



Schiff Bazı Ligand Kompleks Bileşiğinin Sentezi ve Multinükleer Fe(III)/Fe(II)/Fe(III) Geçiş Metal Kompleksinin İncelenmesi

Gülcan FERİÇOK, Ziya Erdem KOÇ*

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA

* zerdemkoc@gmail.com

Öz: Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 5-aminoisofthalik asit (5-Aminobenzen-1,3-dikarboksilik asit) kullanıldı. 5-Aminobenzen-1,3-dikarboksilik asit ile ferrosenkarboksialdehitin kondenzasyon reaksiyonundan [[(3,5-dikarboksifenil)imino]karbonil]ferrosen elde edildi. Sonra literatürden faydalanılarak salisilaldehit ve etilendiamin ile kondenzasyon reaksiyonu ile dört dişli salen ligandı elde edildi. Daha sonra susuz FeCl₃ ile kompleksi elde edildi ve sonuç ürün NH₄OH ile dimerleştirilerek Schiff bazı içerikli ligand kompleksimiz olan [Fe(salen)₂O] elde edildi. Daha önce sentezlediğimiz Schiff bazı ligand kompleksine [Fe(salen)₂O] ligand kompleksini ilave ederek -COOH gruplarının kullanılması ile çift oksijen köprülü multinükleer kompleksler elde edildi. Sonuç olarak, elde edilen ligandların ve komplekslerin FT-IR, ¹H NMR, elementel analizi ve manyetik süseptibilite ölçümleri ile yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Ferrosenkarboksialdehit, Schiff Bazı, Geçiş Metalleri

Synthesis of Schiff Base Ligand Complex Compound and Investigation of Multiple Nuclear Fe(III)/Fe(II)/Fe(III) Metal Complex

Abstract: In this study, 5-aminoisophthalic acid (5-aminobenzene-1,3-dicarboxylic acid) was used as the starting material. The condensation reaction of 5-aminobenzene-1,3-dicarboxylic acid and ferrosenecarboxyaldehyde gave [[(3,5-dicarboxyphenyl)imino]carbonyl]ferrocene. Then the four-saline ligand was obtained by condensation reaction with salicylaldehyde and ethylenediamine using the literature. Then the complex with anhydrous FeCl₃ was obtained and the resulting product was dimerized with NH₄OH to obtain Schiff base-containing ligand complex [Fe(salen)₂O]. By using the [Fe(salen)₂O] ligand complex with the Schiff base ligand complex we synthesized previously, multinuclear complexes with double oxygen bridges were obtained by using the -COOH groups. As a result, FT-IR, elemental analysis, ¹H NMR and magnetic susceptibility of ligands and complexes were investigated.

Keywords: Ferrocenecarboxyaldehyde, Schiff Base, Transition Metals

1. Giriş

Schiff bazlar ilk defa 1860'da Alman kimyacı Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932). Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu olmuştur.

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli süstituentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli

çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz, 1986; Gündüz ve ark., 1989). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de sübstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki sübstitüentlerden çok etkilenir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanılma alanlarını daha da genişletecektir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılacak pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır (Marck, 1980).

Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen atomunun köprü oluşturması, iki metal merkezi arasında ilişkiyi sağlamıştır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri, kompleksler de avantajlıdır ve bu köprüler büyük, çok dişli ligandlarla birleşebilmesi

ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Rabson, Schiff baz ligandlarının bir tür fenol-köprülü sınıfında olduğunu ve çok dişli ligandların, makrosiklik olmayan formları da her bir metal için, üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonunu vermekte olduğunu açıklamıştır (Pilkington ve ark., 1970).

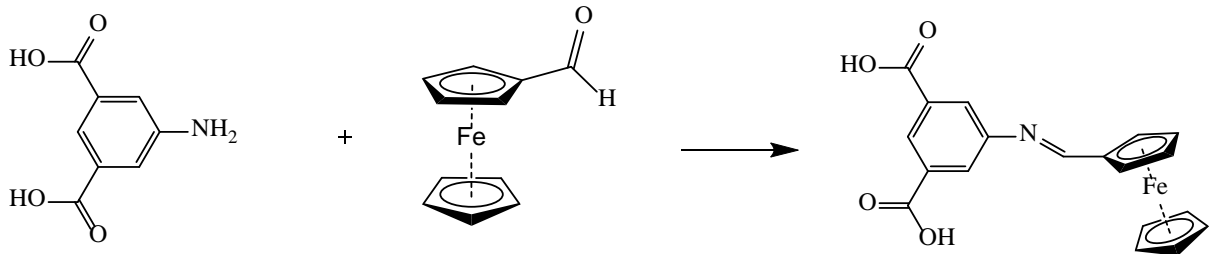
Literatürde, Schiff bazlarının sentezlerini ve biyolojik aktivitelerinin araştırılmasını içeren çalışmalar az sayıdadır (Koç ve Uçan, 2007). Günümüzde Schiff bazları, farmakoloji, biyokimya, besin kimyası ve nano teknolojisinde, sıvı kristal teknolojisi, boya ve plastik endüstrilerinde önemi artmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin de olduğu belirlenmiştir (Koç ve ark., 2010). Bu çalışmanın amacı 5-aminoizoftalik asitin, ferrosenkarboksialdehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda ligand kompleks elde edildi. Daha sonra elde edilen Schiff bazı içerikli ligand kompleksimizi $[Fe(salen)_2O]$ ligand kompleks ile etanollü ortamda reaksiyonu sonucunda multinükleer metal kompleksleri oluşturulması amaçlanmıştır (Koç ve Uysal, 2010).

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edildi. Etil alkol, etil asetat, $NaHCO_3$, 5-aminoisoftalik asit,

ferrosenkarboksilik asit, salisilaldehit, susuz FeCl₃, etilendiamin, 1,2-fenilendiamin ve susuz Na₂SO₄ kullanıldı. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi. Kullanılan cihazlar: Varian 400 MHz spektrometre, Perkin Elmer 1600 Spectrum 100 with Universal ATR Polarization Accessory, Elementel Analiz, LECO CHNS-932 model analyzer, pH metre, Orion Expandable Ion Analyzer EA 940. Erime Noktası Tayin Cihazı, Büchi Melting Point, B-540. Manyetik süsseptibilite, Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Susceptibility.

2.1. [[(3,5-dikarboksifenil) imino] karbonil]ferrosen kompleksinin sentezi



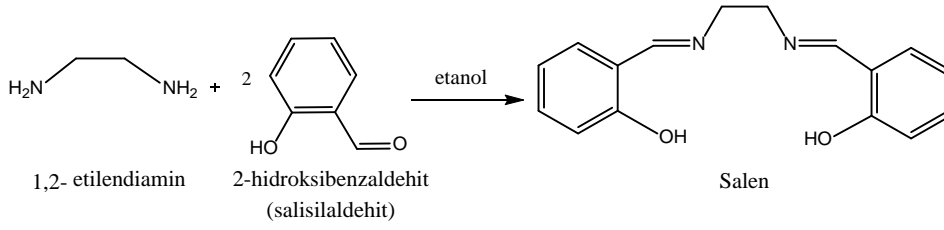
Şekil 1. [[(3,5-dikarboksifenil)imino]karbonil]ferrosen

2.2. Salen ligandı sentezi

1,2-Etilendiamin (0.023 mol, 0.35 mL) 15 mL etanol ilavesiyle 50 °C de çözülür. 20 dk sonra salisilaldehit (0.047 mol, 5 mL) damla damla ilave edilir. Bu arada sarı

5-Aminoisofthalik asit (0.01 mol, 0.60 g) üzerine etanol ilave edilerek çözüldü. Daha sonra üzerine (0.01 mol 0.71 g) ferrosenkarboksialdehitin etanollü çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat boyunca 300 °C'de kuvvetli bir karıştırma ile kaynatıldı. Elde edilen kahverengi-kırmızı kristal süzülerek ayrıldı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Wong ve ark., 2004; Sohn ve ark. 1971). FT-IR(cm⁻¹): 3433 (OH), 3080 (Cp), 2975 (CH), 1708 (C=O), 1650 (CH=N), 471(Fe-C) ¹H NMR δ (ppm): 11.62 (bs, 2H, O-H), 8.58 (s, 1H, -HC = N-Fc), 8.62 (s, 1H, Ar-H), 6.91 (d, 2H, Ar-H), 4.75 (s, 2H, Cp-H), 4.54 (s, 2H, Cp-H), and 4.26 (s, 5H, Cp-H) (Şekil 1).

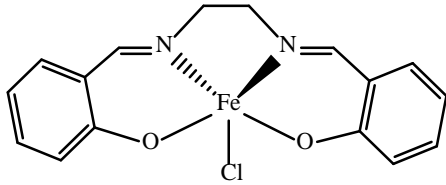
renkli çökelek gözlenir. Reaksiyon tamamlandığında vakumda süzülür. Sarı renkli salen kristal yapı etüvde kurutulur (Kopel, 1998; Uysal ve ark. 2018) (Şekil 2).



Şekil 2. Salen ligandı

2.3. [Fe(salen)Cl] kompleksinin sentezi

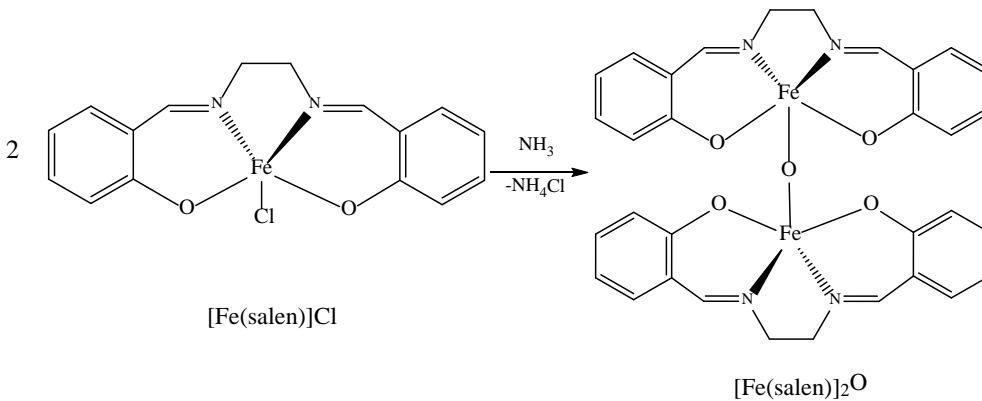
Salen (1 mmol, 0.26 g 25 mL etanolde geri soğutucu altında çözülür. Susuz FeCl₃ (1 mmol, 0.16 g) 20 mL etanolde çözülerek hazırlanan çözelti üzerine damla damla ilave edilir. Daha sonra elde edilen çözelti 80 °C'de, 2 saat süre ile kaynatılır. Soğutulmuş siyah çökelek elde edilir. Oluşan siyah çökelek süzülür ve vakumlu desikatörde kurutulur (Kopel, 1998; Wilton-Ely ve ark., 2008) (Şekil 3).



Şekil 3. [Fe(salen)Cl] kompleksinin sentezi

2.4. [{Fe(salen)}₂O] kompleksinin sentezi

[Fe(salen)Cl] (2 mmol, 0,7 g) 20 mL etanolde geri soğutucu altında çözülür. Daha sonra çözeltilere 5'er mL NH₃ ilave edilir. Çözelti 80 °C'de, 2 saat süre ile kaynatılır. Sonra çözelti alınır. Elde edilen çökelekler süzülür ve vakumlu desikatörde kurutulur (Kopel, 1998; Çelikkbilek ve ark., 2014). (Şekil 4).

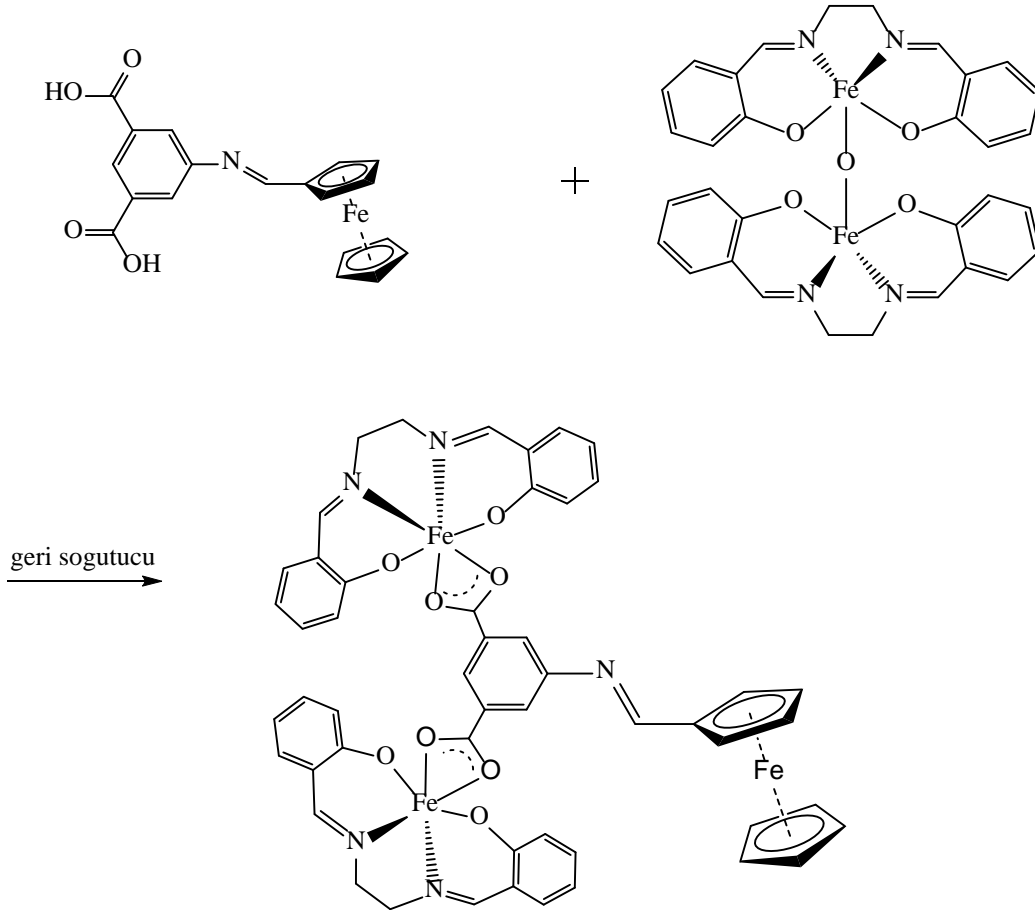
Şekil 4. [{Fe(salen)}₂O] kompleksinin sentezi

2.5. [(3,5-dikarboksifenil)imino] karbonil]ferrosen ligandının [Fe(salen)₂O] komplekslerinin sentezi

[(3,5-dikarboksifenilimino] karbonil] ferrosen kompleksinin etanoldeki çözeltisi üzerine [Fe(salen)₂O] (1 mmol 0.97 g)

ligand kompleksinin 20 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra süzüldü ve 105 °C'de etüvde

kurutuldu. Verim: (83%); E.N:300 °C>; C₅₁H₄₃Fe₃N₅O₈ ; FT-IR(cm⁻¹): 2978 (CH₂), 1679 (C=O), 1652 (C=N), 655 (Fe-N), 619 (Fe-O).



Şekil 5. [[(3,5-dikarboksifenil)imino]karbonil]ferrosen ligandının [Fe(salen)₂O] kompleksi

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 5-aminoisofthalik asit ve ferrosekarboksialdehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu [[(3,5-dikarboksifenil)imino]karbonil]ferrosen Schiff bazı içerikli ligand kompleksi elde edildi (Koç, 2011). Elde edilen Schiff bazı içerikli ligand kompleksinin erime noktası

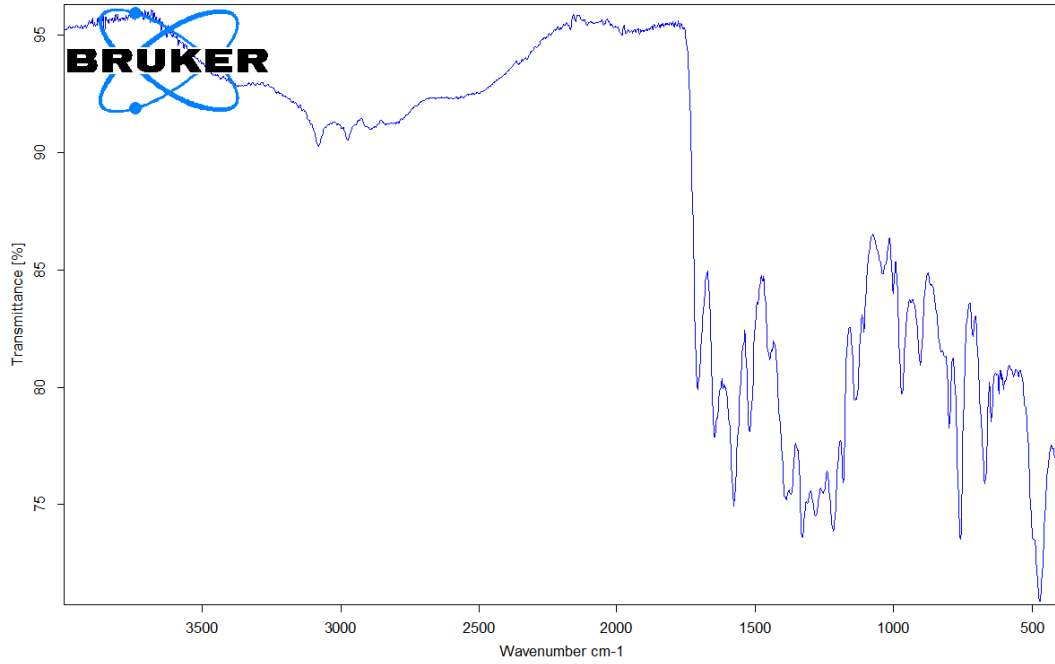
literatürde belirtildiği gibi 139 °C olarak bulundu (Koç, 2011).

Literatürden faydalanılarak salisilaldehit ve etilendiaminin kondenzasyon reaksiyonu ile dört dişli salen elde edildi. Salen ligandı ile susuz FeCl₃ bileşiminden [Fe(salen)Cl] kompleksi elde edildi. Daha sonra NH₄OH ortamında tek oksijen ile dimerleştirilerek [Fe(salen)₂O]

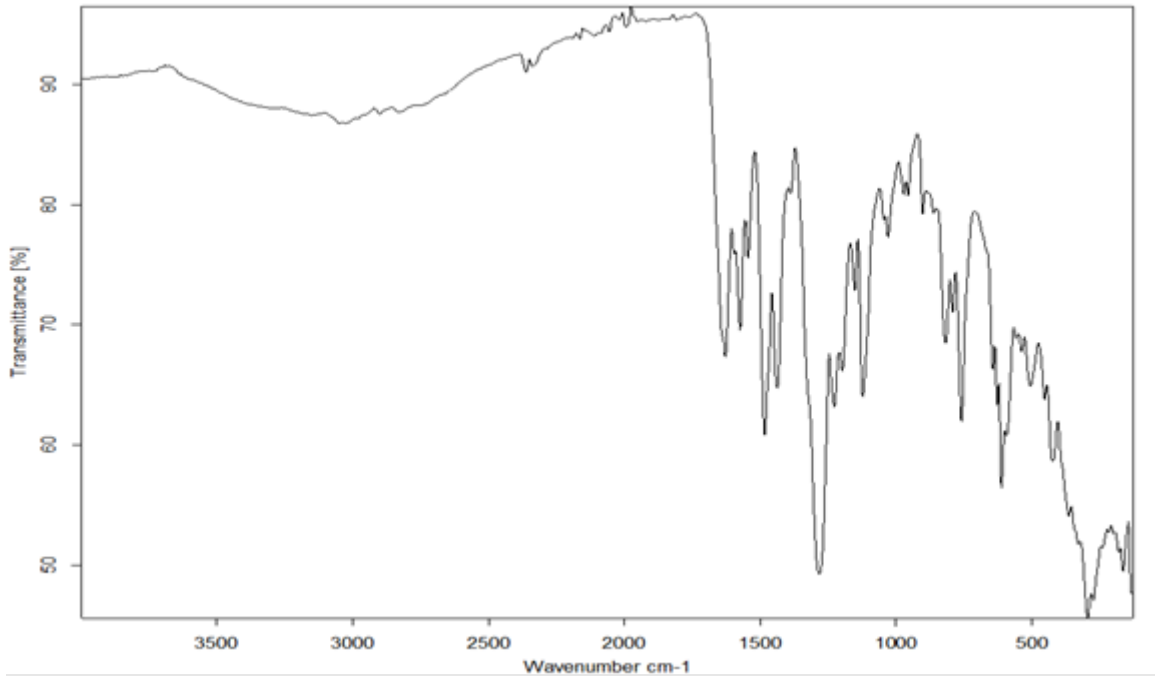
ligand özelliği gösteren kompleks elde edildi.

Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}]$ ligand kompleksinin ve $[[\text{(3,5-dikarboksifenil)imino}]\text{karbonil}]\text{ferrosen}$ Schiff baz içerikli ligand kompleks yapıları, FT-IR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite sonuçlarından faydalanarak aydınlatıldı (Uysal ve ark., 2013). Etanolü ortamda çözülmüş olan $[[\text{(3,5-dikarboksifenil)imino}]\text{karbonil}]\text{ferrosen}$ ligand komplekse yine etanolde

$[\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}]$ ilave edilerek çift oksijen ile koordine olmuş Schiff bazı içerikli ligand kompleksi elde edildi. Sentezlenen Schiff bazı içerikli multinükleer dipodal kompleksin ve diğer komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Schiff bazı içerikli ligand kompleksin ve bunların $[\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}]$ metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde;



Şekil 6. $[[\text{(3,5-dikarboksifenil)imino}]\text{karbonil}]\text{ferrosen}$ FTIR spektrumu



Şekil 7. [(3,5-dikarboksifenil)imino]karbonil]ferrosen ligandının [Fe(salen)₂O] kompleksi FTIR spektrumu

[(3,5-dikarboksifenil)imino] karbonil ferrosen Schiff bazı içerikli ligand kompleksin başlangıç maddesinde bulunan aldehit sırasıyla; C=O 1707 cm⁻¹ iken ferrosenkarboksialdehit ile reaksiyonundan 1646 cm⁻¹'de CH=N gerilme titreşimi olarak izlenmiştir. Bunun yanında [Fe(salen)₂O] çift oksijenle oluşan koordinasyonu sonucunda OH titreşimleri kaybolmuştur. Bu titreşimlerin yerine [Fe(salen)₂O] Schiff bazı CH=N bandı olarak gözlenmiştir (Kocyigit, 2013). Fe(III) komplekslerinin elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandlarına bakıldığında, her üç liganda da bulunan OH gruplarının IR bandları kompleks yapıların oluşumundan sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Metal komplekslerinde ayrıca bağlı olduğu düşünülerek M-O ve M-N bağlarının

sırasıyla 667 cm⁻¹ ve 566 cm⁻¹'de olduğu literatürde belirtilmiştir (Alıcı ve Karatas, 2012 ; Karataş ve Uçan, 1998) (Şekil 6).

Schiff bazı içerikli ligand komplekslerin Fe(III)/Fe(II) geçiş metalleri ile koordine olmuş komplekslerinde ölçülen manyetik süsseptibilite değerlerinde düşük spinli olduğu tespit edilmiştir. Ligand komplekslerin sırasıyla d⁵/d⁶ metal iyonu düzenine sahip Fe(III) kompleksleri paramanyetik 1.83 BM değerine sahiptir. Fe(II) kompleksleri ise diyamanyetik özelliktedir (Kopel, 1998). Komplekslerin geometrileri manyetiklik değerleri ve elemental analiz sonuçları hakkında Çizelge 1.'de bilgi verilmektedir (Kocyigit, 2012).

Elde edilen ligand kompleksler; THF ve DMF'de çözünmektedir. Kompleks oluşumu sırasında çözünme ve

kompleksleşme reaksiyonu ard arda gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır (Kocyigit, 2012).

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan Schiff bazı içerikli ligand

kompleksi ve [Fe(salen)₂O] ile multinükleer kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları ¹H NMR, FT-IR, manyetik süsseptibilite ve elementel analiz ile aydınlatıldı (Karipcin, 2001).

Çizelge 1. Ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	M.A. Renk	Verim (%)	EN. (°C)	μ_{eff} B.M. 296 K	Bulunan (Hesaplanan) (%)		
					C	H	N
C ₁₁ H ₁₀ FeO	[214.05] kahverengi	73	120	Dia	61.87 (61.73)	4.69 (4.71)	-
C ₁₉ H ₁₅ FeNO ₄	[377.18] kahverengi	78	139	Dia	60.57 (60.50)	4.09 (4.01)	3.65 (3.71)
C ₅₁ H ₄₃ Fe ₃ N ₅ O ₈	[1021.42] kahverengi	77	255	1.83	58.37 (59.97)	4.29 (4.24)	6.82 (6.86)

Kaynaklar

- Alıcı Ö, Karatas I (2012). Synthesis of new substituted 1,2,4-triazines from isonitrosoketones and terephthalaldehydedihydrazone. *Journal of Heterocyclic Chemistry* 49: 576–579.
- Celikbilek S, Koc ZE (2014). Investigation of dipodal oxy-Schiff base and its salen and salophen Fe(III)/Cr(III)/Mn(III) Schiff bases (N₂O₂) capped complexes and their magnetic and thermal behaviors. *Journal of Molecular Structure* 1065: 205–209.
- Celikbilek S, Koc ZE (2014). Investigation of dipodal oxy-Schiff base and its salen and salophen Fe(III)/Cr(III)/Mn(III) Schiff bases (N₂O₂) capped complexes and their magnetic and thermal behaviors. *Journal of Molecular Structure* 1065: 205–209.
- Gündüz T, Kılıç E, Atakol O, Köseoğlu F (1989). Titrations in non-aqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent. *Analyst* 114: 475.
- Karataş İ, Uçan Hİ (1998). 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.
- Karipcin F (2001). Bis(fenilglioksim)metan türevleri ve metal komplekslerinin sentezi. *Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*

- Kılıç E, Gündüz T (1986). Titrations in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent. *Analyst* III: 949–956.
- Koç ZE (2011). Complexes of iron(III) and chromium(III) salen and salophen Schiff Bases with bridging 1,3,5-Triazine Derived Multidirectional Ligands. *Journal of Heterocyclic Chemistry* 48: 747–990.
- Koç ZE, Uçan Hİ (2007). Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazin and 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazin. *Transition Metal Chemistry* 32: 597–602.
- Koç ZE, Uysal S (2010). Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors. *Helvetica Chimica Acta* 93: 910–919.
- Kocyigit O (2012). Properties and synthesis of the Cr(III)-salen/salophen complexes containing triphenylamine core. *Synth React Inorg Me* 42: 196–204.
- Kocyigit O (2013). A novel Schiff base bearing dopamine groups with tripodal structure. Synthesis and its salen/salophen-bridged Fe/Cr (III) capped complexes. *J Mo. Struct* 1034: 69–74.
- Kocyigit O, Guler E (2010). Synthesis of 1,3,5-tris(4-(4-nitrophenylimino methyl)phenoxy methyl)benzene as a new Schiff base and its complexation properties with the (salen and salophen)-bridged Fe/Cr(III). *J Incl Phenom Macro* 67: 287–293.
- Kopel E (1998). The reactions of ketone diethyl acetal with cyanuric chloride. *Olin Mathiesson Chem Corp* 26: 4705.
- Marck H F (1980). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 3: 468.
- Pfeiffer (1932). Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Ann Chem* 492: 81–87.
- Pilkington NH, Robson R (1970). By reaction of 5-methylisophthalaldehyde with 1,3-diaminopropane in the presence of various metal salts the following complexes have been isolated: $\text{MCu}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCu}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCu}_2(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MNi}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCo}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MFe}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MMn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MZn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{MH}_2)\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ where MH_2 . *Aust J Chem* 23(11): 22–25.
- Schiff H (1869). Untersuchungen Über Salicinderivate. *Ann Chem* 150–197.
- Sohn YS, Hendrickson DN, Gray HB (1971). *J Am Chem Soc* 93: 3603–3612.
- Uysal S, Koç ZE (2010). Synthesis and characterization of dendrimeric melamine cored [salen/salophFe(III)] and [salen/salophCr(III)] capped complexes and their magnetic behaviors. *Journal of Hazardous Materials* 175: 532–539.
- Uysal S, Koc ZE (2013). Synthesis of melamine based polymer complexes and their thermal degradations and magnetic properties. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 76: 223–230.
- Uysal S, Koc ZE (2018). The synthesis and characterization of (MSalen/salophen/saldeta/salpy) [M=Fe(III) or Cr(III)] capped heteromultinuclear schiff bases-dioxime Ni(II) complexes: Their thermal and magnetic behaviours. *Journal of Molecular Structure* 1165: 14–22.
- Uysal S, Koc ZE, (2016). Synthesis and characterization of dopamine substitue tripodal trinuclear [(salen/salophen/salpropen)M] (M=Cr(III), Mn(III), Fe(III) ions) capped s-

triazine complexes: Investigation of their thermal and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure* 1109: 119–126.

Uysal S, Koc ZE, Celikbilek S, Ucan HI, (2012). Synthesis of star-shaped macromolecular schiff base complexes having melamine cores and their magnetic and thermal behaviors. *Synthetic Communications* 42(7): 1033–1044.

Wilton-Ely JDET, Solanki D, Knight ER, Holt KB, Thompson AL, Hogarth G (2008). *Inorg Chem* 9642–9653.

Wong WWH, Phipps DE, Beer P, Polyhedron P (2004). *J Coord Chem* 42: 2821–2829.