

Süstitüe salisiliden Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of Schiff base metal complexes from substituted salicylidene

Ahmet Oral SARIOĞLU¹ , Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI^{2*} 

¹Gaziantep Üniversitesi, Naci Topçuoğlu MYO, Gaziantep, 27310, Türkiye

²Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Gaziantep, 27310, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 30.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 04.10.2024

Öz

2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit ve 4-floroanilin'in kondenzasyon reaksiyonundan 2-(((4-florofenil)imino)metil)-4-nitrofenol Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandının sırasıyla Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} asetat tuzlarıyla reaksiyonundan yeni Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} metal kompleksleri hazırlanmıştır. 2-(((4-florofenil)imino)metil)-4-nitrofenol ligandı ve metal tuzları ile hazırlanan kompleksler, (2:1) ligand:metal sitokiyometrik oranına sahiptir. Tüm bileşiklerin yapısal olarak karakterizasyonu FT-IR, ^1H - ve ^{13}C -NMR, molar iletkenlik, elektronik absorpsiyon spektrum, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Kompleksleşme azometin grubuna ait azot (N) donör atomu ve fenolik OH grubuna ait oksijen (O) donör atomu üzerinden koordine olarak gerçekleşmektedir. $[\text{CuL}_2]$ kompleksi için kare düzlem yapı, $[\text{CoL}_2]$, $[\text{FeL}_2]$ ve $[\text{NiL}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için ise tetrahedral yapı önerilmiştir. Molar iletkenlik değerleri incelendiğinde (2.37-3.42 $\mu\text{S}/\text{cm}$) yapıların iletkenlik özelliğinin olmadığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Karakterizasyon, Kondenzasyon, Metal kompleks, Schiff bazı

Abstract

2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-nitrophenol Schiff base was synthesized from the condensation reaction of 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde and 4-fluoroaniline. The new Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Fe^{2+} metal complexes were prepared by reacting the Schiff base ligand with Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Fe^{2+} acetate salts, respectively. Complexes prepared with 2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-nitrophenol ligand and metal salts have a ligand:metal stoichiometric ratio of (2:1). The compounds were structurally characterized using FT-IR, ^{13}C - and ^1H -NMR, molar conductivity, electronic absorption spectra, magnetic susceptibility and elemental analysis techniques. Both the nitrogen (N) donor atom of the azomethine group and the oxygen (O) donor atom of the phenolic OH group are responsible for coordinating the complexation process. A square plane structure has been proposed for $[\text{CuL}_2]$, and a tetrahedral structure has been proposed for $[\text{CoL}_2]$, $[\text{FeL}_2]$, and $[\text{NiL}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ complexes. When the molar conductivity values were examined (2.37-3.42 $\mu\text{S}/\text{cm}$), it was seen that the structures had no conductive properties.

Keywords: Characterization, Condensation, Metal complex, Schiff base

* Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI; hgcelikel@gantep.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Koordinasyon kimyası alanı ilerledikçe ve metal kompleksleri çok çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda giderek daha fazla kullanım alanı buldukça, inorganik kimyadaki modern ilerlemeler katlanarak büyüyen bir boyut kazanmıştır. Polidentat Schiff bazlarının çeşitli formlarının yapısı ve sentezi, metal kompleksleri ile birlikte fizikokimyasal, katalitik ve yapısal nitelikler de dahil olmak üzere geniş bir özellik yelpazesi göstermesi nedeniyle caziptir (Miroslaw, 2020). Bu sebepten dolayı, koordinasyon kimyasında araştırma ve geliştirmeyi teşvik etmektedir (Tientong vd., 2014; Kahani vd., 2015; Zeng vd., 2021; Kahani & Molaei, 2013; Xiong vd., 2018). En çok araştırılan koordinasyon moleküllerinden biri Schiff bazı metal kompleksleridir. (Ebrahimipour vd., 2015; Nqombolo & Ajibade, 2016; Wu vd., 2020; Ado vd., 2022; Ghiyasiyan vd., 2016; Miao vd., 2020; Gupta vd., 2020). 1834-1915 yılları arasında keşfedilen Schiff bazı bileşiklerinin isimlendirilmesi İtalyan-Alman bilim adamı Hugo Schiff'e atfedilmiştir. Schiff, 1864 yılında azometin ya da imin grubuna sahip ilk Schiff bazı bileşiğini sentezlemeyi başarmıştır. Bir kimyasal moleküldeki C=O grubu, Schiff bazı olarak da bilinen imin oluşumuyla sonuçlanan C=N grubuyla değiştirilmiştir (Badal vd., 2020). Özellikle, primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyonundan sentezlenen kimyasal bileşik ailesi olan Schiff bazları, birçok kullanım alanlarına sahip olması ve geçiş metal iyonlarıyla koordine olma yetenekleri nedeniyle çeşitli alanlardaki bilim insanlarının büyük ilgisini çekmiştir (Durairaj vd., 2024). Atmosferik koşullarda N, S ve O donör atomlarını içeren Schiff bazı ligandları metal komplekslerini oluşturabilmektedir (Bursal vd., 2021). Ligand olarak rollerine ek olarak, Schiff bazları imin nitrojen ve diğer donör atomlar yoluyla metal iyonları ile koordine olma potansiyeline sahiptir (Kosti vd., 2021). Schiff bazları, sentezlenmelerinin basit olması, esnek yapıya sahip olmaları ve kimya, biyoloji ve ticari alanlarda önemli uygulamaları bulunması nedeniyle metal komplekslerinin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Krishnamoorthy vd., 2011; Kathiresan vd., 2017). Bu bileşikler, özellikle komplekslere özel nitelikler kazandıran geçiş metalleri ile kompleks oluşturduklarında, kataliz ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır (Middya vd., 2023; Lloret vd., 2008). Bundan dolayı, Schiff bazı geçiş metal komplekslerinin kimyası son birkaç yılda büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, Schiff bazı komplekslerinin ekonomik olması, ayrıca çok kararlı, ve kullanımının kolay olması yaygınlığını arttırmış, bu da Schiff bazları ve metal komplekslerini çok çeşitli uygulamalar için cazip olanaklar haline getirmiştir (Reddy vd., 2023). Özellikle tıbbi kimya, potansiyel biyolojik etkileri için birçok koordinasyon bileşiğini araştırmıştır. Farklı elektriksel yapıları nedeniyle, geçiş metalleri bir molekülün özelliklerini değiştirme potansiyeline sahiptir, bu da bazı durumlarda organik ilaçlara göre bir avantajdır (Mahurkar vd., 2023). Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, reaktivitesi ve koordinasyon geometrisi, teşhis ve tedavi potansiyelini belirlemektedir (Sodhi & Paul, 2019). Schiff baz ligandı biyolojik sistemlerde bulunan metal iyonlarına (Zn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+}) bağlandığında, ligandın biyolojik aktivitesi önemli ölçüde artmaktadır (Omer vd., 2014). Anti-kanser (Kaya vd., 2021; Hassan vd., 2018), anti-fungal (Malik vd., 2019; Lam vd., 2016) ve anti-bakteriyel (Chemchem vd., 2020; Manhas vd., 2021) gibi ayırt edici biyolojik özellikleri nedeniyle Schiff bazlarına büyük ilgi duyulmaktadır.

Bu çalışmada, Schiff baz ligand ve metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Metal kompleksleri, 2-(((4-florofenil)imino)metil)-4-nitrofenol ile Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} asetat tuzlarının reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Qiu vd., 2019; van Dyk vd., 2023). Schiff baz ligandı (HL) ve geçiş metal komplekslerinin yapılarını belirlemek için NMR (ligand için), manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, FT-IR, elemental analiz ve elektronik absorpsiyon gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır.

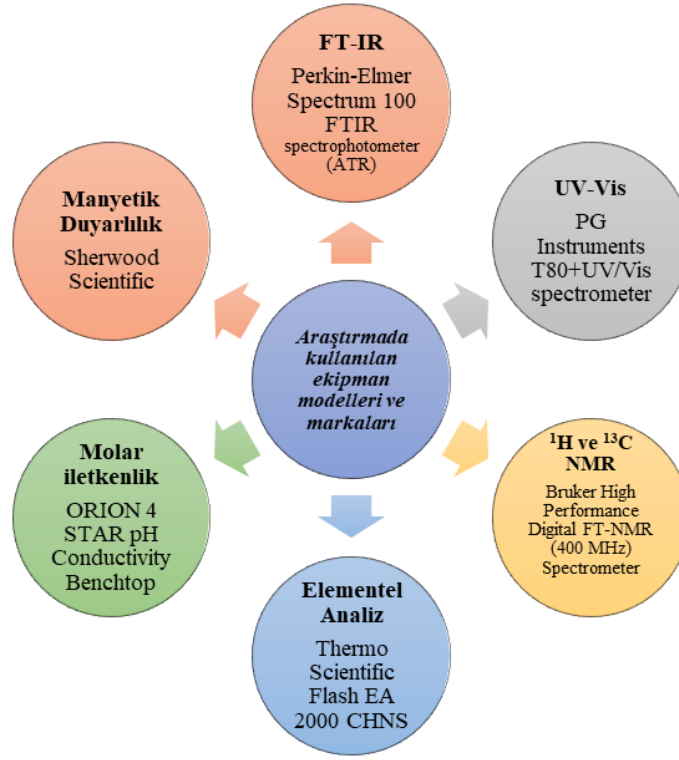
2. Deneysel Bölüm

2. Experimental Section

2.1. Materyal ve metot

2.1. Material and method

Deney sırasında kullanılan dietileter, DMSO, DMF, EtOH, MeOH, 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit, 4-floroanilin, $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ve $Fe(AcO)_2$ gibi çözücüler ve kimyasallar analitik saflıkta olup, Sigma-Aldrich ve Merck'in Türkiye'deki distribütör firmalarından sağlanmış ve hiçbir saflaştırma tekniği uygulanmadan kullanılmıştır. Ayrıca deneyde kullanılan ekipmanların isimleri ve modelleri Şekil 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

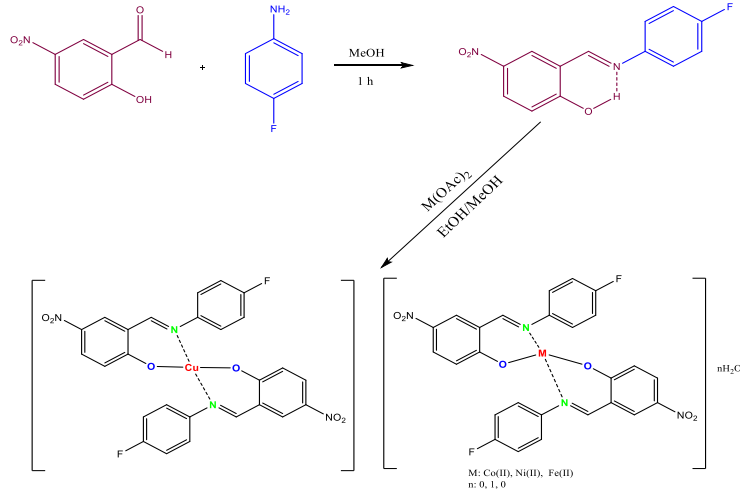


Şekil 1. Araştırmada kullanılan ekipman modelleri ve markaları
Figure 1. Equipment models and brands used in the study

2.2. Ligand sentez prosedürü (HL)

2.2. The procedure of ligand synthesis (HL)

2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit (167.2 mg, 1 mmol) ve 4-floroanilin (94.8 μ L, 1 mmol) 25 mL metanol içinde 65 °C'de bir saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2) (Qiua vd., 2019; van Dyk vd., 2023). Sarı renkli ligand çöktükten sonra süzüldü, metanol ve dietilerle yıkandı ve tam bir gün boyunca vakumda kurumaya bırakıldı. M.A.: 260.22 g/mol; Verim = 69 %, E. N. = 173-175 °C. Elementel Analiz, C₁₃H₉FN₂O₃(%); Hesaplanan: C, 60.00; H, 3.49; F, 7.30; N, 10.77 Bulunan (%): C, 59.73; H, 3.30; N, 10.29. IR ν ATR (cm⁻¹): 3066 (C-H), 2924 (C-H)_{alf.}, 1620 (C=N), 1521 (NO₂)_{asim.}, 1336 (NO₂)_{sim.}. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 14.15 (s, 1H, -OH), 9.14 (s, 1H, -CH=N), 8.67 (s, 1H, H-7), 8.27 (d_d, 1H, H-5, 4, 8 Hz), 7.14 (d, 1H, H-4, 8 Hz), 7.57-7.54 (m, 2H, H-9), 7.37-7.32 (m, 2H, H-10); ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.74, 163.04, 161.80, 160.61, 143.68, 139.71, 128.78, 28.61, 123.96, 119.20, 118.57, 116.90, 116.68; UV-Vis λ_{max} (nm) in DMF: 430 (1.882), 370 (1.174), 340 (0.597), 310 (0.438).



Şekil 2. Ligand ve metal komplekslerinin sentez yolu
Figure 2. Synthesis route of ligands and metal complexes

2.3. Geçiş metallerinden komplekslerin sentezi

2.3. The synthesis of complexes out of transition metals

Genel prosedür: Ligandı (HL) (120 mg, 0,460 mmol) çözmek için 25 mL EtOH çözeltisi kullanıldı. Metal tuzları $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (46 mg, 0,230 mmol), $\text{Co}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (57 mg, 0.230 mmol), $\text{Ni}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (58 mg, 0.230 mmol) ve $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, (40 mg, 0.230 mmol) metanolde (10 mL) çözdükten sonra ligand çözeltisine ayrı ayrı ilave edildi. 65 °C'de 30 dk reaksiyon karışımı manyetik balık yardımı ile karıştırıldı. Çöken ürün süzme işleminden sonra, su ve dietil eter ile yıkandı ve bir gece vakumda kurutuldu.

[CuL₂] (L-Cu): Kahverengi. M.A.: 581.97 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CuF}_2\text{N}_4\text{O}_6$; Hesaplanan (%): C, 53.66; H, 2.77; N, 9.63; Bulunan (%): C, 53.86; H, 2.68; N, 9.19. Verim= 81 %, E.N= bozunma> 345 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3074, 2900, 1614, 1554, 1388, 592, 489; μ_{eff} : 2.19 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_M)): 2.51 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 485 (0.115), 455 (0.537), 430 (0.686), 390 (1.113), 375 (1.202), 350 (0.820), 305 (0.347).

[CoL₂] (L-Co): Açık kahverengi. M.A.: 577.36 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CoF}_2\text{N}_4\text{O}_6$; Hesaplanan (%): C, 54.09; H, 2.79; N, 9.70; Bulunan (%): C, 53.93; H, 2.70; N, 9.51. Verim= 65 %, E.N= bozunma> 300 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3072, 2910, 1598, 1546, 1379, 580, 487; μ_{eff} : 3.67 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_M)): 3.42 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 480 (0.205), 455 (0.542), 420 (0.948), 375 (1.450), 350 (0.950), 305 (0.445).

[NiL₂].H₂O (L-Ni): Yeşil. M.A.: 595.13 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_4\text{NiO}_7$; Hesaplanan (%): C, 52.47; H, 3.05; N, 9.41; Bulunan (%): C, 52.23; H, 3.26; N, 9.48. Verim= 75 %, E.N= bozunma> 345 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3439 (O-H), 3074, 2912, 1598, 1544, 1382, 584, 476; μ_{eff} : 3.40 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_M)): 3.12 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 480 (0.102), 450 (0.285), 405 (0.867), 395 (0.869), 305 (0.144).

[FeL₂] (L-Fe): Kırmızımsı kahverengi. M.A.: 574.27 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{FeN}_4\text{O}_6$; Hesaplanan (%): C, 54.38; H, 2.81; N, 9.76; Bulunan (%): C, 54.22; H, 2.94; N, 9.81. Verim= 72 %, E.N= bozunma> 350 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3065, 2924, 1600, 1552, 1388, 586, 493; μ_{eff} : 3.53 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_M)): 2.37 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 530 (0.129), 490 (0.279), 455 (0.868), 420 (1.605), 370 (1.527), 340 (1.105), 310 (0.940).

3. Bulgular ve tartışma

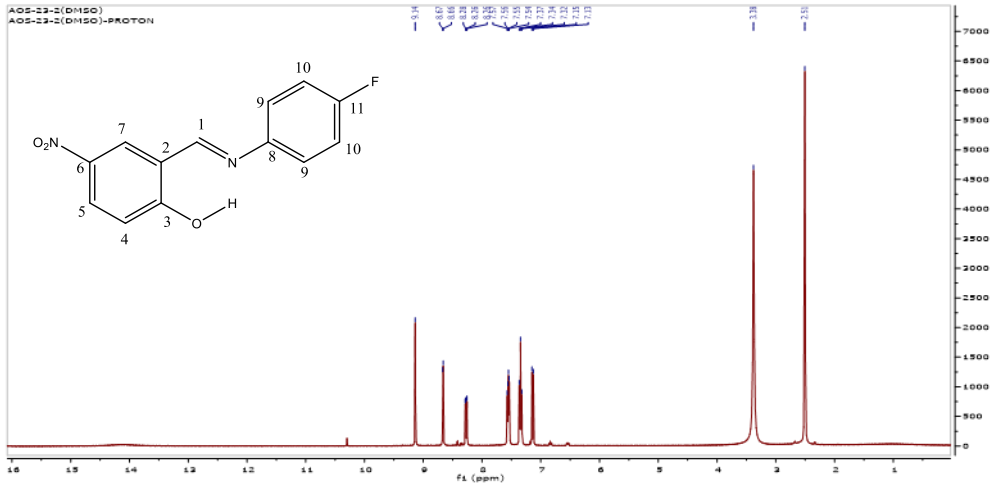
3. Results and discussion

Çözücü olarak MeOH kullanılarak, sentez işlemi boyunca 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ve 4-floroanilin 1:1 oranında karıştırılarak Schiff bazı (HL) (Qiu vd., 2019; van Dyk vd., 2023) ligandı sentezlendi. Elde edilen Schiff bazının (HL), $\text{M}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni, Cu, Co ve Fe; n= 4, 1, 4, 0) ile reaksiyona girmesiyle mononükleer metal(II) kompleks bileşikler sentezlendi. Schiff bazı ligand metal kompleksinin elementel analiz sonuçları, komplekslerin metal-ligand (1:2) oranına sahip olduğunu gösteren tahmin edilen değerlerle uyumludur. Bidentat (iki dişli) formundaki tüm metal iyonları, koordinasyon sürecinde hem oksijen hem de azot atomları kullanılarak Schiff bazı ligandı (HL) ile koordine olmuştur. Ligand kloroform, DMSO, MeOH, DMF, asetonitril ve THF olmak üzere çeşitli çözücülerde çözünebilmektedir. Oda sıcaklığında, sentezlenen ligand ve metal kompleksleri katı halde son derece kararludur. Ligand ve kompleksler kristalize olsa bile hedef bileşiğin single kristali elde edilememiştir. Sentezlenen kompleksler, DMF'deki 10^{-3} M çözeltiler için gerçekleştirilen molar iletkenlik ölçümlerinin bulgularının da gösterdiği gibi, elektron salınımla sonuçlanan herhangi bir aktivite göstermemektedir. Değerler 2,37 ile 3,42 $\mu\text{S/cm}$ arasında değişmektedir.

3.1. ¹H- ve ¹³C-NMR

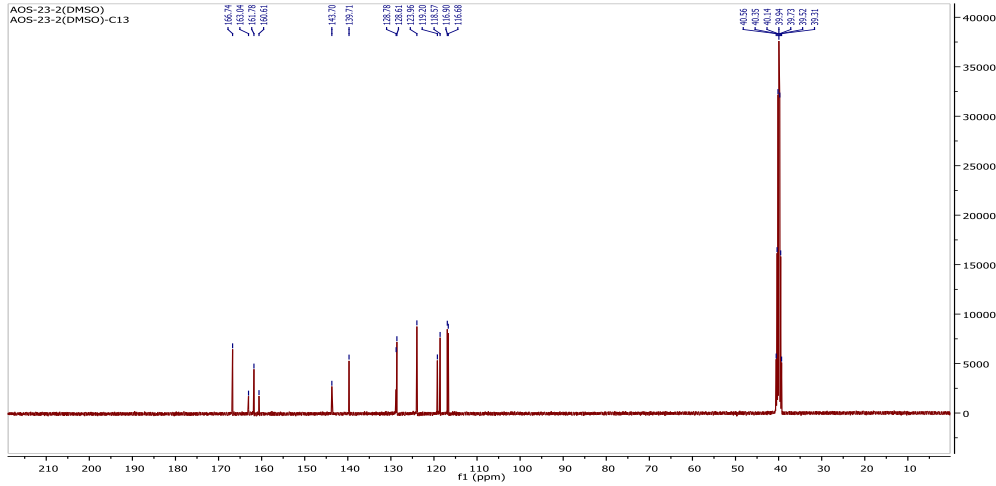
3.1. ¹H- and ¹³C-NMR

Ligandın (HL) ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları (Şekil 3 ve 4), döteryumlu bir çözücü olan *d*₆-DMSO'da kaydedilmiştir. HL'nin ¹H-NMR spektrumunda sırasıyla δ 10.30 ppm'de (1H) fenolik proton singlet olarak, δ 9.14 ppm'de (1H) singlet azometin grubu (-CH=N) protonu ve δ 8.67-7.32 ppm'de (7H) aromatik protonların multipliği görülmektedir. HL'nin ¹³C-NMR spektrumunda, 166.74 ppm'de C-3 karbonuna, 161.80 ppm'de azometin karbonuna (CH=N) ve 160.61-116.68 ppm'de aromatik karbonlara ait sinyaller görülmektedir (Ismail vd., 2012; Sönmez vd., 2014; Soğukömeroğulları vd., 2016).



Şekil 3. Ligandın ¹H-NMR spektrumu (HL)

Figure 3. ¹H-NMR spectrum of the ligand (HL)



Şekil 4. Ligandın ¹³C-NMR spektrumu (HL)

Figure 4. ¹³C-NMR spectrum of the ligand (HL)

3.2. FT-IR

3.2. FT-IR

[M(L)₂] (M: Cu, Ni, Co ve Fe) komplekslerinin kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması, ilgili koordinasyon titreşimlerinin ve konumlarının keşfedilmesini sağlamıştır. Ligand (HL) ve komplekslerinin [Fe(L)₂], [Cu(L)₂], [Co(L)₂] ve [Ni(L)₂].H₂O kızılötesi spektrumları Şekil 5-9'da gösterilmektedir. Tablo 1'de aromatik ν(C-H), alifatik ν(C-H) ve azometin (C=N) grubu için gerilme bantlarının değerleri verilmiştir. HL, [Cu(L)₂], [Ni(L)₂].H₂O, [Co(L)₂] ve [Fe(L)₂] için alifatik ν(C-H) gerilme bantları sırasıyla 2924, 2900, 2912, 2910 ve 2924 cm⁻¹ 'de görülmüştür (Demir vd., 2016). 3066 ile 3074 cm⁻¹ bölgesinin aromatik karbon absorpsiyon bantlarını içerdiği bulunmuştur (Sarioğlu vd., 2016a). Ayrıca, komplekslerin ([Fe(L)₂], [Cu(L)₂], [Co(L)₂] ve [Ni(L)₂].H₂O) ve 1600 ile 1614 cm⁻¹ dalga boyları bölgesinde azometin ν(C=N) grubu absorpsiyon bantları sergilediği bulunmuştur (Yalçın vd., 2015; Sarioğlu vd., 2016b). İmin grubu ile molekül içindeki fenolik OH grubu arasında bir hidrojen bağı oluşması nedeniyle, ligandın spektrumunda mevcut olan OH grubu sinyali gözlenmemiştir (Sarioğlu vd., 2024). Metal komplekslerinde sırasıyla 580-592 cm⁻¹ ve 476-493 cm⁻¹'de ν(M-N) ve ν(M-O) titreşimleri için orta derecede yoğun bantlar sergilemektedir (Sarioğlu vd., 2024; Chioma vd., 2023). Bu kayma değerlerinden, ligand ve merkez metal atomu arasındaki etkileşimin kompleks oluşumuyla sonuçlandığı görülmüştür.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin pik alanlarına göre FT-IR bantları

Table 1. FT-IR bands assigned according to the peak areas of the synthesized compounds

Bileşikler	$\nu(\text{C-H}_{\text{(arom.)}})$	$\nu(\text{C-H}_{\text{(alif.)}})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
Ligand (HL)	3066	2924	1620	-	-
[Cu(L) ₂]	3074	2900	1614	592	489
[Ni(L) ₂].H ₂ O	3074	2912	1598	584	476
[Co(L) ₂]	3072	2910	1598	580	487
[Fe(L) ₂]	3065	2924	1600	586	493

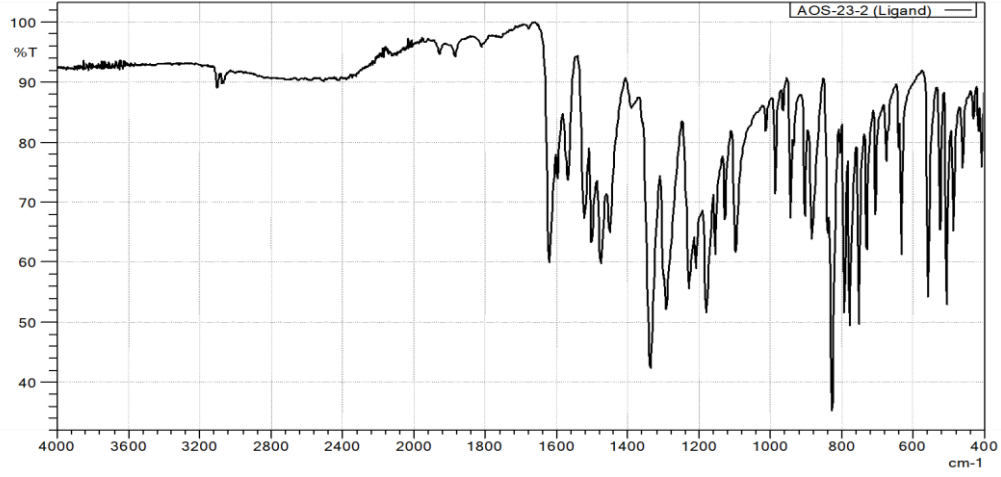
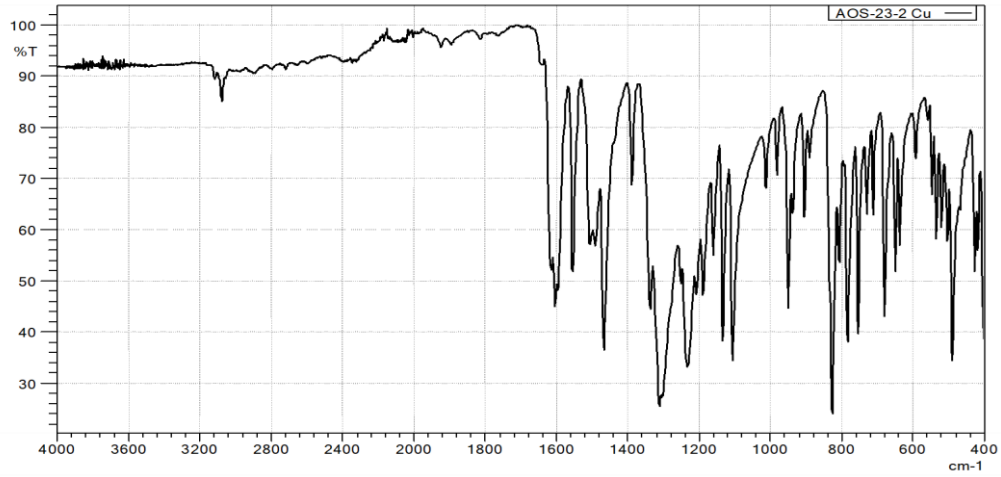
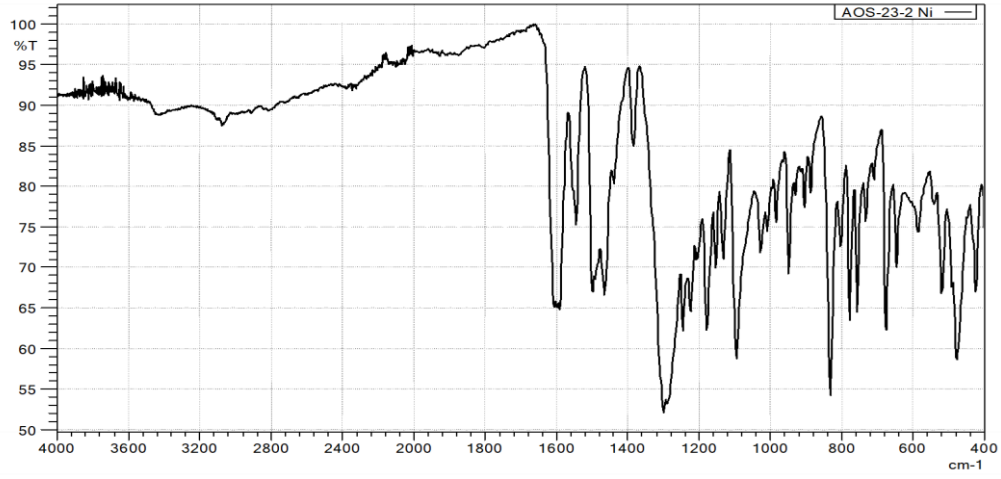
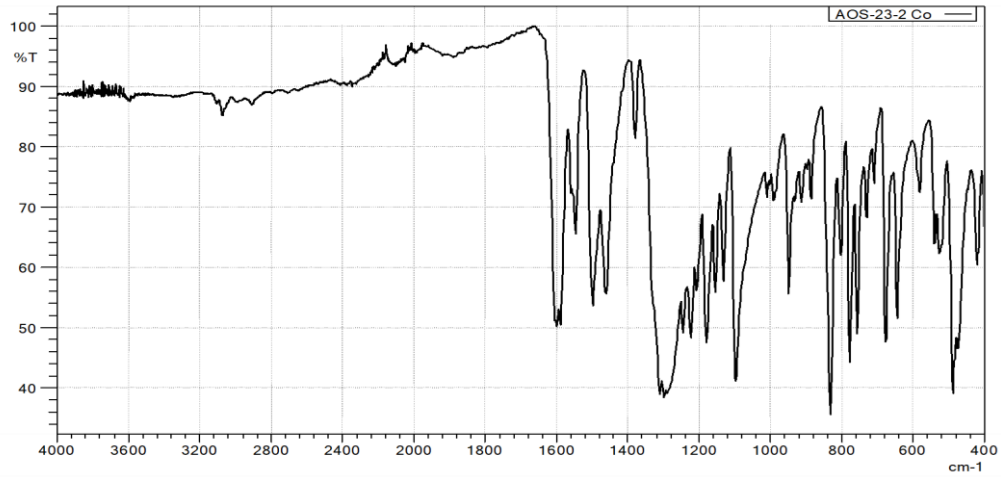
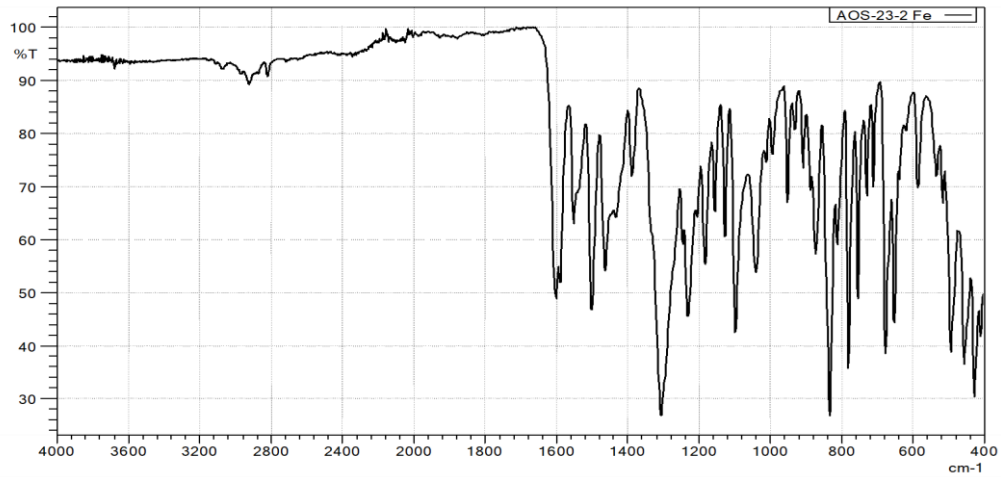
**Şekil 5.** Ligandın IR spektrumu (HL)

Figure 5. Ligand IR spectrum (HL)

**Şekil 6.** [CuL₂] IR spektrumuFigure 6. [CuL₂] IR spectrum

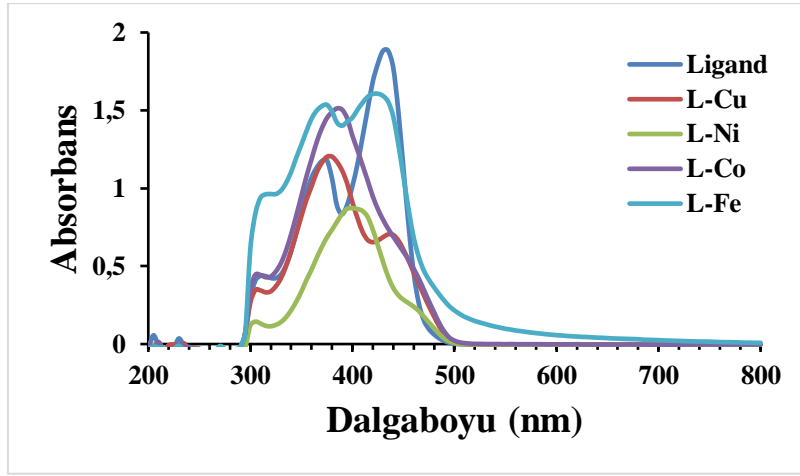
Şekil 7. [Ni(L)₂].H₂O IR spektrumuFigure 7. [Ni(L)₂].H₂O IR spectraŞekil 8. [CoL₂] IR spektrumuFigure 8. [CoL₂] IR spectraŞekil 9. [FeL₂] IR spektrumuFigure 9. [FeL₂] IR spectra

3.3. Elektronik spektrum

3.3. Electronic spectrum

190-1100 nm aralığındaki UV-Vis spektrumları DMF çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda elde edilmiştir (Şekil 10). Schiff bazı ligandı (HL) ile metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde,

[Ni(L)₂].H₂O, [Cu(L)₂], [Fe(L)₂] ve [Co(L)₂] komplekslerinde görülen 305-395 nm (Sogukomerogullari & Sarioğlu, 2023) bölgesindeki geçişlerin fenil halkalarına ait $\pi-\pi^*$ geçişleri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 430-455 nm (Sogukomerogullari vd., 2023) bölgesinde görülen soğurma bantlarının azometin grubu içinde meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Komplekslerde 480 ile 530 nm aralığında yeni bantların ortaya çıktığı ve bu bantların yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı görülmüştür (Sogukomerogullari vd., 2023). Gözlenen bu yeni bantların, ligand ile metal iyonunun etkileşmesi ile kompleks oluştuğunun göstergesidir. Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümleri oda koşullarında (298 K) gerçekleştirilmiştir. Manyetik duyarlılık değerleri incelendiğinde [Cu(L)₂] kompleksi için 2.19 B.M. değeri bulunmuş olup, yapı için kare düzlem geometri önerilmektedir (Abu-Dief vd., 2021). [Ni(L)₂].H₂O kompleksinin manyetik duyarlılık ölçümleri 3.40 B.M. olup bu değer tetrahedral yapı için oldukça uyumludur (Salib vd., 2003; Nadia vd., 2023). [Co(L)₂] kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri (3,67 B.M.), sadece spin değeri (3,87 B.M.) ile hemen hemen aynıdır ve bu değer tetrahedral kompleksler için bildirilen değerlerle uyumludur (Aresta vd., 1969). Fe (II) iyonunun 3d⁶ elektronları paralel spinle yüksek enerjili orbitalleri doldurmuş olup, [Fe(L)₂] kompleksi için ölçülen değer 3.53 B.M. dir. Bu değer literatür ile uyumludur (Bian vd., 2023). Ayrıca, sentezlenen kompleksler için mononükleer yapılar önerilmiştir.



Şekil 10. Tüm bileşiklere ait UV-Vis spektrumu
Figure 10. UV-Vis spectra of all compounds

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Bu çalışma yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezini içermektedir: [CuL₂] (L-Cu), [CoL₂] (L-Co), [FeL₂] (L-Fe) ve [NiL₂].H₂O (L-Ni) sentezi tamamlanmıştır. Tüm bileşiklerin tam olarak yapılarını aydınlatmak için elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları (ligand için) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. [Co(L)₂], [Fe(L)₂] ve [Ni(L)₂].H₂O, kompleksleri için tetrahedral geometri gözlenirken, [Cu(L)₂] kompleksi için kare düzlem geometri gözlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin elektrolitik iletkenliğe sahip olmadığı belirlenmiştir.

Yazar katkıları

Author contribution

Ahmet Oral Sarioğlu: Araştırma, Metodoloji, Yazım-orijinal taslak, Doğrulama, Kavramsallaştırma. Hatice Gamze Sogukomerogullari: Veri küratörlüğü, Biçimsel analiz, Araştırma, Metodoloji, Yazım-orijinal taslak, Doğrulama, Kavramsallaştırma, Süpervizör.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul onayı ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan eder.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar*References*

- Abu-Dief, A. M., El-khatib, R. M., El Sayed S. M., Alzahrani, S., Alkhatib, F., El-Sarrag, G., & Ismael, M. (2021). Tailoring, structural elucidation, DFT calculation, DNA interaction and pharmaceutical applications of some aryl hydrazone Mn(II), Cu(II) and Fe(III) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1244, 131017. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131017>
- Ado, I., Na'aliya, J., Haleelu, M.M., Sani, S., & Zayyan, R.S. (2022). Synthesis and Characterization of Bioactive Schiff Base Ligand Derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 4-aminobenzonitrile and its Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 23 (5), 1–8. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2022/v23i530473>
- Aresta, M., Rossi, M., & Sacco, A. (1969). Tetrahedral complexes of cobalt (I), *Inorganica Chimica Acta*, 3, 227-231. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)92484-8](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)92484-8)
- Badal, M. M. R., Hossain, M. Z., Maniruzzaman, M., & Yousuf, M. A. (2020). Synthesis, identification and computational studies of novel Schiff bases N-(2, 6-dibenzylidenecyclohexylidene)-N'-(2, 4-dinitrophenyl) hydrazine derivatives. *SN Applied Sciences*, 2, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03745-4>
- Bian, J. Y., Gao, J. X., Duan, M. J., Chang, Y. F., & Wang, H. T. (2023). Spin-dependent transport properties of a tetra-coordinated Fe (II) spin-crossover complex. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 566, 170326. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170326>
- Bursal, E., Turkan, F., Buldurun, K., Turan, N., Aras, A., Çolak, N., Murahari, M., & Yergeri, M. C. (2021). Transition metal complexes of a multidentate Schiff base ligand containing pyridine: synthesis, characterization, enzyme inhibitions, antioxidant properties, and molecular docking studies. *Biometals*, 34, 393-406. <https://doi.org/10.1007/s10534-021-00287-z>
- Chemchem, M., Menacer, R., Merabet, N., Bouridane, H., Yahiaoui, S., Moussaoui, S., & Belkhiri, L. (2020). Green synthesis, antibacterial evaluation and QSAR analysis of some isatin Schiff bases, *Journal of Molecular Structure*, 1208, 127853. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127853>
- Chioma, F., Okpareke, O., Okafor, S. N., & Ezugwu, C. I. (2023). Antimicrobial, antioxidant, and in silico studies of divalent metal complexes of novel aminopyrimidine Schiff base chelators, *Journal of Molecular Structure*, 1291, 136070. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136070>
- Demir, S., Sarioğlu, A. O., Güler, S., Dege, N., & Sönmez, M. (2016). Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, NMR UV–Vis investigations, NBO and NLO of 2-benzoyl-N-(4-chlorophenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide with use of X-ray diffractions studies along with DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1118, 316-324. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.042>
- Durairaj, P., Maruthavanan, T., Manjunathan, S., Subashini, S., Rokhum, S. L., & Baskar, G. (2024). Microwave assisted synthesis, characterization and bioactivity evaluation of a cobalt (II) complex with a novel Schiff base ligand derived from phenylacetyl urea and salicylaldehyde, *Journal of Molecular Structure*, 1295 (2), 136650. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136650>
- Ebrahimipour, S. Y., Sheikshoaie, I., Castro, J., Haase, W., Mohamadi, M., Foro, S., Sheikshoaie, M., & Esmaeili-Mahani, S. (2015). A novel cationic copper (II) Schiff base complex: Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical evaluation, anti-cancer activity, and preparation of its metal oxide nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, 430, 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.016>
- Ghiyasiyan-Arani, M., Masjedi-Arani, M., & Salavati-Niasari, M. (2016). Novel Schiff base ligand-assisted in-situ synthesis of Cu₃V₂O₈ nanoparticles via a simple precipitation approach, *Journal of Molecular Liquids*, 216, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.100>

- Gupta, B., Kumari, A., Belwal, S., Singh, R. V., & Fahmi, N. (2020). Synthesis, characterization of platinum(II) complexes of Schiff base ligands and evaluation of cytotoxic activity of platinum nanoparticles, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50 (10), 914–925. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1728552>
- Hassan, A.S., Awad, H.M., Magd-El-Din, A.A., & Hafez, T.S. (2018). Synthesis and in vitro antitumor evaluation of novel Schiff bases, *Medicinal Chemistry Research*, 27(3), 915–927. <https://doi.org/10.1007/s00044-017-2113-5>
- Ismail, T. M. A., Saleh, A. A. & El Ghamry, M. A. (2012). Tetra- and hexadentate Schiff base ligands and their Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 276-288. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.10.037>
- Kahani, S.A., & Khedmati, M. (2015). Mechanochemical Preparation of Cobalt Nanoparticles through a Novel Intramolecular Reaction in Cobalt(II) Complexes, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 8. <https://doi.org/10.1155/2015/246254>
- Kahani, S.A., & Molaei, H. (2013). Cobalt(III) ammine complexes as precursors in the synthesis of cobalt nanoparticles, *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (24), 4430–4440. <https://doi.org/10.1080/00958972.2013.867034>
- Kathiresan, S., Mugesh, S., Annaraj, J., & Murugan, M. (2017). Mixed-ligand copper(ii) Schiff base complexes: the vital role of co-ligands in DNA/protein interactions and cytotoxicity, *New Journal of Chemistry, New Journal of Chemistry*, 41, 1267-1283. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03501A>
- Kaya, S., Erkan, S., & Karakas, D. (2021). Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 244, 118829. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118829>
- Kosti, P., Naikoo, G. A., Das, R., Mishra, N., & Kashaw, S. (2021). Biological and electrochemical studies of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ metal complexes of Schiff base ligand derived from 4-amino benzoic acid and isonicotinic hydrazide. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(7), 1773-1780. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02148-x>
- Krishnamoorthy, P., Sathyadevi, P., Senthilkumar, K., Thomas Muthiah, P., Ramesh, R., & Dharmaraj, N. (2011). Copper(I) hydrazone complexes: Synthesis, structure, DNA binding, radical scavenging and computational studies, *Inorganic Chemistry Communications*, 14(9), 1318-1322. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.05.004>
- Lam, P.-L., Lee, K.-K.-H., Kok, S.-H.-L., Gambari, R., Lam, K.-H., Ho, C.-L., Ma, X., Lo, Y.-H., Wong, W.-Y., Dong, Q.-C., Bian, Z.-X., & Chui, C.-H. (2016). Antifungal study of substituted 4-pyridylmethylene-4'-aniline Schiff bases, *RSC Advances*, 6, 104575–104581. <https://doi.org/10.1039/C6RA20186E>
- Lloret, F., Julve, M., Cano, J., Ruiz-García, R., & Pardo, E. (2008). Magnetic properties of six coordinated high-spin cobalt (II) complexes: theoretical background and its application, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 3432–3445. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.03.114>
- Mahurkar, N.D., Gawhale, N.D., Lokhande, M.N., Uke, S.J., & Kodape, M.M. (2023). Benzimidazole: A versatile scaffold for drug discovery and beyond – A comprehensive review of synthetic approaches and recent advancements in medicinal chemistry, *Results in Chemistry*, 6, 101139, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101139>
- Malik, M.A., Lone, S.A., Gull, P., Dar, O.A., Wani, M.Y., Ahmad, A., & Hashmi, A.A. (2019). Efficacy of Novel Schiff base Derivatives as Antifungal Compounds in Combination with Approved Drugs Against Candida Albicans, *Medicinal Chemistry*, 15(6), 648–658. <https://doi.org/10.2174/1573406415666181203115957>
- Manhas, N., Singh, P., Mocktar, C., Singh, M., & Koorbanally, N. (2021). Cytotoxicity and Antibacterial Evaluation of O-Alkylated/Acylated Quinazolin-4-one Schiff Bases, *Chemistry & Biodiversity*, 18(5), e2100096. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202100096>
- Miao, C., Xiao, X., Gong, Y., Zhu, K., Cheng, K., Ye, K., Yan, J., Cao, D., Wang, G., & Xu, P. (2020). Facile synthesis of metal–organic framework-derived CoSe₂ nanoparticles embedded in the N-doped carbon nanosheet array and application for supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 12(8), 9365-9375. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22606>

- Middya, P., Roy, D., & Chattopadhyay, S. (2023). Synthesis, structures and magnetic properties of end-on pseudo-halide bridged dinuclear copper(II) complexes with N,O-donor salicylalimine Schiff base blocking ligands: a review, *Inorganica Chimica Acta*, 548, 121377. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121377>
- Mirosław, B. (2020). Homo- and Hetero-Oligonuclear Complexes of Platinum Group Metals (PGM) Coordinated by Imine Schiff Base Ligands. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 3493. <https://doi.org/10.3390/ijms21103493>
- Nadia, A.A., Elkanzi, H. H., Hanan, S., Mha, A., Ali, M.A., & Aly, A. (2023). Synthesis, physicochemical properties, biological, molecular docking and DFT investigation of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of the 4-[(5-oxo-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2 yl)hydrazono]methyl}phenyl-4-methylbenzenesulfonate Schiff-base ligand, *Polyhedron*, 230, 116219. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116219>
- Nqombolo, A., & Ajibade, P.A. (2016). Synthesis and Spectral Studies of Ni(II) Dithiocarbamate Complexes and Their Use as Precursors for Nickel Sulphides Nanocrystals, *Journal of Chemistry*, 2016, 9. <https://doi.org/10.1155/2016/1293790>
- Omer, M.A.S., Liu, J-C., Deng, W-T., & Jin, N-Z. (2014). Syntheses, crystal structures and antioxidant properties of four complexes derived from a new Schiff base ligand (N¹E,N²E)-N¹,N²-bis(1-(pyrazin-2-yl)ethylidene)ethane-1,2 diamine, *Polyhedron*, 69, 10-14, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.11.021>
- Qiu, Y., Chan, S.T., Lin, L., Shek, T.L., Tsang, T.F., Zhang, Y., Ip, M., Chan, P.K., Blan-chard, N., Hanquet, G., Zuo, Z., Yang, X., & Ma, C. (2019). Nusbiarylins, a new class of antimicrobial agents: Rational design of bacterial transcription inhibitors targeting the interaction between the NusB and NusE proteins, *Bioorganic Chemistry*, 92, 103203-103216. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103203>
- Reddy, G.N., Losetty, V., & Yadav, C.H. (2023). Synthesis of novel Schiff base metal complexes and their spectroscopic characterization, biological activity and molecular docking investigation, *Journal of Molecular Structure*, 1282, 135161. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135161>
- Salib, K. A.R., Saleh, A. A., El-Wafa, S. A., & El-Shafiy, H.F.O. (2003). Preparation and Characterization of Novel Asymmetrical Schiff-Base Ligands Derived from 2methyl-7-formyl-8-hydroxyquinoline and their Metal Complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 56(4), 283-298. <https://doi.org/10.1080/0095897031000069021>
- Sarioğlu, A. O., Bulut, Z., Kahraman, D. T., Güler, S., Güngör, Ö., Karaküçük-İyidoğan, A., & Oruç-Emre, E. E. (2024). Homoleptic metal complexes derived from hydrazones as ligand; synthesis, cytotoxic activity, photoluminescence properties and ADMET studies, *Journal of Molecular Structure*, 1303, 137496. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137496>
- Sarioğlu, A. O., Ceylan, Ü., Yalçın, Ş. P., Sönmez, M., Ceyhan, G., & Aygün, M. (2016a). Synthesis of a new ONNO donor tetradentate schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations, *Journal of Luminescence*, 176, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.021>
- Sarioğlu, A. O., Tok, T. T., Akkurt, M., Tahir, M. N., & Sönmez, M. (2016b). Synthesis and structural properties of N-3,4-(dichlorophenyl)-3-oxo-3- phenyl-2-(phenylcarbonyl)propanamide and its Cu(II) complex, *Turkish Journal of Chemistry*, 40(1), 6. <https://doi.org/10.3906/kim-1501-32>
- Sodhi, R.K., & Paul, S. (2019). Metal complexes in medicine an overview and update from drug design perspective. *Cancer Therapy & Oncology International Journal*, 14(1), 25-32. [10.19080/CTOIJ.2019.14.555883](https://doi.org/10.19080/CTOIJ.2019.14.555883)
- Soğukömeroğulları, H. G., Başaran, E., Sarioğlu, A. O., Köse, A., & Akkoç, S. (2023). Synthesis, Characterization, Photoluminescence Properties and Antiproliferative Activity of New Pd(II), Ni(II) and Cu(II) Mixed Complexes Bearing Schiff Base Ligand and 1,10-phenanthroline. *ChemistrySelect*, 8 (24), e202301014 (1-6). <https://doi.org/10.1002/slct.202301014>
- Soğukömeroğulları, H. G., & Sarioğlu, A. O. (2023). New Mixed Ni(II), Cu(II), and Co(II) Complexes derived from 2-((2-mercaptophenylimino)methyl)-4-methoxyphenol and 1,10-Phenanthroline: Synthesis and Characterization, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(2), 350-358. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1179269>
- Soğukömeroğulları, H. G., Sönmez, M., & Berber, İ. (2016). Synthesis, characterization, antioxidant and antimicrobial studies of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II) complexes with a new Schiff base ligand containing a pyrimidine moiety, *International Journal of PharmTech Research*, 9 (8), 391-398.

- 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, *Medicinal Chemistry Research*, 23, 3451-3457. <https://doi.org/10.1007/s00044-014-0925-0>
- Tientong, J., Garcia, S., Thurber, C.R., & Golden, T.D. (2014). Synthesis of nickel and nickel hydroxide nanopowders by simplified chemical reduction, *Journal of Nanotechnology*, 2014, 6. <https://doi.org/10.1155/2014/193162>
- van Dyk, H., Jacobs, F.J.F., Kroon, R.E., Makhafola, T.J., & Brink, A. (2023). Characterisation, structural investigations and biological activity of substituted salicylidene-based compounds, *Journal of Molecular Structure*, 1276, 134737, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134737>
- Wu, D., Guo, L., & Li, S.J. (2020). Synthesis, structural characterization and anti-breast cancer activity evaluation of three new Schiff base metal (II) complexes and their nanoparticles, *Journal of Molecular Structure*, 1199, 126938. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126938>
- Xiong, G., Chen, X. L., You, L. X., Ren, B. Y., Ding, F., Dragutan, I., Dragutan, V., & Sun, Y. G. (2018). La-metal-organic framework incorporating Fe₃O₄ nanoparticles, post-synthetically modified with Schiff base and Pd. A highly active, magnetically recoverable, recyclable catalyst for CC cross-couplings at low Pd loadings. *Journal of Catalysis*, 361, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.026>
- Yalçın, Ş. P., Ceylan, Ü., Sarioğlu, A. O., Sönmez, M., & Aygün, M. (2015). Synthesis, structural, spectral (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR and UV-Vis), NBO and first order hyperpolarizability analysis of N-(4-nitrophenyl)-2,2-dibenzoylacetamide by density functional theory, *Journal of Molecular Structure*, 1098, 400-407. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.036>
- Zeng, Z., Peng, X., Zheng, J., & Xu, C. (2021). Heteroatom-Doped Nickel Oxide Hybrids Derived from Metal-Organic Frameworks Based on Novel Schiff Base Ligands toward High Performance Electrochromism, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (3), 4133-4145. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17031>