



Schiff Bazlarının Borlu Türevleri

Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Zeynep SÖZÜER

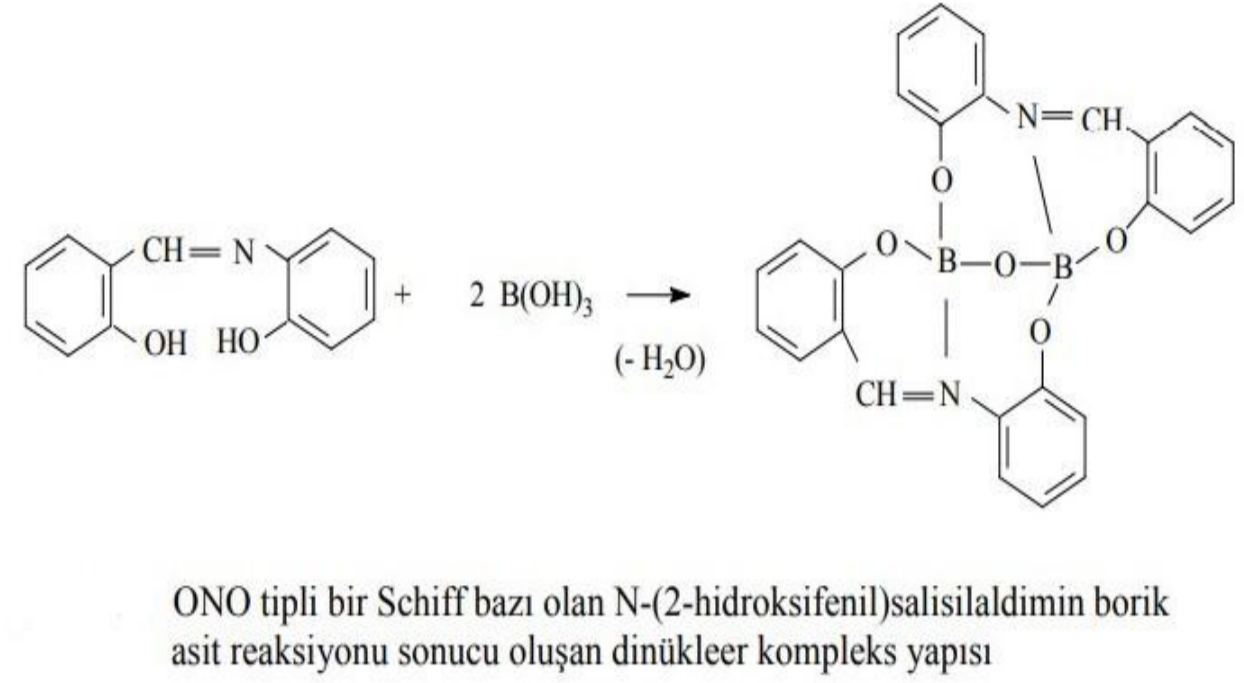
Danışman: Prof. Dr. Ümit ÇAKIR



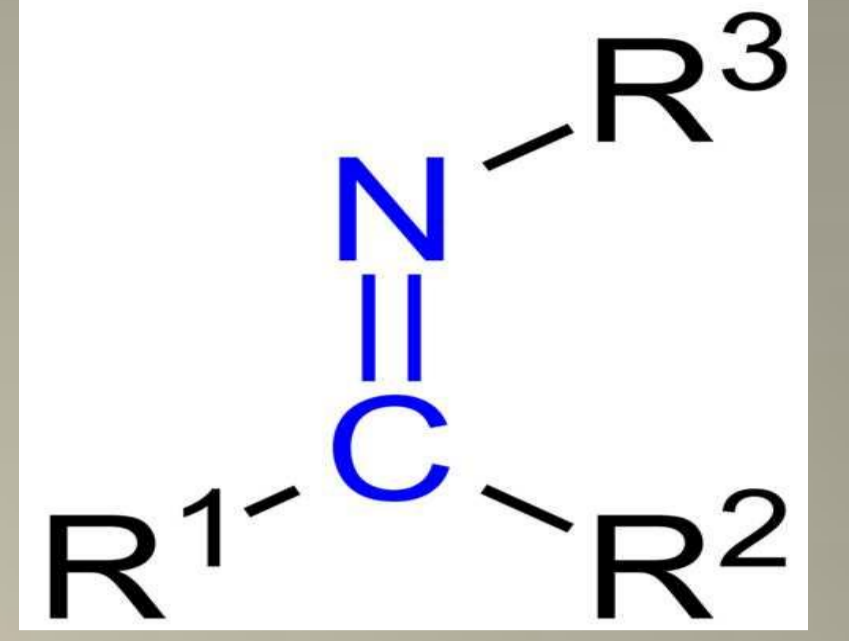
SCHİFF BAZI NEDİR?

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin (CH=N) grubu içeren ve genel olarak RCH=NR¹ genel formülüyle gösterilen bileşiklere "Schiff Bazı" denir. Schiff bazları, primer aminler ile karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak ta bilinmektedir. Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı oluşturdukları halde, ketonlardan Schiff baz elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gereklidir.

ONO tipli bir Schiff bazı olan N-2-hidroksifenil salisilaldiminin asetonitril ortamında borik asit ile reaksiyonu sonucu izole edilen dinükleer bir kompleksin yapısı atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları X-ışınları tek kristal analizi yöntemiyle çözümlenmiştir.

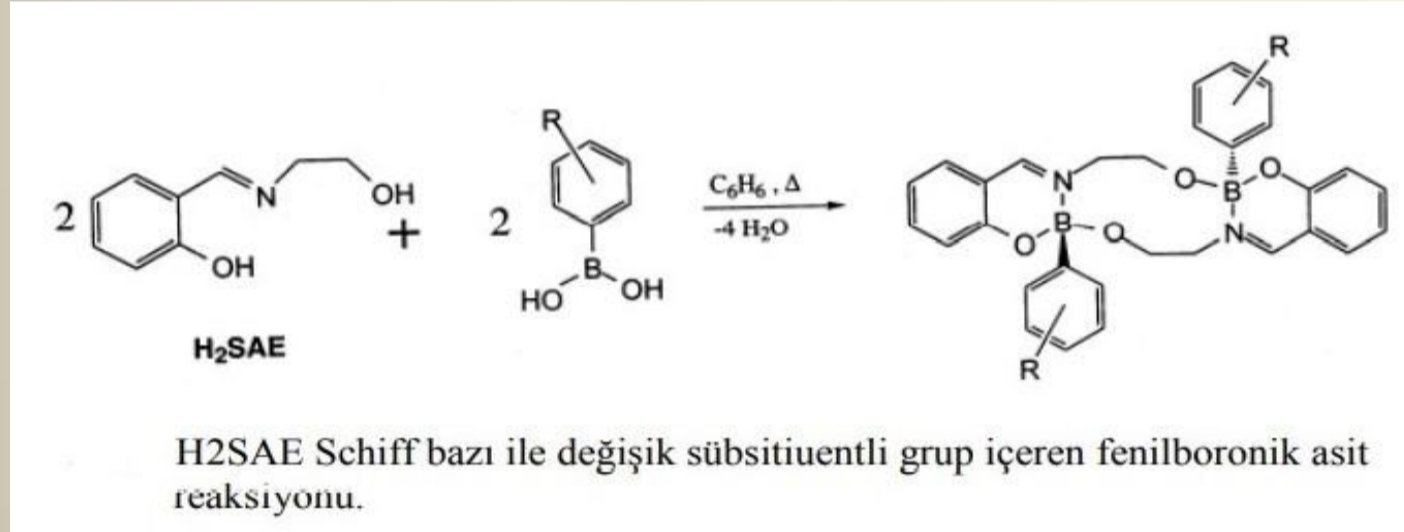


ONO tipli bir Schiff bazı olan N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin borik asit reaksiyonu sonucu oluşan dinükleer kompleks yapısı



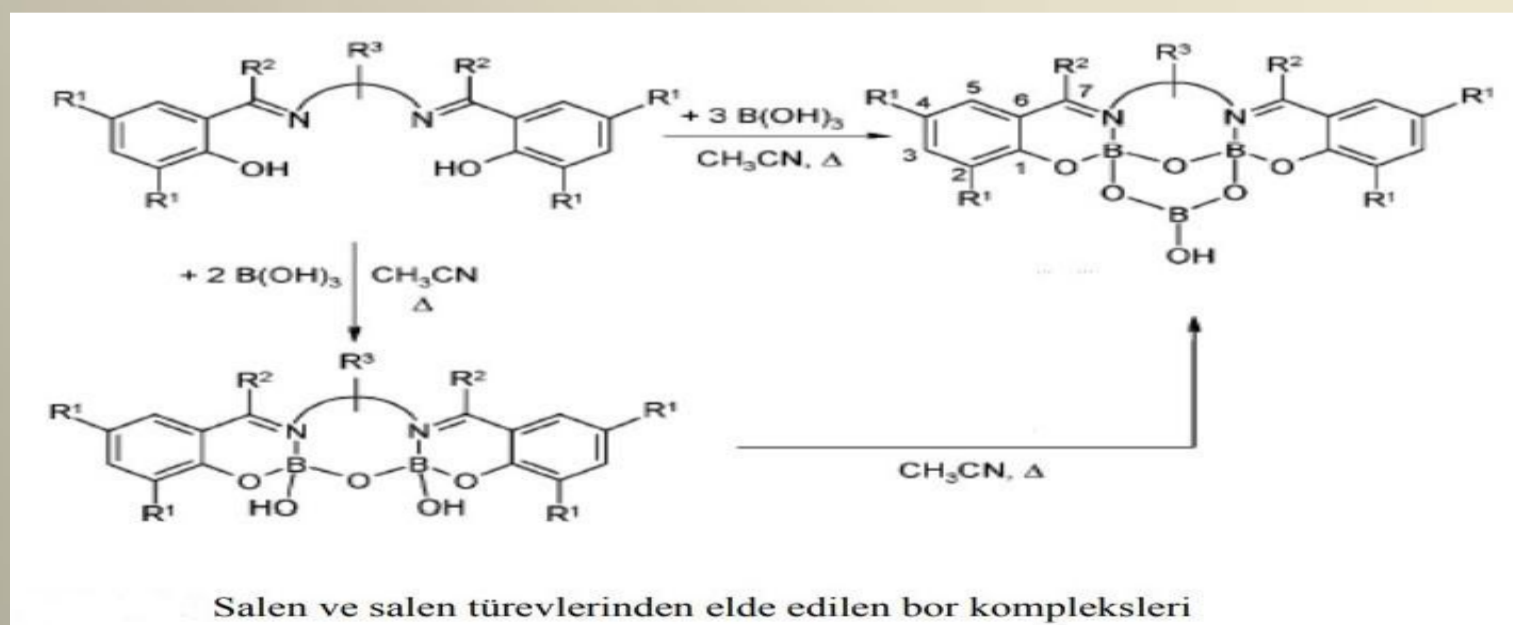
Üç dişli ONO tipli değişik konformasyon ve yapıdaki ligandların kullanılmasıyla elde edilen monomerik ve dimerik bor komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve yapı oluşumuna farklı sübstüentler etkisini ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmada ise; THF ortamında, aril boronik asitler kullanılarak N→B koordinasyonlu sekiz adet heterobisiklik boronat sentezlenmiştir.

2-salisilidenaminoetanol (H2SAE) Schiff bazının değişik sübstüentli yapılarının fenilboronik asitle kondenzasyonu sonucu elde edilen dimerik makrosiklik yapılar üzerine yapılan başka bir çalışmada ise, yapıda oluşan koordinatif NB bağı ile kovalent B-O bağlarının yapının hidrolitik kararlılığını arttırdığı ifade edilmiştir. Dimerik komplekslerin ligand geometrisi ile küçük atom yarıçapına sahip bor atomunun tetrahedral geometrisine sahip oldukları tespit edilmiştir.



H2SAE Schiff bazı ile değişik sübstüentli grup içeren fenilboronik asit reaksiyonu.

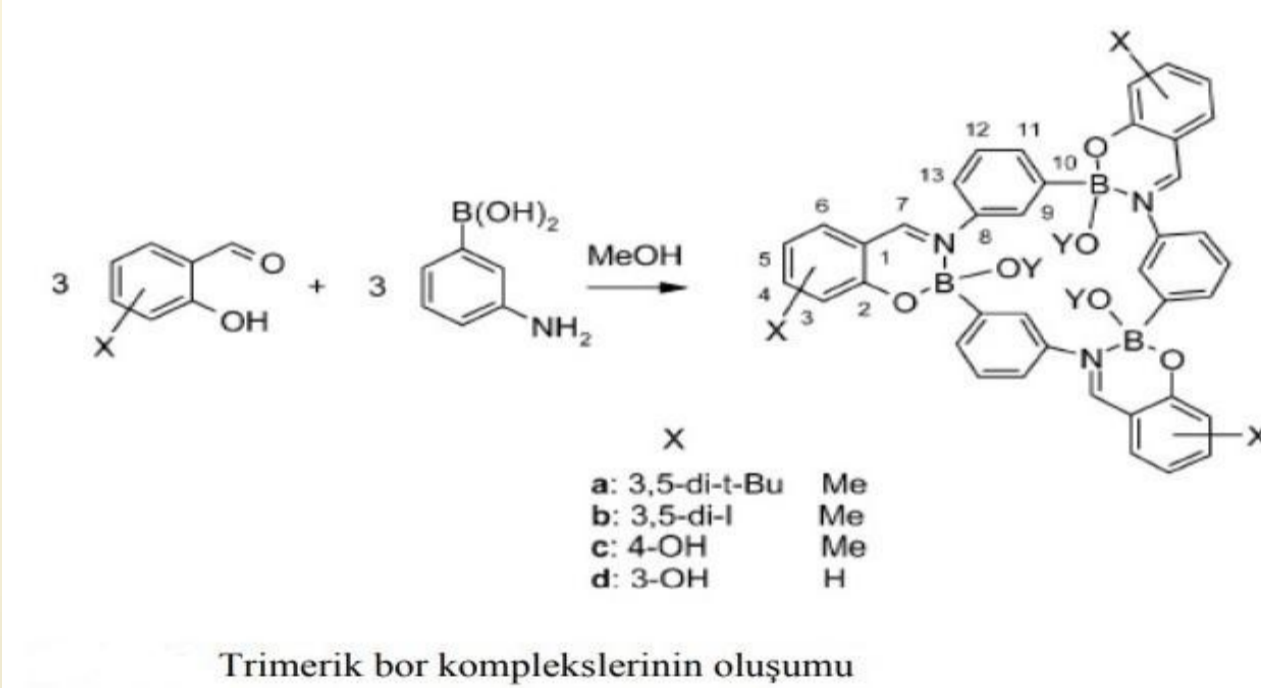
Salen tipinde (ONNO) ligandların en önemli özelliği 2 kovalent ve 2 koordine kovalent uca sahip olmalarıdır. Bu durum bu tipteki Schiff bazlarını organometalik kimyada ideal ligandlar haline getirmiştir.



Salen ve salen türevlerinden elde edilen bor kompleksleri

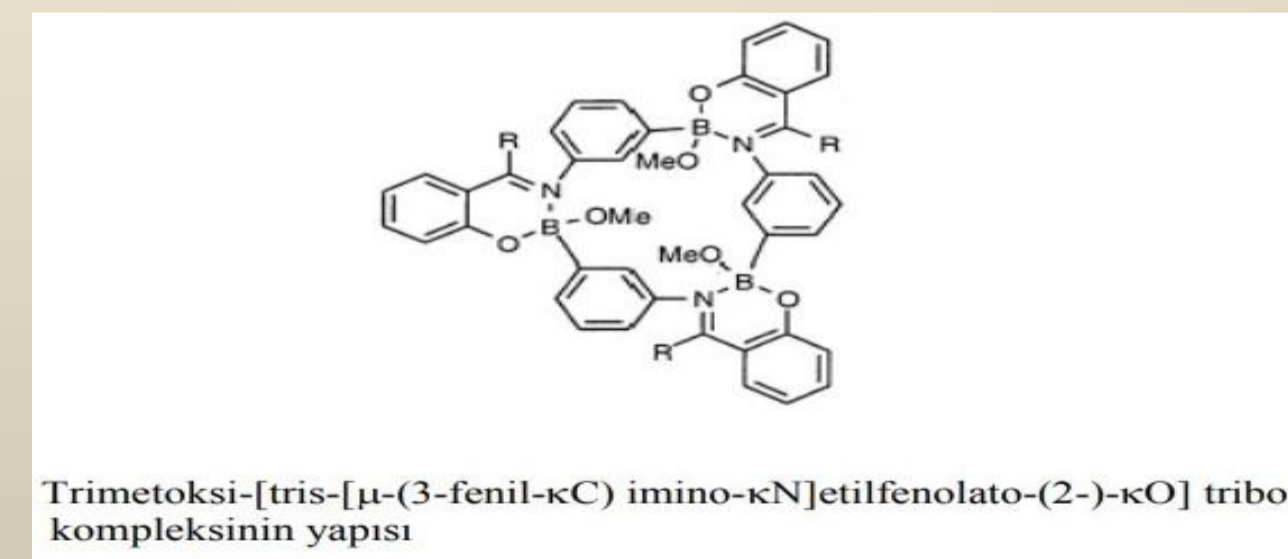
Bor bileşiklerinin türüne bağlı olarak mono-, di-, tri- ve tetranükleer bor kompleksleri oluşabilmektedir. Kompleks oluşumlarında; Schiff bazlarının geometrisi, kararlılığı, hidrojen bağları, elektrostatik ve sterik faktörler oldukça etkin rol oynar. Bir solvent bir Schiff bazını daha kararlı hale getirdiği gibi bazen de daha kararsız hale getirebilmektedir. Salen türü Schiff bazlarının geometrik yapısı, katyonik türlere uyumu artırmaktadır. Komplekslerde ayrıca molekül içi (intra) ve moleüller arası (inter) kovalent olmayan etkileşimler, örneğin C-H...O, C-Haril...O, C-Halif...O ve C-H...π hidrojen bağları, sıklıkla görülür. Bu tür molekül içi ve moleüllerarası hidrojen bağları yapıları daha da kararlı hale getirmektedir.

Salisilaldehit türevleri ile aminofenilboronik asitin metil alkol içinde reaksiyonundan yüksek erime noktalarına sahip trimerik bor kompleksleri elde edilmiştir. Çanak-tip şekline sahip makrosiklik komplekste üç tane N→B koordinasyon bağının oluşumu oligomerizasyonu desteklemektedir. Ayrıca kompleks olumunda metanolis reaksiyonu gerçekleşerek B-OH oluşumu yerine B-OMe oluşumu gözlenerek, N→B koordinasyon bağlarına ait bağ uzunlukları 1,595- 1,647 Å arası, metanolisisten ötürü iki tür B-O bağ uzunluğu tespit edilmiştir.



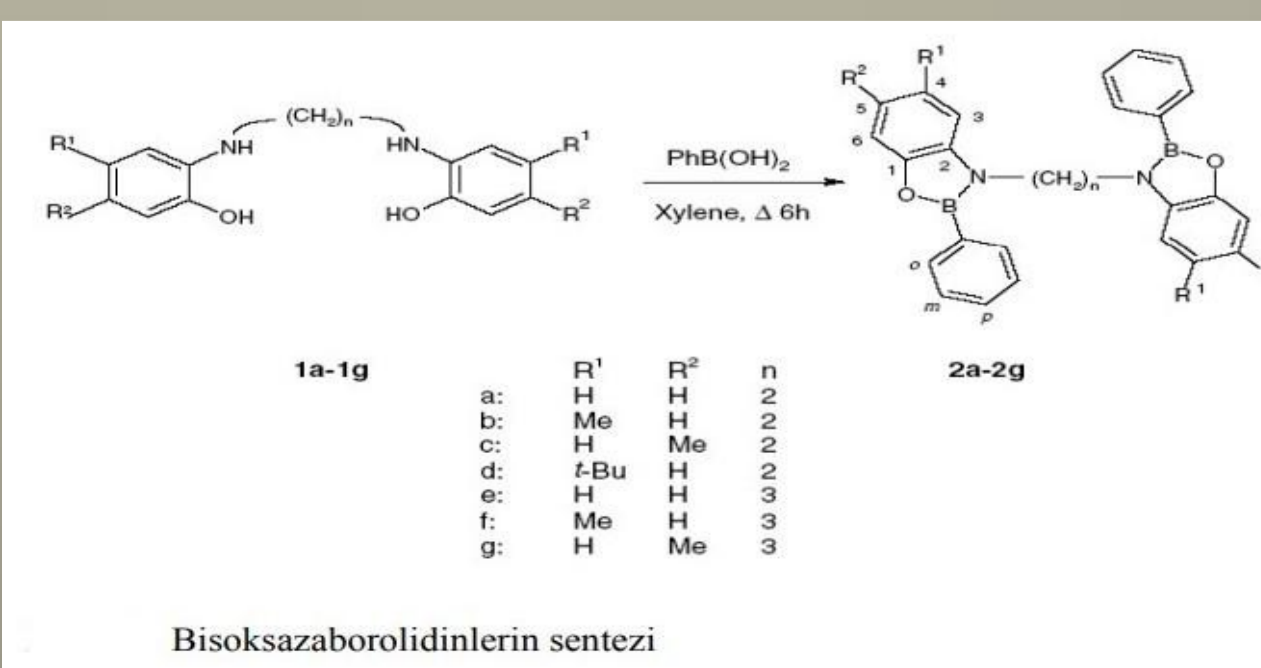
Trimerik bor komplekslerinin oluşumu

Üç dişli Schiff bazlarından türetilen komplekslerde O-B-O bağ açıları geniş, O-B-N bağ açıları ise, küçük oldukları görülmüştür.



Trimetoksi-[tris-[(μ-(3-fenil-κC) imino-κN)etilfenolato-(2-)-κO] tribor kompleksinin yapısı

Schiff bazlarının indirgenmiş türlerini kullanarak yapılan bir çalışmada, ONNO donör atomlarına sahip dört dişli Schiff bazlarının indirgenmiş türlerinin fenilboronik asit ile reaksiyonundan oluşan ve CCNBO beş halkalı bisoksazaborolidinler elde edilmiştir.



Bisoksazaborolidinlerin sentezi

Literatürdeki Schiff bazlarının bor bileşikleriyle elde edilen komplekslerine ait özellikler

- Değişik Schiff bazlarının farklı bor bileşikleriyle reaksiyonlarından ortam parametrelerine bağlı olarak mono- di- tri ve tetra yapıda bor komplekslerinin oluşabileceği,
- Sübstüentlerin bazı boronat kompleksleri üzerinde herhangi bir etki yapmadığı, bazılarında ise, elektronik ve sterik etkilerden dolayı komplekslerin N→B koordine bağı ve B-O kovalent bağ uzunlukları ile bağ açılarının değiştiğini, dolayısıyla trigonal, tetrahedral geometrik çevrede bulunan bor bileşiklerinde geometrik yapılarının çarpıklaştığı ve bazı durumlarda ise, Schiff bazlarında veya bor bileşiklerinde bulunan sübstüentlerin kompleks oluşumunu engellediği,
- B-O kovalent ve N→B koordine bağlarının varlığından ötürü komplekslerin daha kararlı bir özelliğe sahip oldukları,
- Yeterli kristal büyüklüğüne ulaşabilen az sayıda bor kompleksinin yapısının X-ışınları tek kristal analizi yöntemi ile aydınlatılabildiği, X-ışınları tek kristal analizi yöntemine uygun kristal elde edilemediğinde bor kompleksi yapılarının IR, NMR ve MS gibi spektroskopik yöntemler yardımıyla aydınlatılabildiği,
- Bor komplekslerinin elde edilme reaksiyonlarında, çözücü türü, sterik etki ve ortam pH'ı gibi parametrelerin oldukça önemli etkilerinin olduğu,
- Sentezlenen bor komplekslerinde moleüllerarası ve molekül içi hidrojen bağlarının oluşabileceği ve bu durumun kompleks kararlılığına olumlu etkileri olduğu,
- Bor analizi yöntemlerinden en hızlı ve duyarlılığı en yüksek yöntemin ICP-MS yöntemi olarak görüldüğü tespit edilmiştir.

Kaynakçalar

- Rauf BİLGİÇ, Schiff Bazlarının Bor Bileşikleriyle Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008
- Aslı ÖZBÜLBÜL, Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006