

Atf İçin: Atik B, Demetgül C, 2022. Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1665 - 1676.

To Cite: Çakran H S, Demetgül C, 2022. Synthesis and Characterization of Schiff Bases and Cu(II) and Ni(II) Complexes of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Compounds. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1665 - 1676.

Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bestami ATİK¹, Cahit DEMETGÜL^{2*}

ÖZET: Bu çalışmada, 3-aminopropiltrioksasilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksasilan (AEPTMS) kullanılarak iki farklı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) sentezlenmiştir. Elde edilen bu POSS bileşikleri, salisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit ile kondenzasyon tepkimesi sonucu POSS Schiff bazları sentezlenmiştir. POSS ve ligand özelliğindeki türevlerinin yapıları spektroskopik (Elementel analiz (C, H, N), ¹H-NMR, ²⁹Si NMR, FT-IR) yöntemlerle aydınlatılmıştır. Schiff Bazlarının Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. İzole edilen POSS Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları FT-IR, Magnetik duyarlılık terazisi ve ICP-OES ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sonuçlar, metal iyonlarının Schiff bazlarına fenolik oksijen ve azometin azotu üzerinden bağlandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: POSS, Schiff bazı, metal kompleksleri

Synthesis and Characterization of Schiff Bases and Cu(II) and Ni(II) Complexes of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Compounds

ABSTRACT: In this study, two different polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were synthesized using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEPTMS). POSS Schiff bases were synthesized as a result of the condensation reaction of POSS compounds with salicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde. The structures of POSS and its ligand derivatives were by spectroscopic (Elemental analysis (C, H, N), ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR, FT-IR) methods. Cu(II) and Ni(II) metal complexes of Schiff Bases were also synthesized. The structures of the isolated POSS Schiff base metal complexes were tried to be clarified with FT-IR, Magnetic susceptibility balance and ICP-OES. The results showed that metal ions bind to Schiff bases via phenolic oxygen and azomethine nitrogen.

Keywords: POSS, Schiff base, metal complexes

¹ Bestami ATİK ([Orcid ID: 0000-0003-2346-955X](https://orcid.org/0000-0003-2346-955X)), İskenderun Bilim ve Sanat Merkezi, Hatay, Türkiye.

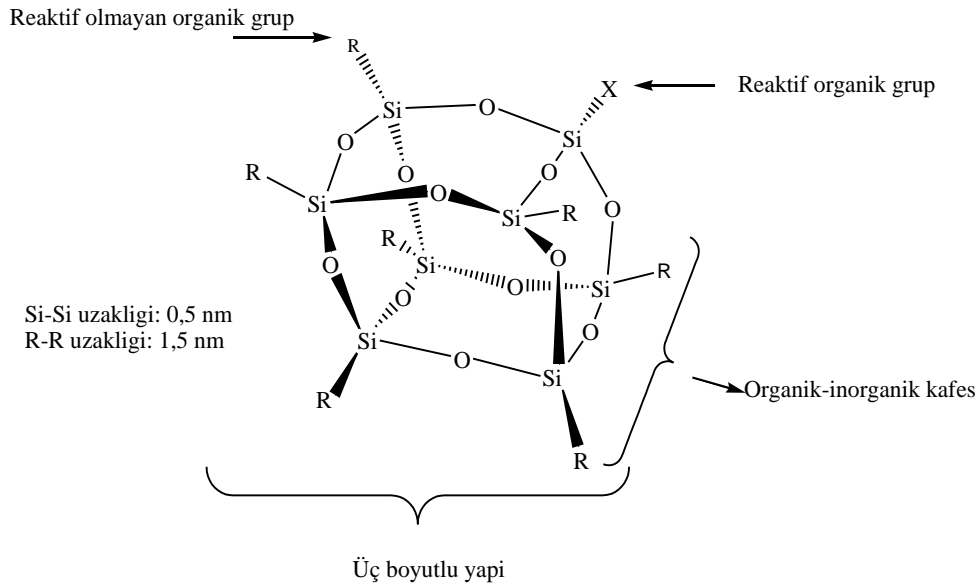
² Cahit DEMETGÜL ([Orcid ID: 0000-0003-1559-7279](https://orcid.org/0000-0003-1559-7279)), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cahit DEMETGÜL, e-mail: cdemetgul@hotmail.com.tr

GİRİŞ

Genel olarak yapılarında C=N grubu bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “azometin grubu” denir. Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Schiff bazlarının en karakteristik özelliği C=N gruplarının metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. İmin bağındaki azot atomu eşleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron vericidir. Onun için zayıf bazik özelliklidirler. C=N bağındaki azot atomu Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunların metal kompleksleri renklidir ve boya endüstrisinde; özellikle de tekstil sektöründe kullanılmaktadırlar (Serin, 1980). Anti kanser aktivite gösterme potansiyelinden dolayı tıpta önemi giderek artan Schiff bazı metal komplekslerinin kanserle mücadelede reaktif olarak da kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982). Bazı Schiff bazı komplekslerinin özellikle kemoterapi alanında ve bazı kimyasal tepkimelerde belli başlı substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılabildiği rapor edilmiştir (Tarafder ve Miah, 1986). Ayrıca bazı kompleksleri polimer teknolojisinde ve polimerler için anti-statik madde olarak da kullanılmaktadır.

Organofonksiyonel silseskioksanların kimyası modern nano teknolojiye etkileyici yeni bir alanı ortaya çıkarmıştır. (Harrison, 1997). Nano yapı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) bileşikler, değişik yeni nanokompozitlerde ve değişik uygulamalarda kullanılmaktadır. Polihedral oligomerik siloksanlar iyi tanımlanmış 3 boyutlu yapılardır (Şekil 1) (Gündüz, 1994.).



Şekil 1. POSS'in üç boyutlu yapısı

POSS bileşikler silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında gerçek bir organik-inorganik hibrit yapıdır. İnorganik yapı silisyum ve oksijenden oluşmuştur ($\text{SiO}_{1,5}$). Polihedral oligomerik siloksanların sentezinde genelde ortak bir yol kullanılmaktadır ve bu, R'nin kimyasal kararlı organik değişken ve X'in Cl, alkoksi ve etoksi gibi oldukça reaktif değişken olduğu RSiX_3 tipli trifonksiyonel monomerlerin hidrolitik kondenzasyonudur. Çoğu silikonların ve doldurucuların aksine, POSS molekülleri dış yüzeyde organik değişkenler içerir ve çoğu polimerle uyumludur veya karışabilir. POSS moleküllerinin yaklaşık olarak (1-3) nm çapında olması çok büyük bir avantajdır. Bu büyüklükteki POSS molekülleri, moleküler boyutta tüm polimerik yapıların ve zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir (Lichtenhan ve ark., 1999). POSS kimyasallarını seçimli olarak değişik kombinasyonlarda; reaktif olmayan değişkenler veya reaktif fonksiyoneller olarak yapılabilir. Böylece POSS nanoyapılı kimyasallar kopolimerizasyon, aşılama veya karıştırma ile ortak plastiklerin içerisine

kolayca birleştirilebilir (Xie ve ark., 2010). POSS türevleri kalıcı (uçucu olmayan), kokusuz ve çevreyle dosttur. Polimerik madde içine birleşen POSS parçaları, polimerlere dayanıklılık, katılık gibi mekanik özellikler ve ayrıca yanıcılıkta azalma, ısı evrimi, viskozluk verir. Bu artışlar termoplastik ve termoset polimerlerde genişçe uygulanabilir (Allan ve ark., 1992). POSS ile fonksiyonelize edilmiş reaktif organik gruplar fiilen herhangi mevcut polimer sistemlerine aşılama, kopolimerizasyon veya karıştırma ile birleştirilebilir. Literatürde POSS türevi metal komplekslerinin polimerizasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabildikleri rapor edilmiştir (Mehta ve ark., 2012).

MATERYAL ve METOT

Metanol, etanol, bütanol, izopropil alkol (İPA), tolüen, ksilen ve tetrahidrofuran Merck firmasından temin edilmiştir. Salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit) ve 5-bromosalisilaldehit (5-bromo-2-hidroksibenzaldehit), Cu(CH₃COO)₂·H₂O ve Ni(NO₃)₂·6H₂O Merck firmasından temin edilmiştir. 3-aminopropiltrioksasilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksasilan (AEPTMS) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

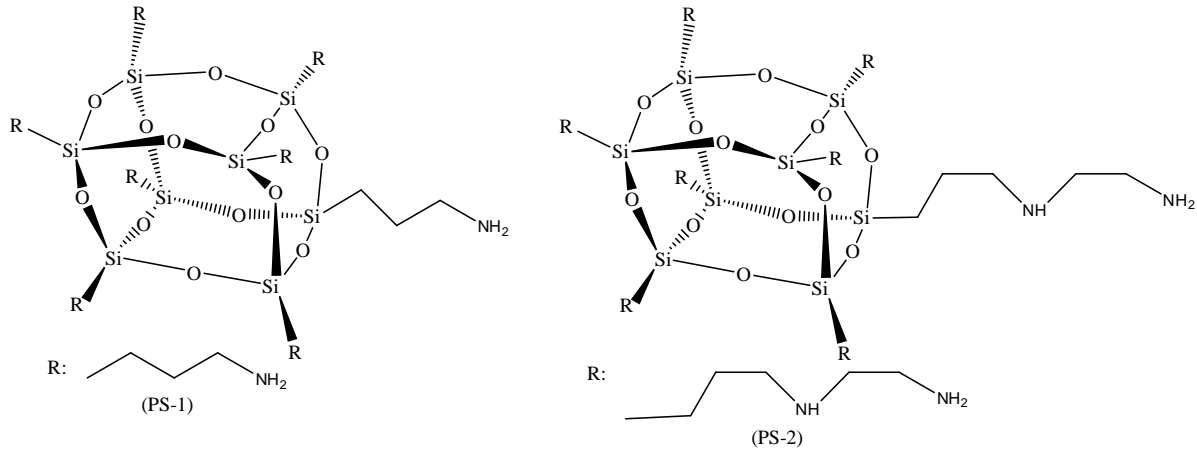
Cihazlar

FT-IR analizleri Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR) Infrared (IR) spektrofotometresi, ¹H-NMR analizleri Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA, ²⁹Si-NMR analizi CP/MAS Bruker 300 MHz spectrometer, USA, Elementel (C,H,N) analizleri LECO-CHNS-932, Magnetik moment analizleri Sherwood Model MK1 Magnetik Suseptibilite cihazı, Metal tayini ICP-OES Agilent 4000 ve Termal analizler TG-DTA DuPont 951 termal analizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Polihedraloligomeriksiloksanların sentezleri

Literatürdeki yöntem modifiye edilerek, aminopropilizobütil POSS (PS-1); 6 mL su, 3 mL bütanol, 0.7 mL asetonitril ve 0.15 mL trietilamin çift boyunlu, düz dipli balon içine aktarılıp ve 50 °C'de 15 dk. boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Gravel ve ark., 1999). Daha sonra 15 mL 3-aminopropiltrioksasilan (APTES) karışım üzerine 10 dk. boyunca damla damla eklenmiştir. 2 gün karıştırılan karışım behere alınıp 100 °C'de 1 saat boyunca ısıtılmıştır. Çözücüsü uçurulan madde alınarak 3 defa THF ile yıkanmıştır. Renksiz ve jölemsi kıvamda madde elde edilmiştir. Süzülen madde 100 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

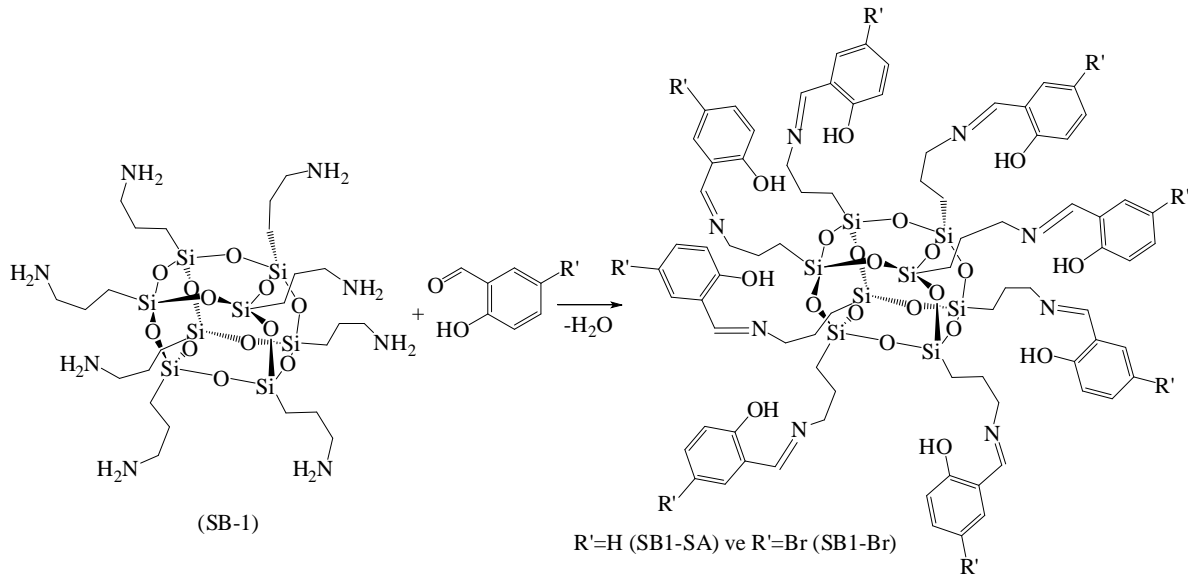
Aminoetilaminopropilizobütil POSS(PS-2); 60 mL izopropilalkol(IPA), 0.17 g trietilamin, 3.24 mL su çift boyunlu, düz dipli balon içine aktarılıp oda sıcaklığında 15 dk.boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 17 mL N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksasilan (AEPTMS) ve 22.5 mL IPA karışımı 30 dakikada damla damla balondaki karışım üzerine eklenmiştir. Daha sonra PS-1 ile benzer işlemler sonucunda PS-2 elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Aminopropilizobütül POSS (PS-1) ve Aminoetilaminopropilizobütül POSS (PS-2)

POSS Schiff bazlarının sentezi

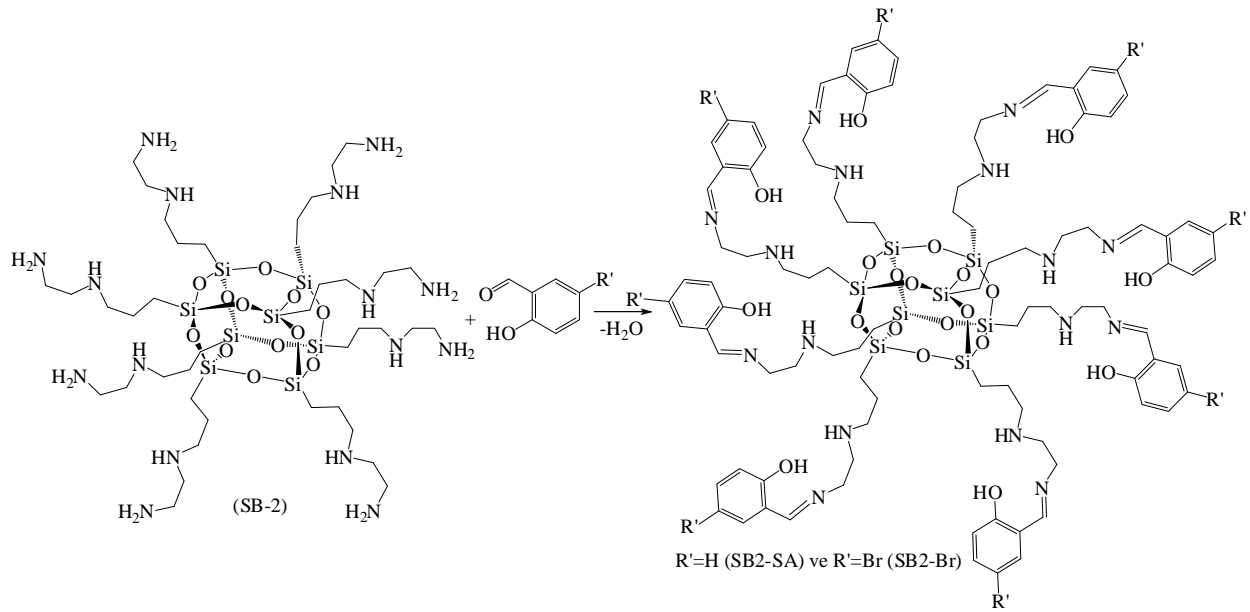
SB1-SA Sentezi; 1.5 g PS-1 (1.7 mmol) tartılarak çift boyunlu, düz dipli balon içerisine aktarılır ve 45 mL metanol ve 45 mL su karışımında, magnetik karıştırıcıda 100 °C' de 45 dk. boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak çözülmüştür. 3.6 mmol salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit) 30 mL metanol içinde çözünerek damlatma hunisine alınıp 30 dakikada PS-1 çözeltisine damla damla ilave edilmiştir (İspir, 2014). Sarı renkli ve kıvamlı bir madde elde edilmiştir. Benzer bir yöntem ile 3.6 mmol 5-bromo salisilaldehit ve çözücüsü olarak 80 mL metanol kullanılarak SB1-Br sentezi yapılmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. SB1-SA ve SB1-Br Schiff bazları sentez şeması

SB2-SA Sentezi; 1.4 g PS-2 (1.1 mmol) tartılarak SB1-SA sentez yöntemine benzer bir şekilde 9 mmol salisilaldehit kullanılarak koyu sarı renkli ve jelimsi SB2-SA maddesi elde edilmiştir.

SB2-SA sentez yöntemine benzer şekilde 9 mmol 5-bromosalisilaldehit ve çözücüsü olarak 80 mL metanol kullanılarak SB2-Br sentezi yapılmıştır (Şekil 4).

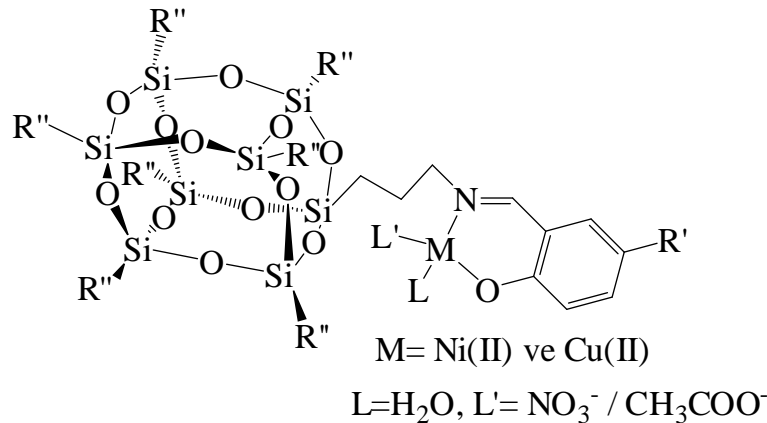


Şekil 4. SB2-SA ve SB2-Br Schiff bazları sentez şeması

POSS Schiff bazları (SB1-SA ve SB1-Br) Metal (Cu^{2+} ve Ni^{2+}) komplekslerinin sentezi

SB1-SA'nın Cu(II) kompleksi; 0.5g (0.3 mmol) SB1-SA ligandı alınıp iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 130 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılarak çözülmüştür. Aynı bir beher içerisinde 0.43 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 130 ml metanol yardımıyla çözülmüştür (Timur ve Demetgül, 2017). Bakır çözeltisi balon içerisine aktarıldığında koyu yeşil renkli karışım elde edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 24 saat $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alınıp ve çözücüsünün bir kısmı uçurulmuştur. Oluşan çökelek süzgeç kağıdından süzülüp, metanol ile birkaç defa yıkanmış ve vakum etüvünde 24 saat $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Aynı şekilde 0.67 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 mL su kullanılarak SB1-SA'nın Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir.

SB1-Br'nin Cu(II) kompleksi için 0.5g (0.2 mmol) SB1-Br ligandı ve 0.34 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kullanılmıştır. Aynı şekilde 0.49 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve çözücüsü olarak 25 mL su kullanılarak SB1-Br'nin Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir (Şekil 5).



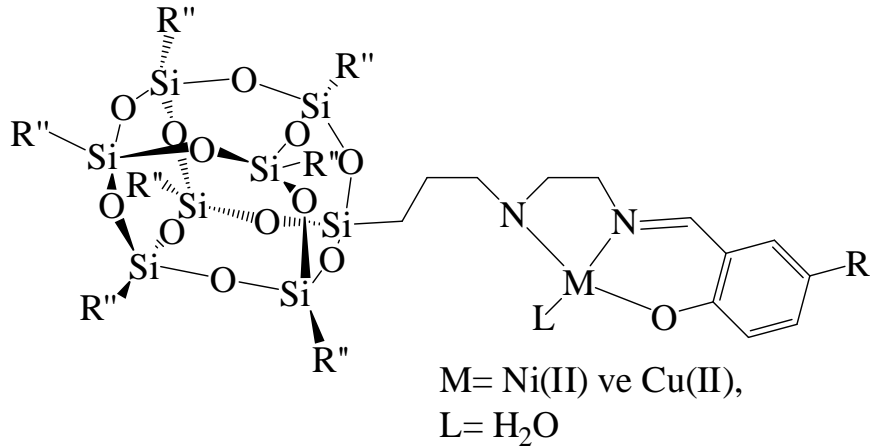
Şekil 5. [Cu(SB1-SA)], [Ni(SB1-SA)] ve [Cu(SB1-Br)], [Ni(SB1-Br)] komplekslerinin sentezi

POSS Schiff Bazları (SB2-SA ve SB2-Br) Metal (Cu^{2+} ve Ni^{2+}) komplekslerinin sentezi

SB2-SA'nın Cu(II) kompleksi [Cu(SB2-SA)]; 0.5g (0.25 mmol) SB2-SA ligandı alınarak iki boyunlu düz dipli balon içerisinde 150 mL DMF yardımı ile magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılarak çözülmüştür. Aynı bir beher içerisinde 0.38 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

100 mL metanolde çözülmüştür. Bakır çözeltisi balon içerisine aktarılıp geri soğutucu altında 24 saat 200 °C’de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda karışım behere alınıp çözücüsü yarıya kadar uçurulmuştur. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp birkaç defa metanol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Aynı şekilde 0.3g (0.15 mmol) SB2-SA ligandı, 120 mL DMF ve 0.33 g Ni(NO₃)₂.6H₂O ve 50 ml su kullanılarak SB2-SA’nın Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir.

SB2-Br’nin Cu(II) kompleksi için 0.5g (0.18mmol) SB2-Br ligandı ve 0.3 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O, kullanılmıştır. Benzer yöntem ile 0.3g (0.1 mmol) SB2-Br ligandı ve 0.25 g Ni(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak SB2-Br’nin Ni(II) kompleksi de sentezlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. [Cu(SB2-SA)], [Ni(SB2-SA)] ve [Cu(SB2-Br)], [Ni(SB2-Br)] komplekslerinin sentezi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde olmayan 4 yeni tip POSS-Schiff bazı ve 8 yeni metal kompleksi olmak üzere 12 yeni sentez gerçekleştirilmiştir. 3-aminopropiltrimetoksisisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisisilan (AEPTMS) ayrı ayrı kullanılarak POSS sentezlenmiş ve bu bileşikler, salisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit bileşikleri kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen Schiff bazları kullanılarak Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. POSS Schiff bazı ligandlarının yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz (C, H, N) teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. İzole edilen metal komplekslerin yapıları ise FT-IR ve ICP-OES, magnetik duyarlılık yöntemi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Sentezlenen 14 bileşiğin renkleri ve verim değerleri Çizelge 1’ de verilmiştir: Sentezlenen PS-1 bileşiğinin beyaz renkli olması ve bu POSS bileşiğinden sentezlenen Schiff bazlarındaki rengin sarı olması burada Schiff bazı ligandı oluştuğuna dair önemli sayılabilecek bir değişiklik olarak değerlendirilmiştir. PS-1 ligandlarının metal komplekslerine bakıldığında ise yine renk değişimi gözlenmiştir. Aynı şekilde PS-2 bileşiğinin Schiff bazlarının turuncu renkte olması ve metal iyonları ile koordine olması sonucu renklerinin değişmesi bir kompleks oluştuğu tespitini desteklemektedir. Ayrıca Çizelge 1’de görüldüğü üzere sentez verimlerinin dağılımı % 40-70 aralığında gerçekleşmiştir.

Sentezlenen POSS bileşikleri ve bunların Schiff bazı ligandlarının % C, H ve N elementlerinin bulunan ve hesaplanan değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. PS-1 bileşiğinin elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde sentezlenen POSS bileşiğinin bulunan değerlerinin hesaplanan değerlere yakın olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin hidrojen ve azot yüzdelerinin Schiff bazı oluşumunda düştüğü, karbon yüzdesinin arttığı görülmektedir. SB1-Br ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesinin SB1-SA ligandındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdesine göre daha düşük olması SB1-Br ligandında benzen

Polihebral Oligomerik Silseskioksan (POSS) Bileşiklerinin Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

halkasına bağlı bulunan ve kütle numarası 79.9 g mol⁻¹ olan Br (brom) atomudur.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin renkleri ve verim değerleri

| Bileşik | Renk | Verim |
|--------------|-------------------|-------|
| PS-1 | Beyaz | %40 |
| SB1-SA | Sarı | %55 |
| SB1-Br | Sarı | %53 |
| [Cu(SB1-SA)] | Koyu yeşil | %62 |
| [Ni(SB1-SA)] | Koyu yeşil | %60 |
| [Cu(SB1-Br)] | Koyu mavi | %65 |
| [Ni(SB1-Br)] | Koyu yeşil | %55 |
| PS-2 | Krem rengi | %70 |
| SB2-SA | Turuncu | %50 |
| SB2-Br | Turuncu | %55 |
| [Cu(SB2-SA)] | Koyu yeşil | %63 |
| [Ni(SB2-SA)] | Toprak rengi | %68 |
| [Cu(SB2-Br)] | Koyu yeşil | %52 |
| [Ni(SB2-Br)] | Kiremit kırmızısı | %48 |

PS-2 bileşiğinde ise elementel analiz değerleri hesaplanan değerlerden az da olsa daha düşük bulunmuştur. Bileşiklerin azot yüzdeleri dikkate alındığında Schiff bazı oluşumunda düştüğü görülmüştür. Bu da öngörülen yapıyı destekler niteliktedir. Ayrıca karbon ve hidrojen yüzdelerinin değişmesi de yapıyı desteklemektedir (Grigoropoulou ve ark., 2008). SB2-SA ligandındaki karbon yüzdesinin artışının SB2-Br ligandındaki artışa göre daha fazla olmasının sebebinin brom atomundan ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 2. Sentezlenen POSS bileşikleri ve ligandların elementel analiz sonuçları

| Bileşik | Bulunan (%) | | | Hesaplanan (%) | | |
|---------|-------------|------|-------|----------------|------|-------|
| | C | H | N | C | H | N |
| PS-1 | 31.68 | 7.23 | 11.92 | 32.70 | 7.32 | 12.71 |
| SB1-SA | 55.25 | 6.23 | 6.36 | 56.05 | 5.64 | 6.54 |
| SB1-Br | 38.81 | 3.83 | 4.51 | 40.97 | 3.78 | 4.78 |
| PS-2 | 38.35 | 7.39 | 17.33 | 39.19 | 8.55 | 18.28 |
| SB2-SA | 55.40 | 7.20 | 10.09 | 56.00 | 6.66 | 10.88 |
| SB2-Br | 39.68 | 5.14 | 7.61 | 42.86 | 4.80 | 8.33 |

Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-OES sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Metal komplekslerinin muhtemel yapıları ICP-OES sonuçları dikkate alınarak önerilmiştir. Kompleks yapılarının hesaplanan metal içeriği analiz sonucunda bulunan değerler ile uyum göstermiştir.

Çizelge 3. Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-OES sonuçları

| Bileşik | Sentezlenen metal (%) | Teorik metal (%) |
|--------------|-----------------------|------------------|
| [Cu(SB1-SA)] | 11.23 | 12.97 |
| [Ni(SB1-SA)] | 6.10 | 12.10 |
| [Cu(SB1-Br)] | 9.20 | 9.81 |
| [Ni(SB1-Br)] | 3.70 | 9.13 |
| [Cu(SB2-SA)] | 10.10 | 11.07 |
| [Ni(SB2-SA)] | 7.44 | 10.31 |
| [Cu(SB2-Br)] | 7.21 | 8.68 |
| [Ni(SB2-Br)] | 6.50 | 8.07 |

Sentezlenen POSS türevleri, Schiff bazları ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarındaki bazı titreşim değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. PS-1 için; Si-O-Si gerilmesi 1001 cm⁻¹, alifatik amin 3290 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2929 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir (Tingaut ve ark., 2011). SB1-SA Schiff bazı için; alifatik -NH₂ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi 1007 cm⁻¹, C-H gerilmesi 2923 cm⁻¹, C=N gerilmesi 1630 cm⁻¹, Ar(C-H) gerilmesi 3040-3600 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. Aynı şekilde SB1-Br ligandı içinde alifatik -NH₂ pikinin kaybolduğu görülmektedir. Si-O-Si gerilmesi

1011 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2926 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1632 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3040 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir (Arshadi ve Ghiaci, 2011).

[Cu(SB1-SA)] metal kompleksi için farklı pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler merkez Cu(II) iyonuna Schiff bazı ile birlikte koordine olan ligandların (H_2O) bağ titreşimlerini gösterir niteliktedir. Si-O-Si gerilmesi 1123 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2924 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1620 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3346-3437 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. [Ni(SB1-SA)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1120 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2923 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1612 cm^{-1} ve Ar(C-H) gerilmesi 3300 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiştir.

[Cu(SB1-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1101 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2922 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1620 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3200 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. [Ni(SB1-Br)] metal kompleksi için Si-O-Si gerilmesi 1099 cm^{-1} , C-H gerilmesi 2924 cm^{-1} , C=N gerilmesi 1614 cm^{-1} , Ar(C-H) gerilmesi 3500 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

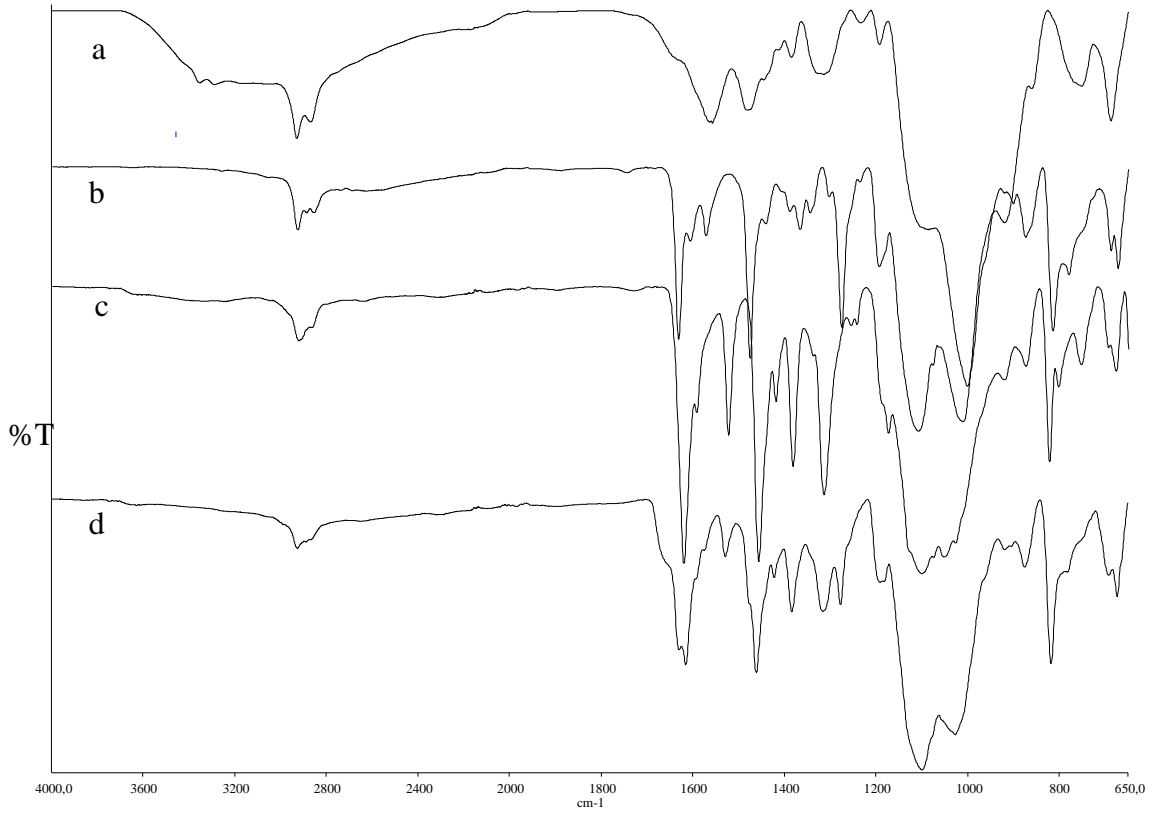
Çizelge 4. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları (cm^{-1})

| Bileşik | Si-O-Si | Alifatik NH_2 | C-H | C=N | Ar(C-H) |
|--------------|---------|------------------------|------|------|-----------|
| S-1 | 1001 | 3290 | 2929 | --- | --- |
| PS-2 | 1013 | 3250 | 2926 | --- | --- |
| SB1-SA | 1007 | --- | 2923 | 1630 | 3040-3060 |
| SB1-Br | 1011 | --- | 2926 | 1632 | 3040 |
| SB2-SA | 1102 | --- | 2928 | 1630 | |
| SB2-Br | 1102 | --- | 2924 | 1633 | |
| [Cu(SB1-SA)] | 1123 | --- | 2924 | 1620 | 3346-3437 |
| [Ni(SB1-SA)] | 1120 | --- | 2923 | 1612 | 3300 |
| [Cu(SB1-Br)] | 1101 | --- | 2922 | 1620 | 3200 |
| [Ni(SB1-Br)] | 1099 | --- | 2924 | 1614 | 3500 |
| [Cu(SB2-SA)] | 1088 | --- | 2925 | 1626 | |
| [Ni(SB2-SA)] | 1077 | --- | 2931 | 1642 | |
| [Cu(SB2-Br)] | 1051 | --- | 2926 | 1631 | |
| [Ni(SB2-Br)] | 1086 | --- | 2925 | 1642 | |

PS-1, SB1-Br, [Cu(SB1-Br)] ve [Ni(SB1-Br)] bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. SB1-SA ve SB1-Br Schiff bazlarındaki C=N gerilmesi 1630 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} arasında görülmüştür (Durak ve ark., 2013). Metal komplekslerinde ise C=N gerilmesinde bir kayma olduğu görülmektedir. Bu durum N atomlarının metal iyonlarıyla koordinasyona girdiğini gösterir niteliktedir.

PS-1, ligandları ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum sonuçlarına benzer şekilde gözlemlenen titreşim bandlarının önerilen yapıları destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

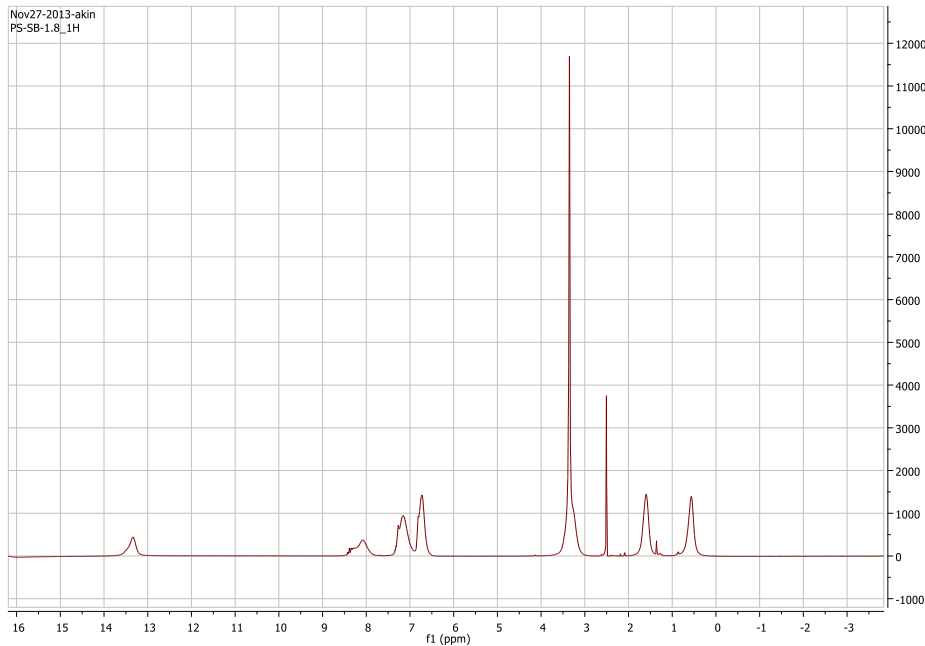
Çalışmada sentezlenen bazı bileşiklerin ^1H NMR spektrumları DMSO'da çözülerek alınmış ve sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir. PS-1 için beklenildiği gibi 3 tane $-\text{CH}_2$ ve $-\text{NH}_2$ piki olmak üzere 4 tane pik görülmüştür (Wheeler, ve ark., 2006). En önemli bulgulardan olan aromatik halkaya (6.5-7.5 ppm) ve $-\text{CH}=\text{N}'\text{e}$ (8.5 ppm) ait piklerin net bir şekilde gözlemlenmiş olması hedeflenen yapıların sentezlendiği tespitini desteklemiştir (Şekil 7) (Berber ve Arslan, 2020).



Şekil 6. PS-1 (a), SB1-Br (b), [Cu(SB1-Br)] (c) ve [Ni(SB1-Br)] (d) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

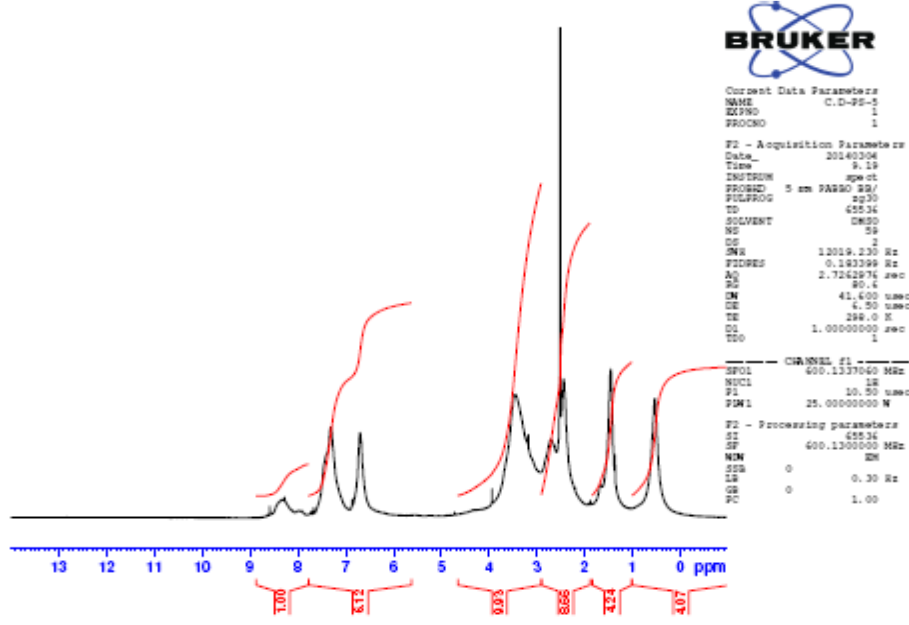
Çizelge 5. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum sonuçları (ppm)

| Bileşik | NH ₂ | CH ₂ (1) | CH ₂ (2) | CH ₂ (3) | CH ₂ (4) | CH ₂ (5) | Ar-H | CH=N |
|---------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------|------|
| PS-1 | 8.2 | 0.5 | 1.5 | 2.5 | --- | --- | --- | --- |
| SB1-SA | --- | 0.5 | 1.5 | 3.5 | --- | --- | 6.5-7.5 | 8.5 |
| SB1-Br | --- | 0.5 | 1.5 | 3.5 | --- | --- | 6.5-7.5 | 8.5 |
| SB2-SA | --- | 0.5 | 1.5 | 2.5 | 3 | 3.5 | 6.5-7.5 | 8.5 |
| SB2-Br | --- | 0.5 | 1.5 | 2.5 | 3 | 3.5 | 6.5-7.5 | 8.5 |



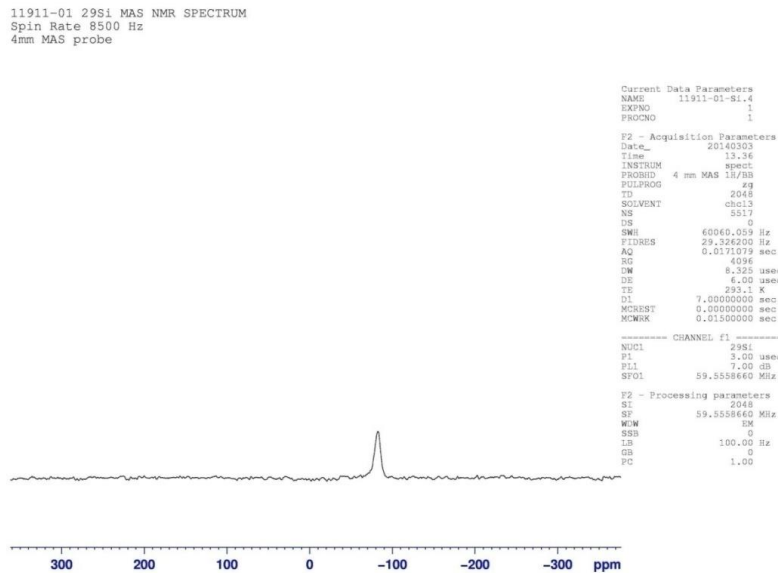
Şekil 7. SB1-SA Ligandının ¹H-NMR Spektrumu

SB2-Br ligandında 2.5 ve 3 ppm noktasına bakıldığında bir pikin omuz verdiği görülmektedir. Bu da 0-5 ppm aralığında 5 tane pik olduğunu göstermektedir (Şekil 8). PS-1 ve ligandlarına benzer şekilde PS-2'nin de Schiff bazı ligandlarının sentezlendiğini gösteren aromatik hidrojenlere ait 6.5-7.5 ppm aralığındaki pikler ve CH=N'e ait 8.5 ppm pikleridir.



Şekil 8. SB2-Br ligandının ¹H-NMR Spektrumu

SB1-Br ligandı için katı faz ²⁹Si NMR'ı alınmıştır. NMR sonuçlarında 110-120 ppm aralığında tek bir pik olduğu görülmektedir (Şekil 9). Kafes formun birbiriyle tam olarak kapandığı ve açıkta bir Si ucunun kalmadığı anlaşılmaktadır (Hill ve Fink, 2008).



Şekil 9. SB1-Br Ligandının ²⁹Si-NMR Spektrumu

Metal komplekslerin geometrik yapıları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilen magnetik duyarlılık ölçümleri sonucu Çizelge 6'da verilmiştir. Magnetik moment değerleri hesaplamalarında komplekste bulunan metal yüzdeleri dikkate alınmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde

sentezlenen Cu (II) komplekslerinin geometrileri hakkında kesin bir kanaate ulaşılamasa da bileşikte Cu(II) varlığını ispatlamış olması açısından önemli bulunmuştur.

Çizelge 6. Sentezlenen metal komplekslerinin magnetik moment verileri

| Bileşikler | Magnetik moment (BM) |
|--------------|----------------------|
| [Cu(SB1-SA)] | 1.75 |
| [Ni(SB1-SA)] | 2.79 |
| [Cu(SB1-Br)] | 1.88 |
| [Ni(SB1-Br)] | 2.70 |
| [Cu(SB2-SA)] | 1.40 |
| [Ni(SB2-SA)] | 2.75 |
| [Cu(SB2-Br)] | 2.39 |
| [Ni(SB2-Br)] | 2.76 |

Elde edilen veriler ışığında Cu(II) komplekslerinin en olası geometrilerinin tetrahedral olabileceği sonucuna varılmıştır. Sentezlenen Ni(II) komplekslerinin magnetik moment değerlerinin de tetrahedral geometrileri doğrulayabilecek aralıklarda olduğu görülmüştür (Tümer ve ark., 1997).

SONUÇ

Çalışma sonuçlarına göre; Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi önemli sayılabilecek değerdeki verimle ve saflıkta yapılmıştır. POSS türevi olarak sentezlenmiş Schiff bazlarının Cu²⁺ ve Ni²⁺ geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiş, yapı ve özellikleri belirlenmiştir. Çok geniş kullanım alanı olan POSS türevlerinin yenilerinin sentezlenmesi hem akademik hem de endüstriyel açıdan önemli olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin gelecek çalışmalarda kullanılma potansiyelinin yüksek olacağı düşünülmektedir. Üç boyutlu yapılarla sahip olmalarından dolayı bu sentezlenen POSS türevi metal komplekslerinin katalitik sistemlerde kullanım alanını genişletebileceği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Allan JR, Gardner AR, McCloy B, Smith WE, 1992. Structural and thermal studies of the chlorocomplexes of cobalt, nickel and copper with 2,6- diaminopyridine and an assessment of their suitability as antistatic additives for polyethylene. *Thermochimica Acta*, 208: 125-131.
- Arshadi M, Ghiaci M, 2011. Highly efficient solvent free oxidation of ethylbenzene using some recyclable catalysts: The role of linker in competency of manganese nanocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 399: 75-86.
- Berber N, Arslan M, 2020. Preparation and characterization of some Schiff base compounds. *Adıyaman University Journal of Science*, 10(1):179-188.
- Durak D, Delikanlı A, Demetgül C, Kani İ, Serin S, 2013. Crystal structure of an unsymmetrical Schiff base, immobilization of its cobalt and manganese complexes on a silica support, and catalytic studies. *Transition Metal Chemistry*, 38:199-206.
- Gravel MC, Zhang C, Dinderman M, Laine RM, 1999. Octa(3-chloroammoniumpropyl) octasilsesquioxane. *Applied Organometallic Chemistry* 13: 329-336.
- Grigoropoulou G, Stathi P, Karakassides MA, Louloudi M, Deligiannakis Y, 2008. Functionalized SiO₂ with N-, S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1-3): 25-35.

- Gündüz T, 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- Harrison PG, 1997. Silicate cages:precursors to new materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, 542:141.
- Hill A, Fink MJ, 2008. *Advances in Organometallic Chemistry*. Academic Press, Volume 57, pp 50-52, USA.
- İspir E. 2014. Synthesis and characterization of silica-supported Schiff base ligands and their metal complexes: applications as catalysts for the oxidation of alkanes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 189:1644–1655.
- Lichtenhan JD, Schwab JJ, Feher FJ, Soulivong D, 1999. U.S. Patent 5942638.
- Mehta A, Tembe G, Białek M, Parikh P, Mehta G, 2012. Synthesis and catalytic studies of Ti-anchored disilanol isobutyl-POSS/alkylaluminum system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361-362: 17-28.
- Scovill JP, 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones 3. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25(10): 1261-1264.
- Serin S, 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri, geçiş metalleri ile kompleks formasyonları. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon (Basılmış).
- Tarafder MTH, Mial LMA, 1986. Novel peroxo complexes of zirconium containing organicligants, *Inorganic Chemistry*, 25(13): 2265-2268.
- Timur M, Demetgül C, 2017. Synthesis and metal ion uptake studies of silica gel -immobilized schiff base derivatives and catalytic behaviors of their Cu(II) complexes. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(4): 111-122.
- Tingaut P, Hauert R, Zimmermann T, 2011. Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 2011(21): 16066–16076.
- Tümer M, Köksal H, Serin S. Patat Ş, 1997. Synthesis and characterization of some cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes with Schiff bases derived from the reaction of 4-hydroxysalicylaldehyde and o-vanillin with 3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyaniline. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27(1): 59-68.
- Wheeler PA, Fu BX, Lichtenhan JD, Weitao J, Mathias LJ, 2006. Incorporation of metallic POSS, POSS copolymers, and new functionalized poss compounds into commercial dental resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 2856–2862.
- Xie K, Yanli Z, Si C, 2010. Synthesis and characterization of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes (R-POSS) containing multi-N-methylol groups. *Journal of Organometallic Chemistry*. 695(5): 687-691.