

Tripodal Schiff Bazlı Ligandın Sentezi ve Üç Merkezli Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi

Ziya Erdem KOÇ¹, H.İsmet UÇAN

Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA

Özet: Bu çalışmada çıkış maddesi olarak siyanür klorür kullanıldı. Siyanür klorür, sodyum karbonat ve benzenli ortamda 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyona girerek, 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (**TRIPOD**) elde edildi. Daha sonra, Tripodal Schiff bazı literatüre göre TRIPOD ile aminin, kenetleme reaksiyonu ile sentezlendi. Tripodal Schiff bazının sentezi için, 2-(aminometil)piridin kullanıldı. Etanolü ortamda çözülmüş, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ligandına, etanolde çözülmüş olan Ni(II), Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksler elde edildi. Sonuç olarak, tripodal Schiff baz ligandı ve kompleksleri izole edildi ve elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve manyetik susseptibilite ile yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Tripod, Schiff baz, Triazin, Geçiş metal kompleksleri

Synthesis of Tripodal Schiff Base Ligand and Investigation of Its Trinuclear Transition Metal Complexes

Abstract: In this study, cyanuric chloride was used as a starting material. 2,4,6-Tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine (**TRIPOD**) was obtained from the reaction of cyanuric chloride with p-hydroxybenzaldehyde in the presence of sodium carbonate and benzene. Then, Tripodal Schiff's base was synthesized by the coupling reaction of TRIPOD with amine according to the literature. The amine used in the synthesis of tripodal Schiff's base is 2-(aminomethyl)pyridine. The colored complexes were obtained by the addition of acetate salts of Ni(II), Co(II) and Cu(II) in ethanol to the solution of 2,4,6-tris(2-pyridilimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine dissolved in ethanol. In conclusion, tripodal Schiff bases ligand and their complexes were isolated and their structures were characterized by FT-IR and ¹H NMR spectra, elemental analysis and magnetic susceptibility.

Key words: Tripod, Schiff base, Triazine, Transition metal complexes

Giriş

s-Triazin türevlerinden, siyanür klorür kullanarak aldehit sentezlenmiştir. Bu aldehitler ve amin gruplu molekülün kondensasyonu ile farklı donör gruba sahip üç yönlü Oksi-Schiff baz bileşiği sentezlenmiştir. Bu tür üç yönlü yapı TRIPODAL molekül olarak adlandırılmıştır [1]. Tripodal Oksi-Schiff bazının, geçiş metalleri ile kompleks yapıları sentezlenerek yapı tayinleri

¹E-mail: zkoc@selcuk.edu.tr

yapılmıştır (Şema 1). s-Triazin türevleri koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler, plastik sanayinde, ilaç kimyası, elektronik sanayinde ve ziraat alanında pestisit olarak pek çok sahada önem kazanmaktadır. Bu yapıların geçiş metalleri ile kompleks vermesi koordinasyon kimyasının yanı sıra biyoinorganik kimya açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Ayrıca, bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerinde çalışmaların artmasına neden olmuştur [2,3].

Materyal ve Metod

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir. Etil alkol, toluen, etilasetat, benzen, p-hidroksibenzaldehit, 2-(aminometil)piridin, moleküler sieves, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , hekzan ve susuz Na_2SO_4 kullanılmıştır. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Kullanılan cihazlar: I.R-Spektrofotometresi, Perkin Elmer 1600 Series FT-IR. ^1H NMR Spektrometresi, Bruker 200-MHz spectrometer. Elementel Analiz, Carlo Erba 1106 elemental analyzer. PH metre, Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940. Erime Noktası Tayin Cihazı, Büchi Melting Point, B-540. Manyetik Süseptibilite, Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süseptibilite. Flash Kromatografisi, Combi Flash Companion. Isco Inc.

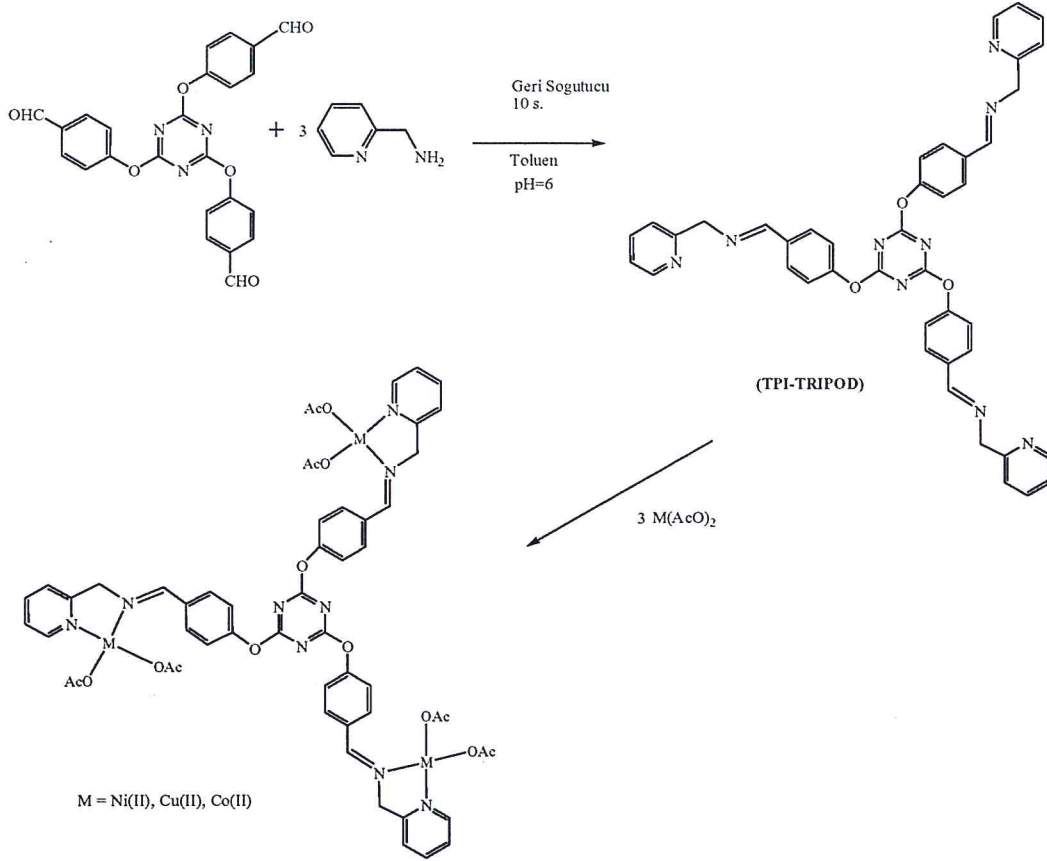
Deneyler

2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TPI-TRIPOD) Sentezi

Toluen içerisinde çözülün 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (0.44 g., 1 mmol) [1] üzerine 20 mL toluen de çözülmüş 2-(aminometil)piridin (0.4 mL, 3 mmol) damla damla 30 dk. karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra katalitik miktarda K_2CO_3 (1 g.) ve su tutucu olarak bir miktar moleküler sieves ilave edildi. Geri soğutucu altında 10 saat kaynatıldıktan sonra K_2CO_3 ortamdan süzülerek ayrıldı. Çözelti pH = 9'dan 0.5 M'lık HCl asit ile pH = 6'ya indirildi. Elde edilen süzüntüden 48 saat sonra elde edilen ham çökelek süzülerek ayrıldı. Daha sonra 20 mL n-heksan/etil asetat (1:2) karışımında tekrar kristallendirildi. Etanol ve sıcak etil asetatla yıkandı. Vakum altında kurutuldu. E.n. : 200 °C ; verim: %65, FT-IR (cm^{-1}): 1690 (CH=N), 1685 (C=N triazin), 1575 (C=N py), 2851(asim.)/1507(sim) (CH),1360 (COC). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 8.50 (s, 3H, CH=N), 3.34 (s, 6H, CH_2), 7.97 (d, 6H, Ar-H, $J = 9.00$ Hz), 7.37 (d, 6H, Ar-H, $J = 9.00$ Hz), 7.13 (m, 9H, Ar-H)-7.79 (m,3H, Ar-H) . Elementel Analiz $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_6$ Hesaplanan (Bulunan): C 70.89 (70.86), H 4.64 (4.60), N 17.72 (17.68).

2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TPI-TRIPOD) Co(II), Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi

2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,71 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 3 mmol [$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,60 g.) ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.)] 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarıya kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü. Su ve etanol ile yıkanarak 105 °C'de etüvde kurutuldu. $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Co}_3$ E.n. : >300 °C ; verim: %75, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 1708 (CH=N), 1668 (C=N triazin), 1535 (C=N py), 3020(asim.)/1502(sim.) (CH), 1372 (COC), 1361 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 52.19 (52.15), H 4.14 (4.10), N 10.14 (10.10), Co 14.23 (14.20). $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Cu}_3$ E.n. : 210 °C ; verim: %67, FT-IR (cm^{-1}): 3445 (OH), 1710 (CH=N), 1670 (C=N triazin), 1540 (C=N py), 3025(asim.)/1503(sim.) (CH), 1414 (COC), 1363 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 51.61 (51.60), H 4.09 (4.05), N 10.03 (10.05), Cu 15.17 (15.13). $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Ni}_3$ E.n. : 235 °C ; verim: %72, FT-IR (cm^{-1}): 3420 (OH), 1705 (CH=N), 1670 (C=N triazin), 1538 (C=N py), 3028(asim.)/1508(sim.) (CH), 1381 (COC), 1338 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 52.22 (52.18), H 4.14 (4.10), N 10.15 (10.10), Ni 14.18 (14.15).



Şema 1. TPI-TRIPOD ligandının sentezi ve Tripodal-Trinükleer Kompleksleri

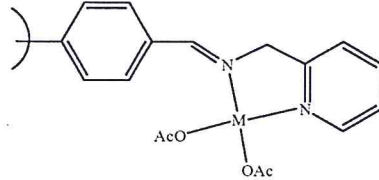
Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (**TRIPOD**) kullanıldı. Elde edilen **TRIPOD**'un erime noktası literatürde belirttiği gibi 174 °C olarak bulundu [1]. Bu trialdehit ve amin grulu molekülün kondensasyonu ile farklı donör gruba sahip üç yönlü Oksi-Schiff baz bileşiği sentezlendi. Bu tür üç yönlü yapı **TRIPODAL** molekül olarak adlandırıldı. Sentezlenen başlangıç maddesinin ve ligandın yapıları, ¹H NMR, FT-IR ve Elementel Analiz analizlerinden faydalanarak aydınlatıldı. 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD) ligandına, etanolde çözülmüş olan Ni(II), Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksleri elde edildi.

Ligandın ¹H NMR çalışmalarına bakıldığında, ¹H NMR spektrumunda CH=N protonları incelendiğinde 8.5 ppm de CH protonlarına karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlemlendi. Bunun yanında 2-(aminometil)piridin'den gelen CH₂ protonlarına karşılık gelen kimyasal kayma değeri 3.34 ppm de meydana gelmektedir. Aromatik CH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7.13-7.96 ppm'de multipllet olarak gözlenmiştir. Sentezlenen ligandın ¹H NMR verileri incelendiğinde benzer yapıların ¹H NMR değerleri ile uyuşmaktadır [4].

2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (**TPI-TRIPOD**) ligandında, 2-(aminometil)piridin'den gelen NH₂ gerilme titreşimleri ve **TRIPOD**'dan gelen C=O titreşimleri kaybolarak yerine Schiff bazı CH=N 1690 cm⁻¹ ve piridin C=N titreşimi 1575 cm⁻¹'de çift band olarak gözlenmiştir. Sentezlenen ligandın Co(II), Cu(II) ve Ni(II) asetat tuzları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandlarına bakıldığında, metal komplekslerinde, ayrıca CH₃COO⁻'de bağlı olduğu düşünülerek M-O ve M-N bağlarının sırasıyla 464 cm⁻¹ ve 534 cm⁻¹'de olduğu literatürde belirtilmiştir [5]. M-N bağından dolayı ligandın 1690 cm⁻¹'deki CH=N bandı zayıflamış ve 1700 cm⁻¹'in üzerine kayma göstermiştir. Bu da metalin CH=N'in azotu üzerinden

koordinasyona girdiğini göstermektedir [6-8]. Liganda ki piridin halkası üzerindeki CH bandı 1507 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken metal komplekslerinde $1542\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C gerilim bandı ile birlikte gözlenmektedir ki bu da kompleksin oluşumunda piridin halkasındaki azotun da koordinasyona katıldığını gösterir [9]. 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (**TPI-TRIPOD**) ligandındaki $2926\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ 'deki CH_2 bandları metal komplekslerinde şiddetini azaltarak $3030\text{-}3005\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmektedir. Bu da ligandın metal komplekslerinin piridin azotu ve $\text{CH}=\text{N}$ azotu üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir [10] (Şekil 1).



Şekil 1. , TPI-TRIPOD ligandından elde edilen koordinasyon bileşikler.

Sentezlenen ligandın Co(II), Cu(II) ve Ni(II) asetat tuzları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin manyetik susseptibilite ve elemental analiz sonuçlarına göre Ni(II) kompleksi hariç diğerleri kare düzlem yapıya sahiptir. Tablo 1'de gösterildiği gibi manyetik susseptibilite ölçümleri, **TRIPODAL** komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. **TRIPODAL** yapıların Ni(II) kompleksi tetrahedral geometri göstermektedir. Bu sonuçlar d^8 metal iyonu düzenine sahip olan Ni(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır [11]. Paramanyetik Ni(II) kompleksi 2.90 BM manyetik susseptibilite değerine sahiptir ki, bu iki çiftleşmemiş elektrona karşılık gelen 2.83 BM değerine uymaktadır. Elemental analiz sonuçlarına göre de Ni(II) kompleksi tetrahedral yapıya, **TRIPODAL** Co(II) ve Cu(II) kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.94 ve 1.75 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **TRIPODAL** Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

Tablo 1.- Ligandın ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.

Bileşikler	Formüller	Renk	μ_{eff} B.M.	E.N. °C	Verim %
TRIPOD	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$	Beyaz	-	174	85
TPI-TRIPOD	$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_3$	Kahverengi	-	200	65
[TPI-TRIPODCo ₃]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Co}_3$	Pembe	1.94	300>	75
[TPI-TRIPODCu ₃]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Cu}_3$	Açık Yeşil	1.75	210	67
[TPI-TRIPODNi ₃]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Ni}_3$	Kahverengi	2.90	235	72

Kaynaklar

- [Tahmassebi, D.C. and Sasaki, T., **Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting**, *J. Org. Chem.*, 59, 679-681, (1994).
- Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., **Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphtylene-dione Dioxime and Comparison with B Model Compounds**, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13, 667-682, (1983).
- Candlin, J.P., Taylor, K.A. and Thompson, D. T., **Reactions of Transition Metal Complexes**, Elsevier, Amsterdam, 87, (1968).
- Tahmassebi, D.C. and Sasaki T., **Synthesis of a Three-Helix Bundle Protein by Reductive Amination**, *J. Org. Chem.*, 63, 728-731, (1998).
- Çelik, C., Tümer, M. and Serin, S., **Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals**, *Synth. and React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32, 1839-1854, (2002).

6. Karatas, I. and Ucan, H.I., **The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenyloxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)**, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383, (1998).
7. Ucan, H.I., Karatas, I., Irez, G., Deveci, M.A. and Mercimek, B., **The Synthesis of Four New Schiff Bases and Some of Their Transition Metal Complexes**, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem*, 28, 3, 331-337, (1998).
8. Karipcin, F., Karatas, I., Ucan, H.I., **Binuclear and Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4,4'-Bis(Alkylaminoisonitrosoacetyl)diphenyl-methane Derivatives**, *Transition Met. Chem.*, 27, 813-817, (2002).
9. Tümer, M., Köksal, H., Serin, S., **Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands**, *Transition Met. Chem.*, 5, 414-420, (1999).
10. Kandil, S.S., El-Dissouky, A. and Ali, G.Y., **Cobalt(II) and Copper(II) Complexes of (2-Acetylpyridine)-(5,6-diphenyl-[1,2,4]triazin-3-yl)hydrazone**, *J. Coord. Chem.*, 57, 105-113, (2004).
11. Cotton, F.A. and Wilkinson, G., **Advanced Inorganic Chemistry**, p. 725, John Wiley-Sons, New York, U.S.A., (1988).

