

Bazı karbazol schiff bazlarının katyon bağlama özelliklerinin kondüktometrik incelenmesi

Baki ÇİÇEK^{1,*}, Ümit ÇALIŞIR^{1,2}

¹Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir.

²Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kezer Kampüsü, Siirt.

Geliş Tarihi (Received Date): 29.07.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 24.08.2017

Özet

Bu çalışmada (Z)-9-butyl- N-(2,3,4-trimethoxybenzylidene)-9H-carbazol-3-amine (Schiff-Karbazol-Anisol, SKA) ve (Z)-3-((9-octyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)benzene-1,2-diol (Schiff-Karbazol-Fenol, SKF) orijinal karbazol schiff bazlar ile insan vücudu için büyük önem arz eden $AgNO_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$ metal iyonları arasında % 50 etanol/su ikili karışımında $25^\circ C$ 'de kompleksleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla iletkenlik davranışları ölçüldü. İletkenlik parametreleri (K , A ve α) kullanılarak ligand-katyon kompleksinin kompleksleşme sabiti (K_e) ve Serbest Entalpi (ΔG^0) hesaplandı. Kondüktometrik olarak yapılan çalışmalar sonucunda SKA bileşiği için kompleksleşme sabiti $Fe^{2+} > Mg^{2+} > Ag^+ > Ca^{2+} > Zn^{2+}$ yönünde azalırken, SKF bileşiği için $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ag^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ yönünde değiştiği tespit edilmiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre ligandlar metal sensörü, enzim inhibitörü ve biyolojik uygulamalarda kullanılabilirler.

Anahtar kelimeler: Elektriksel iletkenlik, kompleks oluşum sabiti, etanol/su karışımı, Kondüktometri.

Conductometric investigation of cation bonding properties of some carbazole schiff bases

Abstract

In this work, the effect of (Z) -9-butyl-N-(2,3,4-trimethoxybenzylidene)-9H-carbazole-3-amine (Schiff-carbazole-anisole, SKA) and (Z)-3-((9-octyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)benzene-1,2-diol (Schiff-carbazole-phenol, SKF) Carbazole schiff base ligands with $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$ metal ions conductivity behaviors were measured to determine the complexing properties at $25^\circ C$ in a 50% ethanol / water mixture. The

* Baki ÇİÇEK, bcicek@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1257-1188>.

Ümit ÇALIŞIR, umitalisir@siirt.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7699-2008>.

Complexation Constant (Ke) and Free Enthalpy (ΔG^θ) of the ligand-cation complex were calculated using the conductivity parameters (K, Λ and α). Although, it was found that the complexation constant was decreased in the direction of $Fe^{2+} > Mg^{2+} > Ag^+ > Ca^{2+} > Zn^{2+}$ for the SKA compound, it was detected that $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ag^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ for the SKF compound as a result of the conductometric studies. According to the results of this study, ligands can be used in metal sensor, enzyme inhibitor and biological applications.

Keywords: *Electrical conductivity, Complex formation constant, Ethanol / water mixture, Conductometry.*

1. Giriş

Schiff bazlar ilk defa H.Schiff tarafından 1869 yılında sentezlemiştir. Schiff bazları $R_1CH=NR_2$ genel formülüyle gösterilmektedir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve $C=N$ grubu içeren bileşikler R_1 ve R_2 aril veya alkil sübtütientleridir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının ağır metallerle oldukça kararlı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir [1,2].

Herhangi bir ligandın bulunduğu bir ortamda elektrolitik bir çözeltinin iletkenlik ölçümleri bazı önemli bilgilere ulaşmaya imkân sağlamaktadır. Çözeltinin elektrolit olmasını sağlayan katyonlar ile ligand arasındaki kompleksleşmenin ortaya çıkarılması ve çözeltideki ligand elektrolit kompleksinin taşınması bunlardan ikisidir. Bu verilerin analizi ligand bileşiği-katyon kompleksi hareketliliğini (alan direnişi başına hız), crown bileşiği elektrolit kompleksinin iyon-çifti dissosiyasyon sabitini (K_D) ve bu iyon çiftinin en yakın yaklaşma mesafesini verir (α) [3].

İkili karışımli sulu çözeltiler organik kimyada mekanistik ve sentetik çalışmalardan, biyofiziksel kimyaya uygulanmaktadır. Makro halkalı bileşiklerin katyon komplekslerinin kararlılık sabitlerinin belirlenmesi amacıyla daha çok potansiyometri, NMR teknikleri, voltametri ve çözünürlük yöntemleri kullanılmasına karşın kondüktometri de çözelti sitemlerindeki çok düşük derişimlerde ölçüm yapabilmesi sebebiyle tercih edilen pratik yöntemlerden biri olarak kullanılmaktadır [3-13].

Bir elektrolitik çözeltinin iletkenlik ölçümleri, makro halkalı bir bileşiğin varlığında iki değerli bilgiye ulaşılmasına öncülük eder. Birincisi makro halkalı bileşik ve elektroliti oluşturan katyonlar arasında kompleksleşmenin tayinidir. Bu sayede ligand-katyon kompleksinin kararlılık sabiti kondüktometrik verilerden belirlenebilmektedir. İkinci önemli bilgi ise çözeltideki makro halkalı bileşik ile elektrolit kompleksinin taşınmasıdır. Taşınma verilerinin analizi ligand-katyon kompleksinin hareketliliğini, ligand-katyon kompleksi iyon çifti dissosiyasyon sabitinin (K_D) hesaplanmasına imkân sağlar [4,8].

Kondüktometri çözelti sistemlerinde oldukça düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle ölçüm alınmasını sağlamaktadır. Ancak multikatyon sistemlerinde çalışmak mümkün değildir [8,12].

Organik kimyada ve kimyanın diğer dallarında sık sık dioksan-su ikili karışımlar kullanılır. Burada amaç yüksek dielektrik sabitine sahip bir çözeltide çok düşük derişimlerle iletkenlik ölçümleri yapabilmektir. Böylece katyon bir katyon-ligand bileşigi kompleksi; bir kompleksleşmemiş katyon ve anyon arasındaki assosiyasyon ve viskozite değişiklikleri için düzeltmeler ihmal edilir [3,5,9-12].

Sentezlenen birçok schiff bazların metal komplekslerinin kullanım alanı geniş bir perspektife sahiptir. Yapılan çalışmalarda; bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin, antikanser aktivitesinin belirlenmesinde ve antioksidan aktivitelerinin incelenmesi amacıyla sık sık ilgi odağı olmuştur. Ayrıca aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyar madde endüstrisinde kullanılmaktadır [2,14-17]. Schiff bazlar metal iyonlarına olan ilgileri ve kolay sentezlenebilme özellikleri sebebiyle ilgi çekici bileşiklerdir [13,14].

Bu çalışmada, *SKA* ve *SKF* karbazol schiff bazlarının *kondüktometrik* yöntem kullanılarak vücutta önemli biyolojik işlevlere sahip $AgNO_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$ tuzlarının katyonlarıyla kompleks oluşum sabitleri alkol/su ortamında belirlenmiştir [3,12,18,19].

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Kondüktometrik metot

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıklarda ticari olarak temin edilmiştir. Ayrıca bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Çözeltilerde Thermo Scientific marka Smartpure2 model ultra saf su cihazından elde edilen saf su kullanılmıştır. Etanol ise Sigma Aldrich marka olup HPLC saflıktadır (CHROMASOLV, absolute, for HPLC, ≥ 99.8). Metal katyonları için $AgNO_3$ (Sigma Aldrich, ≥ 99.5), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck), $CaCl_2$ (pure, granül, Carlo Erba, ≥ 90), $MgCl_2$ (Roth, ≥ 98.5), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma Aldrich, $99.5-104.5$) kullanılmıştır. Tartım işlemleri KERN ABJ (d=0.1 mg) hassas terazi ile yapılmıştır. Pipetaj işlemlerinde ErgOne ve Brand marka otomatik pipetler ve çözelti ilavesinde Brand marka 0.5-5 mL ve 1-10 mL dispanserler kullanılmıştır. Ligandların homojen bir şekilde çözülebilmesi için Bandolin marka Sonorex kullanılmıştır. IKA C-MAG HS-7 marka-model manyetik karıştırıcı ve Hanna marka HI 2211 model pH metre (probu HI1131) kullanılmıştır. İletkenlik ölçümlerinde Mettler Toledo SevenCompact Conductivity S230 kondüktometre ve Mettler Toledo InLab 741 ISM elektrot kullanılmıştır.

Bütün kondüktometrik deneyler $25^\circ C$ 'deki sıcaklık hücresinde gerçekleştirilmiştir. İletkenliği ölçülecek çözelti iletkenlik hücresine konup magnet ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur. Çözelti sabit hızda karıştırılır halde tutulup sabit sıcaklığa gelmesi için her seferinde 3 (üç) dakika bekletilmiştir. Takiben çözelti içerisine elektrot daldırılarak elektrotla dengeye gelmesi için 2 dakika daha bekletilmiştir. Çözeltiler 5 (beş) saniye arayla standart 10 (on) ölçüm alınmıştır. Tüm işlemler 2 (iki) paralel analiz ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçların ortalaması hesaplamalarda kullanılmıştır.

3. Sonuçlar ve tartışma

İletkenlik verileri kullanılarak Tablo 1’de verilen Kompleksleşme Sabiti (K_e) ve Serbest Entalpi (ΔG^θ) değerleri 1-15 eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Su/etanol karışımında (1:1) oranda kompleks oluşum sabitleri K_e (2) eşitliği ile hesaplanmıştır. Su/etanol karışımında Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , nin iyon-schiff bazı komplekslerinin eşdeğer iletkenlik değerleri incelenmiştir.

Daha çok taç eterlerin kompleksleşmelerinde kullanılan eşitlikler a:b (M:L) kompleksinin oluşması amacıyla şöyle yazılabilir;



Burada, M^{m+} , L ve α sırasıyla katyon, ligand ve serbest katyon oranını simgeler. Bunun sonucu olarak farklı oranlarda kompleks oluşumu için K_e denge sabiti aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir;

$$K_e = \frac{M_aL_b^{m+}}{[M^{m+}]^a[L]^b} \quad (2)$$

$$C_M/C_L = 1 \quad (3)$$

$$C_M = [M_a^{m+}] + [M_aL_b^{m+}] \quad (4)$$

$$C_L = [L_b] + [M_aL_b^{m+}] \quad (5)$$

$$\alpha = [M_a^{m+}]/C_M \quad (6)$$

$$P = \frac{[M_aL_b^{m+}]}{C_M} = \frac{K_e[L_b]}{1 + K_e[L_b]} \quad (7)$$

Gözlenen iletkenlik, K, şu şekilde verilirse;

$$K = K_{M_a}^{m+} + K_{M_aL_b}^{m+} \quad (8)$$

Molar iletkenlikler

$$\Lambda_{MAm} = \frac{K_{MAa}^{m+}}{[M_a^{m+}]} \quad (9)$$

$$\Lambda_{M_aL_b}^{m+} = \frac{K_{M_aL_b}^{m+}}{[M_aL_b^{m+}]} \quad (10)$$

$$\Lambda = \frac{K}{C_M} \quad (11)$$

$$\Lambda = \alpha\Lambda_{M_a}^{m+} + (1 + \alpha)\Lambda_{M_aL_b}^{m+} \quad (12)$$

Eşitlik (12)'nin bir sonucu olarak eşitlik (2) yeniden yazılırsa;

$$K_e = \frac{\alpha\Lambda_{M_a}^{m+} - \Lambda}{(\Lambda - \Lambda_{M_aL_b}^{m+})[L_b]} \quad (13)$$

Ayrıca

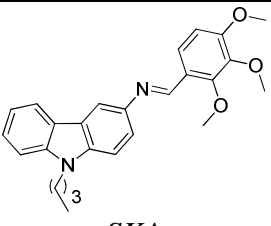
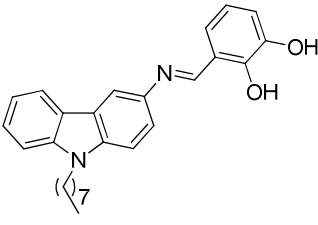
$$[L_b] = C_L - C_M \cdot P \quad (14)$$

yerine yazılıp düzenlenirse

$$[L_b] = C_L - C_M \cdot (\alpha\Lambda_{M_a}^{m+} - \Lambda) / (\alpha\Lambda_{M_a}^{m+} - \Lambda_{M_aL_b}^{m+}) \quad (15)$$

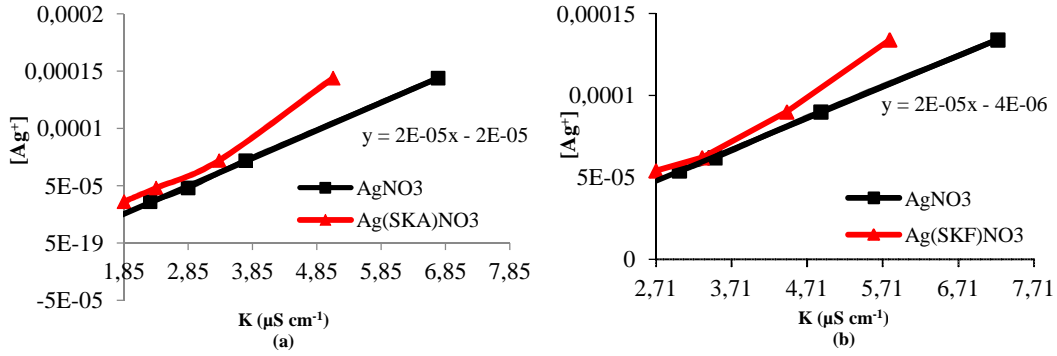
eşitliği elde edilir. Burada C_M , C_L metal katyonu ve ligandın toplam konsantrasyonu; $[M_a^{m+}]$, $[L_b]$ ve $[M_aL_b^{m+}]$ sırasıyla kompleksleşmemiş katyon, kompleksleşmemiş ligand ve kompleksleşmiş katyonu ifade eder. P, 1:1 kompleksleşmede ligandın veya kompleksleşen katyonun deneysel mol kesri; a ve b kompleksleşmenin farklı derecelerini; $K_{M_aL_b}^{m+}$ ve $K_{M_a}^{m+}$ ligand elektrolit kompleksi ve elektrolitin gözlenen iletkenliklerini; $\Lambda_{M_a}^{m+}$ ve $\Lambda_{M_aL_b}^{m+}$ elektrolitin ve ligand-elektrolit kompleksinin düzenlenen molar iletkenliklerini göstermektedir [3,12].

Tablo 1. 25 °C 'de % 50 etanol/su karışımlarında SKA ve SKF schiff bazları ile AgNO₃, CaCl₂, MgCl₂, FeSO₄, ZnSO₄ tuzlarının kompleksleşme parametreleri.

| Karbazol Schiff Bazları | Katyon | K_e (1:1) | $\log K_e$ (1:1) | $-\Delta G^\theta$ 1:1 | Corr. Coeff. |
|--|------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|---------------------|
|  <p>SKA</p> | Ag ⁺ | 8611.76 | 3.93 | 5365.20 | 0.9995 |
| | Ca ²⁺ | 4974.40 | 3.70 | 5040.20 | 0.9997 |
| | Fe ²⁺ | 11799.19 | 4.07 | 5551.60 | 0.9990 |
| | Mg ²⁺ | 9651.34 | 3.98 | 5432.70 | 0.9973 |
| | Zn ²⁺ | 3230.94 | 3.51 | 4784.70 | 0.9988 |
|  <p>SKF</p> | Ag ⁺ | 1237.39 | 3.09 | 4216.40 | 0.9998 |
| | Ca ²⁺ | 602.70 | 2.78 | 3790.40 | 0.9992 |
| | Fe ²⁺ | 1792.00 | 3.25 | 4435.70 | 0.9998 |
| | Mg ²⁺ | 1078.23 | 3.03 | 4134.90 | 0.9989 |
| | Zn ²⁺ | 2755.75 | 3.44 | 4690.49 | 0.9998 |

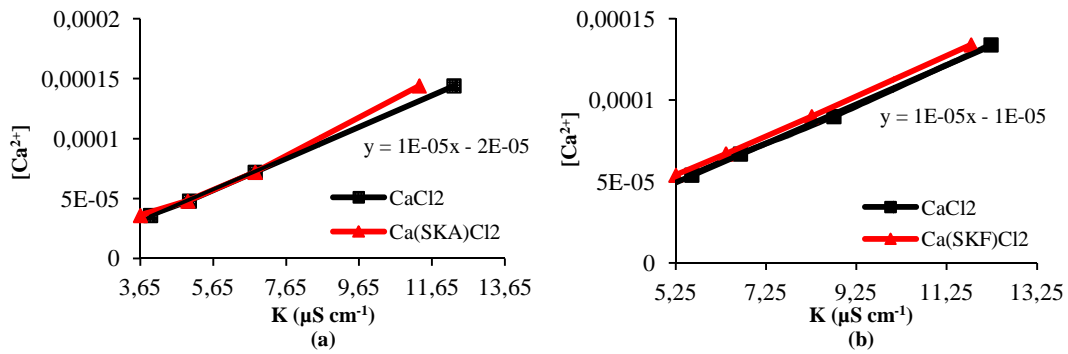
SKA ve SKF ligandlarının AgNO₃, CaCl₂, MgCl₂, FeSO₄, ZnSO₄ tuzlarıyla 25°C'de % 50 su/etanol karışımlarında yapılan iletkenlik çalışmaları ile elde edilen verilerden çizilen grafikler (Şekil 1-5 a/b) yardımıyla kompleksleşme kabiliyetleri incelenmiştir.

SKA ve *SKF* ligandlarının AgNO_3 ile kompleksleşmelerine ait Şekil 1 (a) ve (b)' de verilen grafikler incelendiğinde her iki ligandın da benzer özellikler gösterdiği anlaşılmaktadır. Bunu en güzel yüksek derişimler ve düşük derişimlerdeki davranışları incelenerek anlamak mümkündür. Her iki ligand da yüksek derişimlerde daha yüksek kompleksleşme oranına sahiptir. Burada beklenen serbest hidroksil grupları içeren ligandın daha yüksek kompleksleşme yapmasıdır. Çünkü kolayca proton kaybederek metal katyonlarını bağlayabilir. Ancak Ag^+ yumuşak bir Lewis Asiti olduğundan sert bir baz olan $-\text{OH}$ grubuna bağlanması çok tercih edilen bir durum değildir. Bu sebeple *SKF* bileşiği, *SKA*'ya göre gümüş iyonu ile daha çok kompleksleşmeye yatkındır. Tablo 1'deki K_e ve ΔG değerleri sonuçları desteklemektedir.



Şekil 1. 25 °C da % 50 etanol/su karışımlarında AgNO_3 ile *SKA* (a) ve *SKF* (b) kompleksleri için gözlenen iletkenlik (K ($\mu\text{S cm}^{-1}$) karşı $[\text{Ag}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu değişimi grafikleri.

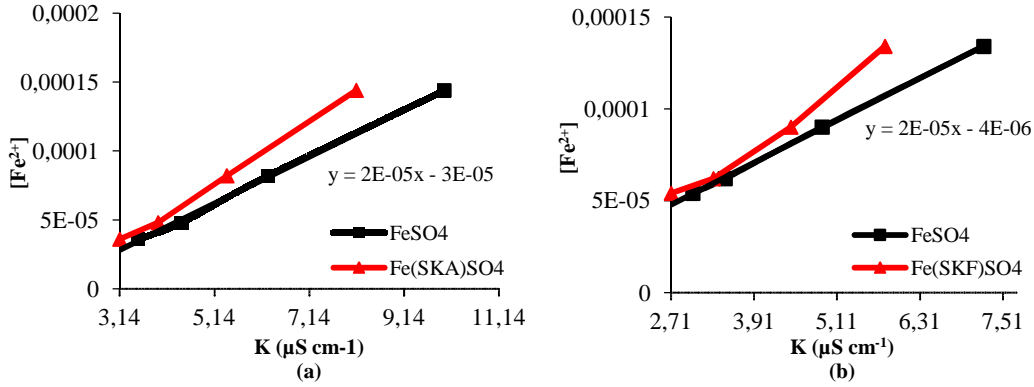
CaCl_2 ile *SKA* ve *SKF* ligandlarının kompleksleşmelerine ait Şekil 2 (a) ve (b)' de verilen grafikler incelendiğinde her iki ligandın benzer şekilde zayıf kompleksleşme gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum kompleksleşmede hem yüksek derişimde hem de düşük derişimde herhangi bir büyük farklılık oluşturmamıştır. Ancak çok küçük miktar da olsa hem Şekil 2 (a) ve (b) hem de Tablo 1'deki kompleksleşme sabitlerinden bir kompleksleşme meydana geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 2. 25 °C da % 50 etanol/su karışımlarında CaCl_2 ile *SKA* (a) ve *SKF* (b) kompleksleri için gözlenen iletkenlik (K ($\mu\text{S cm}^{-1}$) karşı $[\text{Ca}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu değişimi grafikleri.

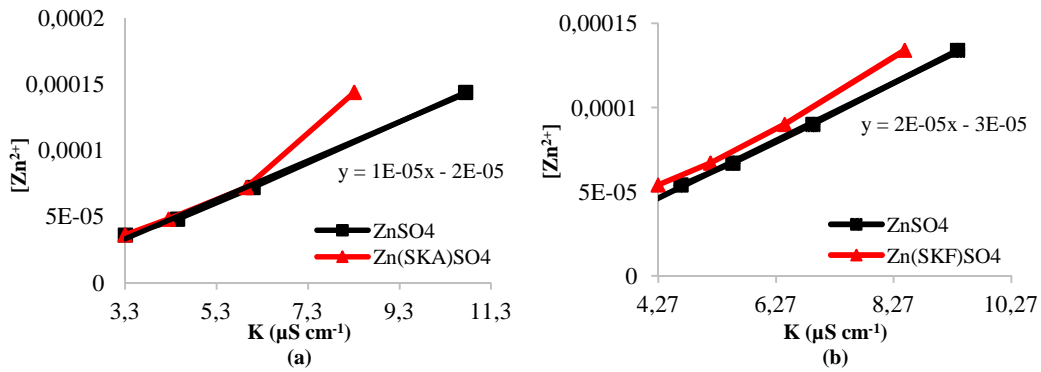
Şekil 3 (a) ve (b)'de ise farklı bir durum söz konusudur. Yüksek derişimlerde her iki ligandın da demir (II) iyonu ile daha yüksek kompleksleşme yaptığı açıkça görülmektedir. Her iki ligandın da kompleksleşme grafikleri aynı olmasına karşın Tablo

1 incelendiğinde Serbest Gibbs Enerjisi ($5551.60 > 4435.70$) *SKA*'nın, *SKF* ligandından büyüktür. Buradan anlaşılacağı üzere molekül üzerinde serbest hidroksil gurubu bulunduran Schiff bazının demir (II) iyonu ile kompleksleşmesi daha azdır. En yüksek kompleksleşme yüzdesine sahip demir (II) iyonu için Şekil 6 (a)'da muhtemel demir (II)-*SKA* kompleksi mekanizması verilmiştir.



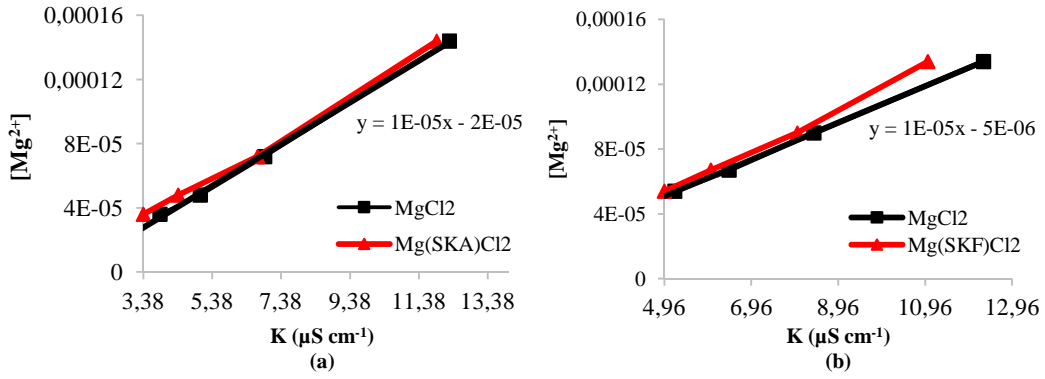
Şekil 3. 25 °C da % 50 etanol/su karışımlarında FeSO₄ ile *SKA* (a) ve *SKF* (b) kompleksleri için gözlenen iletkenlik (K (μS cm⁻¹) karşı [Fe²⁺] (mol L⁻¹) iyonu değişimi grafikleri.

Şekil 4 (a) ve (b) incelendiğinde yüksek derişimlerde her iki ligandın da Zn²⁺ iyonu ile daha yüksek kompleksleşme yaptığı açıkça görülmektedir. Ancak yüksek konsantrasyonda kompleksleşmeleri kıyaslandığında serbest hidroksil gurubu içermeyen ligandın daha yüksek Serbest Gibbs Enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Aynı ligandın düşük konsantrasyonlarda ise neredeyse hiç kompleksleşme yapmaması oldukça ilginçtir. Şekil 4 (b)'ye bakıldığında neredeyse seçilen tüm konsantrasyon aralığında benzer kompleksleşmeye sahip olduğu görülmektedir.



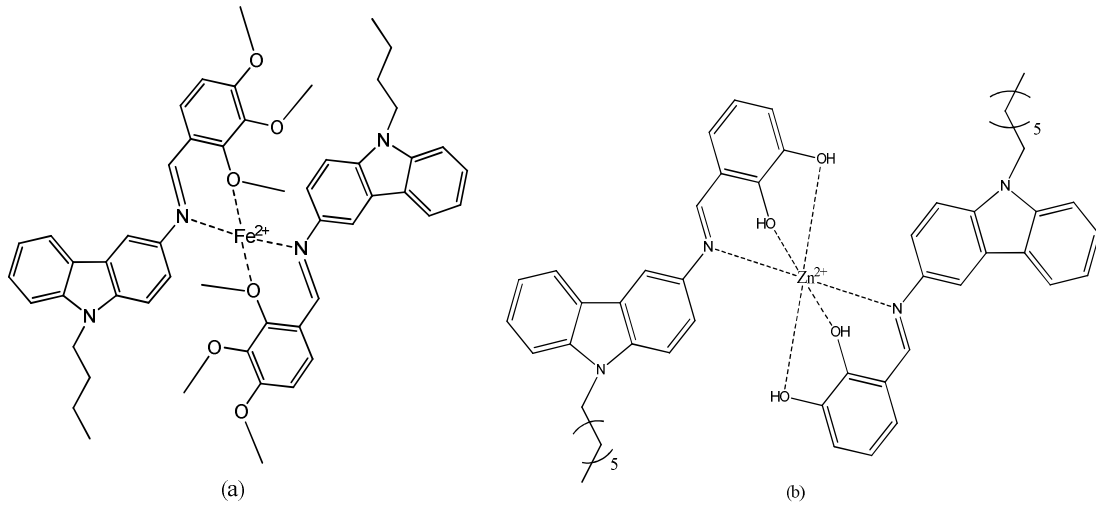
Şekil 4. 25 °C da % 50 etanol/su karışımlarında ZnSO₄ ile *SKA* (a) ve *SKF* (b) kompleksleri için gözlenen iletkenlik (K (μS cm⁻¹) karşı [Zn²⁺] (mol L⁻¹) iyonu değişimi grafikleri.

Mg²⁺ kasyonu için Şekil 5 incelendiğinde, dikkat çekici bir kompleksleşme söz konusu değildir. Genel olarak tüm konsantrasyonlarda sabit kompleksleşme söz konusudur. Ancak Şekil 5 (b) tamamen farklı bir durumu göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda kompleksleşme oranı artarken, düşük konsantrasyonlarda kompleksleşme oldukça azalmaktadır.



Şekil 5. 25 °C da % 50 etanol/su karışımlarında MgCl₂ ile SKA (a) ve SKF (b) kompleksleri için gözlenen iletkenlik (K (µS cm⁻¹) karşı [Mg²⁺] (mol L⁻¹) iyonu değişimi grafikleri.

Bu çalışmada özellikle canlı vücudunda önemli fonksiyonların yürütülmesinde görev üstlenmiş bazı metal iyonları seçilmiştir. Seçilen metal iyonları ile iki farklı fonksiyonel gruba sahip schiff bazlarının kondüktometrik olarak kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında SKA bileşiğinin en iyi kompleksleşme yaptığı metal katyonu Fe²⁺ olarak tespit edilmiştir (Fe²⁺ > Mg²⁺ > Ag⁺ > Ca²⁺ > Zn²⁺). SKF bileşiğinin ise en iyi kompleksleşme yaptığı metal katyonu Zn²⁺ iyonudur (Zn²⁺ > Fe²⁺ > Ag⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺).



Şekil 6. Muhtemel SKA-demir (II) (a) ve SKF-çinko (b) komplekslerinin etki mekanizması.

Oluşturulan demir ve çinko kompleks yapıları Şekil 6 (a) ve (b)'de verilmiştir. Çalışmada tercih edilen ligandlar serbest hidroksil grupları ve metoksi grupları içermesi durumlarından azometin grubu ile kompleksleşmeye girmesi olasıdır. Bu sonuçlar doğrultusunda her iki ligandın da enzim aktivite çalışmalarında kullanılabilirliği açığa çıkmıştır. Serbest hidroksil içeren SKF bileşiği karbonik anhidraz gibi aktif bölgesinde Zn²⁺ iyonu içeren enzimlerin inhibisyon aktivasyon çalışmalarında kullanılabilmesi söz konusudur. Ayrıca bir diğer ligand olan ve fonksiyonel grup olarak metoksi grupları içeren schiff bazının (SKA) ise daha çok

hemogloblin, miyogloblin gibi vücutta hayati işlevlere sahip biyolojik yapıların inhibisyon- aktivasyon çalışmalarında kullanılabilmesi olasıdır.

Teşekkür

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından BAP 2017/182 Nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Schiff, H. Liebigs Annlen der Chemie, 150-197, Public Domain, Google-digitized, (1869).
- [2] Özbülül, A. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana (2016).
- [3] Çiçek, B., Tetra-aza coronandların sentezleri ve kompleksleşme yeteneklerinin potansiyometrik, kondüktometrik ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri ile belirlenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2002).
- [4] Cherif, E., Manaa, S. ve Othman, T., The correlation properties of poly(vinylpyrrolidone) in N,N-dimethylformamide + water by conductometric study, **Fluid Phase Equilibria**, 401, 82–8715, (2015).
- [5] Çiçek, B., Çakır, Ü. ve Azizoglu, A., The associations of macrocyclic ethers with cations in 1,4-dioxane/ water mixtures; Potentiometric Na⁺ and K⁺ binding measurements and computational study, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 72, 121-125, (2012).
- [6] Çiçek, B. ve Onbaşıoğlu, Z., Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithio crown ethers, **Heterocyclic Communications**, 22, 6, 329–332, (2016).
- [7] Cicek, B ve Yıldız, A., Synthesis, metal ion complexation and computational studies of thio oxocrown ethers, **Molecules**, 16, 8670-8683, (2011).
- [8] Abdurrahmanoglu, S., Gündüz, C., Çakır, Ü., Çiçek, B. ve Bulut, M., The synthesis and complexation study of some coumestan and coumestan analog derivatives of crown ethers using conductometry, **Dyes and Pigments**, 65, 197-204, (2005).
- [9] Erk, Ç., Çakır, Ü. ve Çiçek, B., The association constant of macrocyclic ether-cation interactions in 1,4-dioxane/water mixtures. III [1] Effect of temperature on the binding, **Journal für praktische Chemie**, 341, 6, 584-587, (1999).
- [10] Erk, Ç., Çakır, Ü. ve Çiçek, B., Estimation of Li⁺, K⁺ and Ca²⁺ Complexation with [12]crown-4, [15]crown-5 and [18]crown-6 Using a Na⁺ ISE in Dioxane-Water, Part IV Cation Equilibrium Constants of Macrocyclic Ethers with Ion Selective Electrodes, **Mikrochimica Acta**, 132, 79–82, (1999).
- [11] Çakır, Ü., Çiçek, B. ve Erk, Ç., The association constants of macrocyclic ether-cation interactions in dioxane/water mixtures, Part II, **Molecular Recognition and Inclusion**, 275-278, (1998).
- [12] Çiçek, B., Çakır, Ü. ve Erk, Ç., The determination of crown-cation complexation behavior in dioxane/water mixtures by conductometric studies, **Polymers for Advanced Technologies**, 9, 831–836, (1998).

- [13] Çiçek, B. ve Çalışır, Ü., Characterization and synthesis of some novel carbazole schiff bases, **ICMCE 2015 : XIII International Conference on Materials and Chemical Engineering**, Mini-oral presentation, 26-27 January 2015, Jeddah, Saudi Arabia.
- [14] Dutta, K., Deha, R.C. ve Das, D.K., A new fluorescent and electrochemical Zn²⁺ ion sensor based on schiff base derived from benzil and L-tryptophan, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 124, 124–129, (2014).
- [15] Kuz'min, V.E., Artemenko, A.G., Lozytska, R.N., Fedtchouk, A.S., Lozitsky, V.P., Muratov, E.N. ve Mescheriakov, A.K., Investigation of anticancer activity of macrocyclic Schiff bases by means of 4D-QSAR based on simplex representation of molecular structure, **SAR and QSAR in Environmental Research**, 16, 3, (2005).
- [16] Vančo, J., Švajlenová, O., Račanská, E., Muselík, J. ve Valentová, J., Antiradical activity of different copper(II) Schiff base complexes and their effect on alloxan-induced diabetes, **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, 18, 155-161, (2004).
- [17] Guo, Z., Xing, R., Liu, S., Yu, H. ve Wang, P., The synthesis and antioxidant activity of the Schiff bases of chitosan and carboxymethyl chitosan, **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 15, 4600-4603, (2005).
- [18] Camadan, Y., Akkemik, E., Çalışır, Ü. ve Çiçek, B., Investigation of the Inhibitory Effects Some Schiff Bases on Isozymes hCA I and hCA II Purified From Human Erythrocytes, **4th International BAU Drug Development Congress**, Oral presentation, 13-15 October, Istanbul, Turkey.
- [19] Çiçek, B., Ergun, A. ve Gençer, N., Synthesis and Evaluation in vitro Effects of Some Macrocyclic Thiacyclic Ethers on Erythrocyte Carbonic Anhydrase I and II, **Asian Journal of Chemistry**, 24, 1–3, (2012).