

Salisilaldehit Türevinden Schiff Bazı Ligandının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi

Sümeysra TUNA YILDIRIM^{id}

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, 24100, Erzincan

Geliş / Received: 30/12/2018, Kabul / Accepted: 09/10/2019

Öz

Schiff bazları, yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan ligandlar arasında yer almaktadır ve bunların pratik hayatımızdaki önemi de gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmada, bir salisilaldehit türeviden olan 5-metoksisalisilaldehit ile *o*-aminofenol'ün reaksiyonundan bir Schiff bazı ligandı [5-metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (LH)] sentezlendi. Bu ligand ile Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² asetat tuzlarından kompleksleri hazırlandı. Schiff bazı ve kompleksleri elemental analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve TGA yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: schiff bazları, salisilaldehit, *o*-aminofenol, geçiş metal kompleksleri

Synthesis, Characterization of Schiff Base Ligand from Salicylaldehyde Derivative and Investigation of Some Transition Metal Complexes

Abstract

Schiff bases are among the widely used ligands due to their structural and biological properties and their importance in our practical life is increasing day by day. In this work, a Schiff base ligand [5-methoxysalicylidene-*o*-aminophenol (LH)] was synthesized from the reaction of 5-methoxysalicylaldehyde and *o*-aminophenol, a salicylaldehyde derivative. With using this ligand, complexes were prepared from Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² acetate salts. The Schiff base and complexes were identified by using Elemental Analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, Magnetic Susceptibility and TGA as techniques.

Keywords: schiff bases, salicylaldehyde, *o*-aminophenol, transition metal complexes

1. Giriş

Schiff bazları, ilk olarak aminlerle (R-NH₂) aldehit ve ketonların reaksiyonundan 1864 yılında H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. İlk defa ligand olarak 1933 yılında kullanılmıştır (Pfeiffer et al., 1933). O zamandan beri azometin bileşiklerinin mekanizmaları, sentez reaksiyonları, ligand olarak davranışları ve bunların kompleks oluşturma özellikleri incelenmiştir (Tunalı ve Özkar, 1999). Günümüzde değişik özelliklere sahip birçok Schiff bazı ligandı ve bunların metal kompleksleri elde edilmiştir. Schiff bazları, yapısal ve

biyolojik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan ligantlar arasında yer almaktadır ve önemi de artmaktadır. Bu ligand ve kompleksler bazı ilaçların hazırlanmasında, tıpta ve eczacılıkta, biyolojik sistemlerde, kozmetikte, seracılıkta ve tarım alanında, boyar maddelerin üretiminde ve birçok sanayi dalında kullanılmaktadır (Roberts et al., 2017; Sharaby et al., 2017; Birbiçer, 1998; Serin ve Gök, 1988; Liu et al., 2018). Ayrıca çok geniş bir farmakolojik aktiviteye sahiptir. Bu da eser elementlerle

yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Bazı Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antikanser, antitümör, antioksidan özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir (Adbur et al., 2017; Mounira et al., 2018; Golcu et al., 2005; Diva et al., 2011; Rehman et al., 2004; Radha et al., 2018). Ayrıca bu ligand ve kompleksler, kanser tedavisinde ve kemoterapi de ilaç olarak da kullanılmaktadır. Günümüzde platin komplekslerinin ve Salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarının Galyum komplekslerinin kemoterapi de kullanıldığı bilinmektedir (Scovill et al., 1982; West and Pannell, 1989; Emad et al, 2017).

Bu çalışmada, 5-metoksisalisiliden-*o*-aminofenol ligandı ve bunun Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile komplekslerinin sentezleri gerçekleştirildi ve sentezlenen ligand ve komplekslerin yapılarının elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve TGA yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

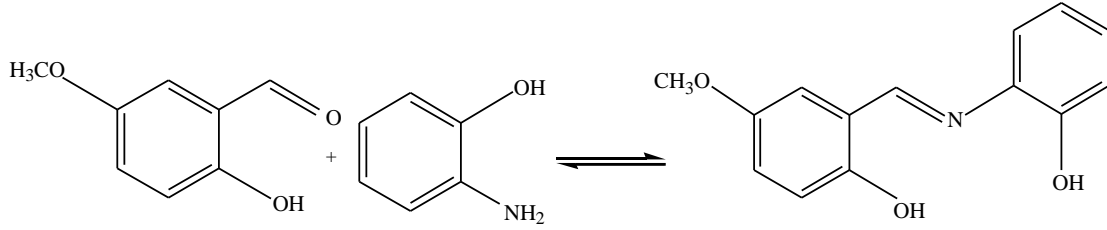
2. Materyal ve Metot

Ligand ve komplekslerin sentez ve karakterizasyon çalışmalarında 5-metoksisalisilaldehit (%98, Sigma-Aldrich), *o*-aminofenol (%99, Sigma-Aldrich), kobalt(II) asetat tetrahidrat (%99, Merck), nikel(II) asetat tetrahidrat (%99.9, Sigma-Aldrich), bakır(II) asetat monohidrat (%99, Merck), çinko(II) asetat dihidrat (%99.5, Merck), *p*-toluensülfonik asit (%98, Merck) ve çözücüler kullanılmıştır. Sentezlenen

bileşiklerin IR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında alınmış olup Termogravimetrik analizleri de Shimadzu model TGA-50 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Element analizleri LECO-932 CHNSO model element analiz cihazı, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR'ı Bruker DPX-400, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile CDCl₃ ve DMSO kullanılarak Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Test ve Analiz Laboratuvarları'nda alınmıştır. UV Spektrumları, Shimadzu 1240 model UV-Vis cihazı kullanılarak Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Analiz Laboratuvarında alınmıştır.

2.1. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (LH) Ligandının Sentezi

5-Metoksisalisilaldehit (1.52 g, 10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde *o*-aminofenol (1.09 g, 10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 5-metoksisalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de çoklu sentez cihazında reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 1). IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu turuncu rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi (Tuna, 2010; Abo-Aly, 2015).

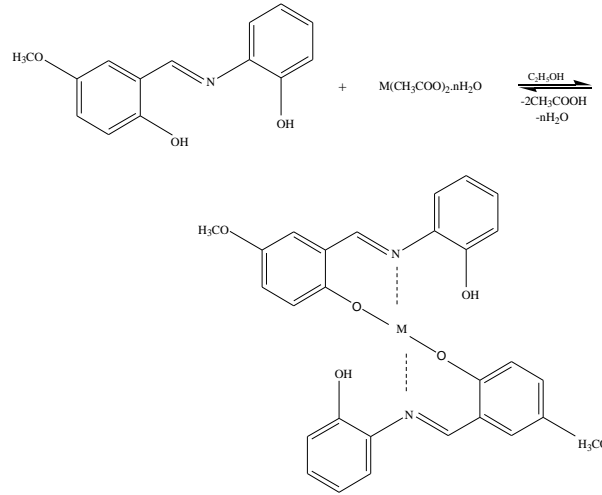


Şekil 1. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (LH) Ligandının Sentezi

2.2. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (LH) Ligandının Komplekslerinin Sentezi

Ligand (0.24 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen metal tuzu [kobalt (II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol), nikel (II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol), bakır (II) asetat monohidrat

(0.10 g, 0.50 mmol), çinko (II) asetat dihidrat (0.110 g, 0.50 mmol)] LH ligandının üzerine damla damla ilave edilerek 60 °C’de reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 2). Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi (Tuna, 2010)



Şekil 2. LH Ligandının Komplekslerinin Sentezi

3. Bulgular

5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (LH) ligandı ve komplekslerin sentezleri gerçekleştirildikten sonra ligand ve komplekslerin spektroskopik yöntemlerle

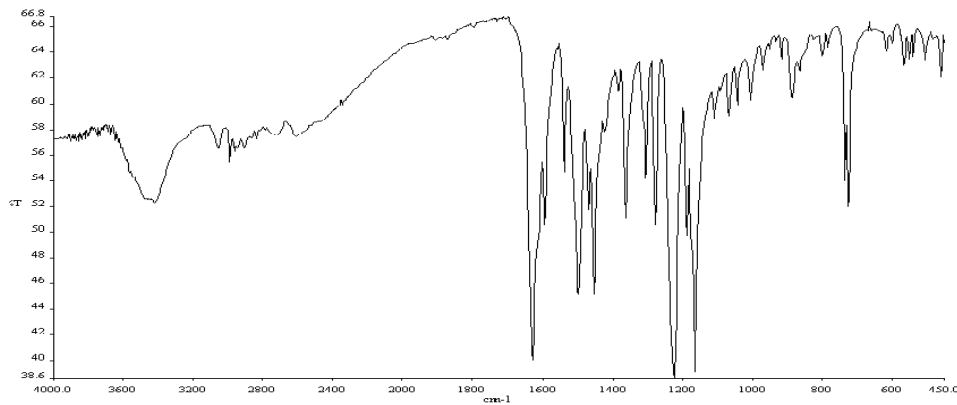
karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. (Uçan et al., 2014). Sentezlenen ligand ve komplekslerin bazı analitik ve fiziksel verileri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. [LH] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff}	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
LH	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	243.26	Koyu turuncu	-	61.00	69.12 (68.76)	5.39 (4.98)	5.76 (5.27)
[Co(L) ₂]	CoC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	543.44	Koyu kahverengi	4.09	41.00	61.88 (61.11)	4.45 (3.96)	5.15 (4.93)
[Ni(L) ₂]	NiC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	543.20	Kahverengi	2.71	46.00	61.91 (60.89)	4.45 (3.93)	5.16 (4.81)
[Cu(L) ₂]	CuC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	548.05	Koyu yeşil	1.70	44.00	61.36 (60.95)	4.41 (3.81)	5.11 (5.02)
[Zn(L) ₂]	ZnC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	549.90	Açık sarı	Dia.	44.00	61.16 (61.39)	4.40 (4.59)	5.09 (5.17)

LH ligandının KBr'de alınan IR spektrumunda karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimleridir. Diğer pikler, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde (Şekil 3) fenolik O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3420 cm⁻¹'de yayvan bir pik olarak görülmektedir. 1630 cm⁻¹'de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki -CH=N (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. LH ligandının IR spektrumunda, aromatik C-H zayıf piki

3053 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2930 cm⁻¹, C=C gerilme titreşimi 1540 cm⁻¹ ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1279 cm⁻¹'dedir. Değerler ligandın oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan 5-metoksisalisilaldehit'in IR spektrumunda 1640 cm⁻¹'de -C=O gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine -C=N gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumu da reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir (Brown, 1955).



Şekil 3. [LH] Ligandının IR Spektrumu

LH ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4, Şekil

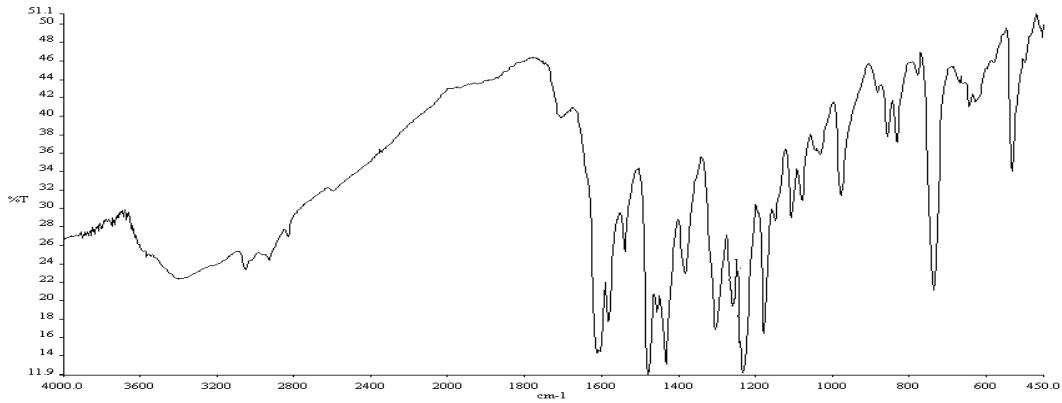
5, Şekil 6, Şekil 7), -C=N grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim vardır. Liganda imin varlığını gösteren ve

1630 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi 1610-1615 cm^{-1} düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen kayma, yapıda bulunan azometin grubundaki N atomunun M-N bağının oluşumunda yer aldığını vermektedir. Azot atomu ortaklanmamış elektronlarını elektronları metal iyonuna vermiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikindeki kaymada fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile

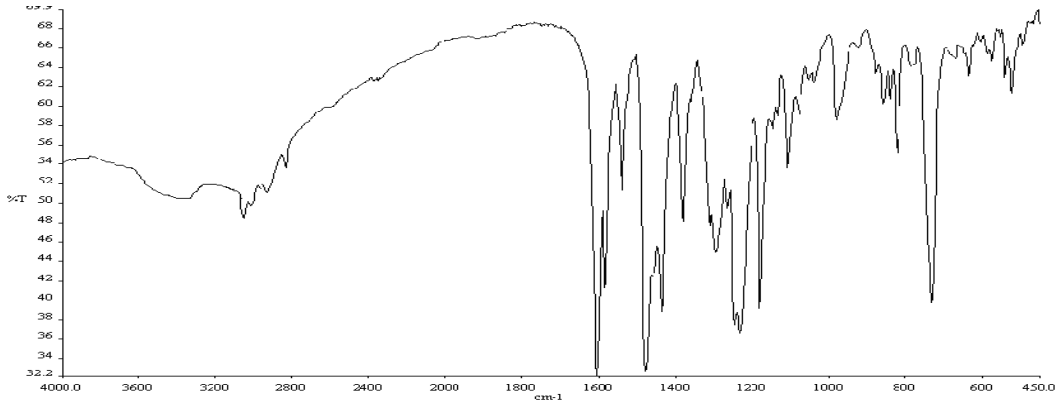
koordinasyona girdiğini göstermektedir (Hundekar and Sen, 1984). Bunun yanında 1279 cm^{-1} 'deki C-O gerilme titreşimi için band, komplekslerde kayma olarak gözlenmiştir. Bu da, kompleks oluşumunda protonunu atmış oksijenin metal iyonları ile koordine bağ oluşturduğunu desteklemektedir (Saxena and Tandon, 1984) (Tablo 2)

Tablo 2. [LH] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri

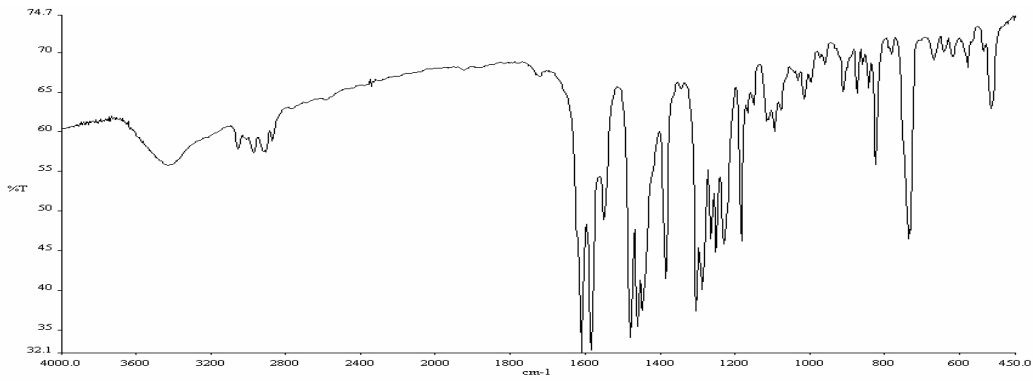
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
LH	3400-3500	3420	1630	1279
[Co(L) ₂]	3400-3500	-	1613	1258
[Ni(L) ₂]	3400-3500	-	1615	1265
[Cu(L) ₂]	3400-3500	-	1610	1269
[Zn(L) ₂]	3400-3500	-	1607	1263



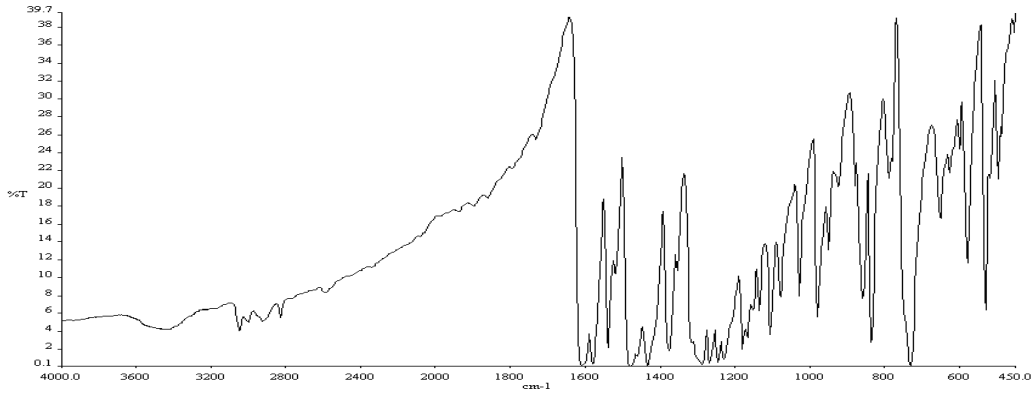
Şekil 4. [Co(L)₂] Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5. [Ni(L)₂] Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 6. [Cu(L)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

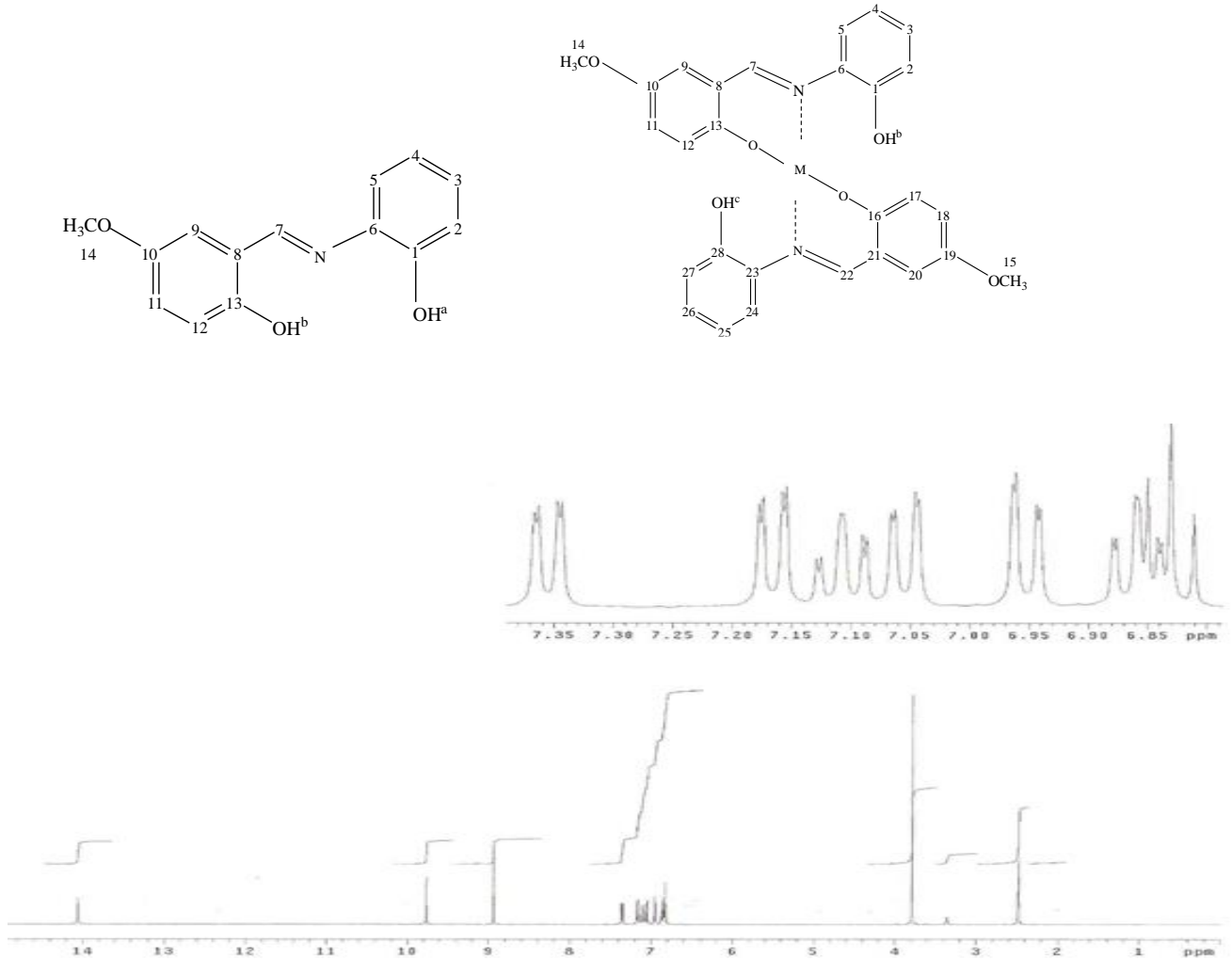


Şekil 7. [Zn(L)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

LH ligandının CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 8) fenolik OH grubu (H^b) protonuna ait 14.06 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir (Nelson et al., 1981). Spektrumda 8.94 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma

yapıdaki –CH=N grubunun H₇ protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiyet şeklinde 6.81-7.37 ppm aralığındadır. (Canpolat ve Kaya, 2003). İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H^a) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.77 ppm'de gözlenmiştir. Bazı değerler Tablo 3'de

verilmiştir. LH ligandının çinko çözünmemesi nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ kompleksinin CDCl_3 ve DMSO-d_6 'da iyi spektrumu alınamamıştır.



Şekil 8. [LH] Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Tablo 3. [LH] $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verileri

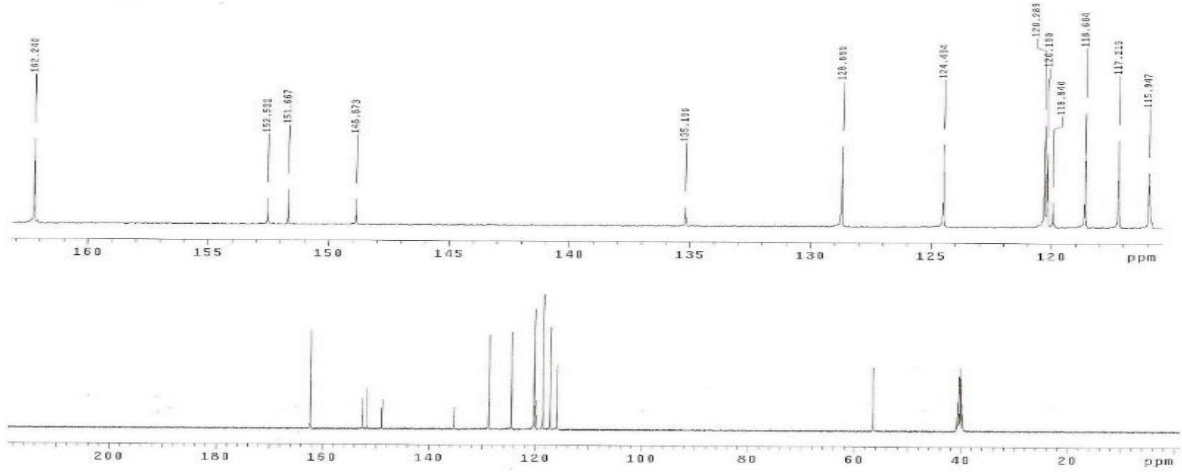
Bileşik	H ^b	H ^a	H ₇	Arom.-H
LH	14.06 (s, 1H)	9.77 (s, 1H)	8.94 (s, 1H)	6.81-7.37 (m, 7H)

LH ligandının CDCl_3 ve DMSO-d_6 karışımında alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumda (Şekil 9) C_{13} karbonuna ait kimyasal kayma 152.53 ppm'de gözlenirken C_1 karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.67 ppm'de gözlenmiştir. 162.24 ppm'de gözlenen

kimyasal kayma azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. C_6 karbonuna ait kimyasal kayma 135.19 ppm, C_8 karbonuna ait kimyasal kayma 117.21 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 115.95-135.19 ppm

aralığında gözlenmiştir, yani C₉, C₁₀, C₁₁ ve C₁₂ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 118.60, 119.94, 115.95, 148.87 ve 115.95 ppm iken C₅, C₄, C₃ ve C₂ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri 128.69, 120.49, 124.49 ve 120.19 ppm'dir. C₁₄ karbonuna ait kimyasal kayma ise 56.55

ppm'de gözlenmiştir (Canpolat, 2003; Levy and Nelson, 1972). Bazı değerler Tablo 4'de verilmiştir. LH ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆'da iyi çözünmemesi nedeniyle ¹³C-NMR spektrumu alınamamıştır.



Şekil 9. [LH] Ligandının ¹³C-NMR Spektrumu

Tablo 4. [LH] ligandının ¹³C-NMR Spektrum Verileri

Bileşik	C ₇	C ₁₃	C ₁	C ₆	C ₈	Ar.-C
LH	162.24	152.53	151.67	135.19	117.21	115.95-135.19

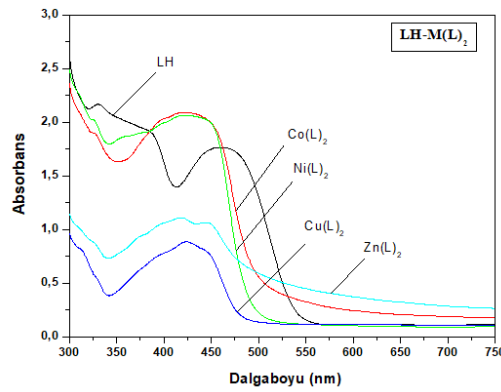
LH ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, LH ligandının metal tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olduğu görülmektedir. Ayrıca LH ligandının ve komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümleri Co⁺², Ni⁺² ve Cu⁺² komplekslerinin paramagnetik, Zn⁺² kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co⁺² kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.09 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d⁷ konfigürasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir (West, 1952). Ni⁺² kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.71 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize Ni(II) kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu

göstermektedir (Maurya et al., 2003). Cu⁺² kompleksi için ise μ_{eff} değeri 1.70 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Diamagnetik olan Zn(II) kompleksi d¹⁰ konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir (Çelik et al., 2002).

LH ligandı ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları (Şekil 10) incelendiğinde yaklaşık 294 nm'de bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. İmin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow \pi^*$ geçişi 362 nm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bu iki band -CH=N grubu için karakteristik olan bandlardır. Pik şiddetleri dikkate

alındığında komplekslerin pik şiddetlerinde ligandınkine göre bir azalma görülmüştür. Bunun yanında liganda 362 nm'de gözlenen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde 380-420 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu durum, imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında dalga boyunda kaymaya neden olmuştur. Bu kayma $-\text{CH}=\text{N}$ grubu ile metal iyonları

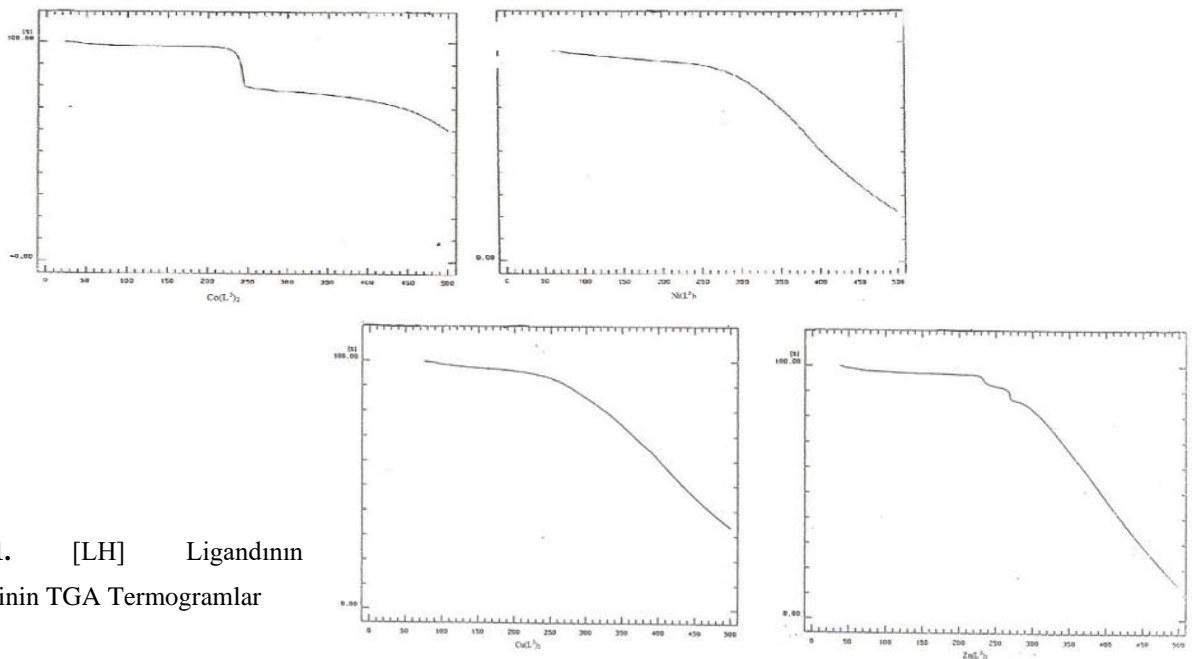
arasındaki etkileşimi göstermektedir. Komplekslerde 410-440 nm aralığında ortaya çıkan absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir. $\text{Co}(\text{L})_2$ kompleksinde 480 nm'deki pik ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (F), 525 nm'deki pik ise ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (P) geçişine işaret etmektedir. 452 nm'deki pik ise $\text{Ni}(\text{L})_2$ kompleksinin ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ (F) geçişine işaret etmektedir (Atkins et al, 1985; Yamada and Takeuchi, 1982; Wagner and Walker, 1983; Sharma et al., 1997).



Şekil 10. Ligand ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumu

Ligandının $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ komplekslerinin termogramlarında (Şekil 11), 25-260 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyunun olmadığını

göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen verilerde elemental analiz sonuçlarını desteklemektedir (Li et al., 1996; Hamide et al., 2018)



Şekil 11. [LH] Ligandının Komplekslerinin TGA Termogramları

4. Sonuç ve Tartışma

Sonuç olarak, bu çalışmada bir salisilaldehit türevi olan 5-metoksisalisilaldehit ile o-aminofenol'ün reaksiyonundan bir Schiff bazı ligandı [5-metoksisalisiliden-o-aminofenol (LH)] ve bu ligandın Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetatları ile reaksiyonundan kompleks sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen verilerden Co(II) , Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğuna, Cu(II) komplekslerinin ise koordinasyon sayısının 4 olduğu belirlenmiştir. Metal/Ligand oranının bütün komplekslerde 1:2 olduğu ve bütün Schiff bazlarının imin yapısındaki azot atomu ve fenolik oksijen atomu ile metal atomuna bağlandığı tespit edilmiştir.

5. Kaynaklar

Pfeiffer, P. Breith, E. Lubbe, E. Tsumaki, T. 1933, 'Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe', *Annalen Der Chemie*, 503, 84-127.

Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1999, 'Koordinasyon Bileşikleri', *Anorganik Kimya*, Ankara, 263-286.

Roberts, D.W. Schultz, T.W. Api, A.M., 2017, 'Skin Sensitization QMM for HRIPT NOEL Data: Aldehyde Schiff-Base Domain', *Chem. Res. Toxicol.*, 30(6), 1309-1316.

Sharaby, C.M. Amine, M.F. Hamed, A.A. 2017, 'Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primary ligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand', *J. Mol. Struct.*, 1134, 208-216.

Birbiçer N., 1998, 'Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi', Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 69s.

Serin, S., Gök, Y., 1988, 'Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi', *T. Kimya D.C.*, 12, 325-331.

Liu, X., Carolina Manzur, C., Novoa, N., Celedón, S., Carrillo, D., Hamon, J. R., 2018, 'Multidentate Unsymmetrically-Substituted Schiff Bases And Their Metal Complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis', *Coordination Chemistry Reviews*, 357, 144-172.

Abdur R., Afzal S., 2017, *Journal of Molecular Str.*, 1145,132-140.

Mounira M., Tahar D., Farida S., Soraya B., 2018, *Journal of Molecular Str.*,1151, 41-48.

Golcu A., Tümer M., Demirelli H., Wheatley R., 2005, 'Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity', *Inorg. Chim. Acta*, 358, 1785-1797.

Silva da C., Silva da D., Modolo L., Alves R., 2011, 'Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities', *J. Ad. Res.*, 2, 1-8.

Rehman W., Baloch M. K., Muhammad B., Badshah A., Khan K. M., 2004, 'Characteristic spectral studies and in vitro antifungal activity of some Schiff bases and their organotin (IV) complexes', *Chin. Sci. Bull.*, 49, 119-122.

Radha, V.P., Jone Kirubavathy, S., Chitra, S., 2018, 'Synthesis, characterization and biological investigations of novel Schiff base ligands containing imidazoline moiety and their Co(II) and Cu(II) complexes',

- Journal of Molecular Structure, 1165, 246-258.
- Scovill J.P., Klayman D. L., Franchino F.F., 1982, '2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents', *Journal of Medicinal Chemistry*, 25 (10), 1261-1264.
- West D.X., Pannell L.K., 1989, 'Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-oxide 2 the N-4-Dimethyl Derivative', *Transition Metal Chemistry*, 14 (6), 457-462.
- Emad Y., Ahmed M., Khulood S., Nadia S., Bashar A., 2017, *Arabian J. of Chemistry*, 10, 1639–164.
- Tuna, S., 'Aromatik Amin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi', 2010, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Abo-Aly M.M., Salem A.M., Sayed M.A., Abdel A., 2015, *Spectroch. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136, 993–1000.
- Uçan, Y. S., 2014, 'Synthesis, Spectral, Thermal, and Magnetic Studies of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with N₂O₂ Donor Groups', *Russian Journal of General Chemistry*, 84 1819-1824.
- Brown, J.F., 1955, 'The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds', *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6341-6351.
- Hundekar, A.M. and Sen, D.N., 1984, 'Preparation and Characterization of Metal Complexes of N-Acetyl-Aroylferrocenyl Hydrazides', *Indian J. Chem. A.*, 23(6), 477-479.
- Saxena, A. And Tandon, J.P., 1984, 'Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones', *Polyhedron*, 3(6), 681-688.
- Nelson, S.M., Knox, C.V., McCann, M. And Drew, M.G.B., 1981, 'Metal-Ion-Controlled Transamination in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Base Ligands-Reactions of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarboxyl Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine', *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 8, 1669-1677.
- Canpolat, E. And Kaya, M., 2003, 'The Synthesis and Characterization of A Novel (E-E)-Dioxime and Its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties', *Polish J. Chem.*, 77, 961-968.
- Canpolat, E., 2003, 'İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi', Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Levy, G.C. and Nelson, G.L., 1972, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists', *Wiley-Interscience*, New York.
- Atkins, R., Brewer, G. Kokot, E., Mockler, G.M. and Sin, E., 1985, 'Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands', *Inorg. Chem.*, 24(2), 127-134.
- Yamada, S. And Takeuchi, A., 1982, 'The Conformation and Interconversion of Schiff Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II)', *Coord. Chem. Rev.*, 43, 187-204.
- Wagner, M.R. and Walker, F.A., 1983, 'Spectroscopic Study of 1:1 Copper(II) Complexes with Schiff Base Ligands Derived from Salicylaldehyde and L-Histidine and Its Analogs', *Inorg. Chem.*, 22, 3021-3028.
- Sharma, P.K., Sen, A.K., Singh, K. and Dubey, S.N., 1997, 'Divalent Cobalt, Copper and Zinc Complexes of N-Salicylideneamino Acids', *J.Indian Chem. Soc.*, 74(6), 446-447.

West, B. 1952, 'Studies on Bond Type in Certain Cobalt Complexes II Constitution of Cobalt Complexes with Salicylaldehyde Anils', *J. Chem. Soc.*, 3123-3129.

Maurya, R.C., Patel, P. and Rajput, S., 2003, 'Synthesis and Characterization of N-(o-vanillinidene)-p-anisidine and N,N'-bis(o-vanillinidene)ethylenediamine and Their Metal Complexes', *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 33(5), 817-836.

Çelik, C., Tümer, M. And Serin, S., 2002, 'Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals', *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32(10), 1839-1854.

Li, S.L., Liu, D.X., Zhang, S.Q., Wang, H. And Yang, Z.H., 1996, 'Determination of Mechanism Function and Kinetic Parameters of Thermodecomposition of Complexes with the Schiff Base Derived From 3-Methoxysalicylaldehyde and Diamine with Non-Isothermal TG and DTG Curves', *Thermochim. Acta.*, 275(2), 215-224.

Hamide, B., Gholamhossein, Gr., Vaclav, E., Michal, D., Aliakbar, D.K., 2018, 'Copper(II), nickel(II), zinc(II) and vanadium(IV) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, crystal structure determination, and thermal studies', *Polyhedron*, 146, 19-25.