açıklaması spektral yöntemlerle yapılmaya çalışılmıştır.

Deneysel Bölüm

IR spektrumları, KBr palet tekniği ya da nujol kullanılarak Mattson 1000 FTIR ve IR-470 Shimadzu İnfrared Spektrometresinde alınmıştır. ^1H 300 MHz ve ^{13}C 75 MHz NMR Spetrumları, CDCl_3 çözeltisi kullanılarak Varian 300 spektrometresinden elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları, Carlo-Erba 1106 elementel analizör kullanılarak alınmıştır.

Kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı Aldrich firmasından alınmış ve bunlara saflaştırmak için herhangi bir işlem yapılmamıştır. Bazıları ise, özellikle çözücüler teknik olarak satın alınmış olup kullanılmadan önce bir takım saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

Sentezler

Spiro tetra aldehitin (A) eldesi:

0.1 mol (12.2g) salisilaldehitin 250ml DMF teki çözeltisine yavaş yavaş 0.05mol (5.3g) Na_2CO_3 ilave edildi ve elde edilen salisilaldehitin sodyum tuzu reflux edildi. N_2 gazı altında bu çözeltiliye 0.025mol (9.7g) pentaeritril tetrabromür 10 dakikada ilave edildikten sonra azot atmosferinde 24 saat geri soğutucuda reflux edildi. Elde edilen karışım soğuk suya döküldü ve 0°C de 2 gün bekletildi. Kirli bej renkli katı ürün tetraaldehit A süzülerek ayrılıp, su ile yıkanarak kurutuldu.

Verim 13.4g., 97% dir.

FTIR (nujol) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 1684(C=O).

Elementel analiz $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_8$: hesaplanan C:71.7, H:5.1% bulunan C:71.8, H:4.9%.

FAB m/z 553 (M+H) $^+$ (%100)

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 10.34(4H, s, HC=O), 7.77(4H, dd, C_6H_4), 7.57(4H, t, C_6H_4), 7.10-7.05(8H, m, C_6H_4), 4.60(8H, s, CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3): δ 188.84 (C=O), 159.86 (quarterner C), 136.16 (C_6H_4), 130.29 (C_6H_4), 124.75 (quarterner C), 121.43 (C_6H_4), 112.54 (C_6H_4), 67.97 (CH_2), 45.52 (quarterner C).

Komplekslerin Genel Eldesi:

1mmol uygun metal nitrat tuzu (0.297g) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ya da (0.308g) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5mmol (0.276g) spiro tetraaldehit A 150ml sıcak MeOH de çözüldü. Bu çözeltiliye damla damla 1mmol uygun diamin bileşiği (0.074g) 1,3-diamino propan ya da (0.103g) dietilentriamin ilave edildi. Karışım 3 saat karıştırılarak geri soğutucuda reflux edildi ve daha sonra, hacim 50ml kalacak şekilde çözücünün fazlası uzaklaştırılıp, sıcakken süzüldü. Soğukta 2 gün bekletilen süzüntüden çöken krem renkli kompleks ürünler filtre edilerek ayrılıp, MeOH ile yıkandı ve kurutuldu.

$[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4$ FTIR (nujol) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 1637(C=N), 1377(NO_3).

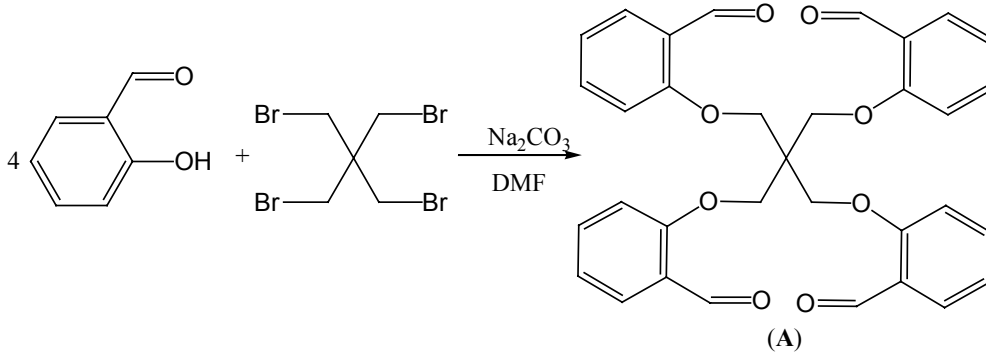
^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 8.70(4H, s, HC=N), 7.95(4H, dd, C_6H_4), 7.40(4H, t, C_6H_4), 7.05-6.85(8H, m, C_6H_4), 4.40(8H, s, O- CH_2), 3.60(8H, t, N- CH_2), 2.25(4H, m, CH_2 - CH_2),

$[\text{Cd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4$ FTIR (nujol) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3269(N-H), 1637(C=N), 1377(NO_3)

FAB m/z 1105 ($[\text{Cd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_3 - \text{NO}_3$) $^+$ (%70)

Sonuçlar ve Tartışma

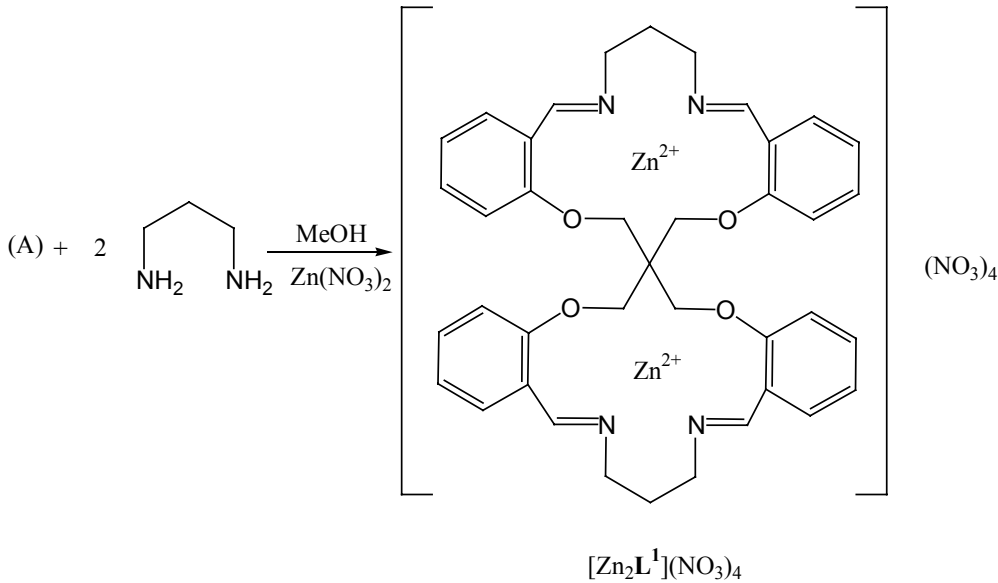
Yeni bir bileşik olan spiro tetraaldehit (A) nın eldesinde, literatür çalışmasındaki [Battaglia 1980] metot kullanılarak 97% verimle elde edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Spiro tetra aldehit (A) nın eldesi.

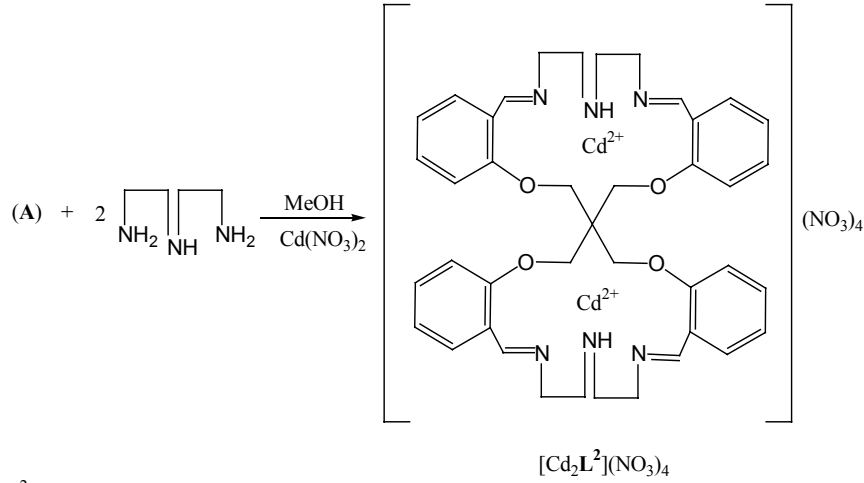
Bu orijinal bileşiğin yapısal açıklamasında IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1684cm^{-1} de gerilme karakteristik bantı görülmektedir. Kütle spektrumunda m/z oranı $553 (\text{M}+\text{H})^+$ a karşılık gelmekte ve bunun kütle spektrumundaki miktarı 100% olarak bulunmaktadır. CDCl_3 çözücüsü ile alınan ^1H NMR spektrumunda ise δ 10.34 te aldehite ait proton singlet olarak ve δ 4.60 ta CH_2 protonu da singlet olarak görülmektedir. Ayrıca diğer benzer halkalarına ait pikler ve yarımaları, integrasyonu 28 protona karşılık gelecek şekilde (A) nın yapısı ile uyumludur. ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen piklerde, yapının içerdiği 33 karbonda uygunluk görülmektedir.

Templat olarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ varlığında, elde edilen yapısı aydınlatılmış spiro tetraaldehit A ile 1,3-diaminopropanın Schiff-baz kondensasyonu, 16-üyel N_2O_2 tetradentat diimin spiro makro çift halka L^1 in $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksi $[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4$ 75% verimle sarı toz halinde elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. $[\text{Zn}_2\text{L}^1](\text{NO}_3)_4$ kompleksinin eldesi.

Ayrıca yine aynı spiro tetra aldehit kullanılarak bu defa diamin bileşiği olarak dietilentriamin ve metal olarak $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ kullanılmış ve bunların kondensasyonu sonucu 18-üyel N_3O_2 pentadentat diimin spiro makro çift halkalı L^2 ligantının $\text{Cd}(\text{II})$ kompleksi $[\text{Cd}_2\text{L}^2](\text{NO}_3)_4$ yine 70% gibi oldukça yüksek bir verimle elde edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. $[Cd_2L^2](NO_3)_4$ kompleksinin eldesi.

Her iki kompleksinde IR spektrumlarında reaksiyona girmeden kalabilecek ne primer amin gruplarına ait $\nu(N-H)$ $3450-3350cm^{-1}$ de ne de tetra aldehit grubundaki karbonil grubuna ait $\nu(C=O)$ $1700cm^{-1}$ de gerilme karakteristik bantları bulunmamaktadır [Nakamoto 1972]. Onun yerine $1637cm^{-1}$ de imin grubunun $\nu(C=N)$ gerilme frekansını gösteren kuvvetli bir bant gözlenmiştir. Ayrıca $[Cd_2L^2](NO_3)_4$ kompleksinde $\nu(N-H)$ nin gerilme piki $3269 cm^{-1}$ de bulunmaktadır. İyonik nitrat $\nu(NO_3)$ bantı ise $1377cm^{-1}$ de broad olarak elde edilmiştir.

$[Zn_2L^1](NO_3)_4$ kompleksinin 1H NMR spektrumunu en düşük alanda δ 8.70 te imin protonu (HC=N) singlet olarak elde edilmiş. Bundan başka CH_2 pikleri en yüksek alanda ve yarımaları yapıyla uyumludur. Diğer benzen halkalarına ait pikler ve yarımaları ile toplam integrasyon 40 protona karşılık gelecek şekilde kompleksin yapısına uygundur. Kütle spektrumu ise bir anyonu uzaklaşmış dinükleer yapıyı verecek şekildedir.

Her iki ligant içinde diğer geçiş metalleri ve ağır metallerle denemeler yapılmış, fakat L^1 ligantı için yalnız Zn^{+2} iyonuna, L^2 ligantı için yalnız Cd^{+2} iyonuna uygun olan boşluklar sağlanmış olabileceğinden koordinasyon bu metallerle gerçekleşmiş, diğer metaller ile herhangi bir koordinasyon bileşiği elde edilememiştir.

Kaynaklar

- 1 ADATIA T., BEYNEK N., MURPHY B.P., Polyhedron, 14: 335, 1995.
- 2 BATTAGLIA L.P., BONAMARTINI C., MANGIA A. Inorg. Chimica Acta, 42: 191, 1980.
- 3 BEYNEK N., McPARTLIN M., MURPHY B.P., SCOWEN I.J, Polyhedron, 17: 2137, 1998.
- 4 BROOKER S., DAVITSON T.C., HAY S.J., KELLY R.J., KENNEPOHL D.K., PLIEGER P.G., MOUBARAKI B.M., MURRAY K.S., BILL E., BOTHE E., Coord. Chem. Rev 3: 216-217, 2001.
- 5 CONSTABLE E.C., Tetrahedron, 48, 10013, 1992.
- 6 CURTIS N.F., J. Chem. Soc., 4409-17, 1960; Coord. Chem. Rev., 3: 1968.
- 7 KARABÖCEK N., KARABÖCEK S., MAZLUM H., DEĞİRMENCİOĞLU İ., SERBEST K. Turk J Chem 28: 87, 2004.
- 8 LEHN J-M., Supramolecular Chemistry, VCH, Cambridge, 1995.
- 9 LINDOY L.F., The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, s 34-45, 1st ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, Great Britain, 1989.
- 10 McAULEY A., SUBRAMANIAN S., Coord. Chem. Rev 75: 200-202, 2000.
- 11 NAKAMOTO K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd ed., John Wiley, New York, 1972.
- 12 WEBER E., Angew. Chem. Int. Ed., 18: 219, 1979.