

Atf İçin: Çakran H S, Demetgül C, 2022. Asimetrik Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1743 - 1757.

To Cite: Çakran H S, Demetgül C, 2022. Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Schiff Base and Transition Metal Complexes. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1743 - 1757.

Asimetrik Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Halide Sinem ÇAKRAN¹, Cahit DEMETGÜL^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada önce 2-aminobenzilamin ile keton türevi olan 1'-hidroksi-2'-asetonaftonun kondenzasyonundan monoimin bileşiği (H₃A) sentezlenmiştir. Elde edilen H₃A ile 5-bromosalisilaldehitin kondenzasyonu sonucu asimetrik Schiff bazı (H₂L) sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen H₂L bileşiğinin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları analitik ve spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FT-IR, elementel, ¹³C ve ¹H NMR, LC-MS, ICP-AES, manyetik suseptibilite, molar iletkenlik ve TG-DTA) kullanılarak aydınlatılmıştır

Anahtar Kelimeler: 2-aminobenzilamin, Schiff bazı, geçiş metal kompleksleri

Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Schiff Base and Transition Metal Complexes

ABSTRACT: In this study, firstly, monoimine compound (H₃A) was synthesized from the condensation of 2-aminobenzylamine and 1'-hydroxy-2-acetonaphthone which is a ketone derivative. Asymmetric Schiff base (H₂L) was synthesized as a result of the condensation of the obtained H₃A and 5-bromosalicylaldehyde. After that, the synthesis and characterization of the Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III) complexes of the synthesized H₂L compound were carried out. The proposed structures of Schiff bases and its metal complexes were elucidated using analytical and spectroscopic (UV-Vis, FT-IR, elemental, ¹³C and ¹H NMR, LC-MS, ICP-AES, magnetic susceptibility, molar conductivity, and TG-DTA) methods.

Keywords: 2-aminobenzylamine, Schiff base, transition metal complexes

¹Halide Sinem ÇAKRAN ([Orcid ID: 0000-0002-7633-1143](https://orcid.org/0000-0002-7633-1143)), 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

Bu çalışma Halide Sinem ÇAKRAN'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda, asimetrik Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonuna ve bunların ligand olarak kullanımına olan ilgi yeniden canlanmıştır (Nejo ve ark., 2009; Gowri ve ark., 2010; Bhunia ve ark., 2022). Simetrik olmayan Schiff bazlarının elektronik özelliklerinin, iki imin ünitesine farklı elektron veren ve/veya çeken gruplar dahil edilerek ayarlanabileceği iyi bilinmektedir. Ayrıca, simetrik olmayan Schiff bazlarının, simetrik türevlerine kıyasla çeşitli organik dönüşümlerde gelişmiş enantioselektif aktiviteler gösterdiği rapor edilmiştir (Kleij 2009).

Yüksek biyolojik aktiviteye sahip metal kompleksleri, sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilirliği ve katalizör etkileri Schiff bazlarına olan ilgiyi arttırmış, kimyanın birçok alanında elektrokimyasal, spektroskopik, termal ve magnetik özellikleri bir arada incelenerek karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır (Sevgi ve ark., 2018; Szklarzewicz ve ark., 2020).

Diaminlerden elde edilen Schiff bazları genelde simetrik, simetrik olmayan (asimetrik) ve kiral olarak sınıflandırılır (Chattopadhyay ve ark., 2006). Özellikle asimetrik Schiff bazları ligandları ve metal komplekslerinin sentezi uygulama alanlarından dolayı son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu kompleksler yararlı biyolojik modeller olarak düzensiz peptit bağlanmalarının anlaşılmasında ve bazı kimyasal süreçlerde katalizör olarak kullanılabilir (Pessoa ve Correia, 2019; Nguyen ve ark., 2021). Bazı dört dişli asimetrik Schiff bazı Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin DNA bağlanma ve biyolojik aktivite özelliği gösterdiği rapor edilmiştir (Shukla ve ark., 2020). Benzer bir çalışmada Schiff bazı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin DNA etkileşimi, antioksidant etkinliği ve biyolojik davranışı gibi özellikleri incelenmiştir (Ramesh ve ark., 2020).

Asimetrik Schiff bazı sentezlerindeki alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amin grubunun aldehit veya ketonlara (1:1) oranında katılarak kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşması en önemli noktadır. Bu şekilde oluşan bileşikler ise "yarım birim (half-unit)" olarak adlandırılmıştır (Khalil ve ark., 1997).

Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda sentezlenen yapılarda antibakteriyel, analjezik, antifungal, antikanser, anti-inflamatuvar, anti-HIV, anti-candida, antimalaryal, ülserojenik, iletkenlik vs. gibi özelliklerin bulunması Schiff bazları ve metal komplekslerine olan ilgiyi daha da arttırmaktadır (Pandeya ve ark., 1999; Patil ve ark., 2010; Nirmal ve ark., 2010; Shweta, 2021). Ayrıca literatürde asimetrik Schiff bazlarının ve geçiş metal komplekslerinin elektrot yüzeylerine kaplanıp modifiye elektrotlar elde edilmesi sonucu yeni tip sensörlerin geliştirilebileceği rapor edilmiştir (Yalçınkaya ve Çakmak, 2021). Benzer çalışmalarda asimetrik Schiff bazlarının Cu(II) iyonlarına karşı seçici sensörler olarak kullanılabilirliği de bildirilmiştir (Dhasarathan ve ark., 2022).

Bu çalışmada literatürde olmayan 2-aminobenzilamin temelli yeni tip asimetrik Schiff bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Metanol, etanol, tetrahidrofur (THF), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), dietileter, asetonitril, diklorometan, toluen, kloroform, aseton Merck firmasından temin edilmiştir.

Schiff bazı ligandının sentezinde 5-bromosalisilaldehit kullanılmıştır. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezinde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 tuzları kullanılmıştır.

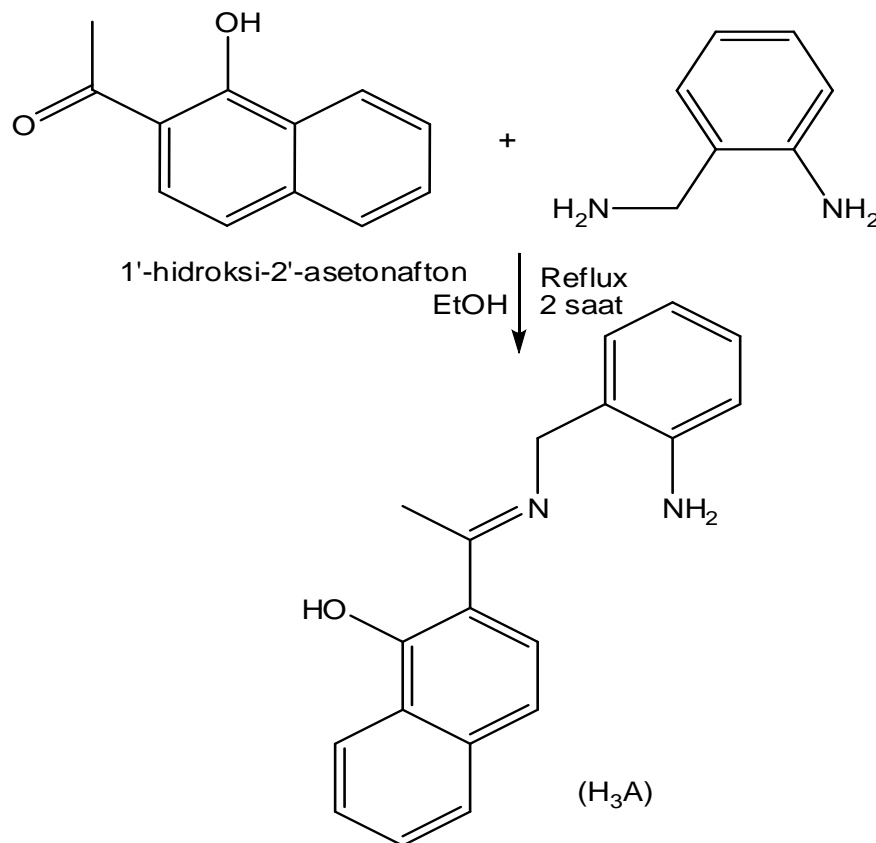
Cihazlar

Optizen Alpha marka UV-Vis spektrofotometresi, Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR) Infrared (IR) spektrofotometresi, Bruker Biospin 300 MHz ^1H ve ^{13}C NMR spektrometresi, LECO-

CHNS-932 Elementel analiz, Thermo marka Erime Noktası tayin, Sherwood Model MK1 Manyetik Suseptibilite, Agilent marka LC-MS, Jenway 4510 conductivity meter, MP-AES Agilent 4000, TG-DTA DuPont 951 termal analizör kullanılmıştır.

Schiff bazının sentezi

Schiff bazının sentezi gerçekleştirilmeden önce mono imin formunda Schiff bazı eldesi gerçekleştirilmiştir. Sentez için 4.88 g (40 mmol) 2-aminobenzilamin ve 7.45 g (40 mmol) 1'-hidroksi-2'-asetonafton kullanılmıştır. Çözücü olarak etanolün kullanıldığı işlemde sarı renkli elde edilen madde 190-191 °C'de erimiştir (Şekil 1).



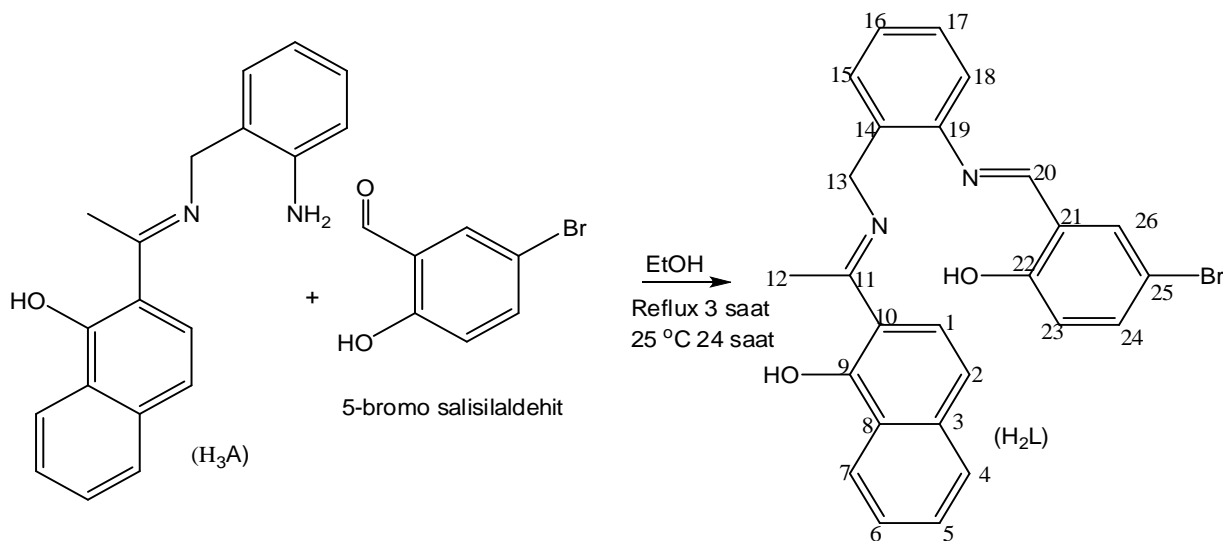
Şekil 1. H₃A bileşiğinin sentez tepkimesi

%79 verimle sentezlenen sarı renkli H₃A erime noktası: 190-191 °C'dir. Bileşik asetonitril, THF, aseton, kloroform, etanol, diklorometan ve metanolde çözünmekte, suda çözünmemektedir. **LC-MS** (+ API-ES): m/z 291.2 [M + H]⁺. C₁₉H₁₈N₂O (290 g mol⁻¹), Bulunan % (Hesaplanan %) C: 78.02 (78.59), H: 6.31 (6.25), N: 9.49 (9.65). **FT-IR** (ν , cm⁻¹): 3437 (OH), 3352-3240 (NH₂), 3040 (Ar-H), 2988-2840 (-CH₂-), 1590 (CH=N) ve 1266 (C-OH). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 290, 415 ve 435 nm. **¹H NMR** (CDCl₃, δ ppm): 15.9 (s, OH), 8.2-6.50 (m, Ar-H), 5.2 (s, CH₂), 4.6 (s, NH₂) ve 2.3 ppm (s, -CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, δ ppm): 175 (C=N), 172 (C-OH), 152 (C-NH₂), 137-109 (Ar), 45 (-CH₂-) ve 15 ppm (-CH₃).

N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilideniminin sentezi (H2L)

Mono imin (H₃A) elde edildikten sonra, etanoldeki sıcak çözeltisine 1:1 oranda etanolde çözülmüş olan 5-bromosalisilaldehit eklenerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılmıştır. Sonra oda koşullarında 24 saat karıştırılıp, behere alınmıştır. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülüp 3 kez soğuk etanol ile yıkandıktan sonra süzülüp 60- 80 °C'de etüvde kurutulmuştur (Şekil 2).

%85 verimle sentezlenen turuncu renkli H₂L erime noktası: 214-216 °C'dir. Bileşik asetonitril, THF, aseton, kloroform, etanol, diklorometan ve metanolde çözünmekte, suda çözünmemektedir. **LC-MS** (+ API-ES): m z⁻¹ 475 [M + H]⁺. C₂₆H₂₁BrN₂O₂ (473 g mol⁻¹), **Bulunan % (Hesaplanan %)**: C: 65.85 (65.97), H: 4.58 (4.47), N: 5.86 (5.92). **FT-IR** (v, cm⁻¹): 3050 (Ar-CH), 2950 (-CH) ve 1609,1595 (C=N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 290, 330, 412 ve 430 nm. **¹H NMR** (CDCl₃, δ ppm): 16.05 (s, OH), 12.8 (s, OH), 8.5 (s, CH=N), 8.4–6.6 (m, Ar-H), 4.9 (s, CH₂) ve 2.4 ppm (s, -CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, δ ppm): 175 (C=N, C(11)), 172 (C-OH, C(9)), 162 (CH=N, C(20)), 159 (C-OH, C(22)), 155-109 (Ar), 46 (-CH₂-, C(13)) ve 15 ppm (-CH₃, C(12)).



Şekil 2. H₂L bileşiğinin sentez tepkimesi

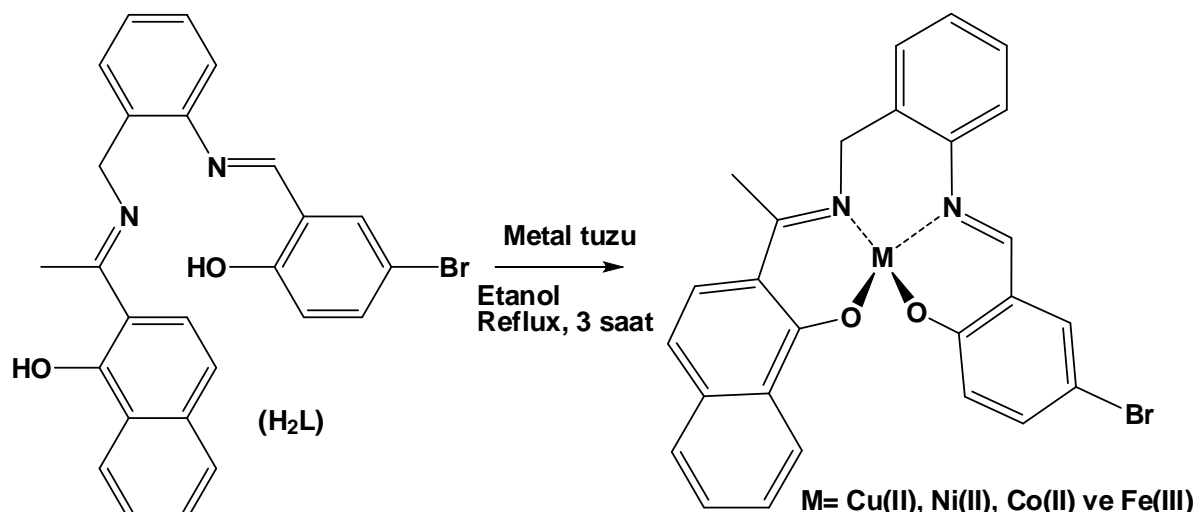
Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

Literatürdeki benzer çalışmalar dikkate alınarak Schiff bazının metal kompleksleri H₂L ile Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) metal tuzları 1:1 oranında geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılması sonucu elde edilmiştir (Demetgül ve ark., 2009).

N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Cu(II) kompleksi [CuL(H₂O)₂]

2.37 g H₂L (5.0mmol) balona alınıp, 50 ml etanolde magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ısıtılarak çözülmüştür. Üzerine 30 mL etanolde çözülmüş 0.85 g CuCl₂·2H₂O (5.0 mmol) eklenmiştir. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılıp kaynatılan karışım bu süre sonucunda behere alınarak ortamın pH değeri seyreltik NaOH çözeltisi ile 5-6 aralığına getirilmiştir. Daha sonra oluşan çökelek süzülüp, yıkanıp, vakum etüvünde kurutulmuştur (Şekil 3).

%81 verimle sentezlenen koyu yeşil renkli [CuL(H₂O)₂] erime noktası >250 °C'dir. Kompleks asetonitril, THF, aseton, kloroformda iyi çözünmekte, etanol, diklorometan, metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. C₂₆H₂₃BrCuN₂O₄ (570.9 g mol⁻¹); **Bulunan %Cu (Hesaplanan %Cu)**: 11.03 (11.13). **FT-IR** (v, cm⁻¹): 3200 (O-H), 3066 (Ar,C-H), 2958 (C-H), 1603 (C=N), 513 (Cu-O), 553 (Cu-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 290, 330, 390 ve 410. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 1.6 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): 1.81 B.M.



Şekil 3. Schiff bazı metal kompleksleri sentez şeması

[NiL] sentezi için 2.36 g (5.0mmol) H₂L ve 1.44 g (5.0mmol) Ni(NO₃)₂.6H₂O kullanılmıştır.

%65 verimle elde edilen açık kahverengi renkteki [NiL] erime noktası >250 °C'dir. Bileşik aseton, asetonitril, kloroform, THF'de iyi çözünmekte, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. C₂₆H₁₉BrN₂NiO₂ (530 g mol⁻¹); **Bulunan %Ni (Hesaplanan %Ni):** 10.95 (11.07). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3060 (Ar,C-H), 2960 (C-H), 1607,1593 (C=N), 490 (Ni-O), 563 (Ni-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 340, 400 ve 430. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 8.3 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): diamagnetik.

[CoL(H₂O)₂] sentezinde 2.35 g (5.0mmol) H₂L ile 1.47g (5.0mmol) Co(NO₃)₂.6H₂O kullanılmıştır.

%60 verimle elde edilen kahverengi [CoL(H₂O)₂] erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen bileşik asetonitril, aseton, THF, kloroformda iyi, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. C₂₆H₂₃BrCoN₂O₄ (566 g mol⁻¹); **Bulunan %Co (Hesaplanan %Co):** 10.32 (10.41). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3200 (O-H), 3055 (Ar, C-H), 2973 (C-H), 1614 (C=N), 1598 (C=N), 502 (Co-O), 542 (Co-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 275, 310, 390 ve 410. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 6.9 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): 4.02 B.M.

[FeL(H₂O)₂]Cl sentez deneyinde 2.34 g (5 mmol) H₂L ve 0.81 g (5mmol) FeCl₃ kullanılmıştır.

%75 verimle gerçekleştirilen bordo-siyah renkli [FeL(H₂O)₂]Cl erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen kompleks asetonitril, THF, aseton, suda iyi çözünmekte, kloroform, etanol ve metanolde az çözünmektedir. C₂₆H₂₃BrClFeN₂O₄ (598.7 g mol⁻¹); **Bulunan %Fe (Hesaplanan %Fe):** 9.25 (9.33). **FT-IR** (ν, cm⁻¹): 3250 (O-H), 3051 (Ar, C-H), 2921 (C-H), 1610 (C=N), 1600 (C=N), 512 (Fe-O), 575 (Fe-N). **UV-Vis** (λ max, nm, EtOH): 270, 350, 390 ve 450. **Molar iletkenlik** (Λ_m): 30.9 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹. **Magnetik moment** (μ_{eff}): 5.83 B.M.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde yer almayan yeni tip asimetrik Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezde diammin olarak alifatik ve aromatik olmak üzere iki ayrı primer amin grup içeren bileşik olan 2-aminobenzilamin kullanılmıştır. Monoimin bileşiği elde etmek için keton türevi olarak 1-hidroksi-2-asetonafton, asimetrik diimin elde etmek için aldehit türevi olarak 5-bromosalisilaldehit kullanılmıştır. Elde edilen Schiff bazı ligandı ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) metallere tuzları kullanılarak Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı ligandının yapısı elemental (C,H,N), FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS gibi teknikler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları

FT-IR, UV-Vis, elementel analiz (ICP-AES), manyetik suseptibilite ve molar iletkenlik teknikleri ile ortaya konmaya çalışılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin termal davranışları TG-DTA yöntemi ile incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizlerin sonuçları ve literatür bilgileri göz önüne alınarak, Schiff bazı ve metal kompleksleri için en olası yapılar önerilmiştir.

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı ligand ve metal komplekslerine ait erime noktası, renk, verim gibi sonuçlar materyal ve yöntem bölümünde verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Schiff bazı ligandlarının renklerinin beklenildiği gibi sarı-turuncu renklerde ve metal kompleksleriyle farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Erime noktaları birbirinden farklı ve tahmin edilen değerler aralığındadır (190-220 °C). Verim değerleri de %60-85 aralığında gözlenmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktalarının Schiff bazı ligandından daha yüksek değerlerde (genellikle 250 °C üstünde) olduğu görülmüştür. Sarı-turuncu renkli Schiff bazına metal kompleksleri eklenince yeşil, bordo ve kahverengiye gibi renklere değişmesi, geçiş metallerinin Schiff bazı ligandlarına koordine olması ile açıklanmaktadır. Çalışmada beklenildiği gibi Cu(II) kompleksi koyu yeşil, Ni(II) kompleksi açık kahverengi, Co (II) kompleksi kahverengi ve Fe(III) kompleksi ise bordo-siyah olarak izole edilmiştir.

Bileşiklerdeki karbon (%C), hidrojen (%H) ve azot (%N) değerleri elementel analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Hesaplanan ve analiz sonucu bulunan değerlerin birbirine yakın olması sentezi planlanan Schiff bazlarının elde edildiğine dair önemli veri oluşturmıştır.

Sentezlenen metal komplekslerine ait elementel analiz, manyetik suseptibilite ve molar iletkenlik analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Metal komplekslerinin yapılarında bulundukları metal yüzdesi oranları ICP-AES analizi ile tespit edilmiş ve muhtemel yapıları ona göre önerilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirilip önerilen metal kompleks yapılarının diğer analiz sonuçları ile de desteklenmiş olması önemlidir.

Magnetik moment sonuçları değerlendirildiğinde; [CuL(H₂O)₂], [CoL(H₂O)₂] ve [FeL(H₂O)₂]Cl komplekslerinin oktahedral geometrilerinin önerilmesinin uygun olacağı sonucuna ulaşılırken [NiL] kompleksinin diamagnetik özellik göstermesinden dolayı kare-düzlem geometriye sahip olacağı tespit edilmiştir.

Schiff bazı metal komplekslerine ait molar iletkenlik ölçüm değerleri incelendiğinde [FeL(H₂O)₂]Cl bileşiğinin iyonik tuz davranışı gösteren değerler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Fe(III) kompleksi için önerilen yapının doğruluğu desteklemek amacıyla sulu çözeltisine stokiyometrik oranda AgNO₃ sulu çözeltisi ilave edilmiş ve oluşan AgCl(k) çökeleği tartılmıştır. Gerçekleştirilen deney ile [FeL(H₂O)₂]Cl bileşiği için koordinasyon küresinin karşıt iyonu olarak Cl⁻ olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Mikhailov ve ark., 2020).

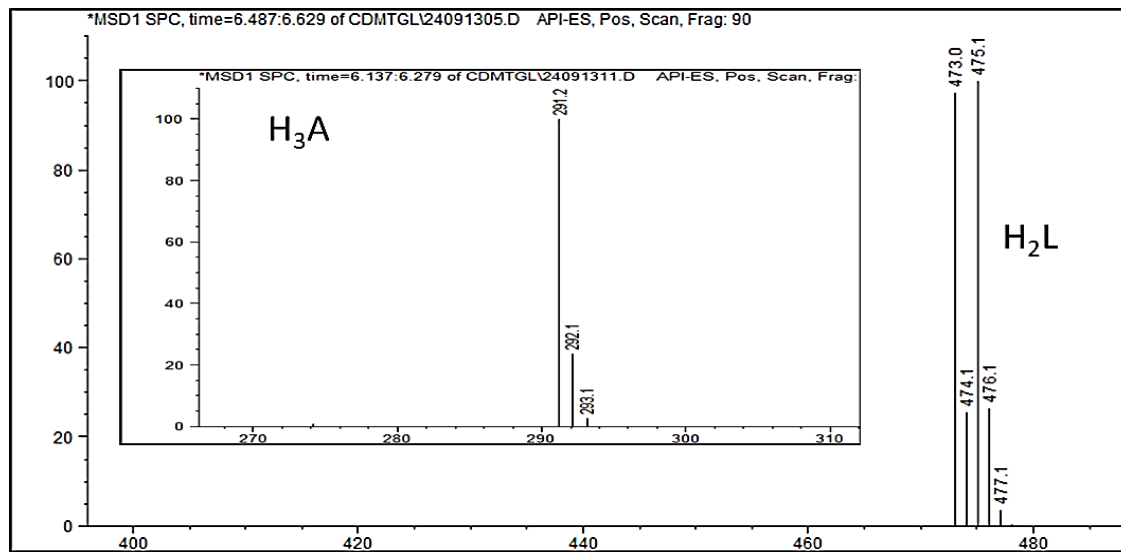
Çizelge 1. Metal komplekslerinin ICP-AES, manyetik suseptibilite ve molar iletkenlik sonuçları

Bileşik	% Hesaplanan (Metal)	% Bulunan (Metal)	Magnetik Moment (B.M)	Molar İletkenlik (Ω ⁻¹ cm ⁻¹ mol ⁻¹)
[CuL(H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₂₃ BrCuN ₂ O ₄)	11.13	11.03	1.81	1.6
[NiL] (C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₂)	11.07	10.95	Diamag.	8.3
[CoL(H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₂)	10.41	10.32	4.02	6.9
[FeL(H ₂ O) ₂]Cl (C ₂₆ H ₂₃ BrClFeN ₂ O ₄)	9.33	9.25	5.83	30.9

Çizelgede verilen analiz bulgularının sentezlenen metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması açısından birbiriyle uyumlu ve birbirini destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

LC-MS analizi

Sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayini için LC-MS analizi kullanılmıştır. Özellikle moleküler iyon pikinin belirlenmesi ve bu sayede bileşiklerin molekül ağırlıklarının tespit edilmesi, hedeflenen bileşiğin oluşup oluşmadığı sorusuna verilebilecek en önemli cevapların başında gelmektedir. Bu doğrultuda LC-MS analizlerinde bileşiklere ait sonuçlarda H₃A için üç izotop oranına değerler gözlemlenirken H₂L bileşiğine ait spektrumda beş ayrı izotop oranına sahip değerler gözlenmiştir (Şekil 4). Bileşiğin 5-bromosalisilaldehit içeriyor olması ve Br atomunun bolluk oranı yakın (%100 ve %97.3) iki izotopunun (78.92 ve 80.92 g mol⁻¹) olması böyle bir sonucu doğurmuştur. Bileşiklere ait LC-MS analiz sonuçları Schiff bazlarının önerilen yapılarını doğrulamaktadır.



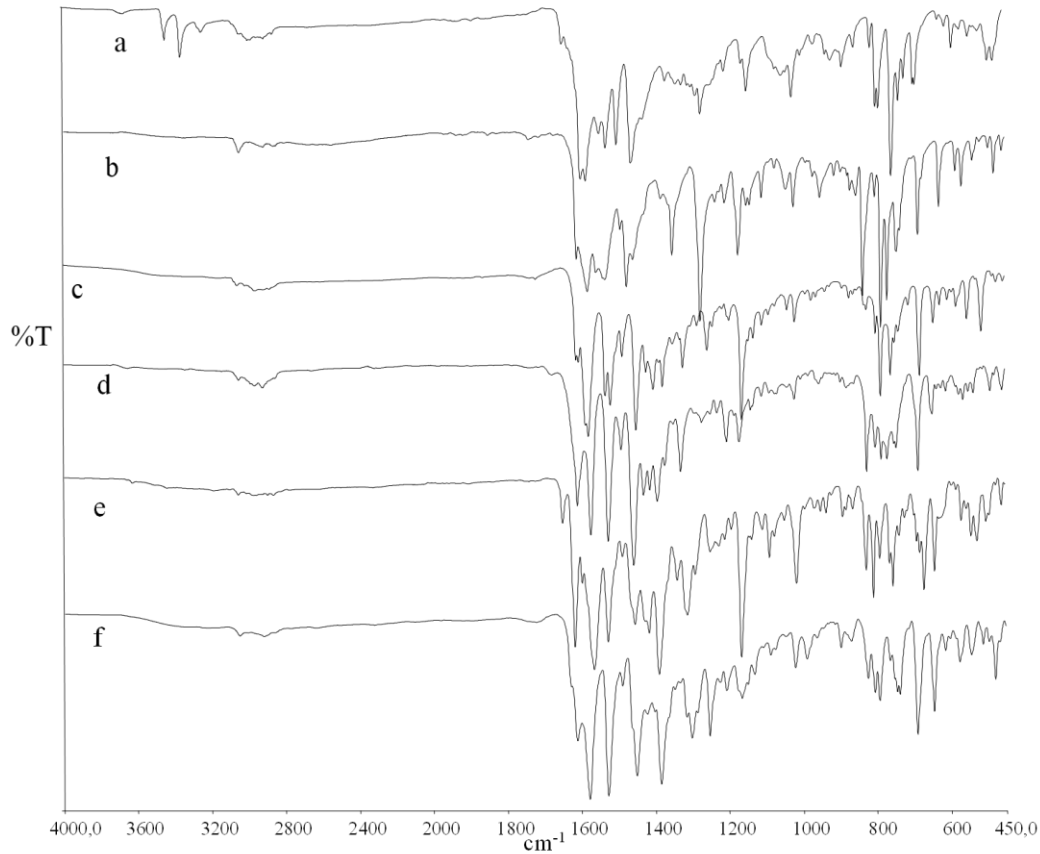
Şekil 4. H₃A ve H₂L bileşiklerinin LC-MS spektrumları (m z⁻¹)

FT-IR analizi

Çalışma kapsamında sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5’de verilmiştir. FT-IR analizleri Schiff bazlarının yapı tayininde diğer analiz yöntemleri yanında daha çok destekleyici nitelikte rol alırken metal kompleksleri açısından daha çok önemli olmaktadır.

Komplekslerin muhtemel yapılarında gösterilen H₂O moleküllerinin varlığının tespiti, ligandlardaki OH ve NH protonlarının kompleks oluşumu esnasında ayrılmasının ve kompleksin iyonikliğinin tespiti açısından önemli yer tutmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin hepsinde -OH grubu olmasına rağmen bileşiklerin spektrumlarında dikkate değer pikler gözlenememiştir. Literatürde imin grubuna orto konumunda olan OH gruplarındaki H’nin C=N grubundaki “N” ile hidrojen bağı oluşturması sonucu piklerin gözlenmediği belirtilmektedir (Tümer ve ark., 1999).

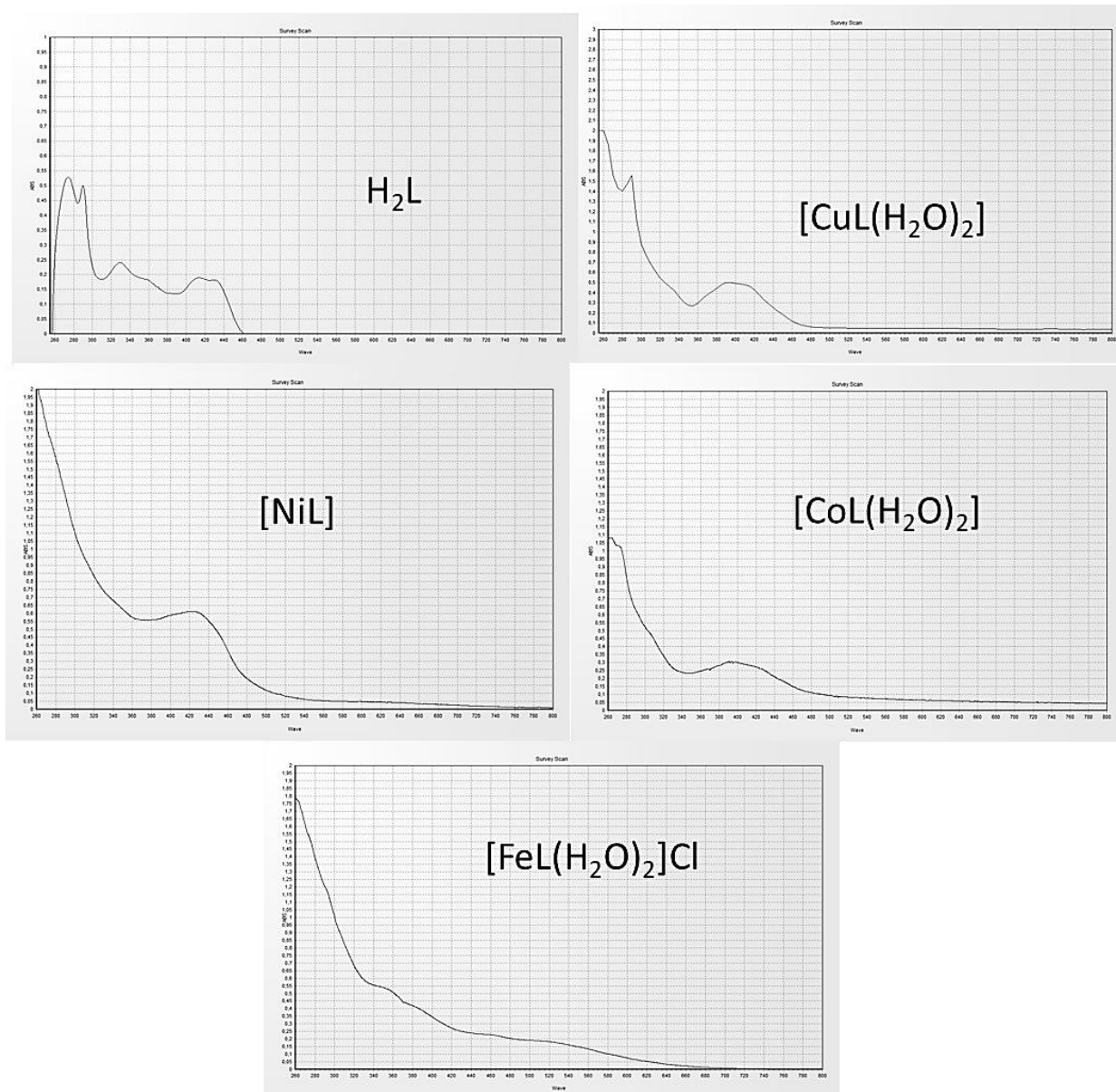
Sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumlarında ligandlardan farklı olarak C=N gruplarına ait pik değerlerinin kompleks oluşumunda sonra daha düşük değerlere kayması ve 450-600 cm⁻¹ bölgesinde yeni piklerin (M-N ve M-O bağları için) gözlenmesi önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir (Demetgül ve ark., 2010).



Şekil 5. H₃A(a), H₂L(b), [CuL(H₂O)₂](c), [NiL](d), [CoL(H₂O)₂](e), [FeL(H₂O)₂]Cl(f) FT-IR spektrumları

UV-Vis analizi

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Spektrumların tarama aralığı aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri ve metal komplekslerin d-d geçişlerinin gözlenebildiği 260-800nm aralığı seçilmiştir. Ligandların spektrumlarında gözlenen aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri genelde komplekslerin spektrumlarında da benzer değerlerde gözlenirken n- π^* geçişlerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu durum C=N grubunun N atomu üzerindeki elektron çiftinin metal iyonu ile koordine olmasıyla açıklanmaktadır. Bu değişikliğe ek olarak 450-800 nm aralığında gözlenen düşük şiddetli elektronik geçişlerin ise genelde d-d geçişinden ileri geldiği bilgisi literatürden bilinmektedir (Beyazit ve ark., 2017). Bu şekilde iki farklı değerde gözlenen bu geçişlerin asimetrik Schiff bazlarındaki farklı özelliklere sahip C=N gruplarından ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

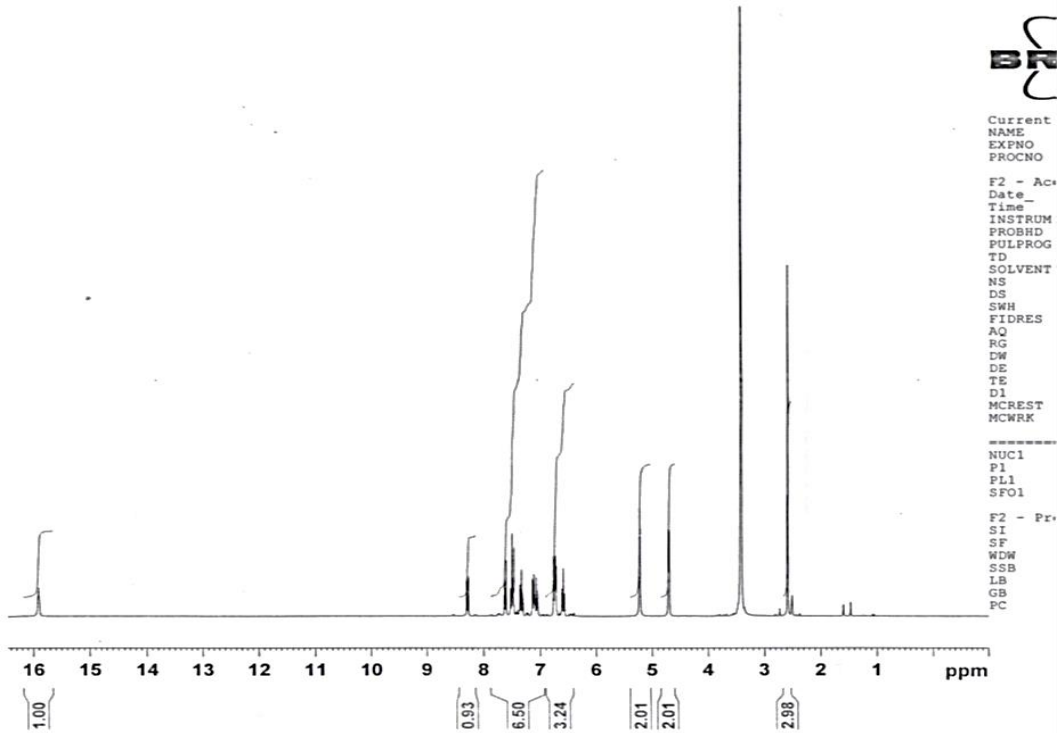


Şekil 6. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları

Schiff bazlarının metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında da bahsedilen iki elektronik geçişin farklı değerlerde gözlenmiş olması asimetrik yapıda koordinasyon bileşiklerinin sentezlendiğine dair önemli veriler oluşturmaktadır.

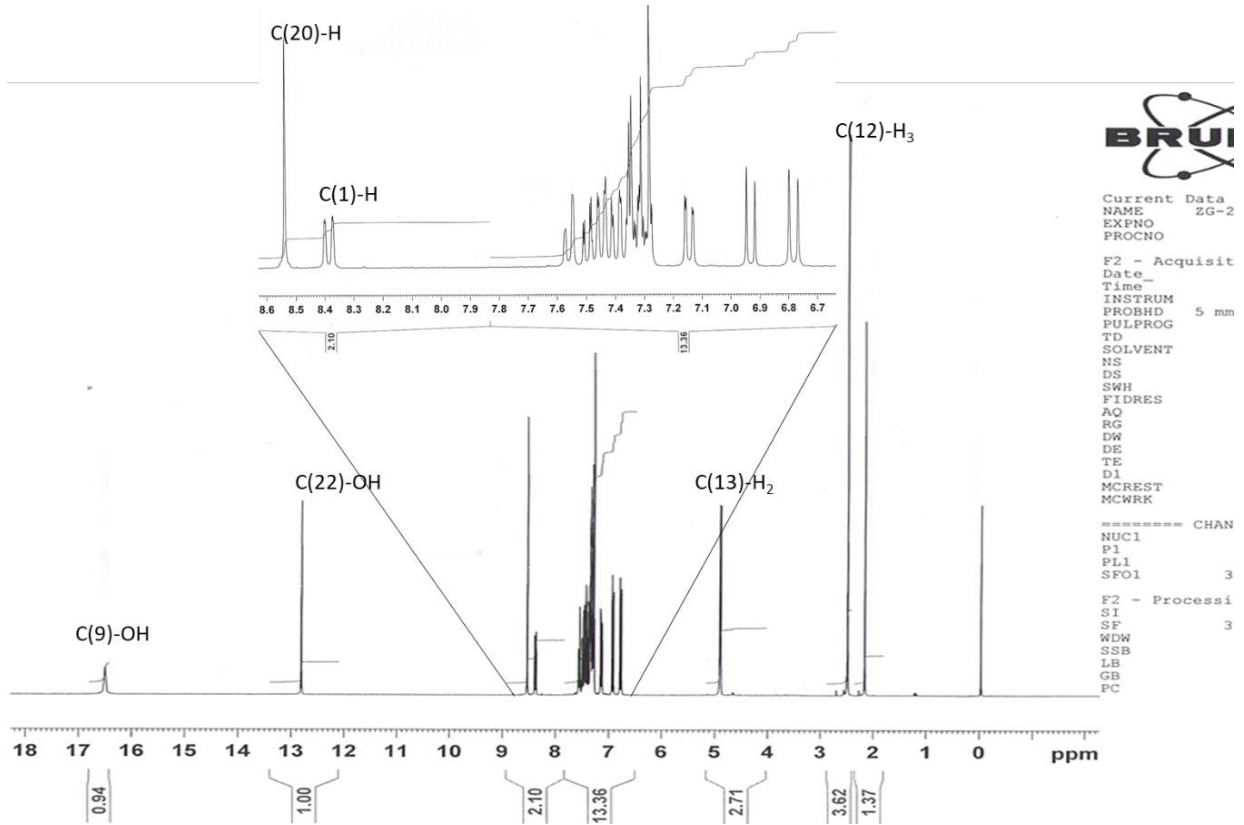
^1H ve ^{13}C NMR Analiz Sonuçları

Sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayin işlemlerinde önemli yer tutan spektroskopik yöntemlerden biri de ^1H NMR analizleridir. Monoimin yapısındaki H_3A bileşiğine ait ^1H NMR analiz sonuçları asimetrik Schiff bazı oluşumuna ait sonuçların yorumlanmasında önemli yer tutmaktadır (Şekil 7). Monoimin yapısının oluştuğu primer amin ($-\text{NH}_2$) protonlarına ait pikin 5.2 ppm'de ve 2 protonluk integrasyon değeri ile gözlenmesi bu durumun açıklanmasında önemli bir veri oluşturmaktadır. Buna ilaveten 15.5 ppm'de tek $-\text{OH}$ protonuna ait pikin gözlenmiş olması önerilen yapının sentezlendiği düşüncesini destekler niteliktedir (Fatemeh ve Abolfazl, 2016).

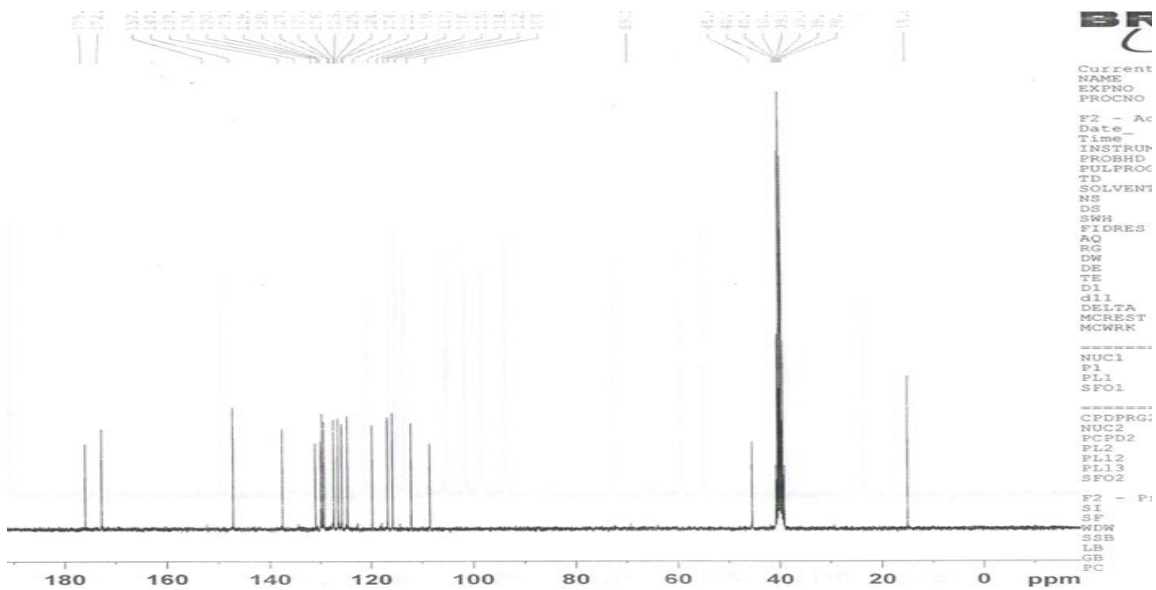
Şekil 7. H₃A bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

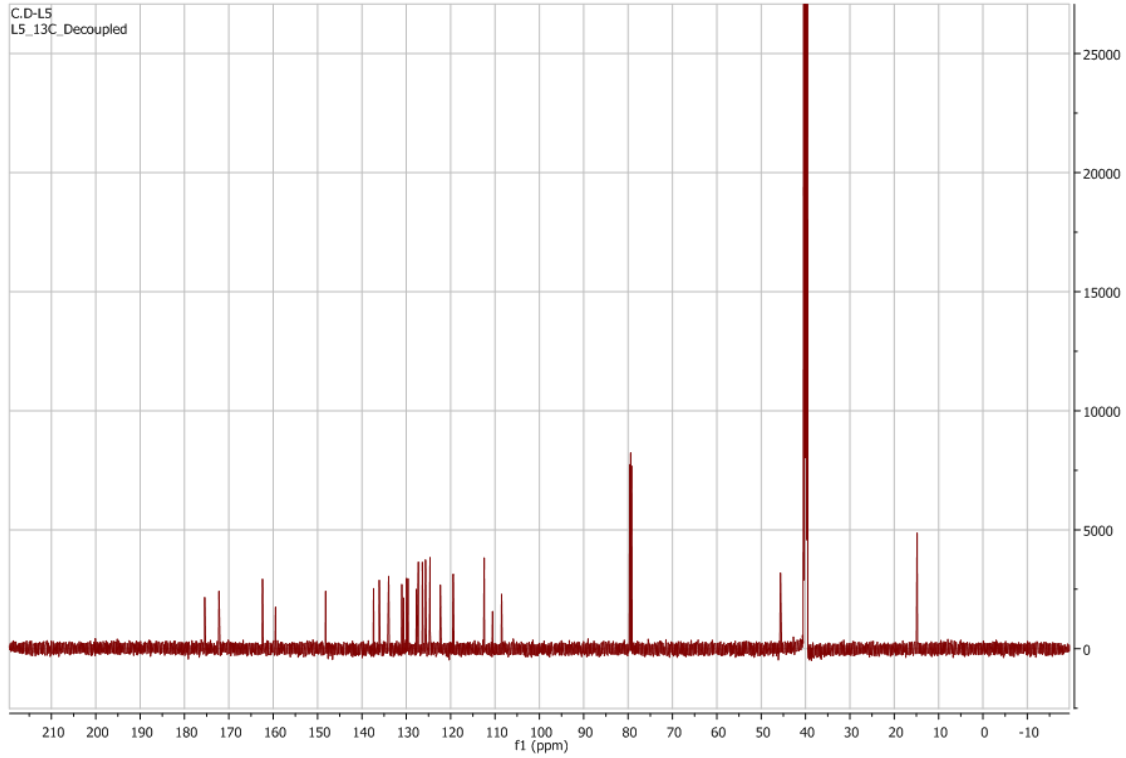
Monoimin oluşumu için keton yapısındaki asetonafonun kullanılmış olmasından dolayı CH=N protonuna ait pik gözlenmemiştir. 8.2 ppm'de gözlemlenen naftalin protonuna ilave olarak H₂L bileşiğinde CH=N protununa ait pik 8.5 ppm civarında gözlenmiştir.

H₂L bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda –NH₂ grubundaki protonlara ait piklerin gözlenmemiş olması ilk kanıtlardan biridir (Şekil 8). Bununla birlikte aldehit gruplarından ileri gelen CH=N protonuna ait piklerin gözlemlendiği değerler H₃A bileşiği ile salisialdehit türevlerinin tepkimeye girdiğini ve öngörülen asimetrik Schiff bazı yapısının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca H₂L bileşiğinin sentezinde 5-bromosalisilaldehit kullanılmış olmasından dolayı aromatik protonlara ait piklerin (6.6-8.8 ppm) integrasyon değerlerinde de olası yapının elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Şekil 8. H₂L bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

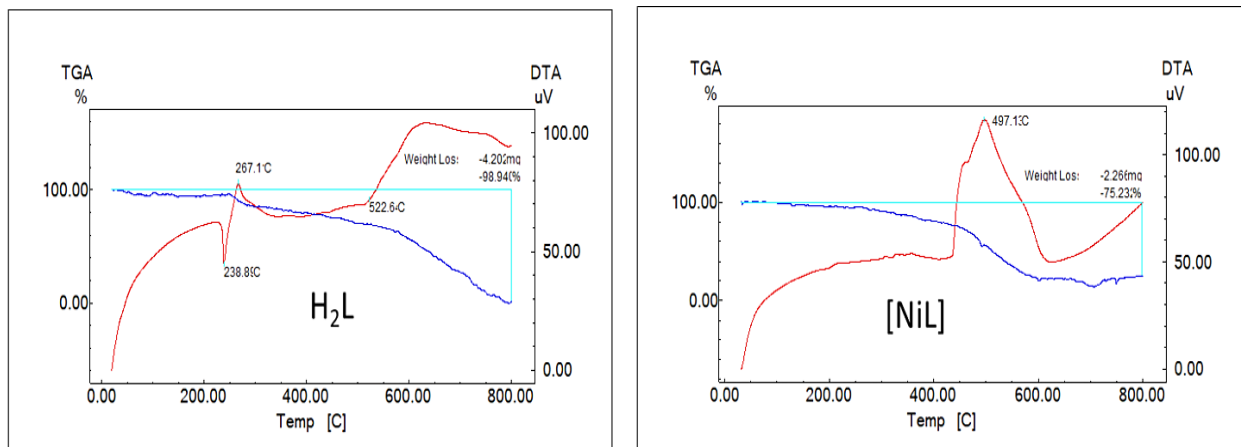
Schiff bazı ligandlarına ait ¹³C NMR spektrumları sonuçları değerlendirildiğinde; Monoimin bileşiği olan H₃A'na ait değerlerde öne çıkan durum asetonafon yapısından kaynaklanan -CH₃ karbonuna ait pikin 15 ppm'de ve C=N karbonuna ait pikin 175 ppm'de gözlenmesidir (Şekil 9). H₃A kullanılarak sentezlenen H₂L bileşiğine ait spektrum değerlendirildiğinde ise C=N grubuna ait karbon pikinin yanında tepkime sonucunda yeni oluşan CH=N grubundaki karbon pikinin 162 ppm'de gözlenmesi yapı tayini açısından önemli veri oluşturmuştur (Şekil 10).

Şekil 9. H₃A bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

Şekil 10. H₂L bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

TG-DTA Analizi

Sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerinden bazılarında ait termogravimetrik analiz (TG-DTA) sonuçları Şekil 11’de verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen ligand ve komplekslerine ait termal analiz sonuçlarından bileşiklerin erime (bozunma) sıcaklıkları, bozunma basamakları ve kalıntı miktarları hakkında bilgiler değerlendirilmiştir. H₂L ligandına ait termogram incelendiğinde 800 °C’ye kadar ısıtıldığında bozunma işleminden arta kalan bir kalıntının olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 11. H₂L ve [NiL] bileşiklerinin TG-DTA termogramları

Uygulanan bu sıcaklık değerinde organik yapının tamamen bozunduğu ligand termogramlarından görüldüğünden bu kalıntı oluşumunun metal (ve metal oksitleri) varlığından ileri geldiği sonucuna varılmıştır (Demetgül ve ark., 2012). Termogramlarda kalıntılara ait kütle değerlerinin gözlenmiş olması komplekslerdeki metal varlığı tayin işlemlerini destekler niteliktedir.

Komplekslerin termogramlarında kalıntı bilgisi yanında diğer önemli veriler ise komplekslerin 250 °C'ye kadar erimediği sadece su kaybına uğradığı sonuçlarıdır.

SONUÇ

2-aminobenzilamin gibi alifatik ve aromatik amin içeren bir diamin ile sentezlenecek Schiff bazlarının önemli kullanım alanı bulabileceği öngörüsüyle bu çalışmada elde edilen monoimin (H₃A) bileşiminden çok sayıda farklı özelliklere sahip asimetrik Schiff bazları türetilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmada asimetrik özellikte ve literatürde olmayan Schiff bazı sentezlenmiştir. Bununla birlikte çok geniş bir kullanım alanına sahip olabileceği öngörülen Schiff bazının çeşitli geçiş metal kompleksleri de sentezlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin yüksek verimde sentezlenmiş olması çalışmanın başarılı olduğunu göstermiştir. Sentezlenip yapıları tayin edilen Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin hem literatüre hem de endüstriye katkı sağlayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 112T305 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Beyazıt N, Çakmak D, Demetgül C, 2017. Chromone-based Schiff base metal complexes as catalysts for catechol oxidation: Synthesis, kinetics and electrochemical studies. *Tetrahedron*, 73(19): 2774-2779.
- Bhunia P, Maity S, Mayans J, Ghosh A, 2022. Templated synthesis of Ni(II) complexes of unsymmetrical Schiff base ligands derived from 1,3-diamino-2-propanol: structural diversity and magnetic properties. *New Journal of Chemistry*, 46: 4363-4372.
- Chattopadhyay S, Bocelli G, Cantoni A, Ghosh A, 2006. 4'-formilbenzo-15- α -5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi. *Inorganic Chimica Acta*, 359: 4441-4446.
- Demetgül C, Deletioğlu D, Karaca F, Yalçınkaya S, Timur M, Serin S, 2010. Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2-aminobenzylamine and its Cu(II) complex: electropolymerization of the complex on a platinum electrode. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(12): 2181-2191.
- Demetgül C, Delikanlı A, Sarıbiyık OY, Karakaplan M, Serin S, 2012. Schiff base polymers obtained by oxidative polycondensation and their Co(II), Mn(II) and Ru(III) complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation of styrene. *Designed Monomers and Polymers*, 15: 75-91.
- Demetgül C, Karakaplan M, Serin S, Dıgırak M, 2009. Synthesis, characterization, and biological properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) complexes of Schiff bases derived from 4-aminobenzylamine. *Journal of Coordination Chemistry*, 62: 3544-355.
- Dhasarathan S, Shunmugaperumal S, Selvaraj KP, 2022. Exploration of role of concentration on sensing activities using novel unsymmetrical Schiff bases. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(2): 465-478.

- Fatemeh B, Abolfazl O, 2016. A novel approach toward the synthesis of some new tridentate Schiff bases from anil-like compounds. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81(10): 1111-1119.
- Gowri S, Muthukumar M, Krishnaraj S, Viswanathamurthi P, Prabhakaran R, Natarajan K, 2010. Ruthenium(II) unsymmetrical N₂O₂ tetradentate Schiff-base complexes: synthesis, characterization, and catalytic studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 63:524-533.
- Khalil SME, Taha A, El-Hameed FSM, 1997. A novel type half-unit Schiff base ligand, 3-[oAminophenyliminomethyl]-4-hydroxy-6-methyl-2-(1H)-quinolone and its metal complexes. Part IV. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 27(6): 887-906.
- Kleij AW, 2009. Nonsymmetrical salen ligands and their complexes: Synthesis and applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2:193-205.
- Mikhailov A, Komarov VY, Sukhikh A, Pishchur D, Schaniel D, Kostin G, 2020. The impact of counterion on the metastable state properties of nitrosyl ruthenium complexes. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry. 44 (41): 8014-18024.
- Nejo AA, Kolawole GA, Opoku AR, Muller C, Wolowska J, 2009. Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV). *Journal of Coordination Chemistry*, 62:3411-3424.
- Nguyen QT, Thi PNP, Nguyen VT, 2021. Synthesis, characterization, and *in vitro* cytotoxicity of unsymmetrical tetradentate Schiff base Cu(II) and Fe(III) complexes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021: Article ID 6696344.
- Nirmal R, Prakash CR, Meenakshi K, Shanmugapandiyani P, 2010. Synthesis and Pharmacological Evaluation of Novel Schiff Base Analogues of 3-(4-amino phenylimino) 5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists*, 2: 162-168.
- Pandeya SN, Sriram D, Nath G, De Clercq E, 1999. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-hiv activities of schiff and mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9: 25-31.
- Patil M, Hunoor R, Gudasi K, 2010. Transition metal complexes of a new hexadentate macrocyclic N₂O₄-donor Schiff base: inhibitory activity against bacteria and fungi. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 2981-2986.
- Pessoa JC, Correia I, 2019. Salan vs. salen metal complexes in catalysis and medicinal applications: virtues and pitfalls. *Coordination Chemistry Reviews*, 388: 227-247.
- Ramesh G, Daravath S, Swathi M, Sumalatha V, Shankar DS, 2020. Investigation on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes derived from quadridentate salen-type Schiff base: structural characterization, DNA interactions, antioxidant proficiency and biological evaluation. *Chemical Data Collections*, 28: Article ID 100434.
- Sevgi F, Bagkesici U, Kursunlu AN, Guler E, 2018. Fe (III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of schiff bases based-on glycine and phenylalanine: Synthesis, magnetic/thermal properties and antimicrobial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1154: 256-260.
- Shukla SN, Gaur P, Raidas ML, Chaurasia B, 2020. Tailored synthesis of unsymmetrical tetradentate ONNO schiff base complexes of Fe(III), Co(II) and Ni(II): spectroscopic characterization, DFT optimization, oxygen-binding study, antibacterial and anticorrosion activity. *Journal of Molecular Structure*, 1202: Article ID 127362.
- Shweta S, 2021. Synthesis, spectroscopic studies and pesticidal activity of transition metal complexes with unsymmetrical Schiff base. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*, 58: 565-571.

- Szklarzewicz J, Jurowska A, Hodorowicz M, Gryboś R, Kruczała K, Głuch-Lutwin M, Kazek G, 2020. Vanadium complexes with salicylaldehyde-based Schiff base ligands structure, properties and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 73(6): 986-1008.
- Tümer M, Çelik C, Köksal H, Serin S, 1999. Transition metal complexes of bidentate Schiff base ligands. *Transition Metal Chemistry*. 24: 525-532.
- Yalçinkaya S, Çakmak D, 2021. Immobilization of CoII-(N, N'-bis (salicylidene)-2-aminobenzylamine) on poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films: Application to electrocatalytic oxidation of catechol. *Electroanalysis*, 33(3): 755-765.