

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ YENİ SCHIFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU

Abdulbari Samer Ahmed HEZAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI

Mayıs, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ YENİ SCHIFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU**

Abdulbari Samer Ahmed HEZAM tarafından hazırlanan tez çalışması 22.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI


Yıldız Teknik Üniversitesi

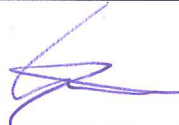
Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN


Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Berna ÖZBEK ÇELİK

İstanbul Üniversitesi







Danışmanım Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “İki Yeni Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Abdulbari Samer Ahmed HEZAM

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2017-3089 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın yönetimini kabul eden ve çalışmalarım esnasında göstermiş olduğu desteğinden dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI'ya ,

Her zaman yardımcı olan ve desteğini hep hissettiren eşim Betül KARADOĞAN HEZAM'a

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Abdulbari Samer Ahmed HEZAM



İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	7
KISALTMA LİSTESİ	8
ŞEKİL LİSTESİ.....	9
ÖZET	11
ABSTRACT.....	12
1 Giriş.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
1.4 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	4
1.5 Schiff Bazlarının Sentezi.....	5
1.6 Schiff Bazlarının Özellikleri.....	6
1.7 Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması	8
1.8 Schiff Bazı Komplekslerinin Uygulama Alanları	10
1.8.1 Anti-bakteriyel ve Anti-fungal Aktiviteler	10
1.8.2 Anti-kanser Aktiviteler	10
1.8.3 Tarımsal Uygulamalar	11
1.8.4 Katalitik Aktiviteler	11
1.8.5 Boyalar	12
1.8.6 Elektrolüminesans Materyaller	12
1.8.7 Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları.....	12
1.9 Schiff Bazı Metal Kompleksleri	13
2 Deneysel Çalışmalar	16

2.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
2.2	Kullanılan Cihazlar.....	16
2.3	Sentezler	16
2.3.1	1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan Sentezi (Dialdehit)	16
2.3.2	L1 Ligandının Sentezi.....	17
2.3.3	L1 Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi	18
2.3.4	L2 Ligandının Sentezi.....	20
2.3.5	L2 Metal Komplekslerinin Sentezi	21
3	Sonuç ve Öneriler	24
3.1	FTIR Analizleri.....	24
3.2	UV-vis Analizleri	31
3.3	Kütle Spektroskopisi (MS).....	34
3.4	H-Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR).....	38
3.5	Termo Gravimetrik Analiz (TGA).....	39
	Kaynakça.....	45
	Tezden Üretilmiş Yayınlar	50

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
°C	Santigrat derece
Co	Kobalt
Cu	Bakır
Fe	Demir
g	Gram
M	Molar
ml	Mililitre
mmol	Milimol
Ni	Nikel
nm	Nanometre
V	Vanadyum

KISALTMA LİSTESİ

3-AQ	3-aminokinolin
4-apy	4-(aminometil)piridin
Dialdehit	1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
L1	1,1'-((propane-1,3-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene))bis(N-(pyridin-4-ylmethyl)methanimine)
L2	1,1'-((propane-1,3-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene))bis(N-(quinolin-3-yl)methanimine)
L1-Co	Ligand 1- Kobalt (II) kompleksi
L1-Cu	Ligand 1- Bakır (II) kompleksi
L2-Ni	Ligand 2- Nikel (II) kompleksi
MS	Kütle spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff Bazları.....	1
Şekil 1.2	Dubsky ve Sokol tarafından sentezlenen schiff bazı kompleksleri.....	1
Şekil 1.3	Pfeiffer ve çalışma arkadaşları tarafından schiff bazı sentezinde kullanılan maddeler.....	2
Şekil 1.4	2-piridinkarboksaldehit ile anilinın kondenzasyon ürünü.....	2
Şekil 1.5	Cu(II) ve V(IV) komplekslerinin sentezi.....	3
Şekil 1.6	Sn(II) komplekslerinin sentez şeması.....	3
Şekil 1.7	Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	4
Şekil 1.8	Aldehidlerin primer aminler ile kondenzasyon reaksiyonu.....	5
Şekil 1.9	Schiff bazlarına örnekler.....	7
Şekil 1.10	5-klorosalisiliden-p-anisidin.....	9
Şekil 1.11	Bis(asetofenon)etilendiamin.....	9
Şekil 1.12	Salisiliden-o-aminopiridin.....	9
Şekil 1.13	L ¹ ve HL ² Schiff bazları.....	13
Şekil 1.14	(L ¹) Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	14
Şekil 1.15	(HL ²) Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	14
Şekil 1.16	(L ¹) Schiff bazı ve metal kompleksleri.....	15
Şekil 2.1	1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan sentezi.....	17
Şekil 2.2	L1 ligandının sentez şeması.....	18
Şekil 2.3	L1-Co Kompleksi.....	18
Şekil 2.4	L1-Ni Kompleksi.....	19
Şekil 2.5	L1-Cu Kompleksi.....	20
Şekil 2.6	L2 ligandının sentez şeması.....	21
Şekil 2.7	L2-Co Kompleksi.....	22
Şekil 2.8	L2-Ni Kompleksi.....	22
Şekil 2.9	L2-Cu Kompleksi.....	23
Şekil 3.1	1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan Sentezi FTIR spektrumu.....	26
Şekil 3.2	4-Aminometil piridin FTIR spektrumu.....	26
Şekil 3.3	3-Aminokinolin FTIR spektrum.....	27
Şekil 3.4	L1 ligandının FTIR spektrumu.....	27
Şekil 3.5	L1-Co kompleksinin FTIR spektrumu.....	28

Şekil 3.6	L1-Ni kompleksinin FTIR spektrumu	28
Şekil 3.7	L1-Cu kompleksinin FTIR spektrumu	29
Şekil 3.8	L2 ligandının FTIR spektrumu	29
Şekil 3.9	L2-Co kompleksinin FTIR spektrumu	30
Şekil 3.10	L2-Ni kompleksinin FTIR spektrumu	30
Şekil 3.11	L2-Cu kompleksinin FTIR spektrumu.....	31
Şekil 3.12	Başlangıç maddeleri ve L1 ligandının UV-vis spektrumu	32
Şekil 3.13	L1 ligandı ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumu	32
Şekil 3.14	Başlangıç maddeleri ve L2 ligandının UV-vis spektrumu	33
Şekil 3.15	L2 ligandı ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumu	33
Şekil 3.16	L1 ligandının kütle spektrumu	34
Şekil 3.17	L1-Co kompleksinin kütle spektrumu	35
Şekil 3.18	L1-Ni kompleksinin kütle spektrumu.....	35
Şekil 3.19	L1-Cu kompleksinin kütle spektrumu	36
Şekil 3.20	L2 ligandının kütle spektrumu	36
Şekil 3.21	L2-Co kompleksinin kütle spektrumu	37
Şekil 3.22	L2-Ni kompleksinin kütle spektrumu.....	37
Şekil 3.23	L2-Cu kompleksinin kütle spektrumu	38
Şekil 3.24	L1 Ligandının ¹ HNMR spektrumu	39
Şekil 3.25	L2 Ligandının ¹ HNMR spektrumu	39
Şekil 3.26	L1 ligandının TGA grafiği	41
Şekil 3.27	L1-Co kompleksinin TGA grafiği.....	41
Şekil 3.28	L1-Ni kompleksinin TGA grafiği.....	42
Şekil 3.29	L1-Cu kompleksinin TGA grafiği.....	42
Şekil 3.30	L2 ligandının TGA grafiği	43
Şekil 3.31	L2-Co kompleksinin TGA grafiği.....	43
Şekil 3.32	L2-Ni kompleksinin TGA grafiği.....	44
Şekil 3.33	L2-Cu kompleksinin TGA grafiği.....	44

İKİ YENİ SCHIFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Abdulbari Samer Ahmed HEZAM

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI

Schiff bazları, biyolojik aktiviteye, anti-bakteriyel, anti-kanser ve anti-fungal özelliklere sahip olmasının yanı sıra boyar maddelerin üretiminde, ilaç endüstrisinde ve kozmetikte kullanılan önemli maddelerdir. Yaygın kullanım alanına sahip olmaları Schiff bazların önemini artırmaktadır. Bu çalışmada iki yeni Schiff bazı sentezlenerek her birinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen maddelerin yapısı FTIR, UV-vis, MS, ¹H-NMR ve TGA analizleriyle aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, kompleks moleküller

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF TWO NEW SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES

Abdulbari Samer Ahmed HEZAM

Department of Chemistry

Master Thesis

Advisor: Ass. Prof. Fikriye TUNCEL ELMALI

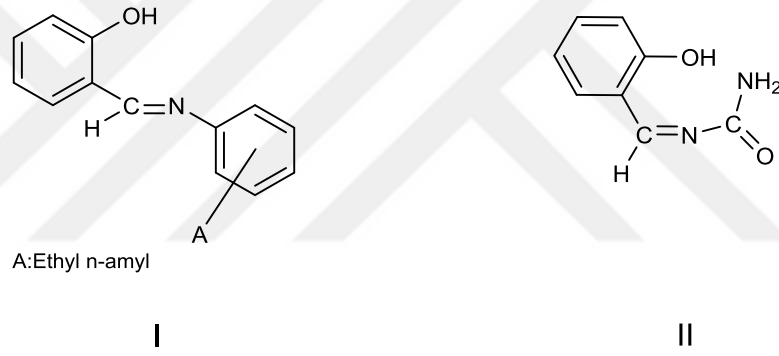
Schiff bases have biological activity, anti-bacterial, anti-cancer and anti-fungal properties, as well as important substances used in the production of dyes, pharmaceutical industry and cosmetics. The common use of Schiff bases increases their importance. In this study, two new Schiff bases and their Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes were synthesized. The structure of the synthesized substances have been characterized by FTIR, UV-vis, MS, ¹H-NMR and TGA analysis.

Keywords: Schiff bases, complex molecules

1.1 Literatür Özeti

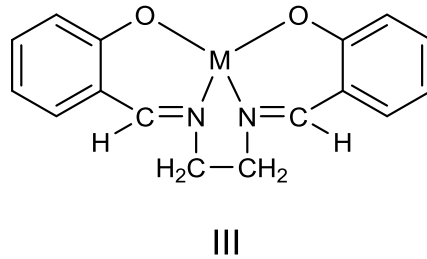
Birincil aminlerin karbonil bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen ürünler olan Schiff bazları [1] ilk olarak Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [2].

H. Schiff tarafından sistematik bir yöntem ile sentezlenen kompleksler I ve II, sırasıyla salisilaldehitin süstitüe anilin ve üre ile kondenzasyonundan elde edilmiştir [3].



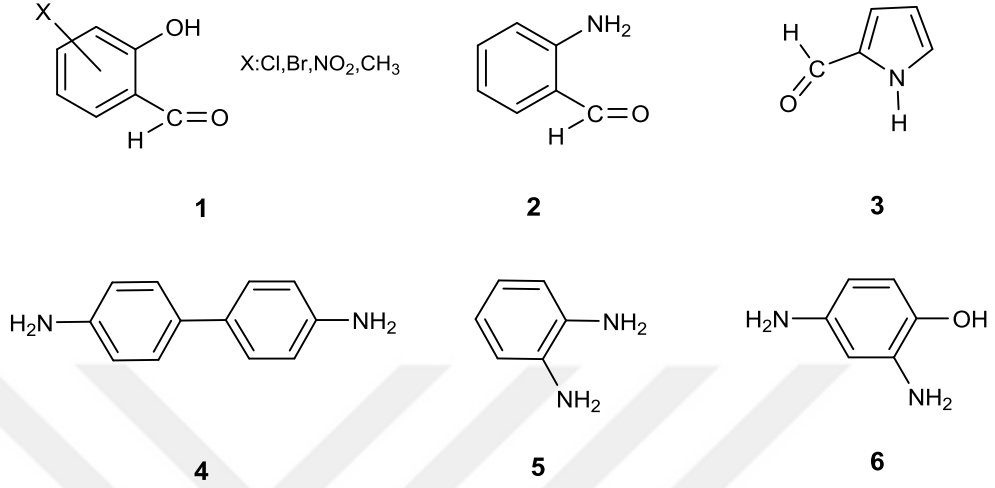
Şekil 1.1: Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff Bazları

Schiff'in çalışmalarından sonra 1931'e kadarki tek önemli ilerleme Dubsby ve Sokol'un sentezlediği III numaralı kompleksdir [4].



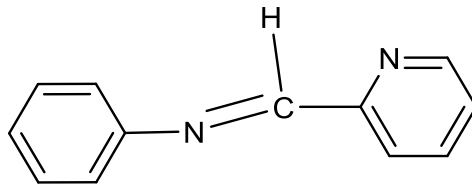
Şekil 1.2: Dubsby ve Sokol tarafından sentezlenen schiff bazı kompleksleri

1931 ile 1942 yılları arasında Pfeiffer ve çalışma arkadaşları aldehitlerin (1-3) bazı primer aminler (4-6) ile kondenzasyonundan birkaç yeni Schiff bazı hazırlamışlardır. Bu Schiff bazı komplekslerinin kimyasal yapısı ve Cu(II), Zn(II), V(III), Fe(III), Ni(II) metal kompleks reaksiyonları incelenmiştir [5].



Şekil 1.3: Pfeiffer ve çalışma arkadaşları tarafından schiff bazı sentezinde kullanılan maddeler

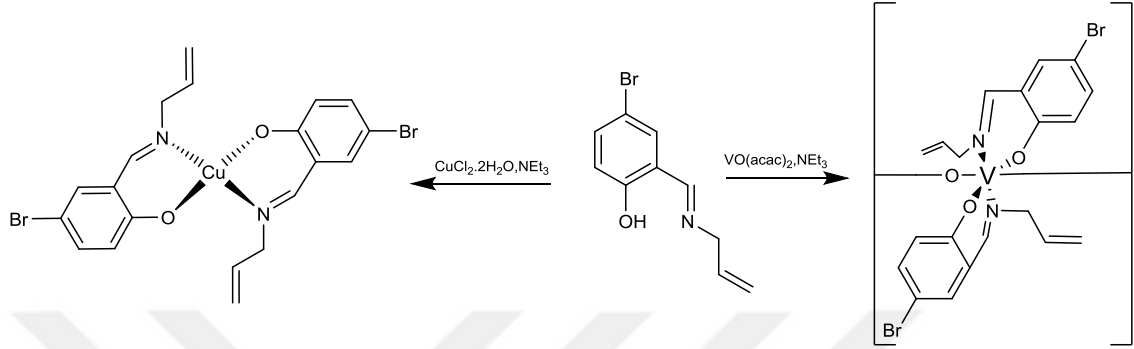
2-piridinkarboksaldehit ve bazı aril aminlerin kondenzasyon ürünlerini izole eden Bähr ve Thämlitz, çinko (II), bakır (II), nikel (II) ve demir (II) ile tepkimesi sonucu oluşan kompleksleri sentezlemişlerdir. Metal-ligand oranının bakır, nikel ve demir için 1: 2; çinko için 1: 1 olduğu belirlenmiştir [6].



Şekil 1.4: 2-piridinkarboksaldehit ile anilinin kondenzasyon ürünü

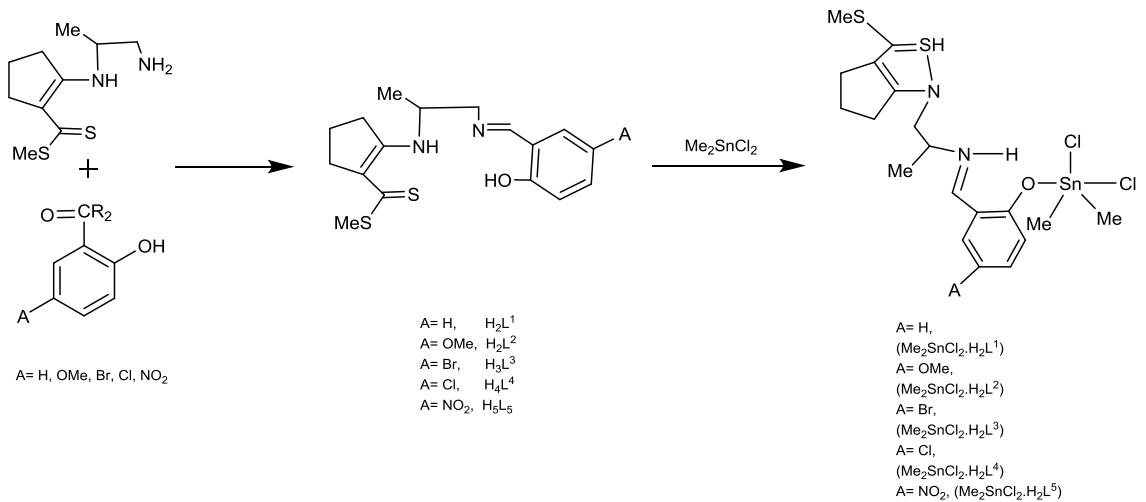
2-formilpiridin ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin sırasıyla 2-((4-(2-aminobenzil)-1,4-diazepan-1-il)metil) benzenamin ile kondenzasyonuyla iki yeni schiff bazı elde edilir [7].

Bidentat 5-bromo-2-((alilimino)metil fenol) Schiff bazı, alilamin ve 5-bromo salisilaldehitin metanol içerisinde 1:1 M oranında reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bu çözeltiyeye bir metanolik bakır klorür ekleyerek, bir mononükleer kare düzlemsel Cu(II) kompleksi elde edilirken; VO(acac) eklendiğinde V(IV) kompleks ortaya çıkar. Bu kompleksler havada, çözeltide ve katı hallerde kararlıdır [8].



Şekil 1.5: Cu(II) ve V(IV) komplekslerinin sentezi

Son zamanlarda; simetrik olmayan Schiff bazı ligandları, oda sıcaklığında 1:1 mol oranındaki bir metil-2-(1-metil-2'-aminoetan) amino-1-siklopentenditiokarboksilat [HcdMeen] ve metanolik çözeltide sübtitüe salisilaldehidin karıştırılmasıyla elde edilerek, Me₂SnCl₂ (1mmol) çözeltisi yavaşça ilave edildikten sonra 4-6 saat karıştırılarak beş koordinasyonlu diorganotin (IV) asimetrik Schiff bazı kompleksinden oluşan bir seri sentezlenmiştir [9].



Şekil 1.6: Sn(II) komplekslerinin sentez şeması

1.2 Tezin Amacı

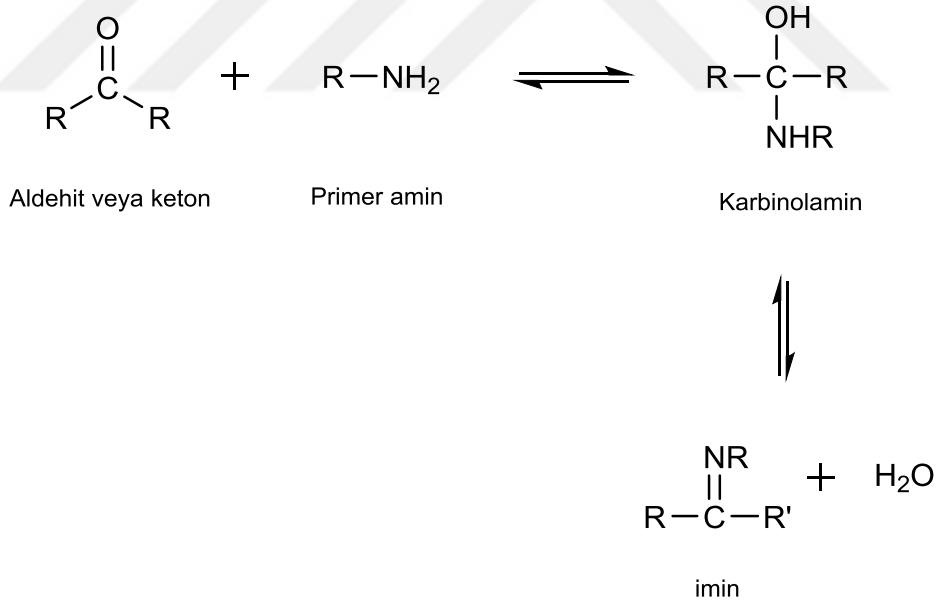
Bu çalışmada iki yeni Schiff bazı sentezlenerek her birinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen maddelerin yapısı FTIR, UV-vis, MS, ¹H-NMR ve TGA analizleriyle aydınlatılmıştır.

1.3 Hipotez

Sentezlenen moleküllerin biyolojik aktivite çalışmalarında başarılı sonuçlar vererek anti-bakteriyel, anti-kanser özelliklere sahip olduğu düşünülmektedir. Bu özelliklerinin incelenmesi de sonraki çalışmalarımızda yapılacaktır.

1.4 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff-baz kondenzasyon mekanizması, reaktan ile ara madde olarak karbinolamin oluşturan bir nükleofilik molekül (amin) ilavesinden oluşur. N, orijinal karbonil O'dan daha az elektronegatif olduğu için üzerindeki serbest elektron çifti, karbon ile çift bağ oluşturmaya daha meyillidir. Böylece, Karbinolamin dehidre edilebilir ve schiff bazı oluşur [10].



Şekil 1.7: Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Aldehitler veya ketonlardan bir Schiff bazının oluşması geri dönüşümlü bir reaksiyondur. Genellikle asit-baz katalizinde veya ısıtma ile gerçekleşir. Oluşum

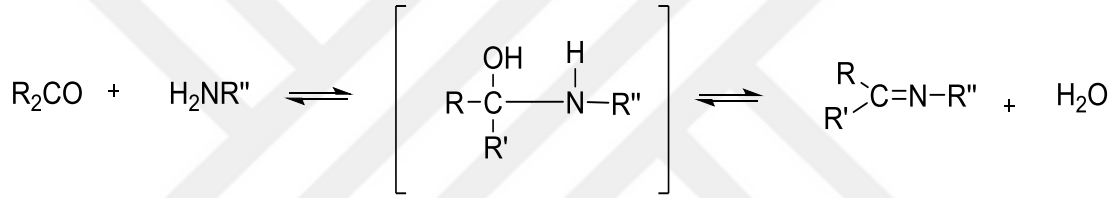
genellikle, ürünün ayrılması, suyun uzaklaştırılması veya her ikisinin tamamlanması ile gerçekleştirilir [11].

1.5 Schiff Bazlarının Sentezi

İminlerin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem, aldehytlerin ve ketonların aminlerle tepkimesidir.

Reaksiyon asit katalizörlüdür genellikle karbonil bileşiği ve aminin, gerekirse bir azeotrop lama ajanı ile kondenzasyonu ve suyun ayrılmasıyla gerçekleştirilir [12].

Aldehydlerin primer aminler ile kondenzasyon reaksiyonu, adisyon-eliminasyon adımlarını içerir; ilk adımda aminin bazik azotun karbonil karbonuna katılır; ikinci aşamada ise oluşan ara madde, imin üretmek için bir su molekülünü kaybeder [13].



Şekil 1.8: Aldehydlerin primer aminler ile kondenzasyon reaksiyonu

Birincil alifatik aldehytler, genel olarak aminlerle reaksiyona girer ve aldol kondenzasyonu ile imin meydana gelir.

Bağlı bir tersiyer alkil (3-üç karbona bağlı olanlar-tersiyer-*üçüncül*-olarak adlandırılır) grubu içeren aminlerin, birincil aldehytlerle doğrudan iminler verdiği rapor edilmiştir. Çünkü sterik engelleme aldol kondensasyonlarını zorlaştırır [14].

Ancak, çözücüsüz ortamda 0°C'de bir alifatik amine yavaşça birincil aldehyt ilave edilmesinin ardından, reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılması için potasyum hidroksit eklenmesi schiff bazı eldesinin verimini yükseltir [15].

Sekonder alifatik aldehytler kolayca aminler ile iminleri oluşturur. Bu aldehytlerin sadece bir α - hidrojene sahip olmaları, polimerizasyon ile sonuçlanacak olan, α,β -doymamış bir imin verecek şekilde aminlerin ayrılmasına engel olur [16].

Tersiyer alifatik ve aromatik aldehitler, oda sıcaklığında aminler ile kolayca reaksiyona girer ve iminler elde edilir. Aromatik aldehitler o kadar reaktiftir ki, katalizörsüz ve reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasına gerek olmadan iminler oluşabilir [17].

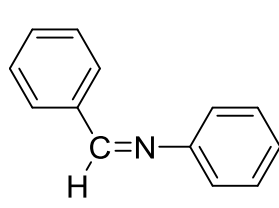
Alifatik ketonlar, imin oluşturmak üzere aminler ile aldehitlerden daha yavaş reaksiyona girerler. Bu, aldehitler için gerekenden daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve daha uzun reaksiyon sürelerinin kullanılmasını gerektirir. Asidik katalizörler kullanılır ve reaksiyon karışımından kesinlikle suyun uzaklaştırılması gerekir. Bu şekilde oldukça yüksek imin verimleri elde edilebilir [18].

Aromatik ketonlar, aminlerle alifatik ketonlardan daha yavaş reaksiyona girerler. Burada proton ve Lewis asidi katalizörleri ile yüksek reaksiyon sıcaklıkları gereklidir.

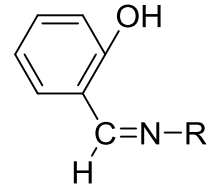
Asetofenon ve benzofenon, kondenzasyon sıcaklıklarında anilin ile reaksiyona girer. Anilin hidroklorür veya anilin çinko klorür tuzu varlığında iminler oluşur [19]. Ayrıca; bu ketonlar 4 saat içinde 180°C'de bir alüminyum klorür katalizörü eklenerek amonyak ile reaksiyona girer [20]. Aynı ketonların amonyak ile 300-400°C'de toryum oksit üzerinde bir buhar fazı reaksiyonu da gerçekleşir [21]. Asetofenonun anilin ile reaksiyonunda hidrojen siyanür katalizör olarak kullanılabilir [22]. Reaksiyonlarda kullanılan aminler ne kadar zayıf ise herhangi bir karbonil bileşiği ile reaksiyonun hızı o kadar yavaş olur.

1.6 Schiff Bazlarının Özellikleri

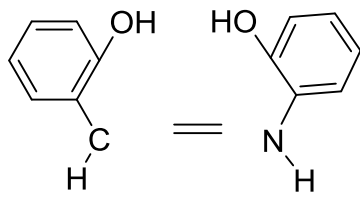
Monodentat Schiff baz ligandlarında, C=N grubunun bazik özelliği (zayıf bazik), bir metal iyonuna koordinasyonu ile kararlı kompleksler elde etmek için yeterli değildir. Dolayısıyla, uygun şekilde azot atomuna yakın olan başka donör gurubu bulunması, kararlı komplekslerin oluşması için önemli bir faktördür. Schiff bazlarına örnekler Şekil 1.9'da görülmektedir [23].



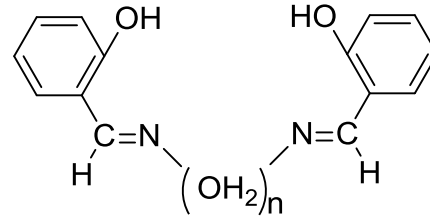
Monodentat



Bidentat



Tridentat



Tetridentat

Şekil 1.9: Schiff bazlarına örnekler

İminin oluşumu IR spektrumunda $1650-1700\text{ cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{O}$ [24] ve $3300-3420\text{ cm}^{-1}$ de NH_2 gerilme bantlarının görülmesi ile teyit edilir [25].

Schiff bazlarının $\text{C}=\text{N}$ bandları IR spektrumlarında genellikle $1610-1640\text{ cm}^{-1}$ de görülür. Azometin grubuna bağlı metilen grubu var ise bu pik $1625-1640\text{ cm}^{-1}$ de, metilen grubu yerine doğrudan aromatik halkaya bağlı ise $1600-1640\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenir [26].

Üç Schiff bazı ligandı, 4,4'-diaminoazobenzen ile 3 metil, 4-metil ve 5-metil salisilaldehitin kondenzasyonu ile hazırlanmıştır. $\text{C}=\text{N}$ grubu, $1595-1605\text{ cm}^{-1}$ IR bölgesinde gözlenmiştir [25].

4-aminoantipirinden ve benzaldehit türevlerinden türetilmiş beş Schiff bazı hazırlanarak $\text{C}=\text{N}$ grubu $1591-1576\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir [27].

Schiff bazı komplekslerinin IR spektrumlarında, karakteristik bazı piklerin kaydığı ya da kaybolduğu gözlenmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinde azometin grubunun üzerindeki elektron yoğunluğu azalır dolayısıyla azometinin çift bağı zayıflar ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimini düşük frekansa kayar [28].

2 - ((2-merkaptofenil) imino) -1,2-difeniletan-1-ol (H2L) Schiff bazı 1590 cm⁻¹ de pik göstermiştir [29].

González-Hernández ve arkadaşları tarafından sentezlenen yedi Schiff bazlarının C=N bandları IR spektrumlarında 1615-1621 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir [30].

(H₂L: 2,2' - ((1 E, 10E) - (1,3 fenilen bis (azanylylidene)) bis (methanylylidene)) difenol) Schiff bazı ligandı, m-fenilendiamin ve 2-hidroksibenzaldehid'den sentezlenmiştir. Bu ligandın FTIR spektrumunda, 3200-3400 cm⁻¹ de ν (NH₂) gerilme titreşim bantlarının kaybolması ve 1735 cm⁻¹'de 2-hidroksibenzaldehit'in (C=O) grubuna ait güçlü bir FTIR absorbands bandı gözlemlenmemesi, reaksiyonda 2-hidroksibenzaldehit ve m-fenilendiamin'in kondenzasyonunun gerçekleştiğini gösterir. 1617 cm⁻¹ de oluşan yeni band imin grubuna aittir. Ayrıca; Metal komplekslerinin FTIR spektrumlarında azometin ν (-CH=N-) bandı daha yüksek veya daha düşük frekansa kaydırılır ve 1615-1651 cm⁻¹'de görünür [31].

¹H-NMR çalışmaları, imin ve bağlı gruplara ait kimyasal kayma değerlerinin tespitine yöneliktir. İmin protonuna ait pik çok önemlidir ve 9.35-8.90 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Bunun yanında; 156.5-161.5 ppm arasında ¹³C NMR spektrumunda imin karbonlarına ait pikler görülmektedir [32].

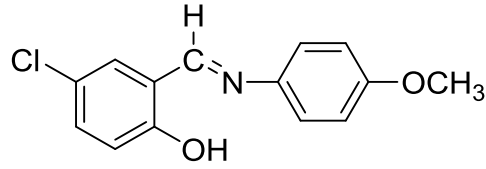
N. Raman ve arkadaşları 4-aminoantipirin, 3-hidroksi-4-nitrobenzaldehyt ve o-fenilendiaminden sentezledikleri Schiff bazlarının imin protonuna ait ¹H-NMR pikini 9.8 ppm olarak tespit edilmiştir. Ligandın metal iyonu ile koordinasyonu nedeniyle bu pik aşağıya kayar [33].

1.7 Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazları donör atomlarına göre bölümlere ayrılır.

- ONO donör atomları içeren schiff bazları

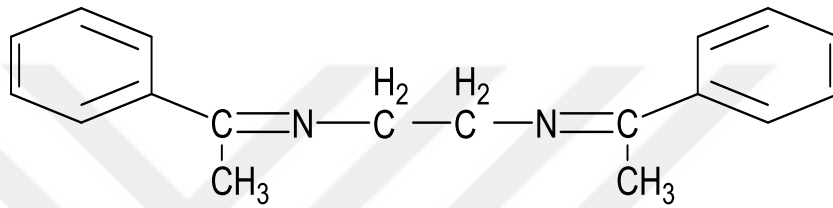
Bir p-anisiden çözeltisinin etanol içindeki bir 5-klorosalisilid çözeltisi ile 2-3 saat boyunca reflux edilmesiyle ON tipindeki 5-klorosalisiliden-p-anisidin oluşur [26].



Şekil 1.10: 5-klorosalisiliden-p-anisidin

- NN donör atomları içeren schiff bazları

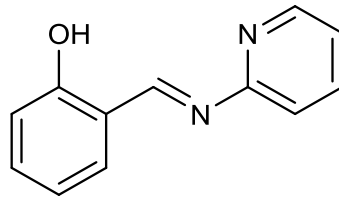
NN tipindeki sarı kristaller bis (asetofenon) etilendiamin, etilendiaminin asetofenon ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilir [34].



Şekil 1.11: Bis(asetofenon)etilendiamin

- ONN donör atomları içeren schiff bazları

Salisiliden-o-aminopiridin, ONN donör atomları içeren schiff bazlarına örnek olarak verilebilir [35].



Şekil 1.12: Salisiliden-o-aminopiridin

- ONS donör atomları içeren schiff bazları

Etanolde süstitüe edilmiş salisil aldehytler ve 2-aminotiyofenol arasında kondenzasyon reaksiyonu yoluyla salisiliden-2-aminotiyofenoller elde edilir. Bu bileşikler fenolik OH ve azometin gruplarının yanında, bir tiyol grubu veya bir kükürt atomu içerir [36]. Belirgin antifungal, antibakteriyel ve antikanser

aktivitelerinden dolayı ONS donörlerini içeren Schiff bazları büyük öneme sahiptir [37].

1.8 Schiff Bazı Komplekslerinin Uygulama Alanları

1.8.1 Anti-bakteriyel ve Anti-fungal Aktiviteler

2-aminobenzoik asit ve 2-tiyofen karboksaldehitten türetilmiş Schiff bazı metal kompleksleri, *Staphylococcus pyogenes*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı iyi bir antibakteriyel aktivite göstermiştir. Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve UO₂(II) kompleksleri *E. coli*'nin neden olduğu bazı ortak hastalıkların tedavisinde de uygulanabilir. Çünkü bu schiff bazları *E. Coli*'nin inhibisyonunda etkili bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, kompleksler *Staphylococcus pyogenes* ve *P. aeruginosa*'nın inhibe edilmesinde de etkilidir. Araştırılan Schiff bazı komplekslerinin bu eşsiz özelliğinin önemi, belirli türlerin herhangi birinin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde güvenle uygulanabilir olmasıdır [38].

Yeni Demir (II) Schiff bazı amino asit kompleksleri, *Bacillus cereus*, *P. aeruginosa* ve *Micrococcus* bakterilerine karşı iyi bir antibakteriyel aktivite göstermiştir [39].

Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin metal kompleksleri, 3-(2-hidroksi-3-etoksibenzilidenamino)-5-metilzoksazol ve 3-(2-hidroksi-5-nitroben-ziliden amino)-5-metilzoksazol, *Aspergillus niger* ve *Rhizoctonia solani*'ye karşı uygulanmıştır. Bu ligandlar ve geçiş metali kompleksleri, mantarların büyümesine karşı daha etkili sonuçlar vermiştir. Bu etkilerin koordinasyonla arttığı tespit edilmiştir [40].

1.8.2 Anti-kanser Aktiviteler

Son yıllarda çeşitli Schiff bazı türevlerinin antikanser aktivite gösterdiği bulunmuştur. O-fenantrolin ve Schiff bazı salisilaldehid L-fenilalanin içeren nadir toprak iyonlarının kompleksleri, anti-kanser olarak test edilmiştir. K562 tümör hücresi ile komplekslerin antikanser etkisini test etmek için metil tiyazolil tetrazolyum kolorimetri ve akış sitometrisi kullanılmıştır. Araştırma, komplekslerin K562 tümör hücresinin büyümesini, oluşumunu inhibe edebileceğini ve apoptozu indükleyebildiğini göstermiştir. İnhibisyon oranı, dozaj arttırılarak hızlandırılmış ve ilaç dozu ile anlamlı pozitif korelasyon gösterdiği

bulunmuştur. Antikanser aktiviteleri testi, tüm bu komplekslerin K562 tümör hücresine karşı mükemmel antikanser kabiliyeti sergilediğini göstermiştir [41].

S-benzilditiokarbazonun salisilaldehit ile reaksiyonundan elde edilen tridentat Schiff bazı ve bunun Zn, Sb, Cu kompleksleri sitotoksik özellikler göstermiştir [42].

Bakır (II) içeren S-benzilditiokarbazon sakkarinat ile reaksiyonundan türetilmiş Schiff bazıları da antikanser özellikleri göstermiştir. Kompleksler lösemik hücrelere (HL-60) karşı oldukça aktiftir fakat yalnızca [Cu (NNS) (sac)] yumurtalık kanseri hücrelerine (Caov-3) karşı güçlü sitotoksikite gösterdiği bulunmuştur. Komplekslerin aktiviteleri standart antikanser ilacı Doksorubisin'den daha yüksektir [43].

1.8.3 Tarımsal uygulamalar

Schiff bazlarının sulfan tiadiazolin salisilaldehit veya tiyofen-2-aldehitler ile üretilen komplekslerinin toksisiteyi böceklere karşı kullanılmaktadır [44].

Tiadiazol türevlerinin salisilaldehit veya o-vanilin ile reaksiyonundan üretilen schiff bazı Mo(II) ile metal kompleksleri oluşturarak solucana karşı böcek öldürücü aktiviteler gösterir ve fasulye filizlerinin hücrelerinin hayatta kalma oranını artırır [45].

Molekülün aldehit kısmındaki florlama, insecto akarisit aktivitesini artırır [46].

1.8.4 Katalitik aktiviteler

Metal iyonlarının schiff bazı komplekslerinin çoğu yüksek katalitik aktivite gösterir. Piridin (imin) ligandlarının demir (III) ve kobalt (II) kompleksleri, etilen polimerizasyonunda önemli bir aktivite göstermiştir. Bu kompleksler ayrıca etilen'in 1-heksen ile kopolimerizasyonu için başarıyla kullanılmıştır. Demir (III) Schiff bazı komplekslerinin verimi ve kobalt (II) komplekslerinden daha yüksektir [47].

Zeolitler içinde kapsüllenmiş salen, Br₂salen ve (tertbutil) 4 salen Schiff bazı ligandların mangan (III) kompleksleri, stiren oksidasyonunda aktif katalizörlerdir [48]. N,N-bis (salisiliden)-1, 2-fenilendiaminin kobalt (II) kompleksi, benzil alkolün oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır [49].

1.8.5 Boyalarda

Metal kompleksleri içeren azo grupları selüloz polyester tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılırken, Krom azometin kompleksleri ve kobalt azometin kompleksleri derilere, yiyecek paketlerine, yünlere hızlı renkler verir [50].

Schiff bazının kobalt kompleksi (diamin ile salisilaldehit) mükemmel ışık direncine ve depolama kabiliyetine sahiptir ve asitli gazlarda (CO₂) bile bozulmaz. Yeni tetradentat Schiff bazı, bazı doğal gıda örneklerinde Ni'nin tayini için kromojenik bir reaktif olarak işlev görür [51].

1.8.6 Elektrolüminesans materyaller

Tang ve VanSlyke tarafından Organik Işık Yayan Diyotlardan(OLED) etkin elektrolüminesans (EL) raporundan bu yana, Organik maddelere dayanan OLED'ler büyük ilgi görmüş ve enerji tasarruflu, düşük maliyetli, tam renkli, düz panel ekranlar ve diğer emisyonlu ürünlerin geliştirilmesindeki potansiyel uygulamalarından dolayı hızla gelişen bir alan oluşturmaktadır [52].

Schiff bazı çinko kompleksi, N,N'-bis (2-hidroksi-1-naftiliden)-3,6-dioksa-1,8-diaminooktan, bir elektrominesans cihazında kullanıldığında, mavi ışık yayar. Mavi elektrominesans malzeme olarak bu tür çinko komplekslerini kullanan EL cihazlarının üretimi, termal vakum biriktirme ile gerçekleştirilmiştir. Wei ve arkadaşları calixarene'den türetilmiş Schiff bazlarının mavi ışıldayan çinko ve berilyum komplekslerini hazırlamıştır [53]. Bu Schiff baz kompleksleri normal çözücülerde iyi çözünürlüğe sahiptir ve kolayca ince filmler oluşturabilir. Xie ve arkadaşları bis[salisiliden (4-dimetilamino)anilin] çinko (II)'nin kristal yapısını, ısıl kararlılığı ve optoelektronik özelliklerini rapor etmiştir. Bu kompleks, organik ışık yayan diyotlarda (OLED) çok iyi ışık emisyonu ve yük taşıma performansı sergiler. Bu deneysel raporlar, Schiff bazı komplekslerinin ışık yayan renkli materyaller olarak tam renkli düz panel ekranlarda uygulanmasının muhtemel olduğuna işaret etmektedir [54].

1.8.7 Elektrokimyasal sensör uygulamaları

Klorür PVC bazlı membran sensörünün imalatında bir rutenyum (III) Schiff bazı kompleksi kullanılmıştır. Klorür iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterir ve serum

örneklerinde klorür tayini için uygulanmıştır. Ayrıca, gümüş nitrat çözeltisi ile klorür iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak kullanılabilir [55].

Schiff bazı olarak N,N'bis (salisiliden)-3,4 diaminotoluen içeren yeni bir PVC membran elektrodu üretilmiştir. Sensörün algılama sınırı $5,0 \times 10^{-8}$ M'dir ve 5 aylık bir süre boyunca kullanılabilir. Ayrıca, alkali, toprak alkali, ağır ve geçiş metalleri de dahil olmak üzere çok çeşitli diğer katyonlar üzerinde iyi seçicilik göstermiştir ve 2.0 ila 9.0 pH aralığında kullanılabilir. Bu yeni elektrot, gerçek numunelerde Co^{2+} tayini için ve kobalt iyonlarının potansiyometrik titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak başarıyla uygulanmıştır [56].

1.9 Schiff bazı metal kompleksleri

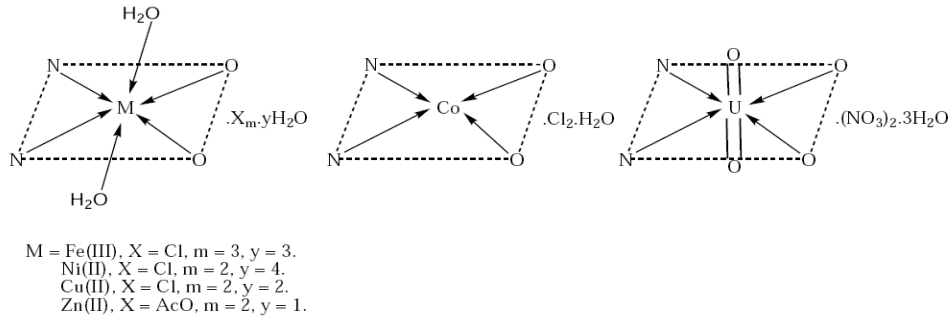
C=N grubu, schiff bazını koordinasyon kimyasında önemli kılar, sp^2 hibrit yörüngesinde bulunan bir çift elektron, özellikle azometin grubuna yakın bir veya daha fazla verici atom ile birlikte kullanıldığında liganda mükemmel şelatlama kabiliyeti kazandırır [57].

2-furankarboksaldehid ve o-fenilendiamin (L^1) ve 2-tiyofenkarboksaldehid ve 2-aminotiofenolden (HL^2) türetilmiş Schiff bazlarının metal kompleksleri rapor edilmiştir (Şekil 1.13). Bu Schiff bazlarının metal kompleksleri, çözücü olarak etanol-su karışımı içinde Schiff bazlarının sıcak çözeltisine uygun bir metal klorür, nitrat veya asetatın sıcak bir çözeltisinin eklenmesiyle hazırlanmıştır. Kompleks çökene kadar geri soğutucu altında 1 saat karıştırılır.

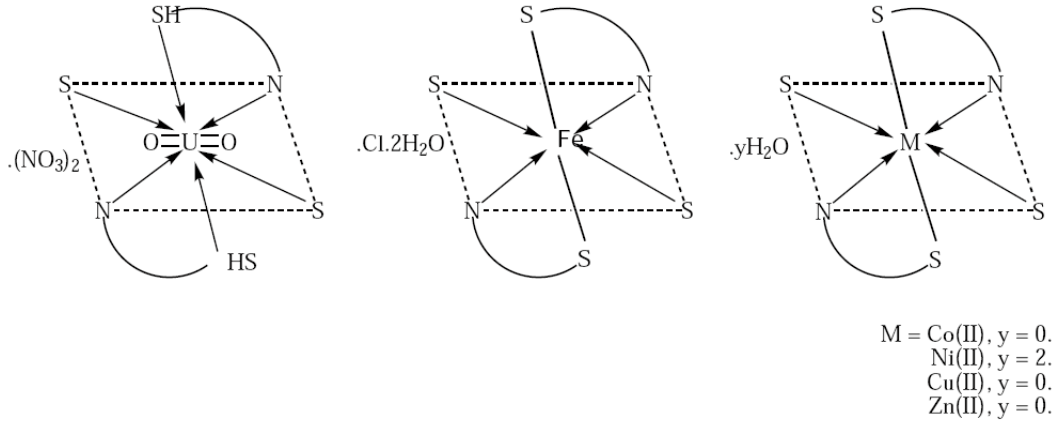


Şekil 1.13: L^1 ve HL^2 Schiff bazları

IR spektrumları, L^1 'in metal iyonlarına tetradentat bir şekilde, ONNO donör bölgeleri azometin-N ve furan-O ile koordine edildiğini gösterirken (Şekil 1.14), HL^2 ligand metal iyonlarına tridentat bir şekilde SNS donör bölgeleri ile azotetin ile koordine edilmiştir (Şekil 1.15). N, tiyofen-S ve tiyol-S ve metal kompleks yapıları aşağıda gösterildiği gibi verilebilir. Aktivite verileri, metal komplekslerinin, bakteri türlerine karşı Schiff baz ligandından daha güçlü antibakteriyeller olduğunu göstermiştir.



Şekil 1.14: (L^1) Schiff bazlarının metal kompleksleri



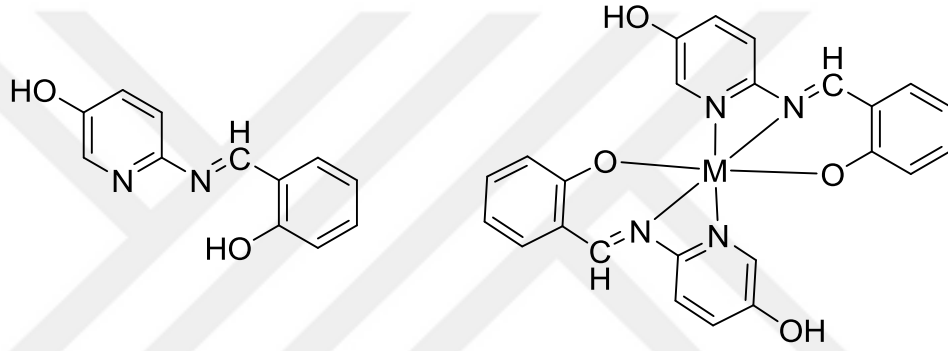
Şekil 1.15: (HL^2) Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff bazı (HL^1) 1:1 mol oranında sıcak etanol içinde uygun miktarda 5-hidroksi-2-aminopiridin ve salisilaldehit kondenzasyonundan sentezlenmiştir (Şekil 1.16).

Schiff bazı daha sonra Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarıyla kompleks oluşturmuştur. Sentezlenen metal komplekslerinin tümü, hava ve nemde

kararlıdır. Bunlar, metal tuzlarının (kloritler olarak) ve Schiff bazlarının 1:2 oranlarında stokiyometrik reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Bu Kompleksler, yoğun şekilde renkli, şekilsiz katılardır ve 200 °C'nin üzerinde ayrışır. Etanol, metanol, kloroform veya aseton gibi yaygın organik çözücülerde çözünmezler ama DMSO ve DMF'de çözünürler.

Schiff bazlarının spektrumları, 1735 ve 3420 cm^{-1} 'de karbonil v (C = O) ve v (NH₂) gerilme titreşim bantları bulunmadığını ve bunun yerine 1635 cm^{-1} 'de azometin bandının ortaya çıktığını göstermiştir. 1635 cm^{-1} 'de görünen bant, -10-15 cm^{-1} oranda düşük frekansa kayarak Schiff bazlarının metal atomu ile koordine olduğunu göstermiştir [58].



Şekil 1.16: (L1) Schiff bazı ve metal kompleksleri

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-aminometilpiridin (4-apy), Sigma-Aldrich; 3-aminokinolin (3-AQ), Sigma Aldrich; Kobalt(II)nitrat heksahidrat, Merck; Nikel(II)klorür heksahidrat, Merck; Bakır(II)asetat monohidrat, etil alkol, Merck; Dimetil formamid, Merck.

2.2 Kullanılan Cihazlar

FTIR	: Perkin Elmer Spectrum One Bv 5.0
UV-vis	: Agilent 8453 spektrofotometer
Analitik terazi	: Agust Sauter D-7470
TGA	: SDT Q 600
¹ HNMR	: Varian UNITY INOVA 500 MHz (DMSO-d ₆) spectrometer
MS	: Finnigan LCQ Advantage MAX

2.3 Sentezler

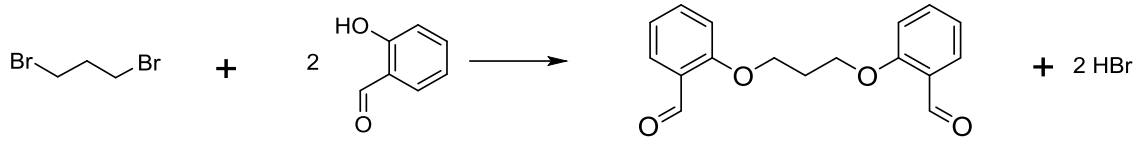
2.3.1 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan Sentezi (Dialdehit)

8.0 g sodyum hidroksidin (0.2mol) 400 ml sulu çözeltisi, 24.4 g 2-hidroksi benzaldehitin (0.2 mol) 20 ml etil alkoldeki çözeltisine ilave edildi. Karışım önce ısıtıldı, sonra üzerine 20.2 g 1.3-dibromopropan (0.1 mol) ilave edildi. Homojen bir karışım elde etmek için yeterli miktarda etil alkol (300 ml) ilavesi yapıldı. Çözelti azot atmosferi altında 100 saat reflüx edildikten sonra Soğutularak 0°C'de bekletildi. Elde edilen krem renkli ürün kristalleri suyla yıkandı. Eter-kloroform karışımı kullanılarak tekrar kristallendirme yapıldı [59].

FTIR(ATR) ν (cm⁻¹): 3050 (Ar-CH), 2958, 2885, 2842 (R-CH), 2754 (-CHO), 1676 (-C=O), 1595 (C=C), 1488, 1456, 1283, 1234 (C-O-C aromatik), 1054 (C-O-C alifatik)

Formül : C₁₉H₂₀O₄

Erime Noktası : 99 °C



Şekil 2.1: 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan sentezi

2.3.2 L1 Ligandının Sentezi

1,1'-((propane-1,3-diylbis (oxy)) bis (2,1-phenylene)) bis (N-(pyridin-4 ylmethyl) methanimine) (L1) Ligandının Sentezi, 1.0 g 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan (3.2 mmol) ve 0.67 g 4-aminometil piridin (6.4 mmol) 50 ml etil alkolde çözülerek argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışımın çözücüsü rotary evaporator ile uzaklaştırıldı ve açık kahve rengi yağmsı madde oda sıcaklığında kurutuldu. Ürün kloroform/etanol (8/2) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Formül : C₂₉H₂₈N₄O₂

Molekül Ağırlığı : 464 g/mol

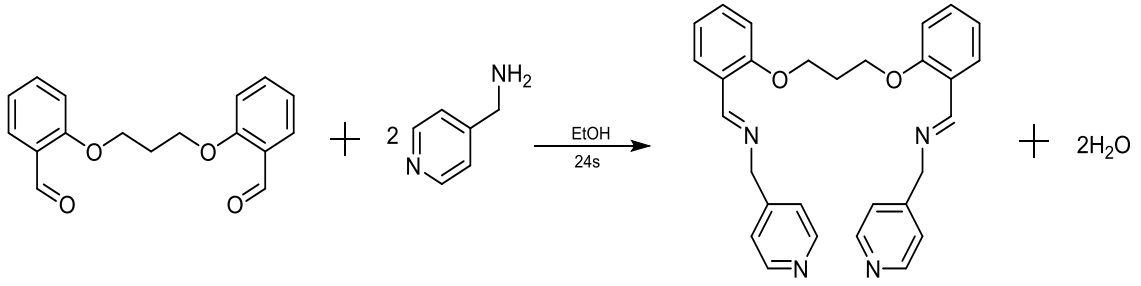
Erime Noktası : 152 °C

FTIR(ATR) ν (cm⁻¹) : 3073, 3024 (Ar-CH), 2927, 2871 (R-CH), 1597 (C=N), 1563 C=C, 1234 (Ar-O-C)

UV-vis (nm) : 267 ve 312

MS (m/z) : 463

¹HNMR (ppm) : 3.4-4.2 eter grubundaki C-H, 4.2-5.0 aromatik halkaya bağlı CH₂, 5.0-5.6 imin(C=N), 6.8-9.0 aromatik halkaya ait CH, 3 DMF.



Şekil 2.2: L1 ligandının sentez şeması

2.3.3 L1 Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi

2.3.3.1 L1-Co Kompleksinin Sentezi

0.1 g L1 (0.2 mmol) ve 0.06 g kobalt(II)nitrat hekzahidratın (0.2 mmol) ayrı kaplarda 20'şer ml etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal çözeltisi damla damla ligand çözeltisinin içine eklendi. Argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra rotary evaporator ile çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen kıvılcı kahve renkli kompleks oda sıcaklığında kurutuldu.

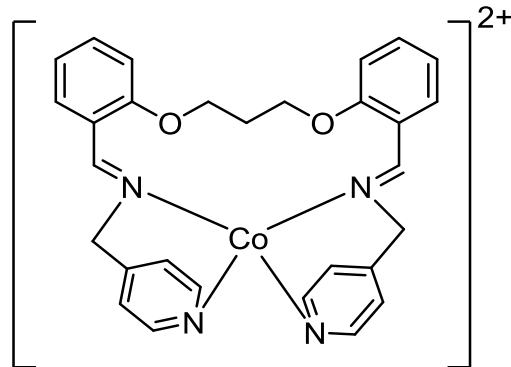
Formül : $C_{29}H_{32}CoN_4O_2$

Molekül Ağırlığı : 523 g/mol

Erime Noktası : 251°C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}) : 3071 (Ar-CH), 2870, 2933 (R-CH), 1599 ve 1616 (C=N)

MS(m/z) : 542 L1+Co+H₂O, 987 2L1+Co.



Şekil 2.3: L1-Co Kompleksi

2.3.3.2 L1-Ni Kompleksinin Sentezi

0.1 g L1 (0.2 mmol) ve 0.05 g Nikel(II)klorür heksahidratın (0.2 mmol) ayrı kaplarda 20'şer ml etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal çözeltisi damla damla ligand çözeltisinin içine eklendi. Argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra rotary evaporator ile çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen açık yeşil renkli kompleks oda sıcaklığında kurutuldu.

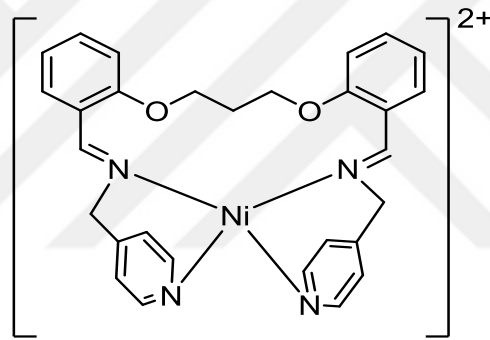
Formül : $C_{29}H_{32}N_4NiO_2$

Molekül Ağırlığı : 522.5 g/mol

Erime Noktası : 225°C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}) : 3063 (Ar-CH), 2988, 2871 (R-CH), 1599 ve 1615 (C=N)

MS (m/z) : 542 L1+Ni+H₂O.



Şekil 2.4: L1-Ni Kompleksi

2.3.3.3 L1-Cu Kompleksinin Sentezi

0.1 g L1 (0.2 mmol) ve 0.04 g Bakır(II)asetat monohidrat (0.2 mmol) ayrı kaplarda 20'şer ml etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal çözeltisi damla damla ligand çözeltisinin içine eklendi. Argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra rotary ile çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen koyu yeşil renkli kompleks oda sıcaklığında kurutuldu.

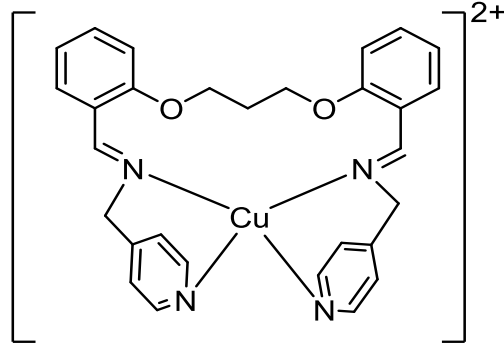
Formül : $C_{29}H_{32}CuN_4O_2$

Molekül Ağırlığı : 527.5 g/mol

Erime Noktası : >400°C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}) : 3080 (Ar-CH), 2940, 2880 (R-CH), 1600 (C=N)

MS (m/z) : 526 L1+Cu, 535 L1+Cu+9H



Şekil 2.5: L1-Cu Kompleksi

2.3.4 L2 Ligandının Sentezi

1,1'-((propane-1,3-diylbis (oxy)) bis (2,1-phenylene)) bis (N-(quinolin-3-yl) methanimine) (L2) Ligandının Sentezi 1.0 g 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan (3.2 mmol) ve 0.92 g 3-aminokinolin (6.4 mmol) 50 ml etanolde çözülerek argon gazı atmosferinde, 24 saat reflüx edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışımın çözücüsü rotary evaporator ile uzaklaştırıldı ve kahve rengi yağmsı madde oda sıcaklığında kurutuldu. Ürün kloroform/etanol (8/2) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Formül : $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı : 536 g/mol

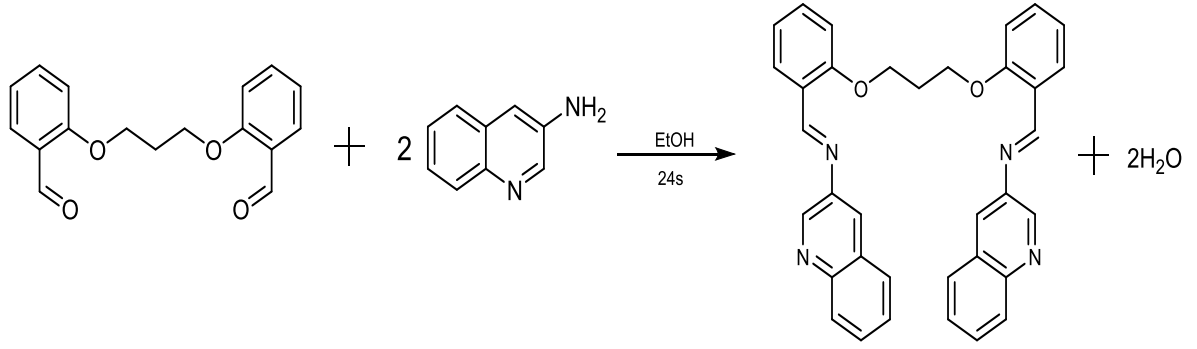
Erime Noktası : 120 °C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}) : 3063, 3037 (Ar-CH), 2919, 2849 (R-CH), 1618 (C=N), 1597 (C=C), 1236 (Ar-O-C)

UV-vis (nm) : 265 ve 338

MS (m/z) : 537

$^1\text{HNMR}$ (ppm) : 3-4 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$, 5-6 C=N-CH, 7-9.2 Ar-CH



Şekil 2.6: L2 ligandının sentez şeması

2.3.5 L2 Metal Komplekslerinin Sentezi

2.3.5.1 L2-Co Kompleksinin Sentezi

0.1 g L2 (0.2 mmol) ve 0.06 g kobalt(II)nitrat hekzahidratın (0.2 mmol) ayrı kaplarda 20'şer ml etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal çözeltisi damla damla ligand çözeltisinin içine ilave edildi. Argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken metal kompleksi süzgeç kağıdı ile süzüldükten sonra oda sıcaklığında kurutuldu, kıvılcık kahve renkli ürün oluşmuştur.

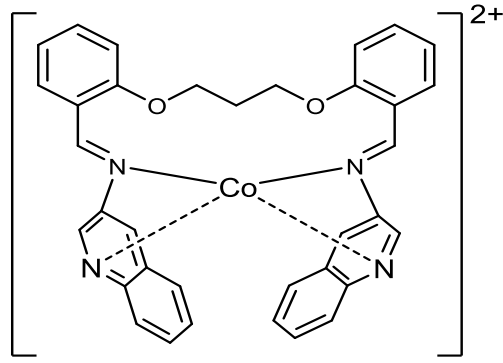
Formül : $C_{35}H_{32}CoN_4O_2$

Molekül Ağırlığı : 595 g/mol

Erime Noktası : 256°C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}): 3076 (Ar-CH), 2967, 2882 (R-CH), 1609 (C=N)

MS (m/z) : 595 L2+Co, 701 L2+Co+6H₂O



Şekil 2.7: L2-Co Kompleksi

2.3.5.2 L2-Ni Kompleksinin Sentezi

0.1 g L2 (0.2 mmol) ve 0.05 g Nikel(II)klorür heksahidratın (0.2 mmol) ayrı kaplarda 20'şer ml etanol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal çözeltisi damla damla ligand çözeltisinin içine ilave edildi. Argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken metal kompleksi süzgeç kağıdı ile süzöldükten sonra oda sıcaklığında kurutuldu, , açık yeşil renkli ürün oluşmuştur.

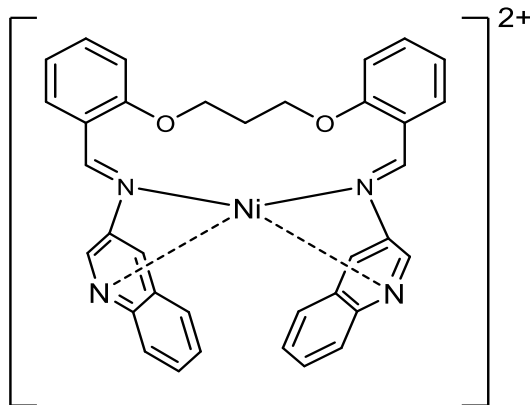
Formöl : $C_{35}H_{32}N_4NiO_2$

Molekül Ağırlığı : 595 g/mol

Erime Noktası : 262 °C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}) : 3061 (Ar-CH), 2968, 2883 (R-CH), 1614 (C=N)

MS (m/z) : 701 L2+Ni+ 6H₂O



Şekil 2.8: L2-Ni Kompleksi

2.3.5.3 L2-Cu Kompleksinin Sentezi

0.1 g L2 (0.2 mmol) ve 0.04 g Bakır(II)asetat monohidratın (0.2 mmol) ayrı kaplarda 20'şer ml etil alkol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal çözeltisi damla damla ligand çözeltisinin içine ilave edildi. Argon gazı atmosferinde, 24 saat reflü edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken metal kompleksi süzgeç kağıdı ile süzildükten sonra oda sıcaklığında kurutuldu, koyu yeşil renkli ürün oluşmuştur.

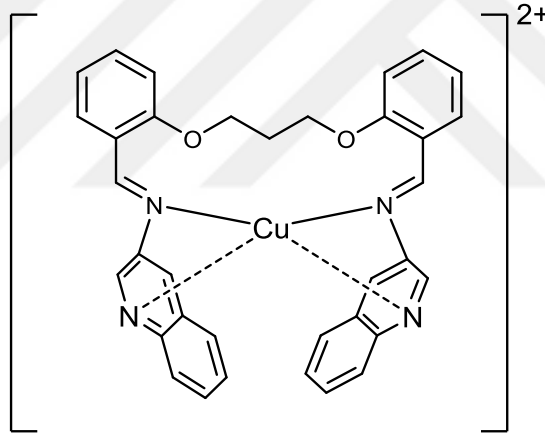
Formül : $C_{35}H_{32}CuN_4O_2$

Molekül Ağırlığı : 599.5 g/mol

Erime Noktası : 195 °C

FTIR(ATR) ν (cm^{-1}) : 3065 (Ar-CH), 2971, 2925, 2873 (R-CH), 1610 (C=N)

MS (m/z) : 599 L2+Cu, 658 L2+Cu + K+ H₂O



Şekil 2.9: L2-Cu Kompleksi

Bu çalışmada önce başlangıç maddesi olan 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan (Dialdehit) [59] maddesi literatürde açıklandığı gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin sırasıyla 4-aminometilpiridin (4-apy) ve 3-aminokinolin (3-AQ) ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda iki yeni Schiff bazı elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu maddelerin her birinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır.

Sentezlenen maddelerin yapıları FTIR, UV-vis, MS, ¹H-NMR ve TGA analizleriyle aydınlatılmıştır.

3.1 FTIR Analizleri

Öncelikle başlangıç maddelerin FTIR spektrumu şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'de gösterilmektedir. L1 ligandının FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4) 3073, 3024 cm⁻¹'deki pikler aromatik CH (Ar-CH), 2927, 2871 cm⁻¹'deki pikler alifatik CH (R-CH), 1597 cm⁻¹'deki şiddetli pik C=N(imin), 1563cm⁻¹'deki pik aromatik halkadaki C=C, 1234 cm⁻¹'deki şiddetli pik de moleküldeki aromatik eter (Ar-O-C) gruplarının varlığını göstermektedir. Başlangıç maddeleri olan 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan bileşiğindeki 1680 cm⁻¹'deki karbonil (CO) pikinin ve 4-aminometilpiridin bileşiğindeki 3367 ve 3289 cm⁻¹'deki amin piklerinin kaybolması L1 ligandının sentezinin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

L1-Co kompleksinde (Şekil 3.5) 3071 cm⁻¹'deki pikler aromatik CH (Ar-CH), 2933, 2870 cm⁻¹'deki pikler alifatik CH (R-CH) pikleridir. L1 ligandındaki 1597 cm⁻¹'deki imin grubuna ait pikin kobalt kompleksinde 1599 ve 1616 cm⁻¹'e kayması kobaltın liganda yapıdaki dört azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Eter grubuna ait pikde kayma gözlenmediğinden dolayı kobaltın liganda oksijen atomu üzerinden koordine olmadığı anlaşılmaktadır.

L1-Ni kompleksinde (Şekil 3.6) 3063 cm⁻¹'deki pik aromatik CH (Ar-CH) 2988, 2871 cm⁻¹'deki pikler alifatik CH (R-CH) pikleridir. L1 ligandındaki 1597 cm⁻¹'deki imin grubuna ait pikin nikel kompleksinde 1599 ve 1615 cm⁻¹'e kayması

nikelin liganda yapıdaki dört azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Eter grubuna ait pikde kayma gözlenmediğinden dolayı nikelin liganda oksijen atomu üzerinden koordine olmadığı anlaşılmaktadır.

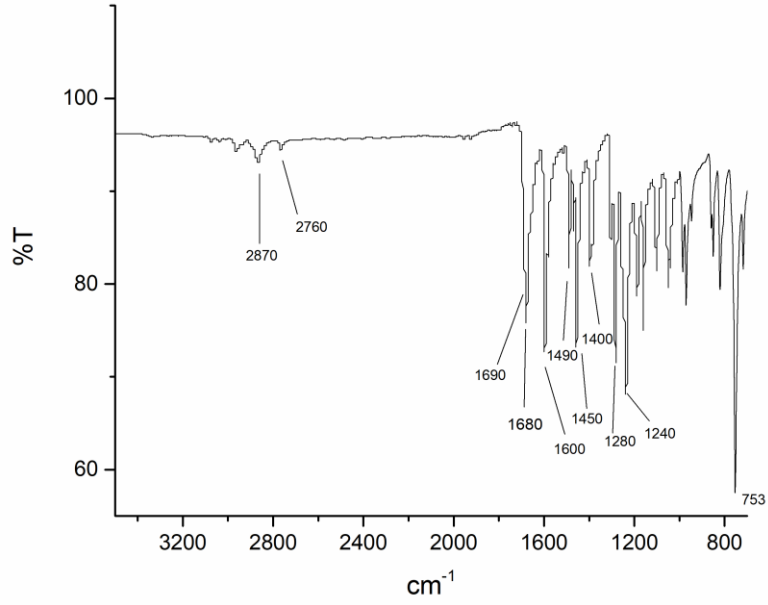
L1-Cu kompleksinde (Şekil 3.7) 3080 cm^{-1} 'deki pik aromatik CH (Ar-CH), 2940, 2880 cm^{-1} 'deki pikler alifatik CH (R-CH) pikleridir. L1 ligandındaki 1597 cm^{-1} 'deki imin grubuna ait pikin bakır kompleksinde 1600 cm^{-1} 'e kayması bakırın liganda yapıdaki dört azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Eter grubuna ait pikde kayma gözlenmediğinden dolayı bakırın liganda oksijen atomu üzerinden koordine olmadığı anlaşılmaktadır.

L2 ligandının FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8) 3063, 3037 cm^{-1} 'deki pikler aromatik CH (Ar-CH), 2919, 2849 cm^{-1} 'deki pikler alifatik CH (R-CH), 1618 cm^{-1} 'deki pik C=N(imin), 1597 cm^{-1} 'deki şiddetli pik aromatik halkadaki C=C, 1236 cm^{-1} 'deki şiddetli pik de moleküldeki aromatik eter (Ar-O-C) gruplarının varlığını göstermektedir. Başlangıç maddeleri olan 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan bileşiğindeki 1680 cm^{-1} 'deki karbonil (CO) pikinin ve 3-aminokinolin bileşiğindeki 3323 ve 3195 cm^{-1} 'deki amin piklerinin kaybolması L2 ligandının sentezinin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

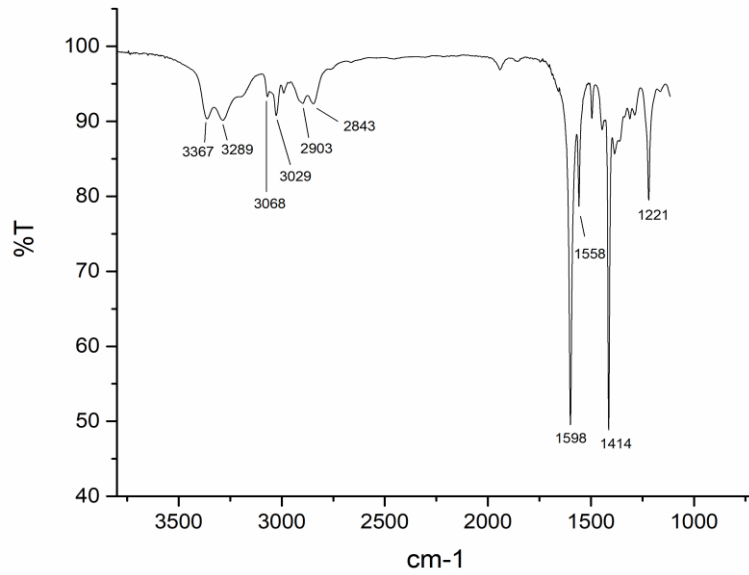
L2-Co kompleksinde (Şekil 3.9) 3076 cm^{-1} 'deki pik aromatik CH (Ar-CH), 2967, 2882 cm^{-1} 'deki pikler alifatik CH (R-CH) pikleridir. L2 ligandındaki 1618 cm^{-1} 'deki imin grubuna ait pikin kobalt kompleksinde 1609 cm^{-1} 'e kayması kobaltın liganda yapıdaki dört azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir.

L2-Ni kompleksinde (Şekil 3.10) 3061 cm^{-1} 'deki pik aromatik CH (Ar-CH), 2968, 2883 cm^{-1} 'deki pikler alifatik CH (R-CH) pikleridir. L2 ligandındaki 1618 cm^{-1} 'deki imin grubuna ait pikin nikel kompleksinde 1614 cm^{-1} 'e kayması nikelin liganda yapıdaki dört azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir.

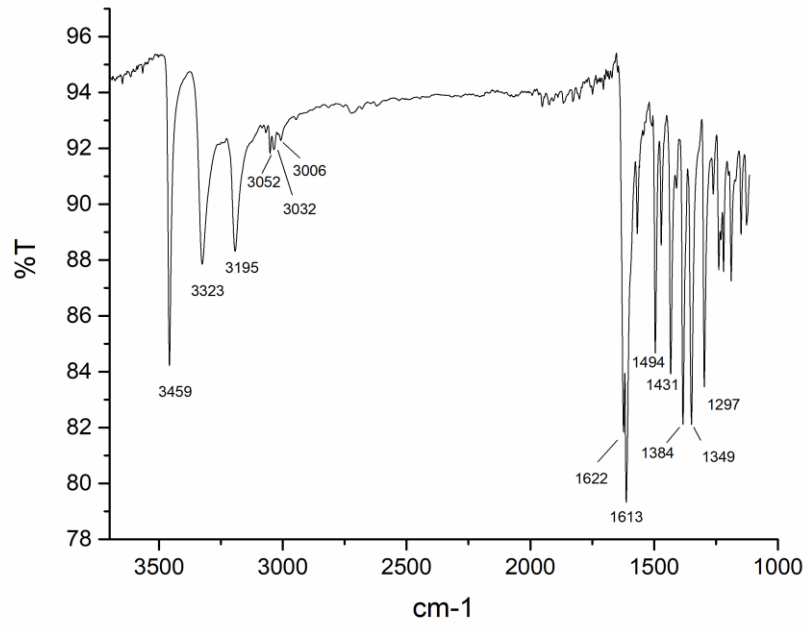
L2-Cu kompleksinde (Şekil 3.11) 3065 cm^{-1} 'deki pik aromatik CH (Ar-CH), 2971, 2925, 2873 cm^{-1} 'deki pikler alifatik CH (R-CH) pikleridir. L2 ligandındaki 1618 cm^{-1} 'deki imin grubuna ait pikin bakır kompleksinde 1610 cm^{-1} 'e kayması bakırın liganda yapıdaki dört azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir.



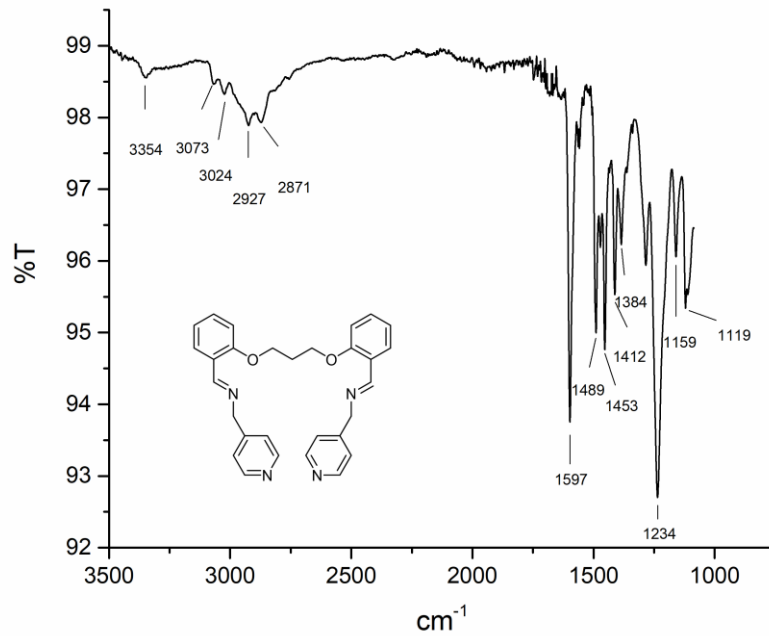
Şekil 3.1: 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-diokspentan Sentezi FTIR spektrumu



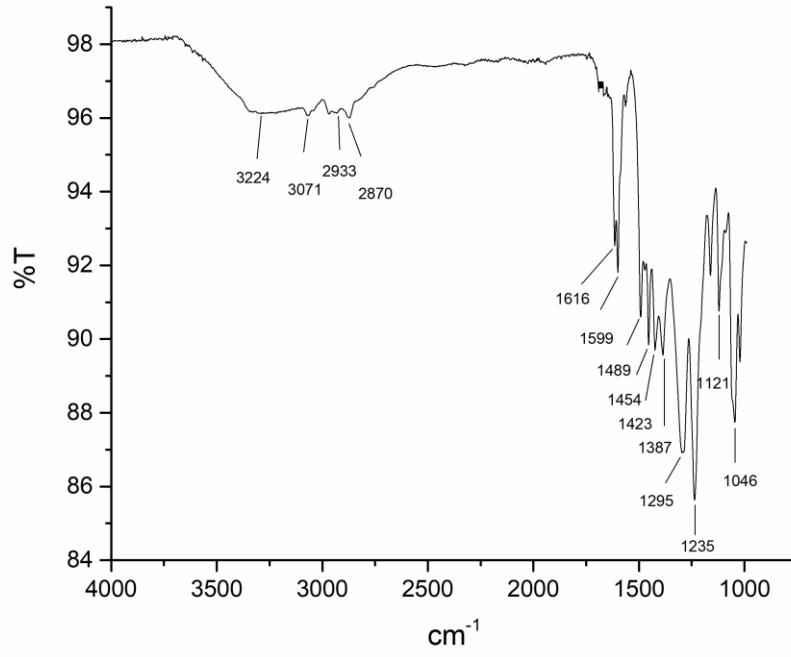
Şekil 3.2: 4-Aminometil piridin FTIR spektrumu



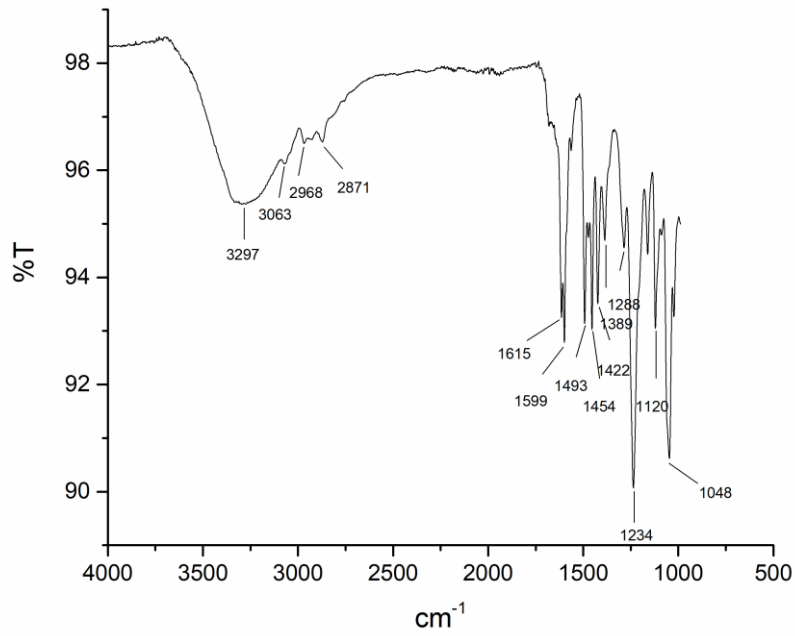
Şekil 3.3: 3-Aminokinolin FTIR spektrum



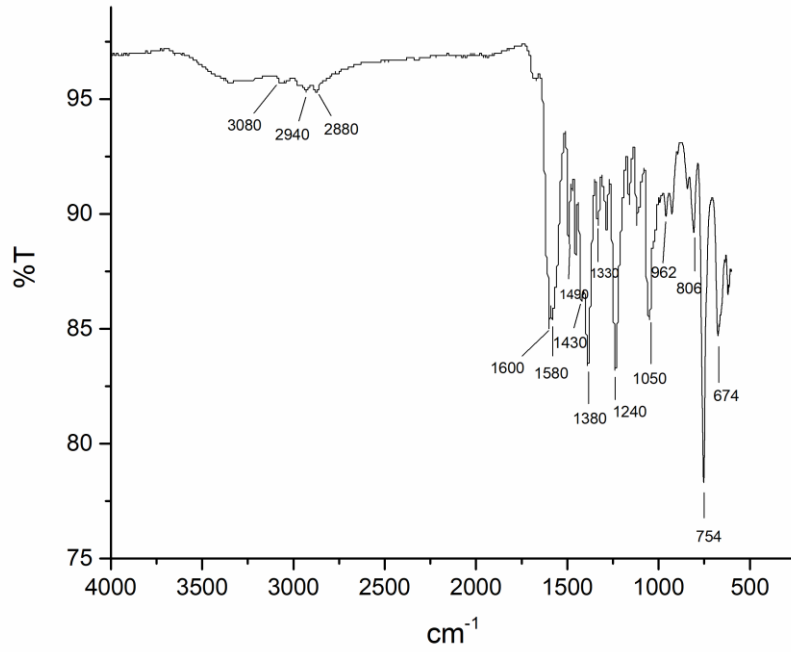
Şekil 3.4: L1 ligandının FTIR spektrumu



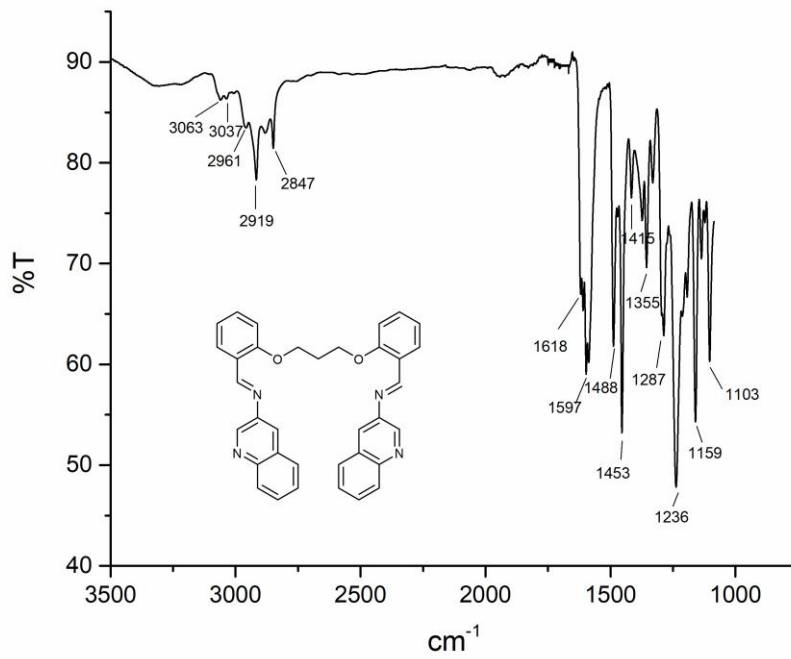
Şekil 3.5: L1-Co kompleksinin FTIR spektrumu



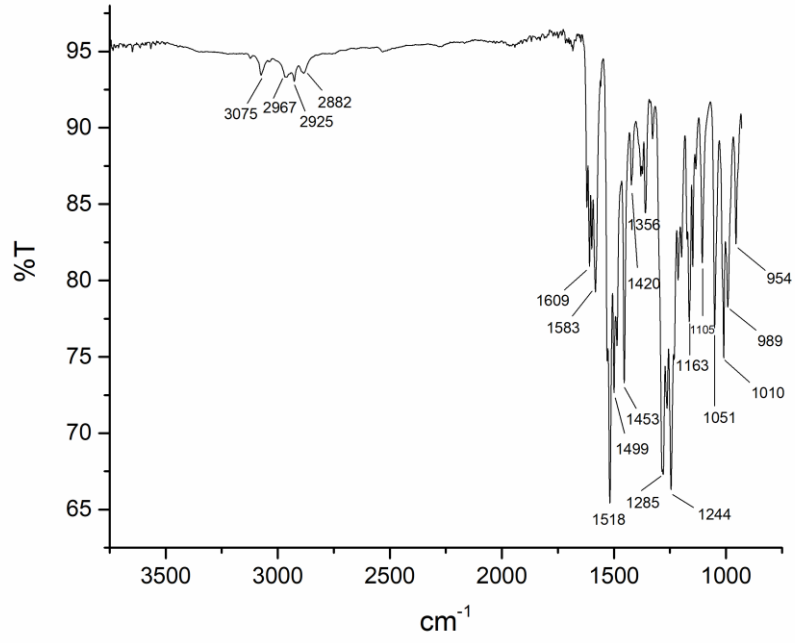
Şekil 3.6: L1-Ni kompleksinin FTIR spektrumu



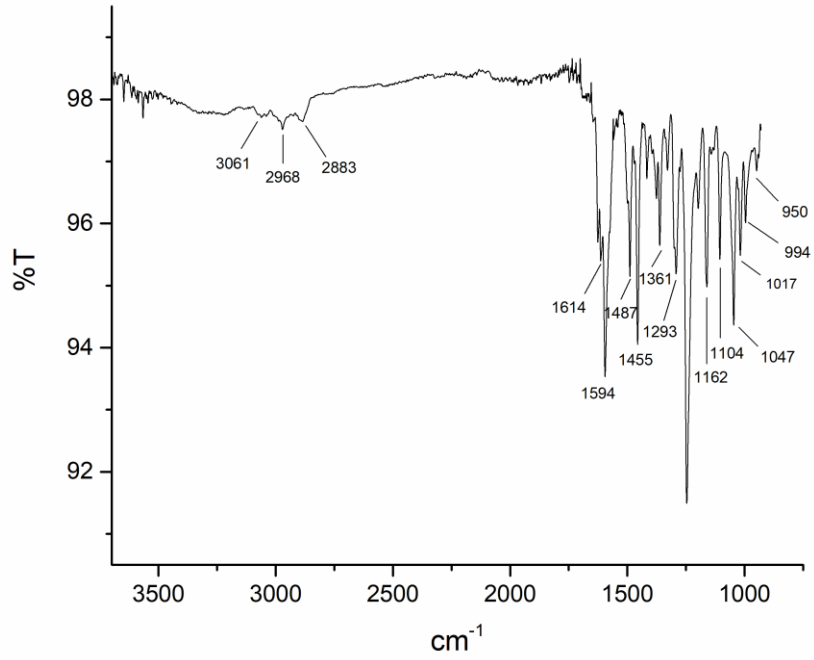
Şekil 3.7: L1-Cu kompleksinin FTIR spektrumu



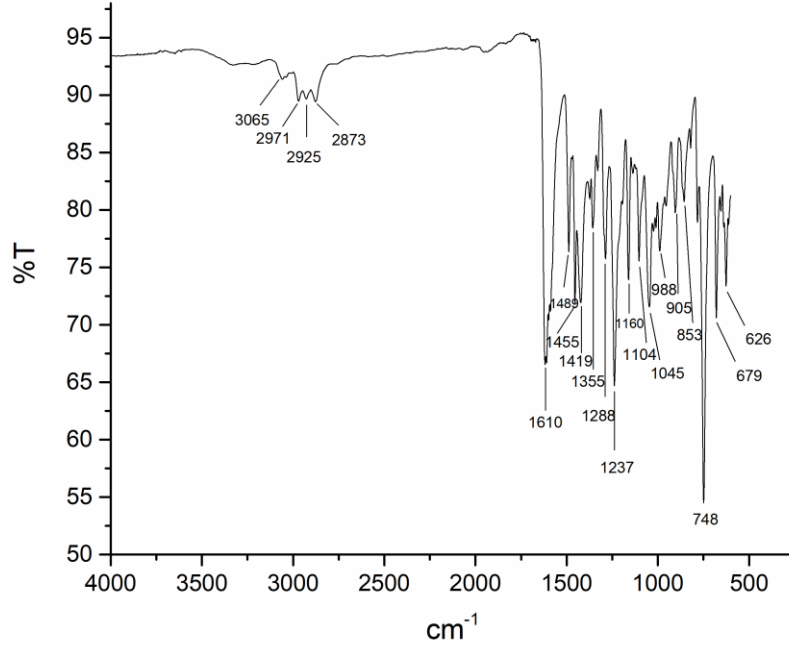
Şekil 3.8: L2 ligandının FTIR spektrumu



Şekil 3.9: L2-Co kompleksinin FTIR spektrumu



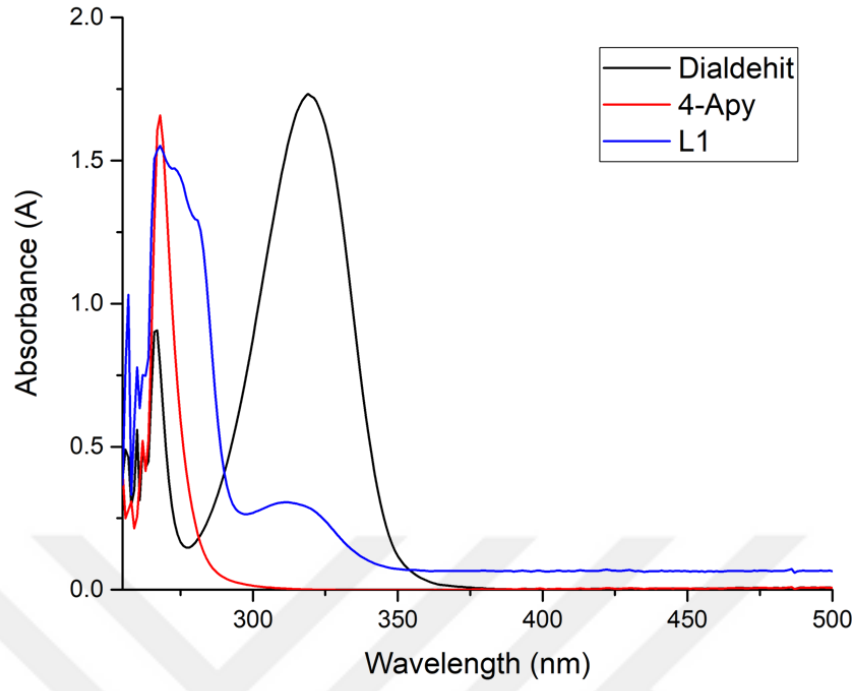
Şekil 3.10: L2-Ni kompleksinin FTIR spektrumu



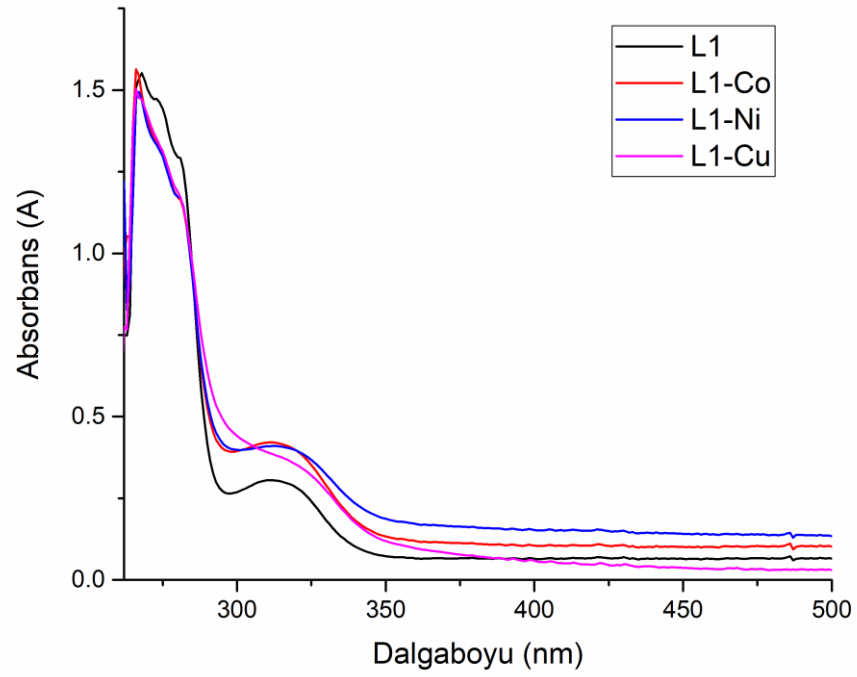
Şekil 3.11: L2-Cu kompleksinin FTIR spektrumu

3.2 UV-vis Analizleri

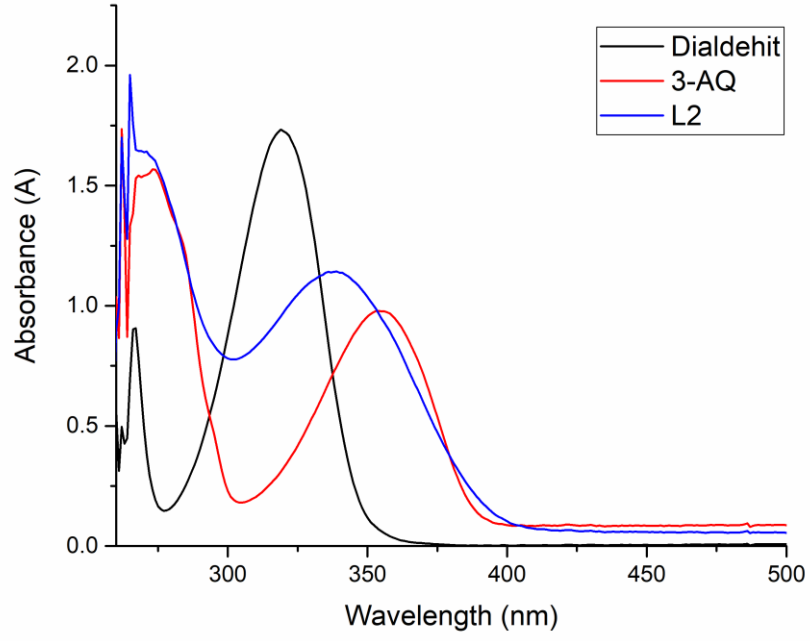
L1, L2 ligandları ve bunların metal komplekslerine ait UV-vis spektrumları DMF çözücüsü kullanılarak alındı. L1 ligandı ile başlangıç maddeleri olan 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan ve 4-aminometil piridin spektrumları (Şekil 3.12) incelendiğinde L1'in başlangıç maddelerinden farklı absorptans göstermesi (267 nm'de absorptans piki ve 312 nm'de de omuz piki vermesi) ligandın sentezlendiğini kanıtlamaktadır. L2 ligandının ve başlangıç maddeleri olan 1,5-Bis(2'formilfenil)-1,5-dioksapentan ve 3-aminokinolin spektrumlarında (Şekil 3.14) L2'nin başlangıç maddelerinden farklı absorptans göstermesi (265 nm ve 338 nm de absorptans vermesi) ligandın sentezlendiğini kanıtlamaktadır. L1'in ve L2'nin komplekslerinin UV-vis spektrumlarında absorptans değerlerinin ligantların absorptans değerlerinden 2-10 nm kayma olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.13 ve 3.15).



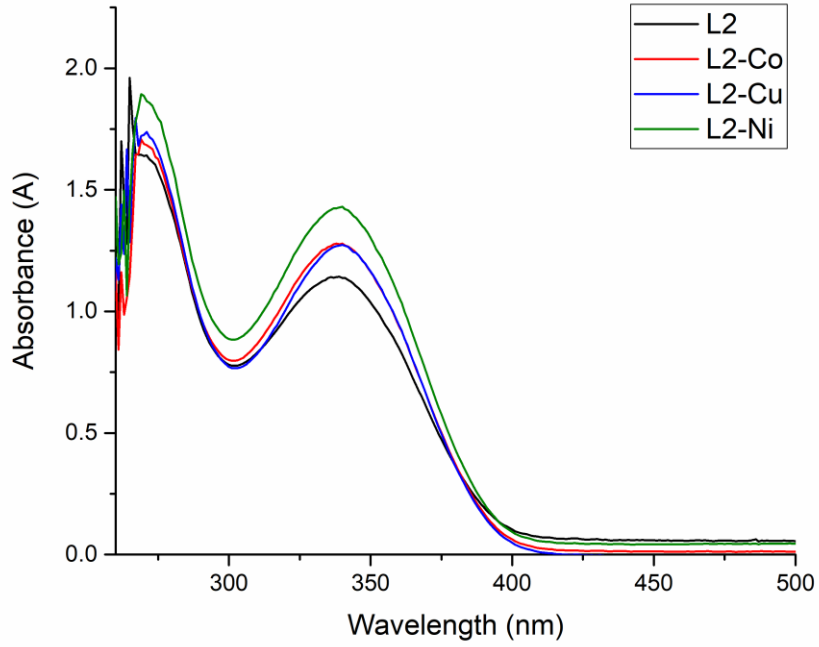
Şekil 3.12: Başlangıç maddeleri ve L1 ligandının UV-vis spektrumu



Şekil 3.13: L1 ligandı ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumu



Şekil 3.14: Başlangıç maddeleri ve L2 ligandının UV-vis spektrumu



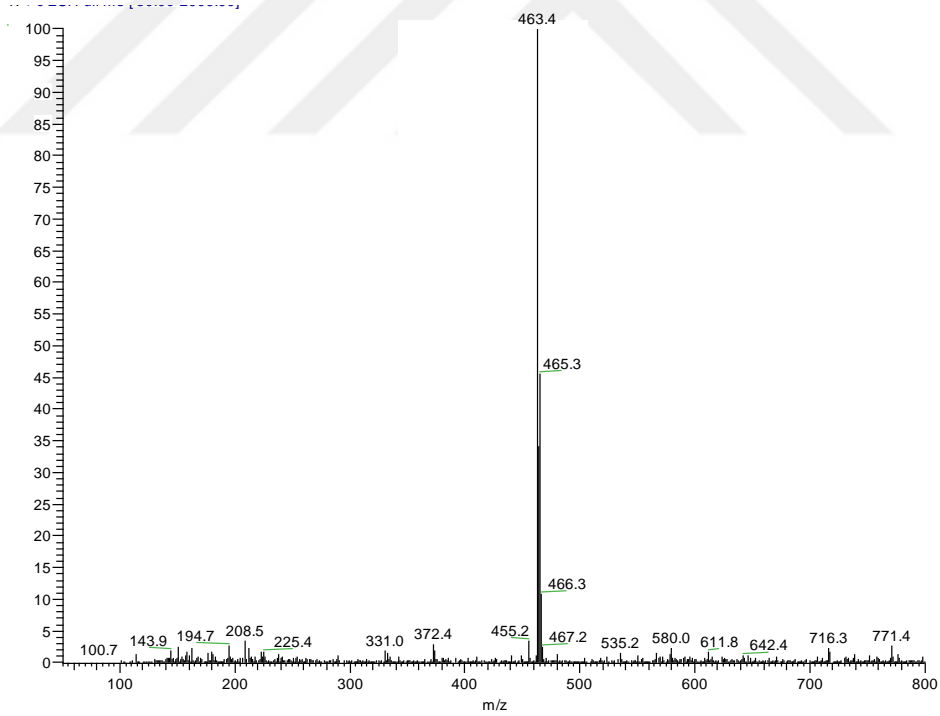
Şekil 3.15: L2 ligandı ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumu

3.3 Kütle Spektroskopisi (MS)

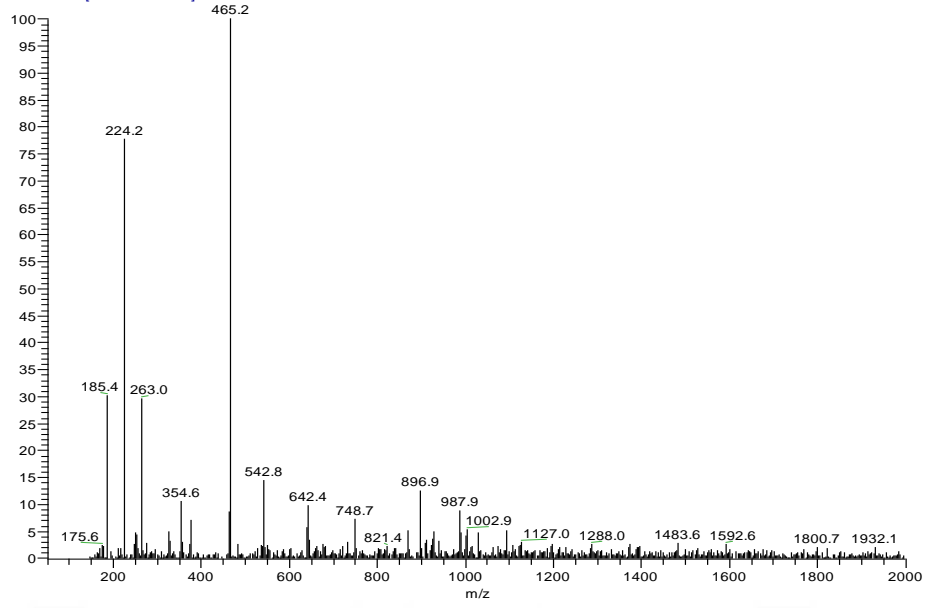
L1 ve L2 ligandlarının teorik olarak hesaplanan molekül ağırlıkları analiz sonuçlarındaki moleküler iyon pikleri ile uygunluk göstermektedir. L1 ligandının kütle spektrumundaki 463'deki pik M^{-1} pikidir. L2 ligandının kütle spektrumundaki 537'deki pik M^{+1} pikidir. Bu sonuçlar istenilen ürünün elde edildiğini desteklemektedir. (Şekil 3.16 ve 3.20)

L1-Co kompleksinin kütle spektrumunda (Şekil 3.17) 542'deki pik, L1+Co+H₂O ya aittir. 987'deki pik ise 2L1+Co'a aittir. L1-Ni kompleksinin kütle spektrumunda (Şekil 3.18) 542.5'deki pik L1+Ni+H₂O'ya aittir. L1-Cu kompleksinde (Şekil 3.19) 526'deki pik L1+Cu'ya aittir. 535 deki pik L1+Cu +9H'ne aittir.

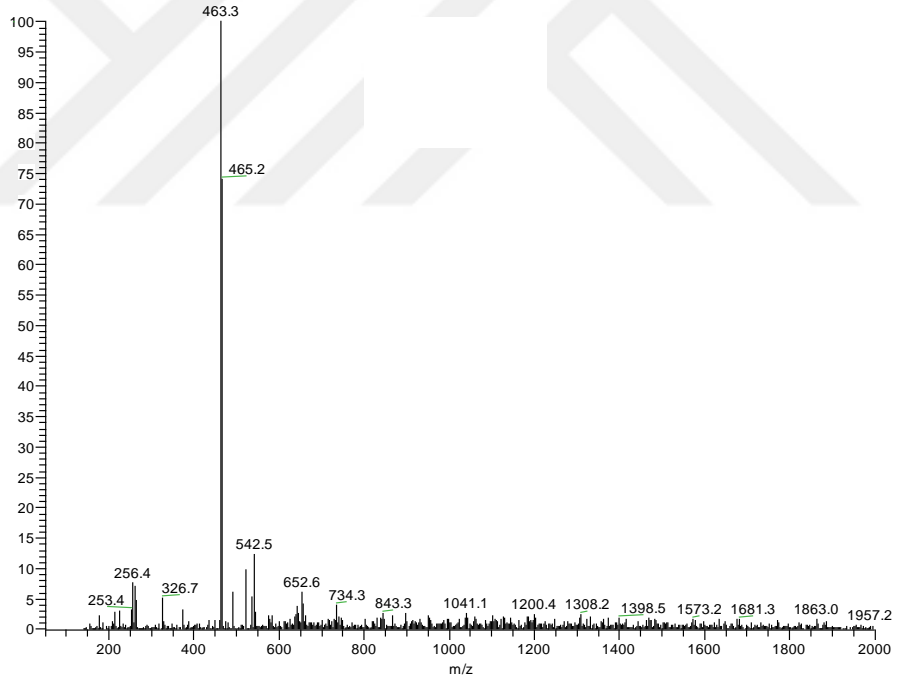
L2-Co kompleksinin kütle spektrumunda (Şekil 3.21) 595'deki pik L2+Co ve 701'deki pik L2+Co+6H₂O aittir.. L2-Ni kompleksinin kütle spektrumunda (Şekil 3.22) 701'deki pik L2+Ni+6H₂O pikidir. L2-Cu kompleksinde (Şekil 3.23) de 599'deki pik L2+Cu, 658' deki pik ise L2+Cu + K+ H₂O'a aittir.



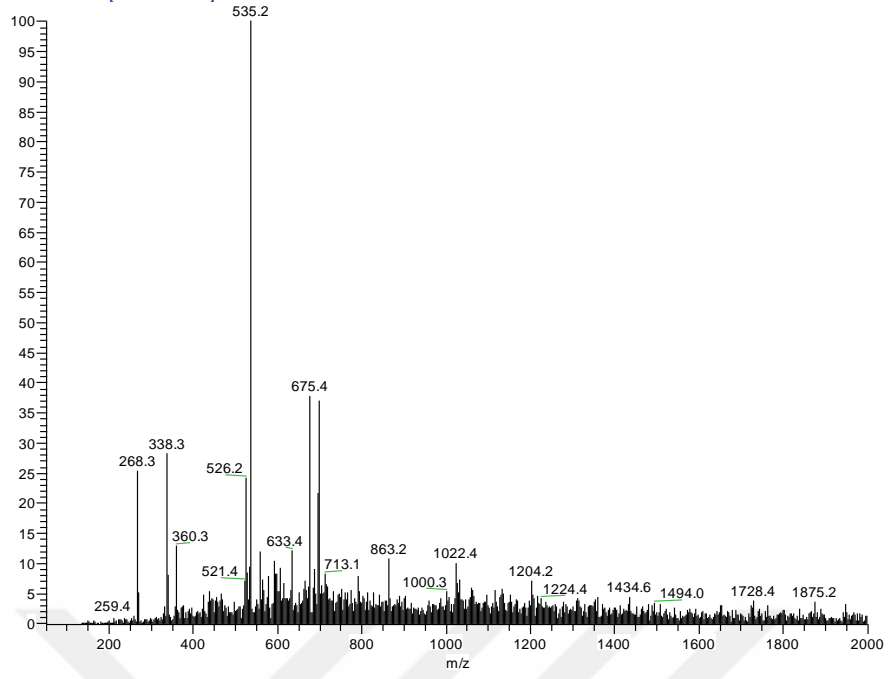
Şekil 3.16: L1 ligandının kütle spektrumu



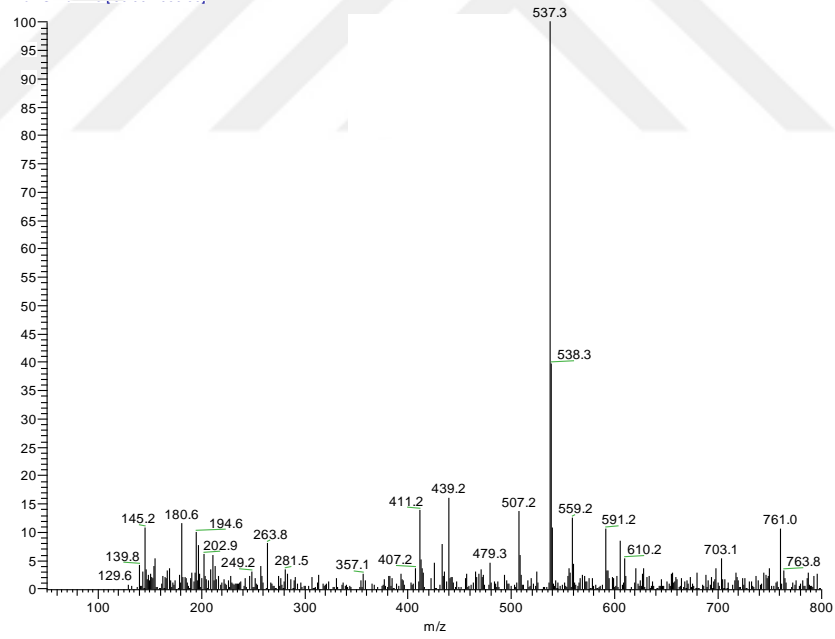
Şekil 3.17: L1-Co kompleksinin kütle spektrumu



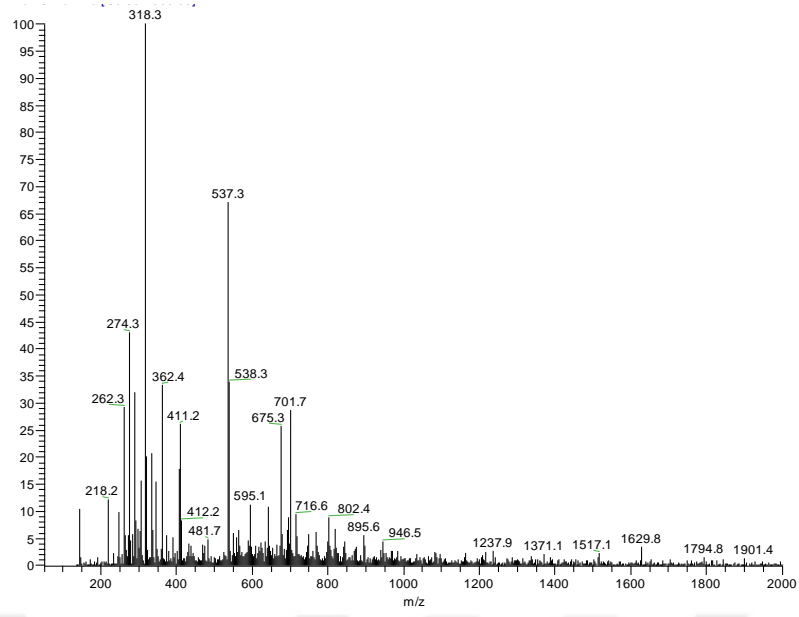
Şekil 3.18: L1-Ni kompleksinin kütle spektrumu



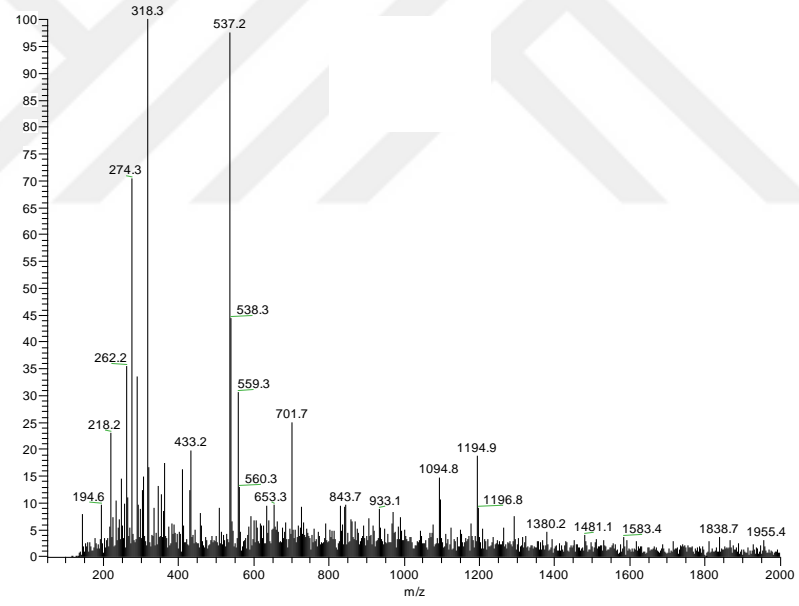
Şekil 3.19: L1-Cu kompleksinin kütle spektrumu



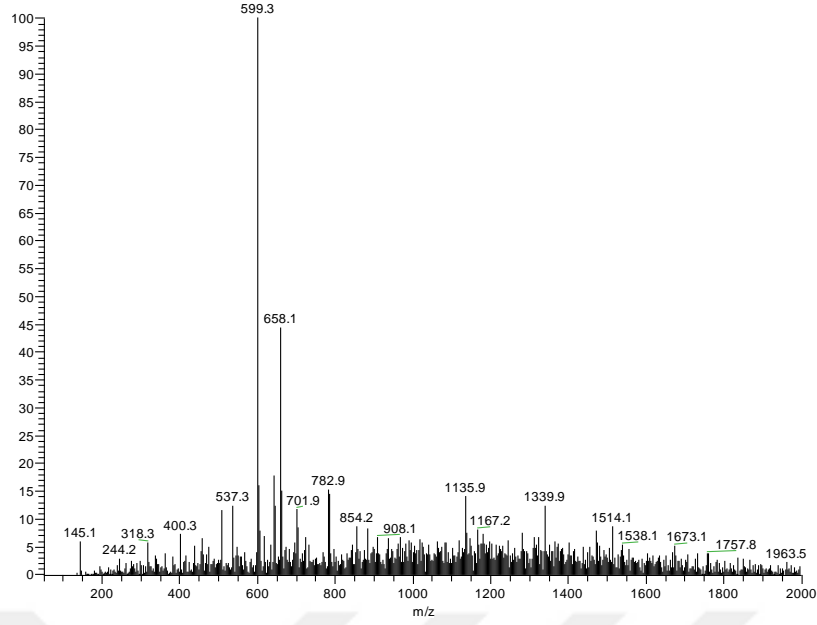
Şekil 3.20: L2 ligandının kütle spektrumu



Şekil 3.21: L2-Co kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 3.22: L2-Ni kompleksinin kütle spektrumu

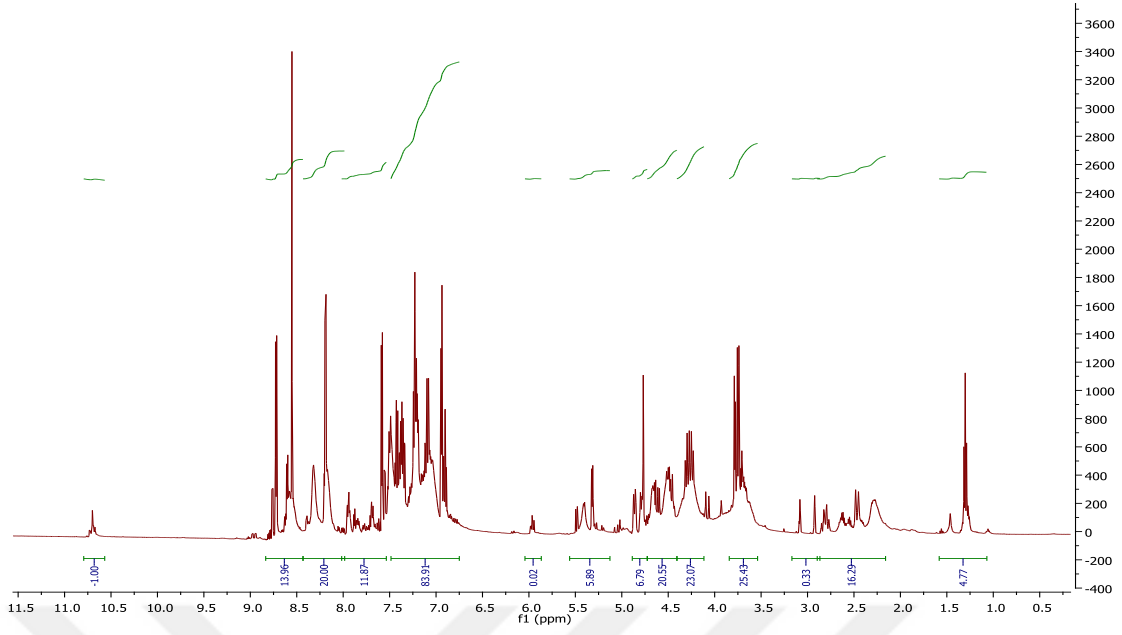


Şekil 3.23: L2-Cu kompleksinin kütle spektrumu

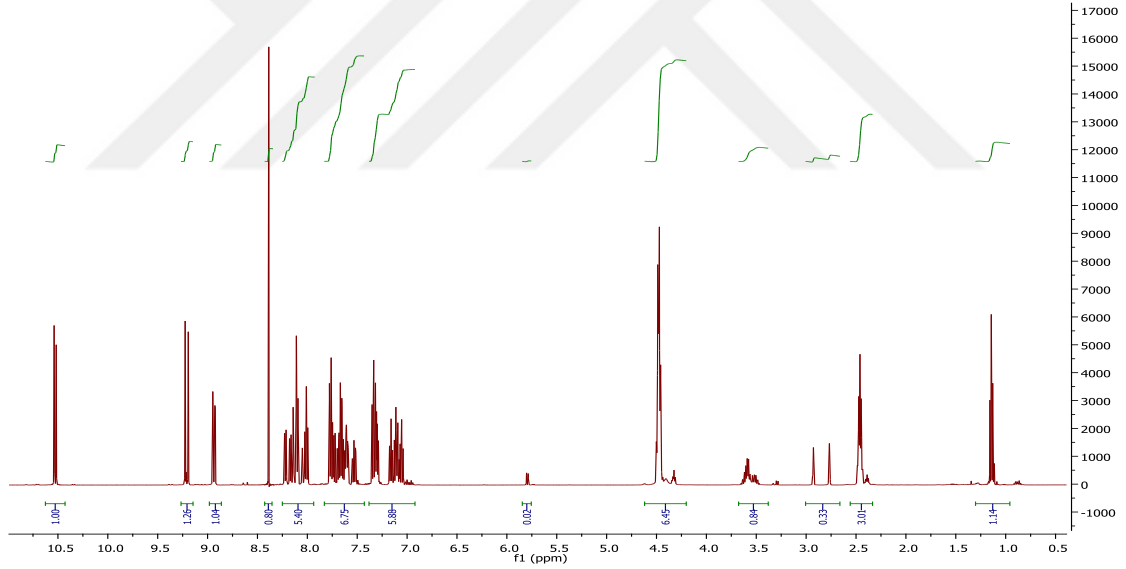
3.4 H-Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$)

Ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DMF çözücüsü kullanılarak alınmıştır. L1 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.24) 1.2 – 1.4 ppm arasındaki pikler eter grubunun ortasında bulunan $-\text{CH}_2$ protonlarına, 3.5 – 4.0 ppm arasındaki pikler aromatik halkaya bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarına, 4.2 – 4.8 ppm arasındaki pikler ise Ar-O-CH_2 protonlarına aittir. Aromatik halkadaki CH protonları 6.8 – 8.8 ppm arasında ve imin grubuna ait protonlar ise (N=C-H) 10.7 ppm’de görülmektedir.

L2 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.25) 1.1 – 1.2 ppm arasındaki pikler eter grubunun ortasında bulunan $-\text{CH}_2$ protonlarına, 4.4 – 4.6 ppm arasındaki pikler ise Ar-O-CH_2 protonlarına aittir. Aromatik halkadaki CH protonları 7.0 – 9.3 ppm arasında ve imin grubuna ait protonlar ise (N=C-H) 10.5 ppm’de görülmektedir.



Şekil 3.24: L1 Ligandının ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.25: L2 Ligandının ^1H NMR spektrumu

3.5 Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen iki yeni ligand ve bu ligandların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin termal analizleri TGA-DSC teknikleri kullanılarak alınmıştır.

Ligandlar ve kompleksleri 25°C'den 1200°C'ye kadar ısıtılarak bozunma sıcaklıkları ve ağırlıklarındaki azalma tespit edilmiştir.

L1 ligandının bozunması 216 °C de başlamış ve iki aşamada gerçekleşmiştir. 216 °C den önceki ağırlık kaybı 1 mol H₂O'ya (%3.89) tekabül etmektedir. 216-500 °C arası %74.82, 500-1200 arası %16.15 ağırlık kaybı olmuştur.

L1 'in kobalt kompleksinde bozunma 197 °C de başlamış ve üç aşamada gerçekleşmiştir. 197 °C'den önceki ağırlık kaybı 2 mol H₂O'ya (%9.03) tekabül etmektedir. 197-286 °C arası %20.19, 286-547 arası %23.71 ve 547-1200°C arası %49.38 ağırlık kaybı olmuştur.

Nikel kompleksinde bozunma 255 °C de başlamış ve iki aşamada gerçekleşmiştir. 255 °C den önceki ağırlık kaybı 4 mol H₂O'ya (%15) aittir. 255-662 °C arası %43.75 ve 662-1192 °C arası %31.98 ağırlık kaybı olmuştur.

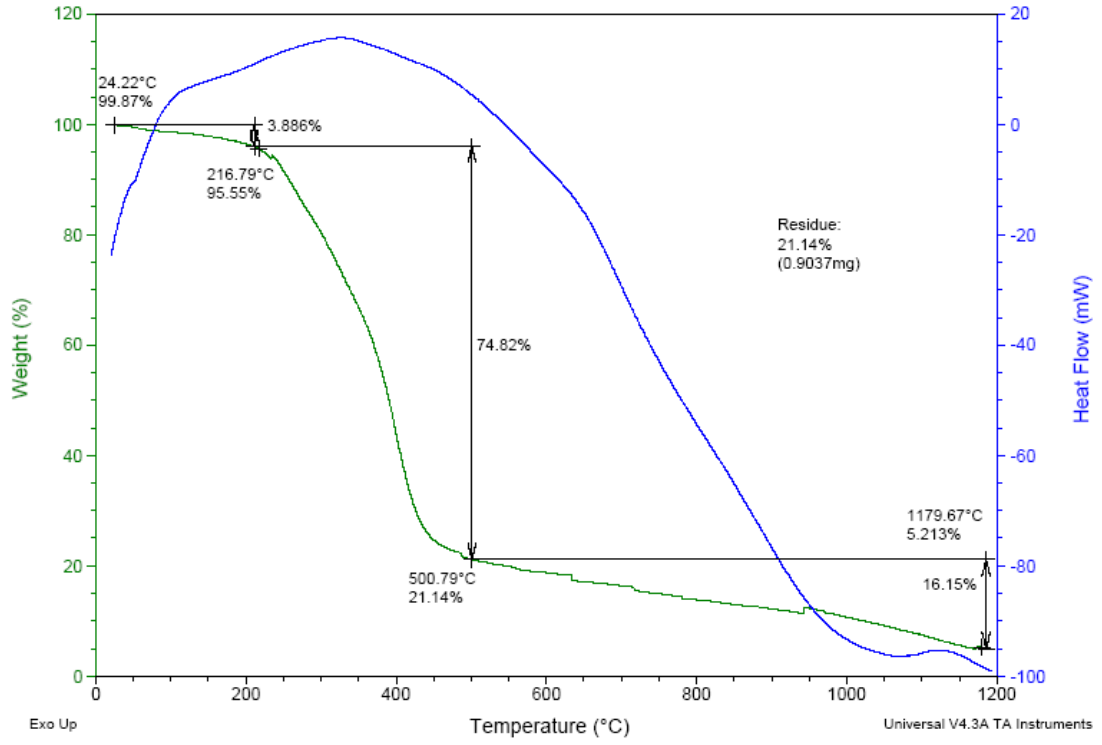
Bakır kompleksinde bozunma 139 °C'de başlamış ve üç aşamada gerçekleşmiştir. 139 °C den önceki ağırlık kaybı 1 mol H₂O'ya (%4.56) aittir. 139-253 °C arası %19.31, 253-471 °C arası %45.34 ve 471-1200 °C arası %20.32 ağırlık kaybı olmuştur.

L2 ligandının bozunması 279 °C de başlamış ve iki aşamada gerçekleşmiştir. 279 °C den önceki ağırlık kaybı 2 mol H₂O'ya (%9) tekabül etmektedir. 279-477 °C arası %75.13, 477-1200 arası %14.27 ağırlık kaybı olmuştur.

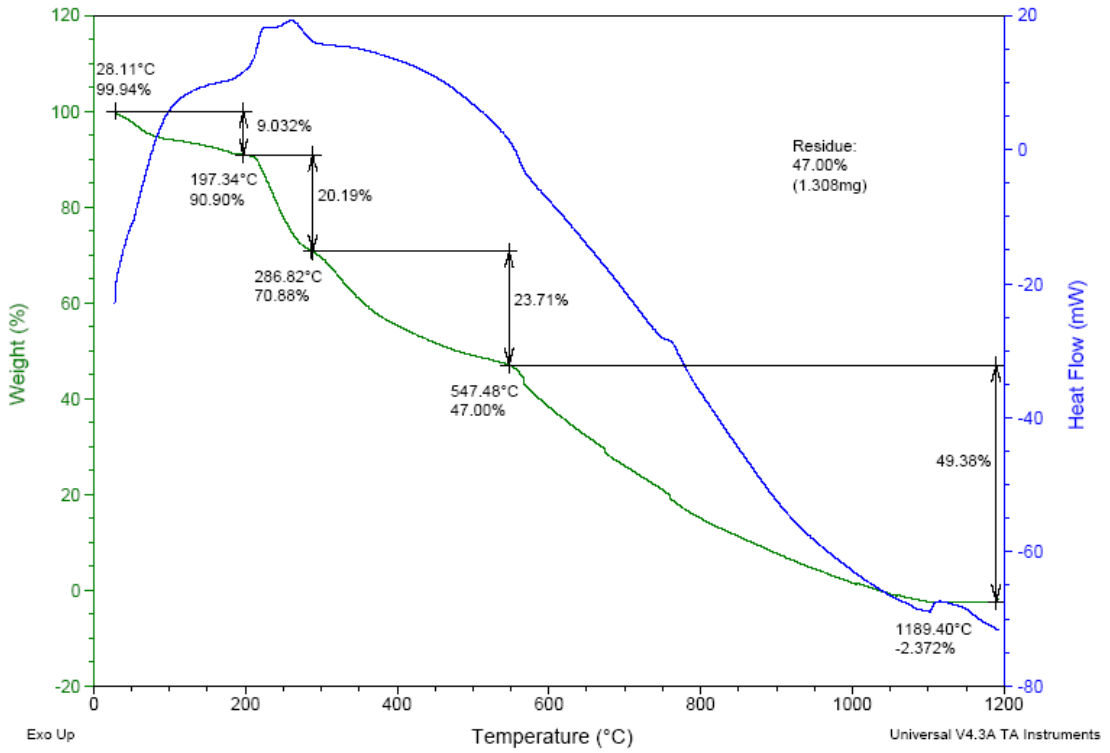
L2'in kobalt kompleksinde bozunma 200 °C de başlamış ve dört aşamada gerçekleşmiştir.. 200-259 °C arası %15.12, 259-378 arası %24.35 ve 378-535. °C arası %11.79 ağırlık kaybına, 535-1000 °C arası %45.20 ağırlık kaybı olmuştur.

Nikel kompleksinde bozunma 251 °C de başlamış ve üç aşamada gerçekleşmiştir. 251-440 °C arası %29.65, 440-825 °C arası %22.19 ve 825-1187 °C arası %26.81 ağırlık kaybı olmuştur.

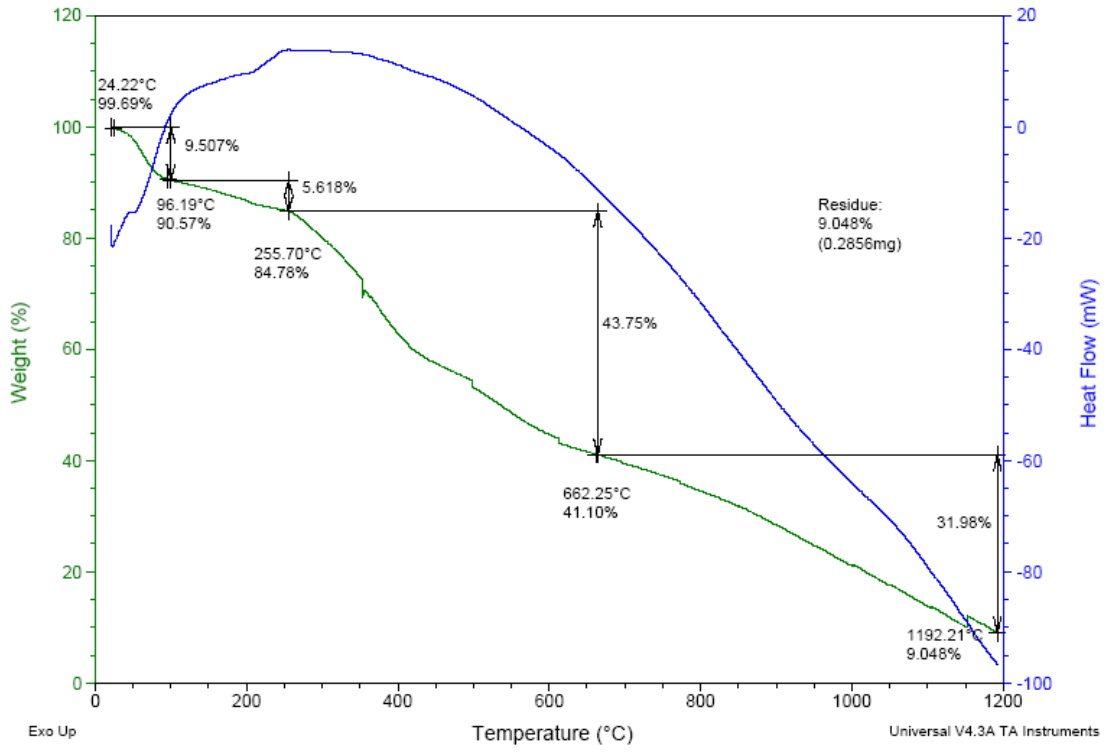
Bakır kompleksinde bozunma 166 °C de başlamış ve üç aşamada gerçekleşmiştir. 166-269 °C arası %13.98, 269-459 °C arası %50.69 ve 459-1185 °C arası %20 ağırlık kaybı olmuştur.



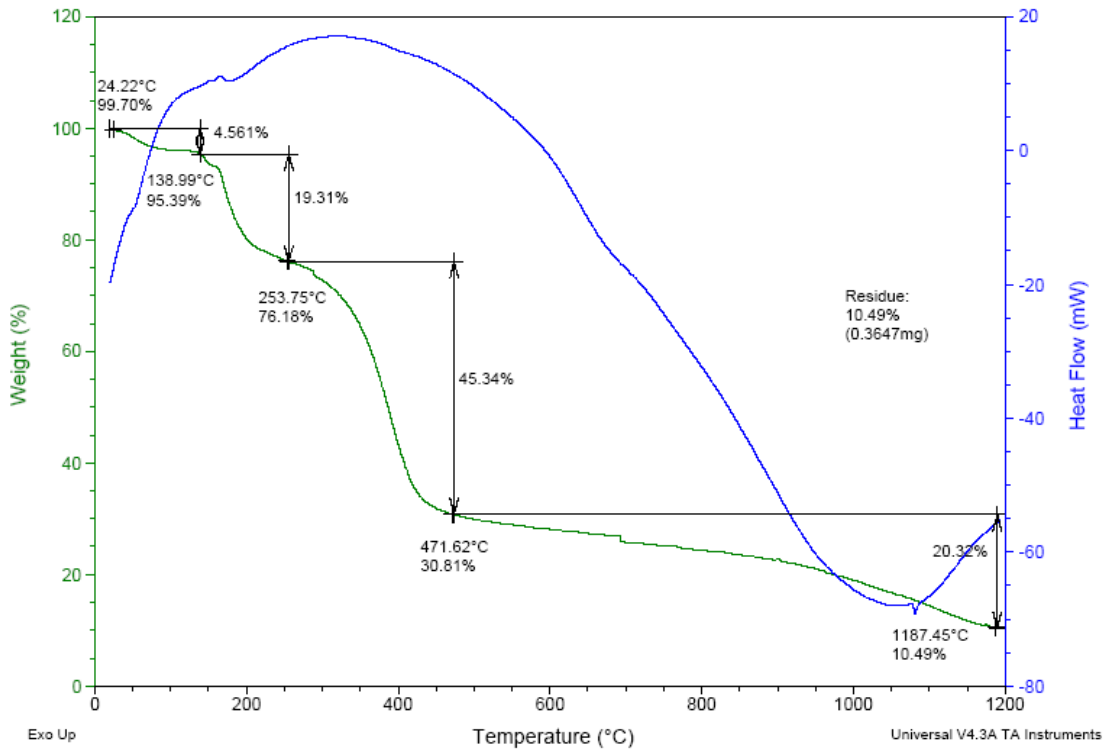
Şekil 3.26: L1 ligandının TGA grafiği



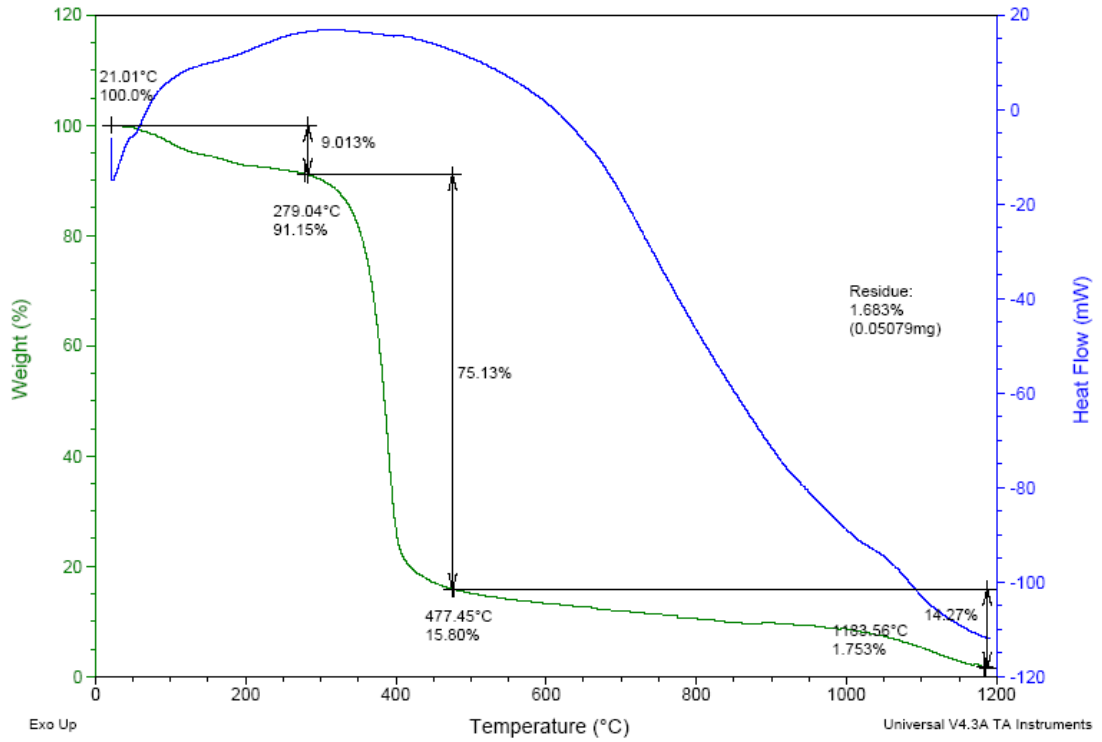
Şekil 3.27: L1-Co kompleksinin TGA grafiği



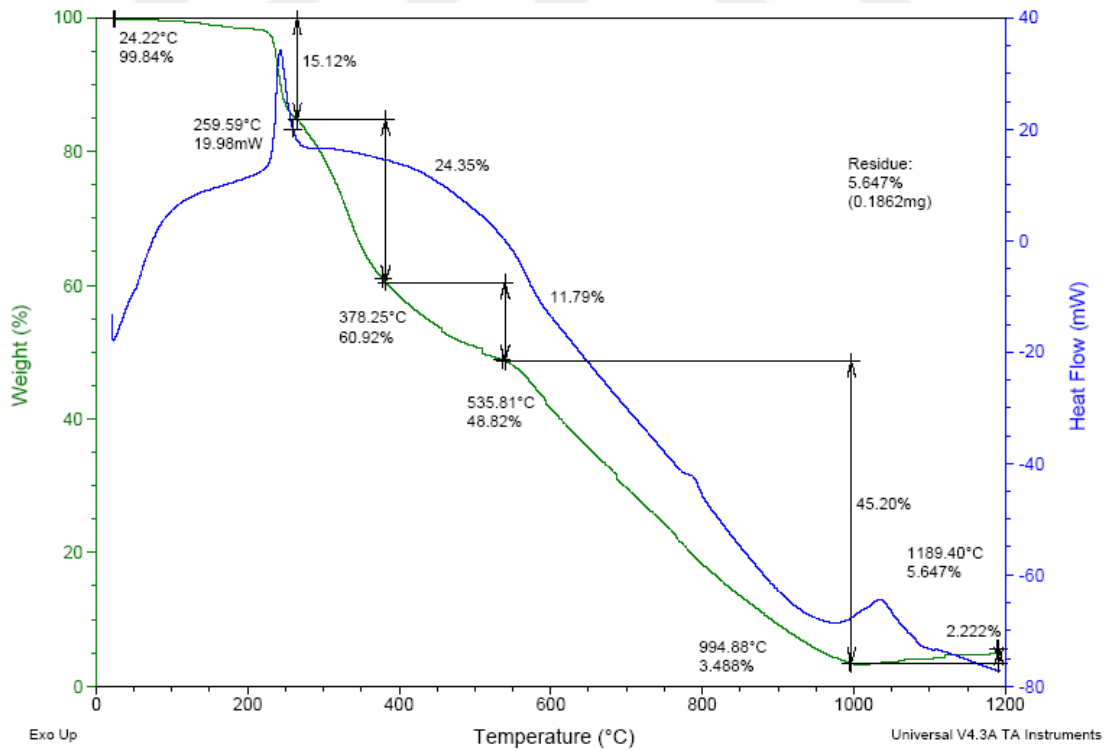
Şekil 3.28: L1-Ni kompleksinin TGA grafiği



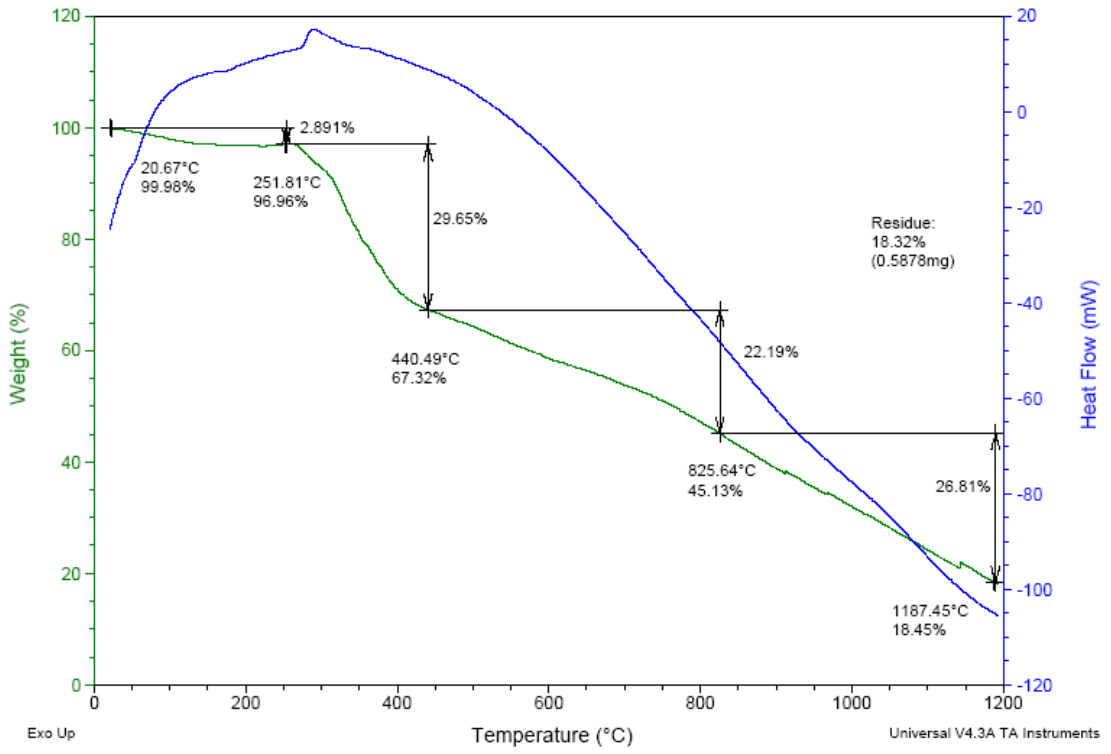
Şekil 3.29: L1-Cu kompleksinin TGA grafiği



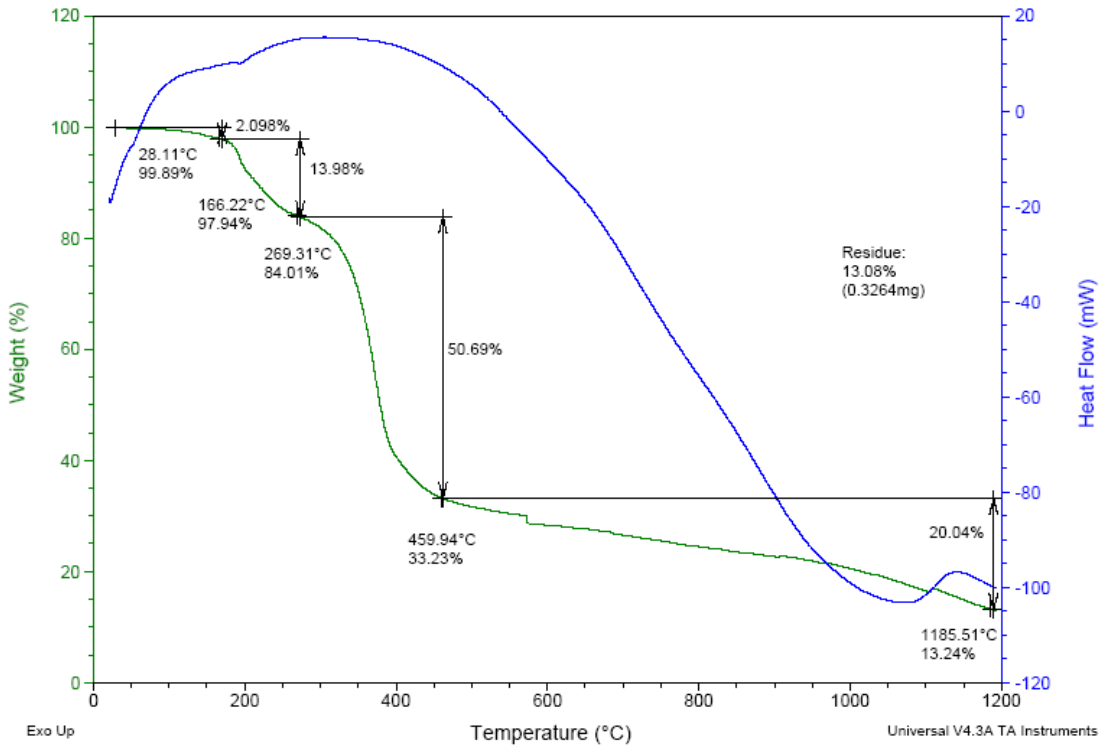
Şekil 3.30: L2 ligandının TGA grafiği



Şekil 3.31: L2-Co kompleksinin TGA grafiği



Şekil 3.32: L2-Ni kompleksinin TGA grafiği



Şekil 3.33: L2-Cu kompleksinin TGA grafiği

- [1] Tozzo, E., Romera, S., dos Santos, M. P., Muraro, M., Regina, H. D. A., Liao, L. M., ... & Dockal, E. R. (2008). Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of N, N'-(±)-trans-1, 2-cyclohexylenebis (3-ethoxysalicylideneamine) H₂ (t-3-EtOsalcx_n). *Journal of Molecular Structure*, 876(1-3), 110-120.
- [2] Aftab, M., Mahmud, T., Basra, R., Asim, M., Gulzar, A., Basharat, S., & Junaid, H. M. (2019). Schiff Base, 6-Amino-2-[(4-(Dimethylamino) Benzylidene) Amino] Hexanoic Acid and its Lanthanide (III) Complexes have Antioxidant and Antimicrobial Activities. *Pakistan Journal of Zoology*, 51(1).
- [3] Schiff, H. (1869). Ueber condensirte Harnstoffe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 151(2), 186-213.
- [4] J.V. Dubsby and A. Sokol, (1931), *Collection Czech. Chero. Commun.*, 2, 548.
- [5] Bähr, G., & Thämlitz, H. (1955). Über Schwermetallkomplexe bifunktioneller Schiffscher Basen. III. Schwermetallkomplexe mit Schiffschen Basen des Pyridin-2-Aldehyds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 282(1-6), 3-11.
- [7] Aidi, M., Keypour, H., Shooshtari, A., Mahmoudabadi, M., Bayat, M., Ahmadvand, Z., ... & Gable, R. W. (2019). Synthesis of two new symmetrical macrocyclic Schiff base ligands containing homopiperazine moiety and their mononuclear complexes: Spectral characterization, X-ray crystal structural, antibacterial activities, antioxidant effects and theoretical studies. *Polyhedron*.
- [8] Deilami, A. B., Salehi, M., Amiri, A., & Arab, A. (2019). New copper (II) and vanadium (IV) complexes based on allylamine-derived Schiff base ligand; synthesis, crystal structure, electrochemical properties and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 190-196.
- [9] Esmailzadeh, S., & Mohammadi, M. S. (2019). Tin (IV) Schiff base complexes: Synthesis, thermodynamic and anti bacterial investigation, experimental and theoretical studies. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 33(1), 77-90.
- [10] Weininger, S. J., & Stermitz, F. R. (1988). *Química orgánica*. Reverté.
- [11] Xavier, A., & Srividhya, N. (2014). Synthesis and study of Schiff base ligands. *Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 06-15.
- [12] Zanardi, A., Mata, J. A., & Peris, E. (2010). One-Pot Preparation of Imines from Nitroarenes by a Tandem Process with an Ir-Pd Heterodimetallic Catalyst. *Chemistry—A European Journal*, 16(34), 10502-10506.
- [13] Varma, R. S., Dahiya, R., & Kumar, S. (1997). Clay catalyzed synthesis of imines and enamines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, 38(12), 2039-2042.

- [14] Hurwitz, M. D. (1952). US Pat. 1952, 2582, 128. In Chem. Abstr (46, p. 8146).
- [15] Campbell, K. N., Sommers, A. H., & Campbell, B. K. (1944). The Preparation of Unsymmetrical Secondary Aliphatic Amines. *Journal of the American Chemical Society*, 66(1), 82-84.
- [16] Miller, W. V., & Plöchl, J. (1892). Ueber Schiff'sche Basen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 25(1), 2020-2071.
- [17] Sprung, M. A. (1940). A Summary of the Reactions of Aldehydes with Amines. *Chemical Reviews*, 26(3), 297-338.
- [18] Newman, M. S. (1950). Some observations concerning steric factors. *Journal of the American Chemical Society*, 72(10), 4783-4786.
- [19] Barluenga, J., Campos, P. J., Roy, M. A., & Asensio, G. (1979). Non carbenoid alkylidene transfer from monohalogenoalkylmercury (II) compounds to amines; synthesis of bis-(4-aminophenyl) alkanes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 339-340.
- [20] Strain, H. H. (1930). Ammonolysis of ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 52(2), 820-823.
- [21] Mignonac, G., (1919), *Compt. rend.*, 169, 237.
- [22] Drew, E. W., and Ritchie, P. D., (1952), *Chem. Ind. (London)*, 1104.
- [23] R. Rajavel, M. Senthil, (2008) "E.J. Chem. Soc.", (5), 3, 620.
- [24] Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., & Wheatley, R. A. (2005). Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta*, 358(6), 1785-1797.
- [25] Naeimi, H., Safari, J., & Heidarneshad, A. (2007). Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine. *Dyes and Pigments*, 73(2), 251-253.
- [26] Durmuş, S. (2001). Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara).
- [27] Issa, R. M., Khedr, A. M., & Rizk, H. F. (2005). UV-vis, IR and ¹H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(1-3), 621-629.
- [28] Karahan, A., Yordan, A., Yahşi, Y., Kara, H., & Kurtaran, R. (2013). N2O2 Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu (II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 8(2), 163-174.
- [29] Taha, R. H., El-Shafiey, Z. A., Salman, A. A., El-Fakharany, E. M., & Mansour, M. M. (2019). Synthesis and characterization of newly synthesized Schiff base ligand and its metal complexes as potent anticancer. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 536-545.

- [30] González-Hernández, A., León-Martínez, M., & Barba, V. (2019). Synthesis, characterization and structural analysis of bis-schiff bases using 3, 3'-methylendianiline and salicylaldehyde derivatives. *Journal of Molecular Structure*.
- [31] Mohamed, G. G., Mahmoud, W. H., Diab, M. A., El-Sonbati, A. Z., & Abbas, S. Y. (2019). Synthesis, characterization, theoretical study and biological activity of Schiff base nanomaterial analogues. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 645-659.
- [32] Issa, Y. M., Hassib, H. B., & Abdelaal, H. E. (2009). ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectral studies of some Schiff bases derived from 3-amino-1, 2, 4-triazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(4), 902-910.
- [33] Raman, N., Raja, J. D., & Sakthivel, A. (2007). Synthesis, spectral characterization of Schiff base transition metal complexes: DNA cleavage and antimicrobial activity studies. *Journal of Chemical sciences*, 119(4), 303-310.
- [34] Dholakiya, P. P., & Patel, M. N. (2004). Metal complexes: Preparation, magnetic, spectral, and biocidal studies of some mixed-ligand complexes with Schiff bases containing NO and NN donor atoms. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34(3), 553-563.
- [35] Kurzak, K., & Kuźniarska-Biernacka, I. (1997). The Spectrochemical Properties of Noncubic Transition Metal Complexes in Solutions. VII. Angular Overlap Treatment of the trans-bis (Salicylidene-o-aminopyridine) copper (II) Complex in Various Solvents. *Spectroscopy letters*, 30(8), 1609-1627.
- [36] Soliman, A. A., & Linert, W. (2007). Structural features of ONS-donor salicylidene Schiff base complexes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(3), 175-189.
- [37] Saxena, A. K., Koacher, J. K., & Tandon, J. P. (1981). Electron impact induced fragmentation studies on some diorganotin complexes of S-containing Schiff bases. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 17(7-8), 229-233.
- [38] Mohamed, G. G., Omar, M. M., & Hindy, A. M. (2005). Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(4-5), 1140-1150.
- [39] Shaker, A. M., Nassr, L. A., Adam, M. S., & Mohamed, I. M. (2013). Synthesis, characterization and spectrophotometric studies of seven novel antibacterial hydrophilic iron (II) Schiff base amino acid complexes. *Journal of the Korean Chemical Society*, 57(5), 560-567.
- [40] Prashanthi, Y., Kiranmai, K., & Subhashini, N. J. P. (2008). Synthesis, potentiometric and antimicrobial studies on metal complexes of isoxazole

Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(1), 30-35.

- [41] Dongfang, X. U., Shuzhi, M. A., Guangying, D. U., Qizhuang, H. E., & Dazhi, S. U. N. (2008). Synthesis, characterization, and anticancer properties of rare earth complexes with Schiff base and o-phenanthroline. *Journal of rare earths*, 26(5), 643-647.
- [42] Tarafder, M. T. H., Ali, M. A., Wee, D. J., Azahari, K., Silong, S., & Crouse, K. A. (2000). Complexes of a tridentate ONS Schiff base. Synthesis and biological properties. *Transition Metal Chemistry*, 25(4), 456-460.
- [43] Jovanovski, G., Tančeva, S., & Šoptrajanov, B. (1995). The SO₂ stretching vibrations in some metal saccharinates: spectra-structure correlations. *Spectroscopy letters*, 28(7), 1095-1109.
- [44] Siddiqi, K. S., Kureshy, R. I., Khan, N. H., Tabassum, S., & Zaidi, S. (1988). Schiff base derived from sulfane thoxazole and salicylaldehyde or thiophene-2-aldehydes. *Inorg Chem Acta*, 151, 95-100.
- [45] Zhu, L., Chen, N., Li, H., Song, F., Zhu, X., & Ziranxueban, H. S. D. (2004). 37 (4)(2003) 499-502, 509. In *Chemical Abstract*(Vol. 141, p. 374026).
- [46] Kozlov, N. S., Korotyshova, G. P., Rozhkova, N. G., & Andreeva, E. I. (1987). *Vesti Akad Navuk USSR Ser Khim Navuk*, 2 (1986). In *Chem. Abstr* (106, 155955).
- [47] Souane R, Isel F, Peruch F, Lutz PJ, Chimi CR. (2002), *Comp Rend Chim*,;5:43.
- [48] Zsigmond, Á., Horváth, A., & Notheisz, F. (2001). Effect of substituents on the Mn (III) Salen catalyzed oxidation of styrene. *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 171(1-2), 95-102.
- [49] Zsigmond, A., Notheisz, F., Fráter, Z., & Bäckvall, J. E. (1997). Selective oxidation of benzyl alcohol on a zeolite ship-in-a-bottle complex. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (108, 453-459). Elsevier.
- [50] Dehnert, J., & Juchemann, W. (1985). Azo group containing metal complex dyes, *Ger Offen*3, 337,591 (to BASF AG) 25 April. 1985, Appl 15 Oct. 1983. In *Chem Abstr* (103, 106288).
- [51] Khorrami, A. R., Naeimi, H., & Fakhari, A. R. (2004). Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base. *Talanta*, 64(1), 13-17.
- [52] Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., & Li, B. (2007). A schiff base zinc complex and its electroluminescent properties. *Thin Solid Films*, 515(7-8), 4080-4084.
- [53] Wei, X. Q., Lu, Z. Y., Zou, P., & Xie, M. G. (2003). Synthesis of two blue-light-emitting complexes with Schiff base calixarene as the ligand. *Chinese Chemical Letters*, 14(3), 263-266.

- [54] Anis, I., Aslam, M., Noreen, Z., Afza, N., Hussain, A., Safder, M., & Chaudhry, A. H. (2013). A review (part a)–general applications of schiff base transition metal complexes. *Int J Curr Pharm Res*, 5(2), 21-24.
- [55] Gupta, V. K., Goyal, R. N., Jain, A. K., & Sharma, R. A. (2009). Aluminium (III)-selective PVC membrane sensor based on a Schiff base complex of N, N'-bis (salicylidene)-1, 2-cyclohexanediamine. *Electrochimica Acta*, 54(11), 3218-3224.
- [56] Gupta, V. K., Singh, A. K., Mehtab, S., & Gupta, B. (2006). A cobalt (II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N, N'-bis (salicylidene)-3, 4-diaminotoluene. *Analytica chimica acta*, 566(1), 5-10.
- [57] Keypour, H., Salehzadeh, S., & Parish, R. (2002). Synthesis of two potentially heptadentate (N4O3) Schiff-base ligands derived from condensation of tris (3-aminopropyl)-amine and salicylaldehyde or 4-hydroxysalicylaldehyde. nickel (II) and copper (II) complexes of the former ligand. *Molecules*, 7(2), 140-144.
- [58] Chohan, Z. H., Munawar, A., & Supuran, C. T. (2001). Transition metal ion complexes of Schiff-bases. Synthesis, characterization and antibacterial properties. *Metal-based drugs*, 8(3), 137-143.
- [59] Armstrong, L. G., & Lindoy, L. F. (1975). Nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands. I. Nickel (II) complexes of a new series of cyclic ligands derived from salicylaldehydes. *Inorganic Chemistry*, 14(6), 1322-1326.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: abdul4fu@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. **Abdulbari Hezam**, Betül Karadoğan, Fikriye Tuncel Elmalı, "Synthesis and Characterization of Two New Schiff Bases and Their Metal Complexes", 4th International Scientific Research Congress (UBAK), 14-17 February 2019, Yalova, Turkey.

