

ONO Tip Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Özellikleri ve Termal Çalışmaları

Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI¹ , Mehmet SÖNMEZ*² , Gökhan CEYHAN³ 

¹Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

² Gaziantep Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

³Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş MYO, Gıda Teknolojisi Bölümü, 46100, Kahramanmaraş, Türkiye

(Alınış / Received: 25.01.2019, Kabul / Accepted: 12.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

ONO tip Schiff baz kompleks,
N-aminopirimidin-2-on,
5-kloro-2-
hidroksiasetofenon,
Katalitik özellik

Özet: 5-kloro-2-hidroksiasetofenon ve 1-Amino-5-Benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on'dan (N-aminopirimidin-2-on) türeyen Schiff bazının bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bütün bileşikler elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik moment ölçümü, IR, UV-Vis, kütle ve NMR (sadece Pd(II)) gibi spektral ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Pd(II) kompleksi kare düzlem geometriye sahipken, diğer kompleksler oktahedral yapıya sahiptir. Kompleksler iletkenlik özelliğine sahip değildir. Cu(II) ve Co(II) kompleksleri kısmi antiferromanyetik özellik gösterirken, Pd(II) kompleksi diyamanyetik özelliktedir. Schiff baz bileşiği ve yeni sentezlenen kompleksleri mikrodalga ışını altında sikloheksan oksidasyonu için incelenmiştir. Hem mikrodalga gücü hem de yeni katalizörlerin sikloheksanın (CyH) sikloheksanon (Cy=O) ve sikloheksanole (Cy-OH) seçici yükseltgenmesini etkilediği görülmüştür. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin liganda ve diğer komplekslere oranla sikloheksanın oksidasyonu reaksiyonunda daha aktif oldukları bulunmuştur.

Synthesis, Characterization, Catalytic Properties and Thermal Studies of ONO Type Schiff Base Complexes

Keywords

ONO type Schiff base
complexes,
N-aminopyrimidine-2-one,
5-chloro-2-
hydroxyacetophenone,
Catalytic properties

Abstract: Some metal complexes were synthesized from Schiff base derived from 5-chloro-2-hydroxyacetophenone and N-aminopyrimidine-2-one. All compounds were characterized by elemental analyses, molar conductivity and magnetic measurements, IR, UV-Vis, Mass and NMR (for Pd (II)) spectral and analytic techniques. While Pd(II) complex displayed square planar geometry, the others exhibited octahedral geometry. The whole complexes showed non-electrolytic behavior. While Cu(II) and Co(II) complexes exhibited partial antiferromagnetic properties, Pd(II) complex showed diamagnetic property. Schiff base compound and new synthesized its some complexes were evaluated for cyclohexane oxidation under microwave irradiation. Both the microwave power and the novel catalysts were found to affect the selective oxidation of cyclohexane (CyH) to cyclohexanone (Cy = O) and cyclohexanol (Cy-OH). Cu(II) and Co(II) complexes were found to be more active in the reaction of the oxidation of cyclohexane than in the ligand and other complexes.

1. Giriş

Schiff bazları primer aminler ve karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu yoluyla oluşan ve azometin bağı içeren bileşiklerdir. Schiff bazları ve komplekslerinin birçok farklı katalitik uygulamaları vardır. Bu katalitik uygulamalar arasında oksidasyon, olefinlerin aziridasyonu ve Kumada-Tamao-Corriu birleşme reaksiyonu gibi uygulamalar gösterilebilir

[1-3]. Literatür incelemesi yapıldığında genel olarak katalitik aktivite uygulamalarında metal komplekslerin ligandlara oranla çok daha aktif oldukları görülmektedir [4-7]. Bu da son zamanlarda metal komplekslerine olan ilgiyi artırmıştır. Araştırmalar Schiff baz komplekslerinin katalitik uygulamalarda seçici, etkili ve hatta enantioseçici özellikte olduklarını göstermektedir [8-10].

Pirimidinler DNA ve RNA yapısında bulunan, birçok önemli proseste rol alan ve farmakolojik öneme sahip olan yapılardır [11]. Pirimidinler ve türevi bileşiklerin birçok donör atomu bulunduğundan dolayı koordine olmaya eğilimli bileşiklerdir. Bu nedenle bu bileşikler metal komplekslerinin sentezinde kullanılmaktadır [12]. Bu çalışmada 5-kloro-2-hidroksiasetofenon ile *N*-aminopirimidin-2-on bileşiğinin 1:1 kondenzasyonundan elde edilen Schiff baz ligandının Pd(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler NMR, FT-IR, kütle, UV-Vis gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerin yanı sıra elementel analiz, manyetik duyarlılık, elektrolitik iletkenlik ve TGA-DTA ile karakterize edilip, termal çalışmaları ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen yeni Schiff baz komplekslerinin katalitik çalışmaları mikrodalga ışığında sikloheksanın oksidasyonu üzerine yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Asetonitril, n-bütanol, dietileter, toluen, THF, EtOH, MeOH, DMF, 5-kloro-2-hidroksiasetofenon, Co(AcO)₂·4H₂O, Cu(AcO)₂·H₂O, Ni(AcO)₂·4H₂O ve Pd(AcO)₂ gibi çalışmada kullanılan malzemeler Sigma-Aldrich ve Merck'in Türkiye'deki distribütör firmalarından sağlanmıştır. Tüm çözücüler kullanılmadan önce kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Başlangıç maddesi olan 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (*N*-aminopirimidin-2-on) literatüre uygun bir şekilde sentezlenmiştir [13, 14]. Elementel analiz değerleri Thermo Scientific Flash 2000 marka ve modellenli elemental analiz cihazıyla kaydedilmiştir. Schiff baz ligand ve komplekslerinin molar iletkenliği ise Thermo Scientific electron corporation model kondüktivimetre kullanılarak oda sıcaklığında ve DMF çözücüsünde belirlenmiştir. UV-Vis spektrumu PG Instruments T80+UV/Vis. Spektrometre ile ölçülmüştür. Örnekler DMF içinde çözülmüş ve spektrum 190-1100 nm arası taranmıştır. Komplekslerin manyetik moment değerleri Sherwood Scientific model cihazda ölçülmüştür. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Bruker High Performance Digital FT-NMR (400 MHz) spektrometrede örnekler d₆-DMSO'da çözülerek ve iç standart olarak TMS kullanılarak kaydedilmiştir. FT-IR spektrumunda 4000-400 cm⁻¹ aralığında Shimadzu FTIR (8000) model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Termal davranışlar ise SetaramLabsys TGA/DTA model termal analiz cihazında 20-870 °C ve hava ortamında ısıtılmıştır.

2.2. Ligand sentezi (HL)

1-[[1-(5-kloro-2-hidroksifenil)etiliden]amino]-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-on [HL] Schiff bazı literatüre göre sentezlenmiştir [11]. *N* aminopirimidin-2-on (0.291 g, 0.1 mmol) 40 mL n-

bütanolde çözüldükten sonra üzerine 5-kloro-2-hidroksiasetofenon (0.17 g, 0.1 mmol) ve katalizör olarak ise sodyum asetat eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat 100 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulunca katı ürün süzüldü ve asetonitril-metanol (4:1) karışımında kristallendirildi [11].

2.3. Komplekslerin genel sentezi

0.22 g (0.5 mmol) (HL) ligand 20 mL THF/MeOH (4:1) çözücü karışımında çözüldü. 0.25 mmol M(AcO)₂·nH₂O metal tuzu 10 mL MeOH'de çözülerek yavaşça ligandın üzerine eklendi. Karışım 65 °C de 40 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon ürünü filtre edildi, soğuk metanolle yıkandı ve vakumlu desikatörde kurutuldu. [Cu(L)₂], [Co(L)₂], [Ni(L)₂].5H₂O ve [Pd(L)₂] kompleksleri sırasıyla Cu(AcO)₂·H₂O (0.25 mmol, 0.05 g), Co(AcO)₂·4H₂O (0.25 mmol, 0.063 g), Ni(AcO)₂·4H₂O (0.25 mmol, 0.062 g) ve Pd(AcO)₂ (0.25 mmol, 0.056 g) metal tuzları kullanılarak genel prosedürdeki gibi sentezlenmiştir. (Şekil 1 ve Şekil 2) Komplekslerin karakterizasyon dataları aşağıda verilmiştir.

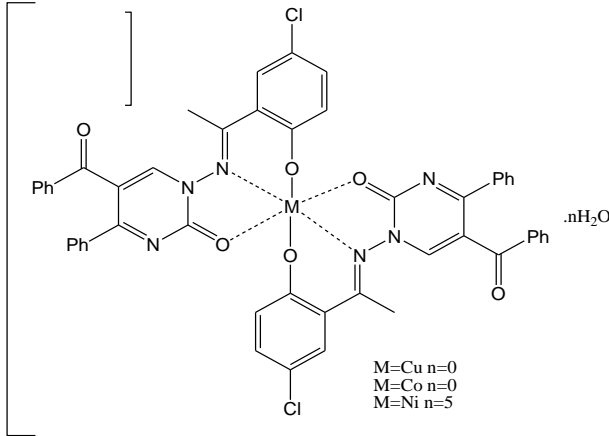
[Cu(L)₂]: [Verim: 0.094 g, 40%] Kahverengi katı bileşik. 250°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₃₄Cl₂CuN₆O₆ (949.29): C, 63.26; H, 3.61; N, 8.85. Bulunan: C, 62.80; H, 3.55; N, 8.93 %. IR / cm⁻¹: 3121m, 1715s, 1599s, 1362w, 534w, 434w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: 1.61 BM. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.59 μS/cm. UV-Vis (DMF, nm, (Abs)): 400 (0.090), 330 (0.710), 298 (0.593), 294 (0.585). API-ES (MeOH): m/z 950.1 [Cu+2(L)+H⁺].

[Co(L)₂]: [Verim: 0.22 g, 47%] Açık kahverengi katı bileşik. 287°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₃₄Cl₂CoN₆O₆ (943.1): C, 63.57; H, 3.63; N, 8.90. Bulunan: C, 63.95; H, 4.08; N, 9.19 %. IR / cm⁻¹: 3081m, 1688s, 1595s, 1355w; 536w; 443w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: 1.87 BM. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.57 μS/cm. UV-Vis (DMF, nm, (Abs)): 420 (0.080), 330 (0.667), 291(0.669). API-ES (MeOH): m/z 944.1 [Co + 2(L) + H⁺].

[Ni(L)₂].5H₂O: [Verim: 0.18 g, 34%] Yeşil renkli katı bileşik. 267°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₄₄Cl₂N₆NiO₁₁ (1032,2): C, 58.05; H, 4.29; N, 8.12. Bulunan: C, 58.04; H, 4.16; N, 8.08 %. IR / cm⁻¹: 3185m, 3060m, 1655s, 1612s, 1360w, 543w, 429w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: 2.80 BM. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.41 μS/cm. UV-Vis (DMF, nm, (Abs)): 430 (0.115), 330 (0.464), 285 (0.623). API-ES (MeOH): m/z 946.1 [Ni+2(L)+2H⁺].

[Pd(L)₂]: [Verim: 0.25 g, 50%] Kiremit kırmızısı renkli katı bileşik. 260°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₃₄Cl₂N₆O₆Pd (990.17): C,60.53; H, 3.45; N, 8.47. Bulunan: C, 60.52; H, 3.51; N, 8.63 %. IR / cm⁻¹: 3100m, 1689s, 1603s, 1349w, 551w, 435w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: diyamanyetik. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.38

$\mu\text{S/cm}$. UV-visible (DMF) [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, (Abs)]: 445 (0.225), 310 (0.667), 266 (0.975). API-ES (MeOH): m/z 992.1 [Pd + 2(L)+2H⁺]. ¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ (ppm); s, singlet; d, dublet; m, multiplet: 9.97 (s, 2H, H-6), 7.61 (s, 4H, H-2', H-6'), 7.47 (d, 4H, $J=7.28$ Hz, H-2'', H-6''), 7.35 (d_d, 2H, H-6'''), 7.21 (d, 2H, $J=7.28$ Hz, H-4'''), 7.07-7.17 (m, 12H, Harm). 7.01 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, H-3'''), 3.8 (t, 6H, CH₃). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO, ppm), δ 195.33 (C=O)_{benzoil}, 163.88 (C=O)_{pirimidin halka}, 161.06 (C=N), 146.27, 139.76, 134.64, 131.41, 130.38, 130.01, 129.11, 128.27, 127.75, 118.59, 116.68, 107.20 (aromatik karbonlar), 59.39 (CH₃).



Şekil 1. HL ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin önerilen yapısı

Mikrodalga ışın altında sikloheksanın katalitik oksidasyon çalışmalarında sentez tüpü içerisine katalizör (0.02 mmol), sikloheksan (2 mmol) ve H₂O₂ (4 mmol) koyulmuş ve 600 watt 'da 15 dakika boyunca mikrodalga ışınlarına maruz bırakılmıştır. Katalizör:substrat:oksidant oranı sırasıyla 1:100:200 şeklindedir [15]. Her oksidasyon denemesi için kompleksler 3 mL asetonitril içerisinde çözülmüş ve üzerine sikloheksan ve H₂O₂ eklenerek mikrodalga sentez tüpüne konmuştur. Sentez tüplerinin kapakları kapatıldıktan sonra, sentez tüpleri Berghof MWS3+ mikrodalga fırının içine yerleştirilmiş ve mikrodalga programı 15 dakika boyunca 600 watt gücünde uygulanmıştır. Sıcaklık 100 °C'ye ayarlanmış ve otomatik olarak kontrol edilmiştir. Çözücü ve substratın buharlaşması nedeniyle basınç 30 bar'a yükselmiştir. Daha sonra oksidasyon işlemini durdurmak için sentez tüplerine H₂O (1.5 mL) eklenmiştir. Organik asitler dışındaki yükseltgenme ürünleri olan organik bileşikler 5 mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilerek ortamdan alınmıştır. Bu bileşikler GC ve GC-MS cihazıyla karakterize edilmiştir. Analizlerden önce hazırlanan harici kalibrasyon eğrilerinden CyH, Cy-OH ve Cy=O miktarları hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

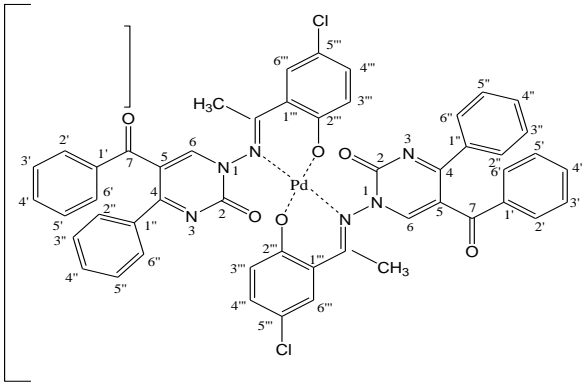
Schiff baz kompleksleri ligand (HL) ve Cu(AcO)₂·H₂O, Co(AcO)₂·4H₂O, Ni(AcO)₂·4H₂O ve Pd(AcO)₂ metal tuzlarının 1:2 oranında gerçekleşen reaksiyonundan

elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin hepsi renkli, hava ortamında kararlı olan katı bileşiklerdir. Genel olarak THF, DMF, MeOH ve EtOH de çözünmektedir. Komplekslerin elementel analiz dataları incelendiğinde komplekslerin genel formülünün [M(L)₂·nH₂O] olduğu görülmüştür. Bu formüldeki L HL ligandının anyonik formudur. Komplekslerin önerilen yapısı analitik datalarla oldukça uyum içerisindedir. Komplekslerin rengi, verimi, erime noktası, IR, UV-Vis ve manyetik moment sonuçları materyal metot kısmında ayrıntılarıyla belirtilmiştir. Komplekslerin DMF içerisinde 2x10⁻⁵ M konsantrasyondaki, molar iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerler 0.59-1.87 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ arasında kaydedilmiştir. Bu sonuçlara göre kompleksler elektrolitik iletkenliğe sahip değildir [16].

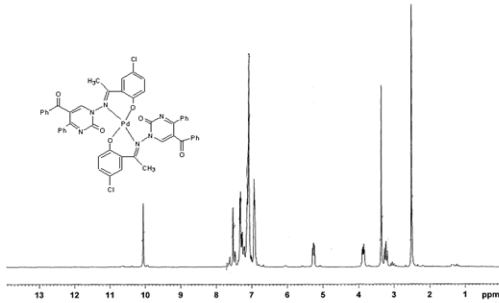
HL ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 1609 cm^{-1} de karakteristik absorpsiyon bandı olan $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmesi gözlenmektedir [17]. Komplekslerde bu karakteristik bandın yukarı (9-18 cm^{-1}) ve aşağı (17 cm^{-1}) kaydığı görülmektedir. Bu kaymalar kompleksleşmede metal iyonunun azometin azotunu kullandığını göstermektedir [18]. Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3205 cm^{-1} de geniş bir O-H gerilme bandı gözlenmektedir. Bu band komplekslerin tamamında kaybolmuştur. Tüm komplekslerin IR spektrumlarında 1342-1360 cm^{-1} fenolik bandın aşağı ve yukarı (5-41 cm^{-1}) frekans kaydığı görülmüştür. Bu da fenolik $\nu(\text{C}-\text{O})$ grubun oksijen atomunun deproton olup metal iyonuyla koordinasyona girdiğini akla getirmektedir [19]. HL ligandında 1649 cm^{-1} de görülen zayıf absorpsiyon bandı $\nu(\text{C}=\text{O})$ pirimidin gerilme titreşimine aittir [11,20]. Bu band Cu(II) ve Co(II) da görülmemekle beraber Ni(II) de 1657 cm^{-1} 'e yüksek frekansa kaymıştır. Bu da pirimidin halkasına ait karbonil grubunun koordinasyona katıldığını göstermektedir [21]. Diğer taraftan Pd(II) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde pirimidin halkası üzerindeki karbonil grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim bandının olduğu gibi durduğu gözlenmiştir. Bu da Pd(II) kompleksinin oluşumunda pirimidin üzerindeki karbonil grubunun koordinasyona katılmadığını göstermektedir [22]. Pd(II) kompleksi oluşurken Schiff bazının fenolik oksijeni ve azometin grubunun azotu üzerinden bidentat olarak kompleksleşmeye girdiği düşünülmektedir (Şekil. 2). Komplekslerde 551-429 cm^{-1} aralıklarında yeni bantların oluştuğu görülmüştür. Yeni oluşan bantlar sırasıyla $\nu(\text{M}-\text{N})$ ve $\nu(\text{M}-\text{O})$ bantlarıdır [17, 18, 23]. Ni(II) kompleksindeki koordinasyon suyunun varlığı 3443 cm^{-1} deki geniş bir band, 750-800 cm^{-1} de düzlem içi sallanma ile 700-720 cm^{-1} de düzlem dışı sallanma titreşim bantları ile belirlenmiştir [23].

HL ligand ve Pd(II) kompleksinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları *d*₆-DMSO çözücü kullanılarak alınmıştır. Diğer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri paramanyetik özellikte olduklarından NMR spektrumları alınamamıştır. Ligandın ¹H-NMR

spektrumu incelendiğinde δ 10.68 ppm'de singlet olarak fenolik proton [24], δ 9.97 ppm de ise piridin halkasına ait proton singlet olarak görülmektedir. Liganda ait aromatik bölgedeki protonlar multipler olarak 7.01-7.61 ppm arasında gözlemlenmiştir [11]. Pd(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde tek bir farkla ligandın sinyalleriyle yaklaşık olarak aynı yerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Liganda gözlenen fenolik proton Pd(II) kompleksinde kaybolmuştur (Şekil 3). Bu da fenolik protonun kompleksleşme deprotonasyonu olarak koordinasyona katıldığına bir kanıt olarak görülmektedir. Ligandın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 195 ppm, 163 ppm ve 161 ppm'de görülen piklerin sırasıyla (C=O) grup (C7), (C=O) grup (C2) ve (C=N) grubuna ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 2) [25].

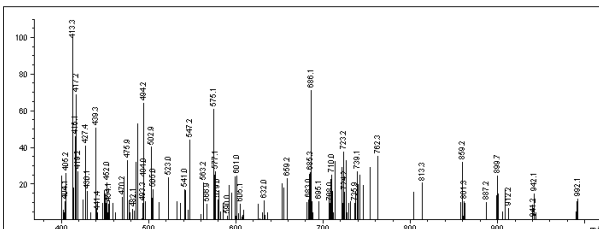


Şekil 2. Pd(II) kompleksinin önerilen yapısı

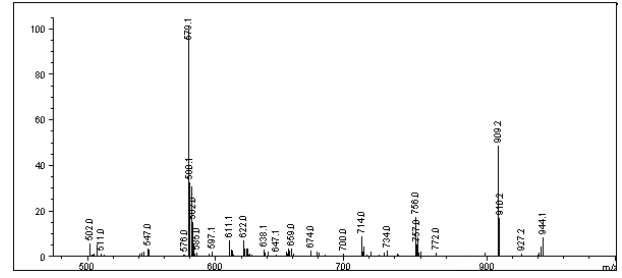


Şekil 3. Pd(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Schiff baz metal komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon piklerinin şu şekilde olduğu gözlemlenmiştir: m/z : 950.1 [Cu+2(L)+1], m/z : 944.1 [Co+2(L)+1], m/z : 946.1 [Ni+2(L)+2], m/z : 992.1 [Pd+2(L)]. Pd(II) ve Co(II) Schiff baz komplekslerinin kütle spektrumları Şekil 4 ve Şekil 5 olarak verilmiştir.



Şekil 4. Pd(II) kompleksinin API-ES kütle spektrumu



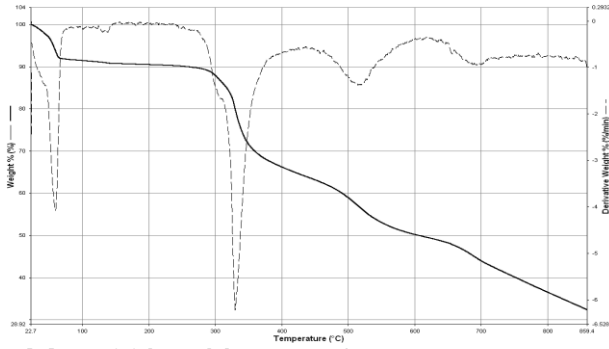
Şekil 5. Co(II) kompleksinin API-ES kütle spektrumu

Schiff baz ligand ve komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları DMF çözücüsü içerisinde alınmıştır. Materyal ve metod bölümünde ayrıntılarıyla datalar verilmiştir. 290-303 nm dalga boyları arasında aromatik halkalardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon pikleri görülmüştür [17, 23]. Ligandın UV-Vis spektrumunda 330 nm'de C=N imin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlemlenmiştir. Kompleksleşme esnasında bu bandın aşağı dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Bu da komplekslerde metal iyonunun imin grubunun azotu üzerinden koordine olduğu düşüncesini güçlendirmektedir. Komplekslerin UV-Vis spektrumunda 400-445 nm arasında görülen absorpsiyon bandlarının (metalden liganda ya da ligandan metale) yük transfer bandları ve fenolat donör oksijeninin ortaklanmamış elektron çiftlerinden metal iyonlarına olan geçişler olduğu düşünülmektedir [18, 26]. Tüm komplekslerin elektronik spektrumlarında benzer geçişler gözlemlenmiştir. Dahası komplekslerde görünür bölgede ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transfer geçişleri d-d geçişlerini maskeleydiği için bu geçişler belirlenememiştir.

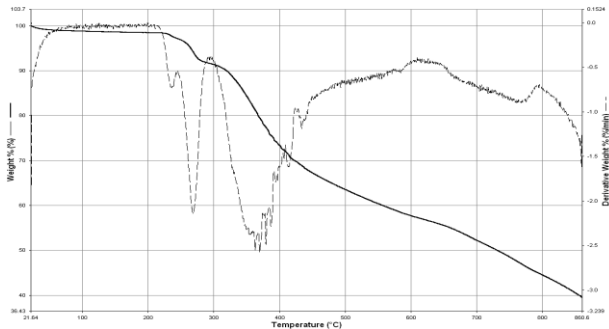
Manyetik moment değerlerine bakıldığında, Co(II) kompleksinin 1.87 BM manyetik moment değerine sahip olduğu, bu değer oktahedral kompleksler için rapor edilen değerlere göre düşük olduğu görülmüştür [27, 28]. Bakır kompleksinin manyetik moment değeri 1.61 BM'dur. Bakır kompleksindeki ortaklaşmamış bir elektron nedeniyle bozuk oktahedral geometriye sahip olabileceği düşünülmektedir [29]. Ni(II) kompleksinin manyetik moment değeri 2.88 BM olarak ölçülmüştür ve kompleksin yapısının oktahedral olabileceği sonucuna varılmıştır [30]. Pd(II) kompleksinin elektronik spektrumunda $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ ve $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$ geçişlerinden dolayı 445 ve 310 nm'de geçişler gözlemlenmiştir. Bu da yapının kare düzlem konfigürasyonda olduğunun bir işaretidir [31].

Termal analiz sonuçları analitik ve spektral datalarla oldukça uyum içerisindedir. Ni(II) kompleksinde 50-80 °C'de görülen kütle kaybı hidrasyon su moleküllerine aittir [32,33]. Metal komplekslerin termal kararlılıkları incelendiğinde sıralamanın şu şekilde olduğu görülür: Ni < Cu < Pd < Co (Şekil 6, 7, 8, 9). Ni(II) kompleksinde termal bozunum dört basamakta gözlemlenmiştir. İlk basamakta

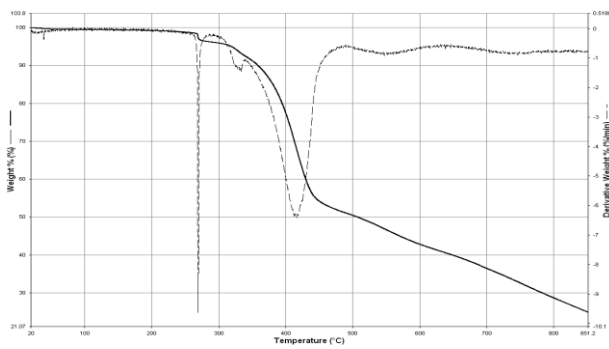
dehidratasyon reaksiyonu, ikinci basamakta HCl çıkışı, üçüncü ve dördüncü basamakta ise organik grupların termal olarak bozunması ve en sonunda ilgili metal oksidine dönüşümü gözlenmiştir (Şekil 6). Cu(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde üç basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülür. Birinci ve ikinci basamakta HCl çıkışları görülürken üçüncü basamakta organik gruplar dekompoze olarak ilgili metal oksidine dönüşmüştür (Şekil 7). Pd(II) kompleksinin de üç basamakta bozunduğu gözlenmiştir. Tıpkı Cu(II) kompleksinde olduğu gibi ilk iki basamakta HCl çıkışı gözlenirken üçüncü basamakta organik gruplar bozunarak dekompoze olmuş ve ilgili metal okside dönüşmüştür (Şekil 8). Co(II) kompleksinde termal bozunma iki basamakta gerçekleşmiştir. İki basamakta da organik grupların bozunarak ortamdan çıktığı ve ilgili metal oksidine dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 9).



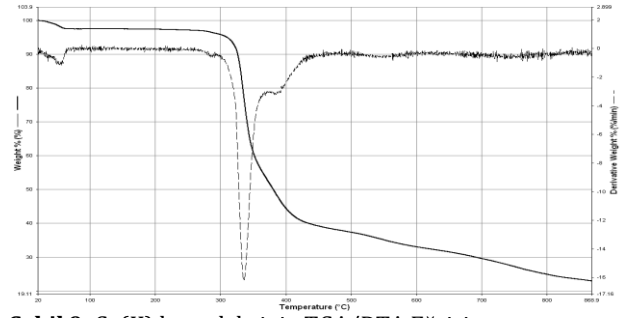
Şekil 6. Ni(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 7. Cu(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 8. Pd(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



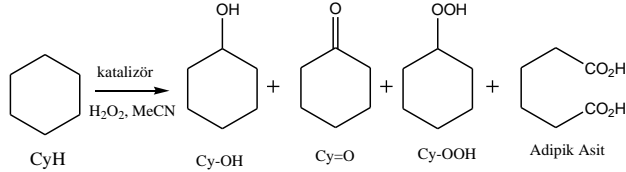
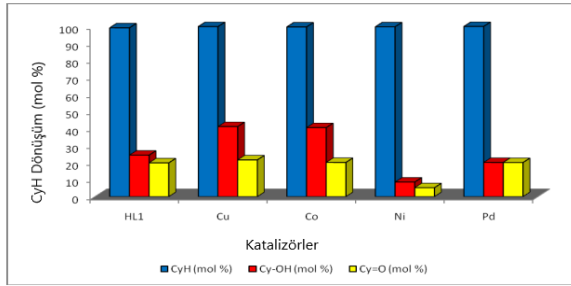
Şekil 9. Co(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

Bu kataliz reaksiyonunda ideal şartlar incelendiğinde katalizör: substrat: oksidant oranının 1:100:200 olduğu ve asetonitril çözücüsünde, 600 W mikrodalga gücünde ve 15 dakikada en etkili sonuca varıldığı görülmüştür. Sıcaklık 100 °C'de ve basınç 30 bar'da kontrollü olarak tutulmuştur. Katalizörsüz olarak da aynı şartlar altında çalışılmıştır [15]. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri oktahedral yapıdayken, Pd(II) kompleksi kare düzlem geometriye sahiptir. Oksidasyon mekanizmasına bakıldığında ilk ve uzun olan basamak CyH'nin Cy-OH ve ondan Cy=O ve diğer ileri oksidasyon ürünlerine yükseltgenmesi basamağıdır. Eğer ilk basamak kontrollü olarak yapılırsa, istenilen Cy-OH ve Cy=O ürünlerinin seçiciliklerindeki oran artırılabilir [34]. Bu reaksiyonda oluşabilecek ürünler Şekil 10'da gösterilmiştir. Bu çalışmada mikrodalga gücünün ve yeni katalizörlerin CyH'nin Cy=O ve Cy-OH'a seçici yükseltgenmesi reaksiyonunu etkileyebileceği gösterilmektedir. Mononükleer Cu(II) kompleksinin katalitik aktivitesinin Ni(II), Pd(II) ve Co(II) komplekslerine göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Literatüre bakıldığında Co(II) komplekslerinin katalitik aktivitelerinin iyi olduğu görülmektedir. Bu çalışmada Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sikloheksan üzerinde yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Burada ligandın yapısının etkili olduğu düşünülmektedir. Komplekslerde ligand yapısına ait olan gruplardaki $\pi-\pi^*$ elektron delokalizasyonunun sikloheksanı etkilediği düşünülmektedir. Bu durum oksidasyon reaksiyonunu etkiler. İstenilen Cy=O ve Cy-OH ürünlerinin eldesinde en iyi seçicilik Cu(II) kompleksine aittir. (Şekil 11). Mononükleer Cu(II) kompleksinin katalitik aktivitesi daha önce rapor edilen komplekslerle kıyaslanabilir [35, 36]. Sikloheksanın yükseltgenme ürünlerine dönüşümünde Cu(II)-L'den Cu(I)-L'ye indirgenmektedir (L: Ligand). Cu(I)-L'ye indirgenme metal kation etrafındaki ligand sayesinde kolaylaşmaktadır. Bu da yükseltgenme ürünleri Cy-OH ve Cy=O'nun oluşumunda aktif bağların etkisini göstermektedir. Co(II) kompleksinin oktahedral geometriye sahip olması sikloheksan üzerindeki yüksek aktivitenin nedeni olabilir. Yükseltgenme ürünlerinin oluşumunda Co(II) kompleksinde yüksek aktiviteye sahiptir.

Tablo 1. Tüm komplekslerin FTIR Verileri

Bileşik	O-H (s.b.)	C-H (Ar s.b.)	C=O (s.b.)	C=N (s.b.)	C-O (s.b.)	C-Cl (s.b.)	(Ar M-N (s.b.)	M-O (s.b.)
(HL)	3205	3100	1686	1609	1342	1101	-	-
[Cu(L) ₂]	-	3121	1715	1599	1362	1098	534	434
[Co(L) ₂]	-	3081	1688	1596	1355	1099	536	443
[Ni(L) ₂].5H ₂ O	3185	3060	1655	1612	1318	1100	543	429
[Pd(L) ₂]	-	3100	1689	1603	1326	1095	551	435

(s.b) gerilme bandı
(Ar. s.b) Aromatik gerilme bandı

**Şekil 10.** Mikrodalga ışın altında sikloheksanın katalitik oksidasyonu**Şekil 11.** Mikrodalga ışın altında sikloheksanın oksidasyonu üzerine komplekslerin etkileri. Her reaksiyonda 0.02 mmol katalizör: 2 mmol sikloheksan:4mmol hidrojen peroksit (1:100:200) ve 5 mL asetonitril kullanılmıştır. 600W güç 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı ve basıncı kapalı DAP60 kaplarında 100 °C ve 30 bar'da tutulmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada pirimidin halkası içeren dört yeni Schiff baz metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Analitik dotalar, UV-Vis ve FT-IR spektrumları manyetik moment ölçümleri Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için uygun yapının oktahedral geometri olduğunu Pd(II) kompleksi için ise kare düzlem geometri olduğunu söylemektedir. Yeni sentezlenen Schiff baz komplekslerinin mikrodalga ışın altında sikloheksanın yükseltgenmesi üzerine katalitik çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada hem mikrodalga gücün hem de yeni katalizörlerin CyH'nin Cy=O ve Cy-OH'a seçici yükseltgenmesini etkilediği görülmüştür. Sikloheksanın yükseltgenmesi üzerine en yüksek katalitik aktiviteyi Cu(II) ve Co(II) kompleksleri göstermiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FEF-10-09) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Kalita, M., Gogoi, P., Barman, P., Sarma, B., Buragohain, A. K., Kalita, R. D. 2014. A new series of Ni (II), Cu (II), Co (II) and Pd (II) complexes with an ONS donor Schiff base: Synthesis, crystal structure, catalytic properties and bioactivities. *Polyhedron*, 74, 93-98.
- [2] Khorshidifard, M., Rudbari, H. A., Askari, B., Sahihi, M., Farsani, M. R., Jalilian, F., Bruno, G. 2015. Cobalt (II), copper (II), zinc (II) and palladium (II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and catalytic performance in selective oxidation of sulfides using hydrogen peroxide under solvent-free conditions. *Polyhedron*, 95, 1-13.
- [3] Bazarganipour, M., Salavati-Niasari, M. 2015. Grafting of copper(II) Schiff base complex on functionalized multi-wall carbon nanotubes: Synthesis, characterization and catalytic aziridination of olefins. *Appl Catal A Gen*, 502, 57-64.
- [4] Anitha, P., Manikandan, R., Vijayan, P., Prakash, G., Viswanathamurthi, P., Butcher, R.-J. 2015. Nickel(II) complexes containing ONS donor ligands: Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic application towards C-C cross-coupling reactions. *J Chem Sci*, 127, 597-608.
- [5] Reddy, P. A. N., Datta, R., Chakravarty, A. R. 2000. Synthesis, X-ray structure and catalytic properties of a copper(II) Schiff base complex modeling the activity of the Cu_B site of dopamine β-hydroxylase. *Inorg Chem Commun*, 3, 322-324.
- [6] Dolaz, M., McKee, V., Uruş, S., Demir, N., Sabik, A. E., Gölcü, A., Tümer, M. 2010. Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate Schiff base ligand and its metal complexes. *Spectrochim Acta Part A*, 76, 174-181.
- [7] Tong, J., Li, Z., Xia, C. 2005. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents. *J Mol Catal A Chem*, 231, 197-203.

- [8] Fukuda, T., Katsuki, T. 1997. Highly enantioselective cyclopropanation of styrene derivatives using Co(III)-salen complex as a catalyst. *Tetrahedron*, 53, 7201-7208.
- [9] Masterson, D. S., Shirley, C., Glatzhofer, D. T. 2012. N-(4-[2.2]paracyclophanyl)-2'-hydroxyacetophenone imine: An effective paracyclophane Schiff-base ligand for use in catalytic asymmetric cyclopropanation reactions. *J Mol Catal A Chem*, 361-362, 111-115.
- [10] Genet, J. P., Juge, S., Achi, S., Mallart, S., Montes, J. R., Levif, G. 1988. Synthesis of α -amino acids using transition metal catalysis - alkylation of schiff bases derived from α -amino acid esters (regio, stereo - selectivity). *Tetrahedron*, 44, 5263-5275.
- [11] Soğukömeroğulları, H. G., Taşkın Tok, T., Yılmaz, F., Berber, İ., Sönmez, M. 2015. Synthesis, characterization, biological studies, and molecular modeling of mixed ligand bivalent metal complexes of Schiff bases based on N-aminopyrimidine-2-one/2-thione. *Turk J Chem*, 39, 497-509.
- [12] Sönmez, M., Sogukomerogullari, H. G., Öztemel, F., Berber, İ. 2014. Synthesis and biological evaluation of a novel ONS tridentate Schiff base bearing pyrimidine ring and some metal complexes. *Med Chem Res*, 23, 3451-3457.
- [13] Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, K., Peters, E., Schering, H. 1988. A convenient synthesis of functionalized 1H-pyrimidine-2-thiones. *J Heterocyclic Chem*, 25, 1419-1422.
- [14] Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G. 1989. A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines. Reaction of Cyclic Oxalyl Compound. *Monats für Chem*, 120, 1015-1020.
- [15] Ceyhan, G., Çelik, C., Uruş, S., Demirtaş, İ., Elmastaş, M., Tümer, M. 2011. Antioxidant, electrochemical, thermal, antimicrobial and alkane oxidation properties of tridentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Spectrochim Acta Part A*, 81, 184-198.
- [16] Emara, A. A. A., El-Sayed, B. A., Ahmed. E. A. E. 2008. Syntheses, spectroscopic characterization and thermal behavior on novel binuclear transition metal complexes of hydrazones derived from 4,6-diacetylresorcinol and oxalyldihydrazine. *Spectrochim Acta Part A*, 69, 757-769.
- [17] Sönmez, M., Şekerci, M. 2007. The template synthesis, spectral characterization and thermal behavior of new binuclear Schiff base complexes derived from N-aminopyrimidine with 2, 3-butandion. *J Serb Chem Soc*, 72, 259-264.
- [18] Belal, A. A. M., El-Deen, I. M., Farid, N. Y., Zakaria, R., Refat, M. S. 2015. Synthesis, spectroscopic, coordination and biological activities of some transition metal complexes containing ONO tridentate Schiff base ligand, *Spectrochim Acta Part A*, 149, 771-787.
- [19] Sönmez, M., Berber, İ., Akbaş, E. 2006. Synthesis, antibacterial and antifungal activity of some new pyridazinone metal complexes. *Eur J Med Chem*, 41, 101-105.
- [20] Önal, Z., Altural, B. 1999. Reactions of N-Aminopyrimidine Derivatives, with 1,3-Dicarbonyl Compounds. *Turk J Chem*, 23, 401-405.
- [21] Abd-Elzaher, M. M. 2001. Spectroscopic characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with nickel, copper and zinc. *J Chin Chem Soc*, 48, 153-158.
- [22] Gülcan, M., Sönmez, M., Berber, İ. 2012. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu (II), Ni (II), Co (II), Pt (II), and Pd (II) complexes. *Turk J Chem*, 36, 189-200.
- [23] Sönmez, M., Şekerci, M. 2003. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes with 5-Benzoyl-1-(phenylmethylenamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 33, 1689-1700.
- [24] Sönmez, M., Çelebi, M., Berber, İ. 2010. Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2, 6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine. *Eur J Med Chem*, 45, 1935-1940.
- [25] Tümer, M., Deligönül, N., Gölcü, A., Akgün, E., Dolaz, M., Demirelli, H., Dığrak, M. 2006. Mixed-ligand Copper (II) Complexes: Investigation of their Spectroscopic, Catalysis, Antimicrobial and Potentiometric Properties. *Trans Met Chem*, 31, 1-12.
- [26] Ray, S., Konar, S., Jana, A., Das, K., Dhara, A., Chatterjee, S., Kar, S. K. 2014. Syntheses, crystal structure, spectroscopic and photoluminescence studies of mononuclear copper(II), manganese(II), cadmium(II), and a 1D polymeric Cu(II) complexes with a pyrimidine derived Schiff base ligand. *J Mol Struct*, 1058, 213-220.
- [27] Gülcan, M., Sönmez, M. 2011. Synthesis and characterization of Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), and Cd (II) transition metal complexes of tridentate schiff base derived from o-vanillin and N-aminopyrimidine-2-thione. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 186, 1962-1971.
- [28] Ekmekcioglu, P., Karabocek, N., Karabocek, S., Emirik, M. 2015. Synthesis, structural and

- biochemical activity studies of a new hexadentate Schiff base ligand and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes. *J Mol Struct*, 1099, 189-196.
- [29] Modi, C. K. 2009. Synthesis, spectral investigation and thermal aspects of coordination polymeric chain assemblies of some transition metal ions with bis-pyrazolones. *Spectrochim Acta Part A*, 71, 1741-1748.
- [30] Tyagi, P., Chandra, S., Saraswat, B. S. Sharma, D. 2015. Design, spectral characterization, DFT and biological studies of transition metal complexes of Schiff base derived from 2-aminobenzamide, pyrrole and furan aldehyde. *Spectrochim. Acta Part A*, 143, 1-11.
- [31] Baran, T., Açiksöz, E., Menten, A. 2015. Carboxymethyl chitosan Schiff base supported heterogeneous palladium (II) catalysts for Suzuki cross-coupling reaction. *J Mol Catal A Chem*, 407, 47-52.
- [32] Tümer, M., Köksal, H., Serin, S. 1998. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Some Metal Complexes Derived from New Schiff Base Ligands. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 28, 1393-1404.
- [33] Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., Şentürk, Z. 2010. A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), and Pd (II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *J Coord Chem*, 63, 848-860.
- [34] Urus, S., Dolaz, M., Tümer, M. 2010. Synthesis and Catalytic Activities of Silica-Supported Multifunctional Azo-Containing Schiff Base Complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II). *J Inorg Organomet Polym*, 20, 706-713.
- [35] Retcher, B., Costa, J. S., Tang, J., Hage, R., Gamez, P., Reedijk, J. 2008. Unexpected high oxidation of cyclohexane by Fe salts and dihydrogen peroxide in acetonitrile. *J Mol Catal A Chem*, 286, 1-5.
- [36] Luque, R., Badamali, S. K., Clark, J. H., Fleming, M., Macquarrie, D. J. 2008. Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. *Appl Catal A Gen*, 341, 154-159.