

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇELİDAMİK ASİT KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE  
HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ, DNA İLE  
ETKİLEŞİMLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Hatice VURAL**

**Fizik Anabilim Dalı**

**KASIM 2014  
SAMSUN**





**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ÇELİDAMİK ASİT KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE  
HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ, DNA İLE  
ETKİLEŞİMLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Hatice VURAL  
(09210544)**

**Tezin Savuma Tarihi : 13 Kasım 2014**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. İbrahim UÇAR**

Bu Doktora Tez alışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
PYO.FEN.1904.12.015'nolu Proje ile Desteklenmiştir.



**Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalında**

**Hatice VURAL Tarafından Hazırlanan**

**ÇELİDAMİK ASİT KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN  
DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ,  
DNA İLE ETKİLEŞİMLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 13/11/2014 tarihinde yapılan sınav ile  
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

**Başkan : Prof. Dr. Ahmet BULUT .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Turan Kaya YAZICILAR .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Doç. Dr. İbrahim UÇAR .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Doç. Dr. Hasan TANAK .....  
Amasya Üniversitesi**

**/ /2014**

**Prof. Dr. Hüseyin DEMİR**

**Enstitü Müdürü**



## ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, her konuda bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. İbrahim UÇAR'a en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Tezin başlangıcından bitimine kadar olumlu yönlendirmeleri ve bilimsel katkılarından dolayı Prof. Dr. Ahmet BULUT ve Prof. Dr. Turan Kaya YAZICILAR'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Lisans, yüksek lisans ve doktora çalışmaları boyunca desteğini hiç eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Metin ORBAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları verilerinin toplanmasında Doç. Dr. Serkan SOYLU'ya, Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, IR spektrumlarının alınmasında Araş. Gör. Tuğba AYCAN ve Araş. Gör. Filiz ÖZTÜRK'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunuyorum. DNA kırma çalışmalarımızdaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Önder İDİL'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitim hayatım boyunca desteği sonuna kadar devam eden babama ve anneme en içten duygularıyla teşekkür ederim. Desteklerini esirgemeyen değerli ablalarım özellikle İlkay VURAL ve Biray UĞUR'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Kasım 2014

Hatice VURAL  
(Araştırma Görevlisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                                                                                                       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖNSÖZ.....                                                                                                                                                            | v     |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                                                                     | vii   |
| ÇİZELGELER LİSTESİ.....                                                                                                                                               | xi    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                                                                                                                                 | xv    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                                                                                                         | xxi   |
| ÇELİDAMİK ASİT KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE<br>HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ, DNA İLE<br>ETKİLEŞİMLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEMESİ.....                 | xxiii |
| ÖZET.....                                                                                                                                                             | xxiii |
| INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF CHELIDAMIC<br>ACID VIA EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS,<br>MOLECULAR MODELLING OF THEIR INTERACTIONS WITH DNA...xxv |       |
| ABSTRACT .....                                                                                                                                                        | xxv   |
| 1. GİRİŞ .....                                                                                                                                                        | 1     |
| 1.1 Karboksilik Asitler .....                                                                                                                                         | 3     |
| 1.2 Dikarboksilik Asitler .....                                                                                                                                       | 3     |
| 1.2.1 Çelidamik asit (4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit ) .....                                                                                                | 5     |
| 1.3 Literatür Özeti .....                                                                                                                                             | 6     |
| 1.3.1 Çelidamik asit ligantı .....                                                                                                                                    | 6     |
| 1.3.2 Çelidamik asit kompleksleri.....                                                                                                                                | 9     |
| 1.3.3 Çelidamik asitin karışık ligantlı metal kompleksleri.....                                                                                                       | 13    |
| 1.3.4 Heterometal çelidamik asit kompleksleri.....                                                                                                                    | 17    |
| 1.4 Kullanılan Nötral Ligantlar .....                                                                                                                                 | 20    |
| 2. GENEL BİLGİLER.....                                                                                                                                                | 23    |
| 2.1 X-Işınları .....                                                                                                                                                  | 23    |
| 2.1.1 X-ışını oluşumu .....                                                                                                                                           | 23    |
| 2.1.2 Sürekli x-ışınları.....                                                                                                                                         | 24    |
| 2.1.3 Karakteristik x-ışınları.....                                                                                                                                   | 24    |
| 2.1.4 X-ışınlarının madde ile etkileşmesi ve kırınım .....                                                                                                            | 25    |
| 2.1.5 Kristal yapı analizi .....                                                                                                                                      | 26    |
| 2.1.5.1 Ağır atom modeli (Patterson yöntemi).....                                                                                                                     | 27    |
| 2.1.5.2 Direkt yöntemler .....                                                                                                                                        | 27    |
| 2.1.6 Kristal yapı arıtımı .....                                                                                                                                      | 27    |
| 2.2 Kırmızı-Ötesi (IR) Spektroskopisi .....                                                                                                                           | 30    |
| 2.2.1 İki atomlu molekülün titreşimi .....                                                                                                                            | 30    |
| 2.2.2 Seçim kuralları .....                                                                                                                                           | 32    |
| 2.3 Mor-Ötesi (UV) Spektroskopisi .....                                                                                                                               | 33    |
| 2.3.1 Koordinasyon bileşiklerinde elektronik geçişler.....                                                                                                            | 34    |
| 2.4 Hesaplamalı Yöntemler.....                                                                                                                                        | 35    |
| 2.4.1 Hartree Fock(HF)-SCF yöntemi.....                                                                                                                               | 35    |
| 2.4.2 Sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış açık kabuk modelleri.....                                                                                                | 36    |

|                                                                                                                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT).....                                                                                                                              | 36        |
| 2.4.3.1 Değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri .....                                                                                                                 | 38        |
| 2.4.3.2 B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli.....                                                                                                                              | 38        |
| 2.4.3.3 Temel baz setlerinin seçimi .....                                                                                                                                   | 39        |
| 2.5 Bilgisayar Destekli İlaç Tasarımı .....                                                                                                                                 | 40        |
| 2.5.1 Yapı temelli ilaç tasarım süreci .....                                                                                                                                | 41        |
| 2.5.2 Yapı temelli ilaç tasarım sürecini içeren adımlar .....                                                                                                               | 41        |
| 2.5.2.1 Hedef seçimi.....                                                                                                                                                   | 41        |
| 2.5.2.2 Hedef yapının belirlenmesi.....                                                                                                                                     | 41        |
| 2.5.2.3 Moleküler kenetlenme .....                                                                                                                                          | 42        |
| 2.5.2.4 DNA ile kovalent olamayan etkileşimler.....                                                                                                                         | 44        |
| 2.5.2.5 Kenetlenme çeşitleri .....                                                                                                                                          | 45        |
| 2.5.2.6 Moleküler kenetlenme aşamaları.....                                                                                                                                 | 46        |
| 2.6 Agaroz Jel Elektroforezi.....                                                                                                                                           | 47        |
| 2.6.1 Agaroz jel elektroforezi bileşenleri .....                                                                                                                            | 47        |
| <b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>                                                                                                                                            | <b>49</b> |
| 3.1 Kullanılan Kimyasallar.....                                                                                                                                             | 49        |
| 3.1.1 Çelidamat komplekslerinin sentezi. ....                                                                                                                               | 49        |
| 3.1.1.1 M(Hchel)·3H <sub>2</sub> O başlangıç maddelerinin sentezlenmesi. ....                                                                                               | 49        |
| 3.1.1.2 2-piridin metanol-çelidamat kompleksinin sentezlenmesi. ....                                                                                                        | 49        |
| 3.1.1.3 Di-2 pikolamin-çelidamat komplekslerinin sentezlenmesi. ....                                                                                                        | 50        |
| 3.1.1.4 2,2'-dipiridilamin-çelidamat komplekslerinin sentezlenmesi. ....                                                                                                    | 50        |
| 3.1.1.5 4-metilpirimidin-çelidamat komplekslerinin sentezlenmesi. ....                                                                                                      | 50        |
| 3.2 Ölçüm Sistemleri.....                                                                                                                                                   | 50        |
| 3.2.1 X-ışını kırınım seti.....                                                                                                                                             | 50        |
| 3.2.2 FT-IR ölçümleri.....                                                                                                                                                  | 51        |
| 3.2.3 UV-Vis ölçümleri. ....                                                                                                                                                | 52        |
| 3.2.4 Gaussian 03W ve gauss view 3.0. ....                                                                                                                                  | 52        |
| 3.3. Agaroz Jel Elektroforezi.....                                                                                                                                          | 53        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                                                                                                        | <b>55</b> |
| 4.1 X-Işını Kırınım Çalışmaları.....                                                                                                                                        | 55        |
| 4.1.1 [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma.....                                                                        | 55        |
| 4.1.2 [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ...                                                       | 59        |
| 4.1.3 [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ....                          | 64        |
| 4.1.4 [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ....                                                                                       | 70        |
| 4.1.5 [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ....                                                                                       | 74        |
| 4.1.6 [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ....                                                                        | 78        |
| 4.1.7 [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipH·5H <sub>2</sub> O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ....                                                                       | 81        |
| 4.1.8 [Ni(Hchel)(dpa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH tek kristalinin yapı tayini ve tartışma. ....                                                                       | 86        |
| 4.2 IR Çalışmaları.....                                                                                                                                                     | 89        |
| 4.3 UV-Vis Çalışmaları.....                                                                                                                                                 | 101       |
| 4.4 Hesaplama Yöntemleri.....                                                                                                                                               | 104       |
| 4.4.1 Geometri optimizasyonu. ....                                                                                                                                          | 104       |
| 4.4.1.1 [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. ....                                              | 108       |
| 4.4.1.2 [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. ....                             | 110       |
| 4.4.1.3 [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. .... | 112       |

|                                                                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4.1.4 [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. ....                  | 114        |
| 4.4.1.5 [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. ....                  | 115        |
| 4.4.1.6 [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. ....   | 117        |
| 4.4.1.7 [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipH·5H <sub>2</sub> O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. ....  | 119        |
| 4.4.1.8 [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri. .... | 121        |
| 4.4.2 Hesaplamalı IR çalışmaları. ....                                                                                          | 122        |
| 4.4.3 Hesaplamalı UV-Vis çalışmaları. ....                                                                                      | 132        |
| 4.5 DNA Kırma Çalışmaları. ....                                                                                                 | 151        |
| 4.6 Moleküler Kenetlenme Çalışmaları. ....                                                                                      | 152        |
| 4.6.1 Komplekslerin moleküler kenetlenmesi. ....                                                                                | 152        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                                                            | <b>167</b> |
| 5.1 Sonuçlar. ....                                                                                                              | 167        |
| 5.2 Öneriler. ....                                                                                                              | 170        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                          | <b>173</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                           | <b>183</b> |



## ÇİZELGELER LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1. Bazı piridin türevli dikarboksilik asit örnekleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 4  |
| Çizelge 1.2. Çelidamik asitin yapısal özellikleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 5  |
| Çizelge 1.3. Nötral ligantların yapısal özellikleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 21 |
| Çizelge 4.1. $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 57 |
| Çizelge 4.2. $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 58 |
| Çizelge 4.3. $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 58 |
| Çizelge 4.4. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 61 |
| Çizelge 4.5. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 62 |
| Çizelge 4.6. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 62 |
| Çizelge 4.7. $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 66 |
| Çizelge 4.8. Monomerik birimler için seçilmiş bazı geometrik parametreler. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 67 |
| Çizelge 4.9. Dimerik birim için seçilmiş bazı geometrik parametreler. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 67 |
| Çizelge 4.10. $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 69 |
| Çizelge 4.11. $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 71 |
| Çizelge 4.12. $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 72 |
| Çizelge 4.13. $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 72 |
| Çizelge 4.14. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 75 |
| Çizelge 4.15. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 76 |
| Çizelge 4.16. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 76 |
| Çizelge 4.17. $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ kompleksinin kristal verileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 79 |
| Çizelge 4.18. $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 80 |
| Çizelge 4.19. $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ kompleksinin hidrojen bağları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 80 |
| Çizelge 4.20. $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 83 |
| Çizelge 4.21. $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 84 |
| Çizelge 4.22. $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 84 |
| Çizelge 4.23. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin kristal verileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 87 |
| Çizelge 4.24. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 88 |
| Çizelge 4.25. $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin hidrojen bağları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 88 |
| Çizelge 4.26. $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ (6), $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7) ve |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (8) komplekslerine ait deneysel titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). ....                                                                                                                                                                   | 99  |
| <b>Çizelge 4.27.</b> Sentezlediğimiz komplekslerin UV-Vis elektronik geçişleri. ....                                                                                                                                                                                                                | 103 |
| <b>Çizelge 4.28.</b> [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/UB3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri. ....                                                                                                             | 109 |
| <b>Çizelge 4.29.</b> [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O bileşiğinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/UB3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreler. ....                                                                                                | 111 |
| <b>Çizelge 4.30.</b> [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksinin dimerik biriminin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP/SDD teori düzeyindeki geometrik parametreler. ....                                              | 113 |
| <b>Çizelge 4.31.</b> [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri. ....                                                                                                                                | 115 |
| <b>Çizelge 4.32.</b> [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri. ....                                                                                                                                | 116 |
| <b>Çizelge 4.33.</b> [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri. ....                                                                                                | 118 |
| <b>Çizelge 4.34.</b> [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri. ....                                                                                                               | 120 |
| <b>Çizelge 4.35.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri. ....                                                                                                               | 122 |
| <b>Çizelge 4.36.</b> [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O (1), [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O (2) ve [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)](3) komplekslerine ait deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .... | 129 |
| <b>Çizelge 4.37.</b> [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O (4), [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O (5) ve [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O (6) komplekslerine ait deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). ....   | 130 |
| <b>Çizelge 4.38.</b> [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipa·5H <sub>2</sub> O (7) ve [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (8) komplekslerine ait deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). ....                                                                      | 131 |
| <b>Çizelge 4.39.</b> Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                                               | 135 |
| <b>Çizelge 4.40.</b> [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                             | 137 |
| <b>Çizelge 4.41.</b> [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                 | 139 |
| <b>Çizelge 4.42.</b> [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                                                              | 141 |
| <b>Çizelge 4.43.</b> [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                                                              | 143 |
| <b>Çizelge 4.44.</b> [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                                               | 145 |
| <b>Çizelge 4.45.</b> [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                                             | 147 |
| <b>Çizelge 4.46.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler.....                                                                                                                                                             | 149 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Çizelge 4.47.</b> [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 153 |
| <b>Çizelge 4.48.</b> [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 154 |
| <b>Çizelge 4.49.</b> [Cd(Hchel)(dpa)] kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 156 |
| <b>Çizelge 4.50.</b> [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 158 |
| <b>Çizelge 4.51.</b> [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                      | 161 |
| <b>Çizelge 4.52.</b> [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 161 |
| <b>Çizelge 4.53.</b> [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 162 |
| <b>Çizelge 4.54.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG) <sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 162 |
| <b>Çizelge 4.55.</b> [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O (1), [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O (2), [Cd(dpa)(Hchel)] (3), [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O (4), [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O (5), [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] (6), [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O (7) ve [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (8) komplekslerinin moleküler kenetlenme parametreleri. .... | 165 |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Çelidamik asitin molekül yapısı. ....                                                                                                                                                                                                                 | 5  |
| Şekil 1.2. Çelidamik asitin tautomerik formları .....                                                                                                                                                                                                            | 6  |
| Şekil 1.3. Çelidamik asitin koordinasyon bölgeleri .....                                                                                                                                                                                                         | 6  |
| Şekil 1.4. Çelidamik asitin iyonlaşması. ....                                                                                                                                                                                                                    | 7  |
| Şekil 1.5. Çelidamik asitin koordinasyon modları. ....                                                                                                                                                                                                           | 7  |
| Şekil 1.6. (a) $[\text{Ni}(\text{chedam})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , (b) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Chel}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                               | 9  |
| Şekil 1.7. $[\text{Cr}(\text{HChel})(\text{OH}_2)\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....                                                                                                                                                                   | 10 |
| Şekil 1.8. (a) $\{[\text{Sm}_2(\text{HChel})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (b) $[\text{Gd}_2(\text{Chel})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ .....                                                             | 10 |
| Şekil 1.9. $[\text{Mn}_4(\text{cdaH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 3.34\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                                                           | 11 |
| Şekil 1.10. $\{[\text{Cd}_2(\text{cda})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3\}_2$ .....                                                                                                                                                                | 11 |
| Şekil 1.11. $\{[\text{Cu}_3(\text{Chel})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ . ....                                                                                                                                                        | 12 |
| Şekil 1.12. $\{[\text{Gd}(\text{CAM})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ . ....                                                                                                                                                                | 12 |
| Şekil 1.13. $\{[\text{Cu}_3(\text{Chel})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ . ....                                                                                                                                                        | 13 |
| Şekil 1.14. $[\text{Cu}_2(\text{Hcda})_2(\text{ampym})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Ortep gösterimi. ....                                                                                                                                          | 14 |
| Şekil 1.15. (a) $(\text{acrH})_2[\text{Fe}(\text{hypydc})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , (b) $(\text{acrH})_2[\text{Zn}(\text{hypydc})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                  | 15 |
| Şekil 1.16. $(\text{pnH}_2)[\text{Hg}(\text{HChel})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                                            | 16 |
| Şekil 1.17. (a) $[\text{Cu}(\text{HChel})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ,<br>(b) $\text{phen} \cdot [\text{La}(\text{HChel})(\text{H}_2\text{Chel}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ .....              | 16 |
| Şekil 1.18. $\{\text{LaAg}_2(\text{CAM})(\text{HCAM})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ . ....                                                                                                                                                                          | 17 |
| Şekil 1.19. $\{\text{PrAg}(\text{HCAM})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ .....                                                                                                                                                                                       | 18 |
| Şekil 1.20. $\{\text{TbAg}_3(\text{CAM})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ . ....                                                                                                                                                                                       | 18 |
| Şekil 1.21. (a) $[\text{Dy}(\text{HCAM})_2(\text{CAM})\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{9.75}] \cdot 7.625\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                              | 19 |
| (b) $[\text{Sm}_2(\text{CAM})_4\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....                                                                                                                                                                                        | 19 |
| Şekil 1.22. $[\text{CuAg}_2(\text{Hchel})_2]_n$ . ....                                                                                                                                                                                                           | 19 |
| Şekil 1.23. (a) $[\text{AgNd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$<br>(b) $[\text{K}_{0.25}\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{H}_3\text{O}$ . .... | 20 |
| Şekil 1.24. (a) Di 2-pikolamin, (b) 4-Metilpirimidin, (c) 2,2'-Dipiridilamin, (d) 2-Piridinmetanol .....                                                                                                                                                         | 21 |
| Şekil 2.1. Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu .....                                                                                                                                                                                         | 23 |
| Şekil 2.2. Karakteristik X ışınları. ....                                                                                                                                                                                                                        | 25 |
| Şekil 2.3. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi. ....                                                                                                                                                                                                             | 25 |
| Şekil 2.4. X-ışınının bir kristalden kırınımı. ....                                                                                                                                                                                                              | 26 |
| Şekil 2.5. İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi. ....                                                                                                                                                                                               | 31 |
| Şekil 2.6. Temel titreşim türleri .....                                                                                                                                                                                                                          | 32 |
| Şekil 2.7. Ligant moleküler yörüngeleri arasındaki elektronik geçişler. ....                                                                                                                                                                                     | 34 |
| Şekil 2.8. UHF ve RHF durumlarının gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                               | 36 |
| Şekil 2.9. B formu DNA çift sarmalının moleküler oluşumu. Şeker fosfat çatısı<br>kırmızı ve turuncuyla gösterilmiştir. ....                                                                                                                                      | 45 |
| Şekil 2.10. DNA bazlarının büyük ve küçük oluk bağlanma bölgeleri. ....                                                                                                                                                                                          | 45 |
| Şekil 2.11. Agaroz jel elektroforezi .....                                                                                                                                                                                                                       | 47 |
| Şekil 2.12. Agaroz .....                                                                                                                                                                                                                                         | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.1.</b> Elektroforez tankı ve güç kaynağı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 53 |
| <b>Şekil 3.2.</b> Jel dökme tepsileri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 53 |
| <b>Şekil 3.3.</b> Taraklar .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 53 |
| <b>Şekil 3.4.</b> Örneklerin agaroz jele yüklenmesi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 54 |
| <b>Şekil 3.5.</b> Örneklerin görüntülenmesi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 54 |
| <b>Şekil 4.1.</b> $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                              | 59 |
| <b>Şekil 4.2.</b> $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                             | 59 |
| <b>Şekil 4.3.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                       | 63 |
| <b>Şekil 4.4.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                       | 63 |
| <b>Şekil 4.5.</b> $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2]\cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koordinasyon bileşiğinin dimerik birimindeki Cd(II) atomu etrafındaki tek şapkalı üçgen prizma geometrisini gösterimi .....                                                                                                                         | 65 |
| <b>Şekil 4.6.</b> $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2]\cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin monomerik ve dimerik kısımlarının kristal yapısı. <b>(A)</b> Monomerik birimler, <b>(B)</b> Dimerik birim. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir ..... | 68 |
| <b>Şekil 4.7.</b> $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2]\cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri. <b>(A) 1 ve (B)</b> Dimerik birim .....                                                                                                                                        | 69 |
| <b>Şekil 4.8.</b> $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 30 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                                               | 73 |
| <b>Şekil 4.9.</b> $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                                               | 73 |
| <b>Şekil 4.10.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                                              | 77 |
| <b>Şekil 4.11.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                                              | 77 |
| <b>Şekil 4.12.</b> $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                                               | 81 |
| <b>Şekil 4.13.</b> $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                                               | 81 |
| <b>Şekil 4.14.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]\cdot 2\text{dipaH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 30 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                                   | 85 |
| <b>Şekil 4.15.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]\cdot 2\text{dipaH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                                   | 86 |
| <b>Şekil 4.16.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir .....                                                                                                                                  | 89 |
| <b>Şekil 4.17.</b> $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri .....                                                                                                                                                                                                                  | 89 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.18. Çelidamik asitin IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                             | 93  |
| Şekil 4.19. [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                               | 95  |
| Şekil 4.20. [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....                                                                                                                                                                               | 95  |
| Şekil 4.21. [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                                | 96  |
| Şekil 4.22. [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksinin IR<br>spektrumu .....                                                                                                                                               | 96  |
| Şekil 4.23. [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                | 97  |
| Şekil 4.24. [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                                               | 97  |
| Şekil 4.25. [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O·kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                              | 98  |
| Şekil 4.26. [Ni(Hchel)(dpa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin IR spektrumu .....                                                                                                                                                                                               | 98  |
| Şekil 4.27. [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi .                                                                                                                                                                                     | 108 |
| Şekil 4.28. [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin DFT/UB3LYP geometrisi .                                                                                                                                                                                          | 109 |
| Şekil 4.29. [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin (a) XRD (mavi) ve<br>DFT/UB3LYP (kırmızı) (K.O.K=0.145), (b) XRD (mavi) ve HF<br>(kırmızı) (K.O.K=0.279) geometrilerinin üst üste çizimi .....                                                                   | 109 |
| Şekil 4.30. [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi<br>.....                                                                                                                                                             | 110 |
| Şekil 4.31. [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin DFT/UB3LYP geometrisi<br>.....                                                                                                                                                                  | 110 |
| Şekil 4.32. [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin (a) XRD (mavi) ve<br>DFT/UB3LYP (kırmızı) (K.O.K=0.142) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı)<br>(K.O.K=0.168) geometrilerinin üst üste çizimi .....                                                   | 111 |
| Şekil 4.33. [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksinin dimerik<br>biriminin X-ışını kırınım geometrisi .....                                                                                                               | 112 |
| Şekil 4.34. [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksinin dimerik<br>biriminin DFT/SDD geometrisi .....                                                                                                                       | 112 |
| Şekil 4.35. [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksinin dimerik<br>biriminin (a) XRD (mavi) ve DFT/SDD (kırmızı) (K.O.K=0.104) (b)<br>XRD (mavi) ve HF/SDD (kırmızı) (K.O.K=0.181) geometrilerinin üst<br>üste çizimi ..... | 113 |
| Şekil 4.36. [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi.....                                                                                                                                                                                                  | 114 |
| Şekil 4.37. [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi.....                                                                                                                                                                                                        | 114 |
| Şekil 4.38. [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT/B3LYP<br>(kırmızı) (K.O.K=0.360) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı)<br>(K.O.K=0.386) geometrilerinin üst üste çizimi. ....                                                                                     | 114 |
| Şekil 4.39. [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi .....                                                                                                                                                                                                 | 115 |
| Şekil 4.40. [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi .....                                                                                                                                                                                                       | 116 |
| Şekil 4.41. [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT/B3LYP<br>(kırmızı) (K.O.K=0.387) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı)<br>(K.O.K=0.390) geometrilerinin üst üste çizimi .....                                                                                     | 116 |
| Şekil 4.42. [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi .....                                                                                                                                                                                  | 117 |
| Şekil 4.43. [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi .....                                                                                                                                                                                        | 117 |
| Şekil 4.44. [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT (kırmızı)<br>(K.O.K=0.246) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.187)<br>geometrilerinin üst üste çizimi .....                                                                            | 118 |
| Şekil 4.45. [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi ..                                                                                                                                                                                   | 119 |
| Şekil 4.46. [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi .....                                                                                                                                                                                      | 119 |
| Şekil 4.47. [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT<br>(kırmızı) (K.O.K=0.297) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı)<br>(K.O.K=0.271) geometrilerinin üst üste çizimi .....                                                                          | 119 |

|                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.48.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi ..                                                                                                                        | 121 |
| <b>Şekil 4.49.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi .....                                                                                                                           | 121 |
| <b>Şekil 4.50.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin <b>(a)</b> XRD (mavi) ve DFT (kırmızı) (K.O.K=0.465) <b>(b)</b> XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.465) geometrilerinin üst üste çizimi.....        | 121 |
| <b>Şekil 4.51.</b> [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                                     | 125 |
| <b>Şekil 4.52.</b> [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                    | 125 |
| <b>Şekil 4.53.</b> [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                                      | 126 |
| <b>Şekil 4.54.</b> [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksinin dimerik birimi için deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları.....     | 126 |
| <b>Şekil 4.55.</b> [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                                                     | 127 |
| <b>Şekil 4.56.</b> [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                                                     | 127 |
| <b>Şekil 4.57.</b> [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                                    | 128 |
| <b>Şekil 4.58.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları .....                                                                    | 128 |
| <b>Şekil 4.59.</b> Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksi için DFT/UB3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri ve geçişler.....                                               | 136 |
| <b>Şekil 4.60.</b> [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri ve geçişler.....                              | 138 |
| <b>Şekil 4.61.</b> [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri ve geçişler ..... | 140 |
| <b>Şekil 4.62.</b> [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri ve geçişler.....                                                               | 142 |
| <b>Şekil 4.63.</b> [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri .....                                                                          | 144 |
| <b>Şekil 4.64.</b> [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri .....                                                           | 146 |
| <b>Şekil 4.65.</b> [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri .....                                                         | 148 |
| <b>Şekil 4.66.</b> [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri .....                                                         | 150 |
| <b>Şekil 4.67.</b> Sentezlenen komplekslerin pBR322 plazmid DNA ile etkileşiminin elektroforez görüntüleri .....                                                                                                                        | 152 |
| <b>Şekil 4.68.</b> B-DNA-[Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu .....                                                                                                | 153 |
| <b>Şekil 4.69.</b> B-DNA-[Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu .....                                                                                                 | 154 |
| <b>Şekil 4.70.</b> B-DNA [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları.....                                                                                                  | 155 |

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.71.</b> B-DNA [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)] kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları.....                     | 155 |
| <b>Şekil 4.72.</b> B-DNA-[Cd(Hchel)(dpa)] kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu.....                                                    | 156 |
| <b>Şekil 4.73.</b> B-DNA [Cd (Hchel) (dpa)] kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları .....                                                  | 157 |
| <b>Şekil 4.74.</b> B-DNA-[Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu.....                                   | 157 |
| <b>Şekil 4.75.</b> B-DNA [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları .....                                   | 158 |
| <b>Şekil 4.76.</b> B-DNA-[Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu ..... | 159 |
| <b>Şekil 4.77.</b> B-DNA-[Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu.....                                   | 160 |
| <b>Şekil 4.78.</b> B-DNA-[Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu .....                 | 160 |
| <b>Şekil 4.79.</b> B-DNA-[Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu .....                 | 161 |
| <b>Şekil 4.80.</b> B-DNA [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları .....  | 162 |
| <b>Şekil 4.81.</b> B-DNA [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları .....                                   | 163 |
| <b>Şekil 4.82.</b> B-DNA-[Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları. ....                  | 163 |
| <b>Şekil 4.83.</b> B-DNA-[Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları. ....                  | 164 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| <b>XRD</b>               | : X-Işını Kırınımı               |
| <b>IR</b>                | : İnfrared                       |
| <b>UV-Vis</b>            | : Ultraviole Görünür Bölge       |
| <b>HF</b>                | : Hartree Fock                   |
| <b>UHF</b>               | : Unrestricted Hartree Fock      |
| <b>RHF</b>               | : Restricted Hartree Fock        |
| <b>DFT</b>               | : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi   |
| <b>H<sub>3</sub>Chel</b> | : Çelidamik Asit                 |
| <b>Dpa</b>               | : Di-2pikolamin                  |
| <b>Dipa</b>              | : 2,2'-Dipiridilamin             |
| <b>Mpd</b>               | : 4 metilpirimidin               |
| <b>Pym</b>               | : 2-pridilmetanol                |
| <b>NAD</b>               | : Nikotinamid Adenin Dinükleotid |
| <b>Dmp</b>               | : 2,9-Dimetil-1,10-phenantrolin  |
| <b>Biby</b>              | : 2,2'-Bipiridin                 |
| <b>Phen</b>              | : 1,10-Phenantrolin              |
| <b>Pn</b>                | : Propan-1,3-diamin              |
| <b>Py</b>                | : Piridin                        |
| <b>2-Apym</b>            | : 2-Aminopirimidin               |
| <b>NMR</b>               | : Nükleer Manyetik Rezonans      |
| <b>DMF</b>               | : Dimetilformamid                |
| <b>KOK</b>               | : Kare Ortalama Karekök          |
| <b>PCM</b>               | : Polarizable Continuum Model    |
| <b>SCF</b>               | : Öz Uyumlu Alan                 |
| <b>B-DNA</b>             | : Beta deoksiribonükleik asit    |
| <b>A</b>                 | : Adenin                         |
| <b>G</b>                 | : Guanin                         |
| <b>S</b>                 | : Sitozin                        |
| <b>T</b>                 | : Timin                          |
| <b>TAE</b>               | : Tris-asetat EDTA               |
| <b>TBE</b>               | : Tris-borat EDTA                |
| <b>TPE</b>               | : Tris-fosfat EDTA               |
| <b>A</b>                 | : Soğurma                        |
| $\lambda$                | : Dalga boyu                     |
| <b>F<sub>hkl</sub></b>   | : Yapı çarpanı                   |
| <b>v</b>                 | : Frekans                        |



# ÇELİDAMİK ASİT KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ, DNA İLE ETKİLEŞİMLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEMESİ

## ÖZET

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Tezin birinci bölümünde sekiz adet karışık ligantlı çelidamik asit kompleksleri sentezlenerek kristal yapıları X-ışınları kırınım yöntemi, spektroskopik özellikleri ise IR ve UV-Vis teknikleri ile incelenmiştir. Çelidamat anyonu tüm komplekslerde metal(II) [Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II)] iyonuna karboksil oksijenleri ile azot atomu üzerinden bağlanarak üç dişli ligant davranışı sergilemektedir. Cd(II) çelidamat kompleksi diğer komplekslerden farklı olarak iki monomerik ve bir dimerik birimden oluşmaktadır. Cd(II) kompleksinin dimerik birimi hariç sentezlenen tüm komplekslerde metal (II) iyonlarının koordinasyon küresi bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Dimerik Cd(II) iyonu ise tek şapkalı üçgen prizma geometrisi sergilemektedir. Çelidamik asitin ligant davranışı IR spektrumlarındaki frekans kaymaları dikkate alınarak incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin teorik modellemeleri HF ve DFT metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-Işını verileri kullanılarak modellenen kompleksler optimize edilmiş, titreşim frekansları ve elektronik geçişleri hesaplanmıştır. Frekans hesaplamaları gaz fazında yapıldığından  $3000\text{ cm}^{-1}$  üzerindeki titreşim frekanslarında deneysel sonuçlardan sapmalar gözlenmiştir. Hesaplamalı UV-Vis çalışmalarında çözücü etkisi PCM (Polarizable Continuum Model) tekniği kullanılarak dikkate alınmış ve hesaplanan dalgaboylarının deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Tezin ikinci bölümünde, modellemeleri yapılan çelidamat komplekslerinin B-DNA ile moleküler (docking) kenetlenme çalışmalarında Autodock 4. Programı kullanılmıştır. Kenetlenme çalışmaları sonucunda komplekslerin B-DNA ile etkileşmesi DNA'nın büyük oluk denilen bölgesinden gerçekleştiği tespit edilmiş ve bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Sentezlenen komplekslerin DNA üzerindeki etkilerini deneysel olarak gözlemleyebilmek amacıyla Agaroz Jel Elektrophoretik çalışmaları yapılmıştır. Koordinasyon bileşiklerinin plazmid DNA ile etkileşimi sonucunda DNA üzerinde oluşan hasarlar araştırılmış, 4-metilpirimidin ve di-2 pikolamin çelidamat komplekslerinin DNA'nın süperkoil (süper sarmal) yapısını açarak doğrusal yapıya dönüştürdüğü tespit edilmiştir. Buna göre bu iki çelidamat kompleksinin potansiyel antikanser ajanı olabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Çelidamik Asit; XRD; IR; UV-Vis; HF; DFT; Moleküler Kenetlenme; Agaroz Jel Elektrophoretik.



# INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF CHELIDAMIC ACID VIA EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS, MOLECULAR MODELLING OF THEIR INTERACTIONS WITH DNA

## ABSTRACT

This thesis consists of two parts. In the first part, eight mixed ligand chelidamic acid complexes have been synthesized. The structural and spectroscopic properties of the synthesized complexes have been investigated by XRD (X-ray diffraction) and spectroscopic methods (IR and UV-vis). The chelidamate anion behaved as a tridentate ligand was bonded to metal(II) [Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II)] ion through two carboxyl oxygens together with a nitrogen atom. Unlike other complexes, the Cd(II) compound contains two monomeric units and one dimeric unit. The coordination sphere of metal(II) ions has exhibited distorted octahedral geometry except for dimeric unit of Cd(II) compound. In the dimeric unit, the environment of the Cd(II) ion has a distorted monocapped trigonal prism geometry. The characteristic vibrational frequencies of chelidamic acid complexes were assigned via IR studies. The shifts in frequency have been used to determine the metal-ligand coordination forms. Theoretical calculations of the all complexes have been carried out by using the Hartree Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT). Firstly, the modeling of complexes has been made by geometric optimization. Secondly, theoretical calculations were performed. Basing on the optimized structure, vibrational frequencies and electronic transitions have been calculated. The shifts in theoretical vibrational frequencies compare to the experimental values were observed above  $3000\text{ cm}^{-1}$ . The solvent effect on electronic transitions has been examined by using the polarizable continuum model (PCM). The calculated results are compatible to experimental values.

The second part of thesis is devoted to non-covalent interactions between the coordination complexes and the B-DNA. The investigation was carried out by using molecular docking method (Autodock 4 programme). The molecular docking studies indicated that all complexes interact with the DNA major groove. The binding energy has been calculated for all the complexes. When the complexes interact with plasmid DNA, the DNA damage due to the conformational change can be examined via Agarose Gel Electrophoresis. 4-Methylpyrimidine and di-(2-picoly)amine chelidamate complexes were evaluated by the conversion of supercoiled DNA to the linear. It is supposed that those complexes exhibit potent anticancer activities.

**Key Words:** Chelidamic Acid; XRD; IR; UV-Vis; HF; DFT; Molecular Docking; Agarose Gel Electrophoresis.



## 1. GİRİŞ

DNA, kanser terapisinde hedef molekül olması nedeniyle uygun moleküllerle DNA etkileşiminin deneysel ve teorik çalışmaları ilaç tasarımında çok önemli bir yere sahiptir (Haghigi ve diğ., 2013). Son yıllarda yeni kemoterapi ilaçların geliştirilmesi için DNA ile metal komplekslerinin etkileştirilmesi önem kazanmaktadır. Metal kompleksleri, manyetik rezonans görüntülemeye (MRI), radyofarmasotiklerde, kanser kemoterapisinde yaygın kullanımı nedeniyle biyolojik değeri yüksek bir sınıftır (Orvig ve Abrams, 1999). Geçiş metal kompleksleri iki önemli avantajından dolayı DNA bağlanma ajanları olarak tercih edilmektedir. Bir avantajı, koordinasyon bileşiklerinin metal iyon geometrileri kolay tanımlanabildiğinden nükleik asit araştırmaları için dikkat çekici bileşikler olmasıdır. Diğer avantajı ise farklı elektrokimyasal özelliklere sahip olmalarıdır (Farrell, 2003). Bu özellikleri sayesinde DNA ayakizi ajanlarından elektrokimyasal sensörlere kadar çok geniş bir yelpazede kullanım alanlarına sahip olmaktadır (Barone ve diğ., 2013). Kemoterapide en fazla kullanılan geçiş metal kompleksi cis-platin [diamindikloroplatin(II)] bileşiğidir. Cis-platin oldukça toksik bir koordinasyon bileşiğidir. Nefrotoksisite, nerotoksisite, duyu kaybı, bulantı, kusma, ishal (diğer kemoterapi ilaçlarında gözlenen saç kaybı gözlenmez) şeklinde yan etkilere sahiptir. Daha geniş spektrumlu bir antikanser ilacı sentezleme ve kanser hücrelerinin cis-platine karşı tekrarlanan tedavi sürecinde direnç göstermesi araştırmacıları yeni nesil antikanser ilaçlar sentezleme yoluna itmiştir (Hannon ve diğ. 2001; Oleksi ve diğ. 2006; Hotze ve diğ. 2006). Bakır biy uyumlu bir metal iyonudur ve bakırın biyolojik özelliklere sahip olduğu eski çağlardan beri bilinmektedir (Liu ve diğ., 2010). Cu(II) kompleksleri hedeflerle spesifik etkileşime girebilir ve şelat etkisi ile toksisitelerini azaltabilirler. Bakır bazlı ilaçlar yeni kemoterapik ilaçların araştırılmasında önemlidir. Çok sayıda hücresel işlevde kritik önemi olan demirden sonra insanlar için en gerekli geçiş metal iyonu çinkodur (Alizadeh ve diğ., 2014). Çinkonun DNA ve RNA'ya bağlanması bu yapıların protein sentezi ve replikasyonunu etkilemektedir. DNA'ya bağlanan en büyük protein grubunu oluşturan çinko parmak proteinler (zinc-finger) gelişme ve

diğer proseslerle ilgili gen ekspresyonlarını kontrol ederler (Ülger ve Coşkun, 2003). Biyolojik sistemler için diğer önemli iz element nikeldir. Nikel komplekslerinin antiepilektik, antimikrobial, antibakterial, antifungal ve antikanser aktiviteleri gibi biyolojik uygulamaları vardır (Bombicz ve diğ., 2001). Aynı zamanda DNA onarım mekanizmasını engelleyebilirler (Haghigi ve diğ., 2013).

Koordinasyon polimerleri çözücü sistemleri, pH değeri, reaktansların molar oranı gibi reaksiyon koşullarını kontrol edebilen spesifik özelliklere sahiptirler. Kataliz, iyon değiş-tokuşu, manyetizma, lüminesans, optoelektronik sensörler, gaz depolama gibi potansiyel uygulamalarından dolayı koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ve tasarımına olan ilgi son yıllarda giderek artmıştır (Wu ve diğ., 2012). Birden fazla N ve O verici içeren 4-hidroksipiridin 2,6-dikarboksilik asit ( $H_3Chel$ ) gibi çok fonksiyonlu ligantlar çeşitli koordinasyon modları içerdikleri için sentetik kimya ve malzeme bilimi ortak çalışmalarında oldukça önemlidir (Feng ve diğ., 2011a).

Pek çok geçiş ve ağır metal katyonları, çoğu vitaminlerin ve ilaçların bileşenlerinin oluşmasındaki çok sayıda biyolojik süreçlerde önemli rol oynarlar. Piridin 2,6 dikarboksilik asit (dipikolinik asit) alkoloiderin, koenzimlerin ve vitaminlerin bozunma ürünleri olarak doğada bulunur. Literatürde besinlerdeki askorbik asit için antioksidan olarak ve bitki sterilizasyonunda dipikolinik asit için sık sık atıf yapılır. Piridin 2,6 dikarboksilik asitlerle çok yakından ilişkili olan piridin-3 karboksilik asitler ( $B_3$  vitamini ve niasin gibi) koenzim NAD için bir öncüdür ve insan beslenmesinde gereklidir (Norkus ve diğ., 2003). Son zamanlarda yapılan çalışmalar piridin 2,6 dikarboksilik asitlerin diyabetli farelerin kanlarındaki yüksek glikoz seviyesini normal hale getirmeyi sağlayan yararlı etkilerinin olduğunu göstermiştir (Crans, 2000; Yang ve diğ., 2002; Debbie ve diğ., 2003).

Bu çalışmada kullanılan çelidamik asit ( $H_3Chel$ ) biyokimya, tıbbi kimya, inorganik kimya ve HIV araştırmaları gibi farklı bilimsel alanlarda yaygın kullanıma sahiptir (Berl ve diğ., 2001; Boger ve diğ., 1999; Fiessman ve Kilburn, 1999; Zhao ve diğ., 2006; Nakatsuji ve diğ., 1985). Çelidamik asit lantanit komplekslerinin oldukça ilgi çekici uygulama alanları vardır. Özellikle manyetik ve ışık yayma özelliği son on yıldır dikkat çekici bir araştırma konusu olmuştur (Ishikawa ve diğ., 2005). Çelidamat kompleksleri tavşanlarda hemoglobin üreticileri olarak elverişlidirler. Araştırmalarda çelidamik asitin antiviral ve düşük antimikotik aktivite göstermesinin yanı sıra bitkisel yağ sistemi için mükemmel bir metal-inaktif ajanı

olduğu kanıtlanmıştır. Çelidamik asit komplekslerinin biyolojik aktivite çalışmalarında ise Derikvand ve arkadaşlarının (2010) 2,9-dimetil-1,10-phenantrolin = dmp nötral ligantı ile sentezledikleri bakır kompleksinin *Candida albicans*'a karşı güçlü inhibitör etkisinin yanında mantarlar üzerinde etkili olduğu tesbit edilmiştir. Ayrıca *Bacillus Cerus*, *Listeria monocytogenes*, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* karşı antibakteriyal aktiviteleri bulunmuştur.

Günümüzde çelidamik asitin metal iyonlarıyla iyi koordine olabilme özelliğini kullanarak sentezlenen 4-akriloksi piridin-2,6-dikarboksilik bileşiği pH duyarlı yeni bir hidrojeldir. Hidrojeller, yüksek su tutabilme özelliğine sahip doğal ya da sentetik polimerdir. Başka bir deyişle üç boyutlu çapraz bağlı şişebilen yapılardır ve su varlığında hidrofilik yapısı gereğince şişebilme özelliğine sahiptirler. Kontak lens, moleküler ayırma sistemleri, ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salınım sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Sıcaklık ve pH artışı hidrojellerin önemli ölçüde su kaybetmesine neden olur. Dipikolinik karboksil grubunun  $Pd^{2+}$  ile mükemmel koordinasyonu sayesinde bu yeni hidrojelle Sonogashira reaksiyonlarında önemli avantajlar sağlanmıştır (Yang ve diğ., 2013).

Çelidamik asit dikarboksilik asit türevi olduğu için birinci kısımda dikarboksilik asitler hakkında kısaca bilgi verilecektir.

### 1.1 Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler karboksil grubu olan organik asitlerdir,  $-C(=O)OH$  formülüne sahiptirler. Genelde  $-COOH$  veya  $CO_2H$  olarak da yazılır. Karboksilik asitler Bronsted asitleridir, yani proton vericileridir. Karboksilik asitlerin tuz ve anyonlarına *karboksilat* denir. Birden fazla karboksil grubu içeren bileşikler dikarboksilik asit, trikarboksilik asit şeklinde adlandırılırlar.

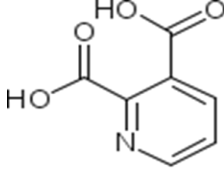
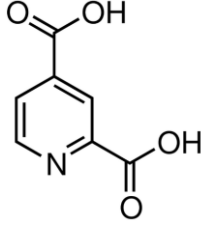
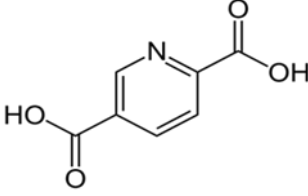
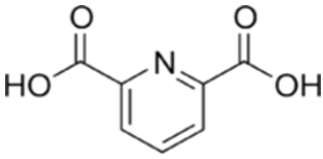
### 1.2 Dikarboksilik Asitler

Dikarboksilik asit için moleküler formüllerde bu gruplar çoğu zaman  $HOOC-R-COOH$  olarak yazılır, burada R genelde bir alkil, alkenil veya alkinil gruptur. Genelde dikarboksilik asitler monokarboksilik asitlerle aynı kimyasal davranışları ve tepkimeleri gösterirler. İkinci karboksil grubunun iyonlaşması birincisinden daha zor

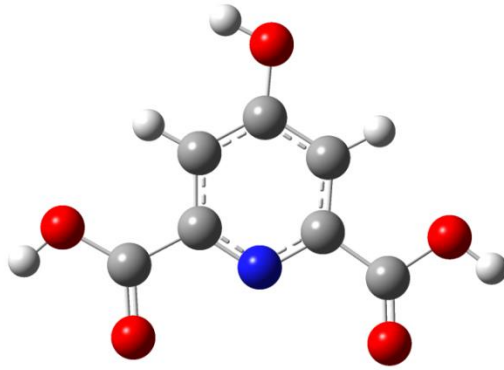
olur. Bunun nedeni çift yüklü bir anyondan bir hidrojen iyonunun ayrışmasının tek yüklü bir anyondan ayrışmasına kıyasla daha fazla enerji gerektirmesidir.

Dikarboksilik asitler çoğunlukla metal tuzlarıyla kristallenmesi ve karakterizasyonu oldukça zor olan çözünmez polimerik moleküller yapılandırırlar. Bu yüzden tek kristallerini elde etmek zahmetli bir süreci gerektirir. Çoğunlukla beherde toz olarak çöker (Devereux ve diğ., 2002). Halkalı dikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen atomu sayesinde pirazin, piridin, imidazol, tiyofen ve pirazol halkalarında bulunan verici azot veya kükürt atomları ile kolaylıkla polimerik kompleksler verebilen çok yönlü ve değişken ligantlardır. Piridindikarboksilik asitler bu sınıf içerisine girerler. Bu gruptaki asitler, piridin-2,3-dikarboksilik asit (kinolinik asit), piridin-2,4-dikarboksilik asit (lutudinik asit), piridin-2,5-dikarboksilik asit (izosinkomeronik asit), piridin-2,6-dikarboksilik asit (dipikolinik asit), piridin-3,4-dikarboksilik asit (sinkomeronik asit) ve piridin-3,5-dikarboksilik asit (dinikolinik asit) olmak üzere altı farklı izomere sahiptir (Tamer, 2011). Bazı piridin türevli dikarboksilik asitlerler Çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Bazı piridin türevli dikarboksilik asit örnekleri

| Genel ismi           | IUPAC ismi                     | Molekül yapısı                                                                       |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Kinolinik asit       | Piridin-2,3-dikarboksilik asit |  |
| Lutudinik asit       | Piridin-2,4-dikarboksilik asit |  |
| İzosinkomeronik asit | Piridin-2,5-dikarboksilik asit |  |
| Dipikolinik asit     | Piridin-2,6-dikarboksilik asit |  |

### 1.2.1 Çelidamik asit (4-hidroksipiridin 2,6-dikarboksilik asit)

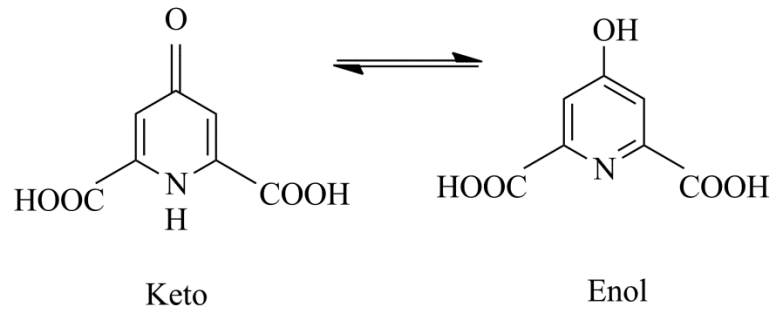


Şekil 1.1. Çelidamik asitin ( $H_3Chel$ ) molekül yapısı

Çelidamik asit (4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit), bir piridin halkasına 2, 6 konumlarından iki tane karboksilik asitin ve 4 konumuna hidroksil iyonunun koordine olmasıyla oluşmuştur (Şekil 1.1). Çelidamik asitin ilk raporu 1926'da yayınlanmasına rağmen, kristal yapısı 2000'lere kadar belirlenememiştir (Riegel ve Reinhard, 1926; Bag ve diğ., 2000). Çelidamik asit hakkındaki bilgilerin sınırlı olması yoğun şekilde çalışılmasına neden olmaktadır. Çizelge 1.2'de çelidamik asitin yapısal özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Çelidamik asitin yapısal özellikleri

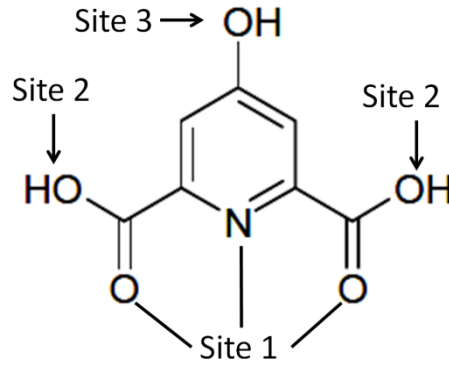
|                                 |                    |
|---------------------------------|--------------------|
| <b>Molekül formülü</b>          | $C_5H_3NO(COOH)_2$ |
| <b>Molekül ağırlığı (g/mol)</b> | 183.12             |
| <b>Sistemik adlandırma</b>      | Çelidamik asit     |
| <b>Fiziksel durumu</b>          | Açık sarı toz      |
| <b>Kaynama noktası (°C)</b>     | 429                |
| <b>Erime noktası (°C)</b>       | 278                |
| <b>Suda çözünürlük</b>          | Çözünür            |



Şekil 1.2. Çelidamik asitin tautomerik formları

Çözeltilerde keto-enol tautomerliğinden dolayı 2-pyridol ve 4-pyridol olmak üzere iki tautomerik şekilde bulunur (Ramic ve diğ., 2006) (Şekil 1.2). Keto-enol tautomer, bir enol (bir alkol) ve bir keto formu (bir keton ya da bir aldehit) arasındaki kimyasal denge anlamına gelmektedir. Moleküldeki karbona çifte bağ ile bağlı oksijenin (karbonil) tersinir reaksiyonla hidroksile dönüşmesi ile çifte bağın yerine tek bağın almasıdır.

Literatürde çelidamik asitin monoanyon ( $H_2Chel$ )<sup>-</sup>, dianyon ( $HChel$ )<sup>2-</sup> ve trianyon ( $Chel$ )<sup>3-</sup> olmak üzere üç çeşit anyonunun farklı koordinasyonlara sahip olduğu görülür. Dolayısıyla metallerle üç farklı koordinasyon bölgesine farklı modlarda bağlanma durumu gözlenebilir (Şekil 1.3). Genellikle terminal tek dişli, bir metal atomuyla şelat, iki metal atomuyla iki dişli köprü ve iki metal atomuyla üç dişli köprü olacak şekilde bağlanma modları vardır (Polcar ve diğ., 1999).



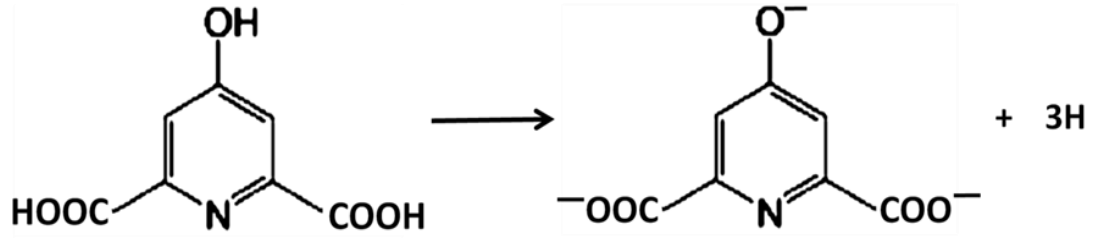
**Şekil 1.3.** Çelidamik asitin koordinasyon bölgeleri

Hidrojen bağı içeren alıcı-verici etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimler, katı halde yapının kararlılığı için büyük öneme sahiptir. O—H···O ve N—H···O hidrojen bağları supramoleküler yapının içindeki her bir molekülü düzenlemek için şiddetli bir yönlendirme etkisi gösterir.

### 1.3 Literatür Özeti

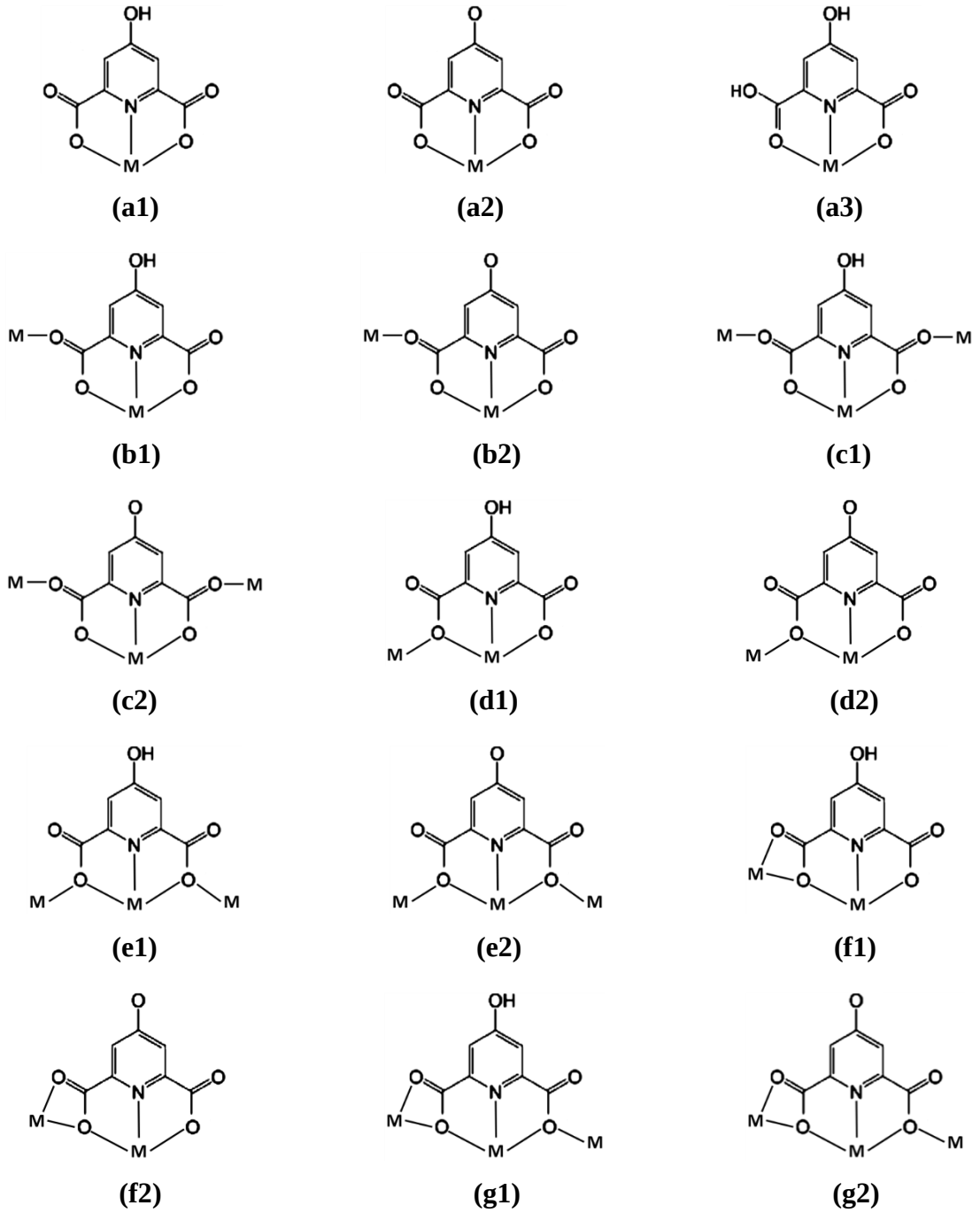
#### 1.3.1 Çelidamik asit ligandı

Çelidamik asit diğer piridin 2,6-dikarboksilik asitlerle karşılaştırıldığında güçlü asidik özellik gösterir. Karboksil gruplarının  $pK_{a1}$  ve  $pK_{a2}$  değerleri 1.4 ve 3.1 olarak belirlenmiştir. Hidroksil grubunun iyonlaşması ise  $pK_{a3}$  değeri 10.9 olan daha yüksek bir pH'da meydana gelir (Norkus ve diğ., 2003).

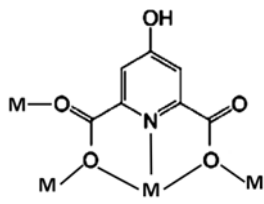


**Şekil 1.4.** Çelidamik asitin iyonlaşması

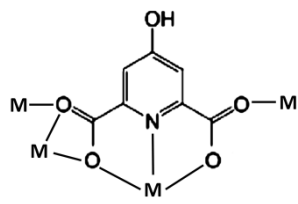
Çelidamik asitin iyonlaşması Şekil 1.4’de görülmektedir. Çok sayıda verici O ve N atomu içerdiği için çeşitli koordinasyon modları içerir (Şekil 1.5).



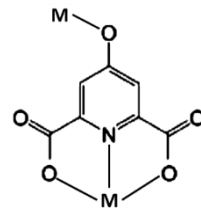
**Şekil 1.5.** Çelidamik asitin koordinasyon modları



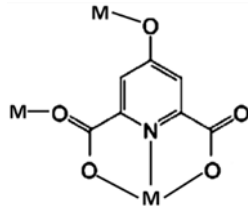
(h)



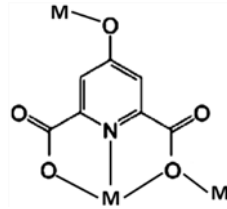
(i)



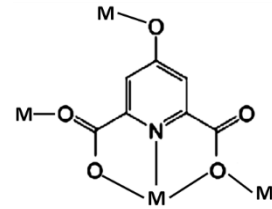
(j)



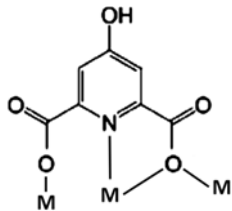
(k)



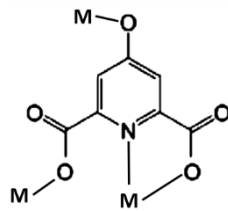
(l)



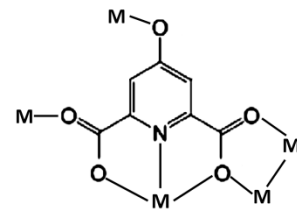
(m)



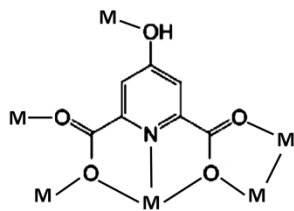
(n)



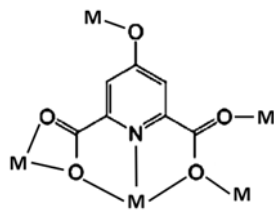
(o)



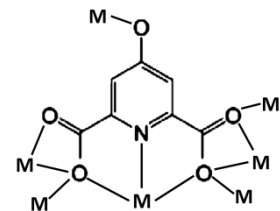
(p)



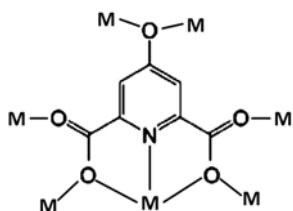
(q)



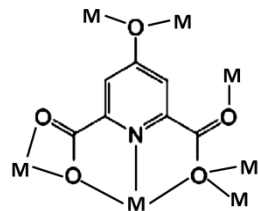
(r)



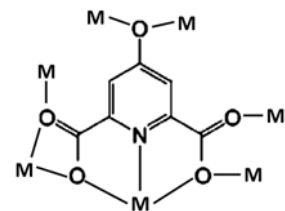
(s)



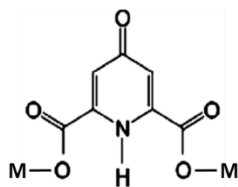
(t)



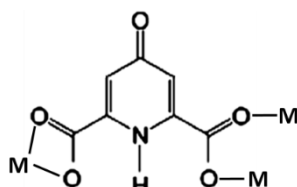
(u)



(v)



(w)



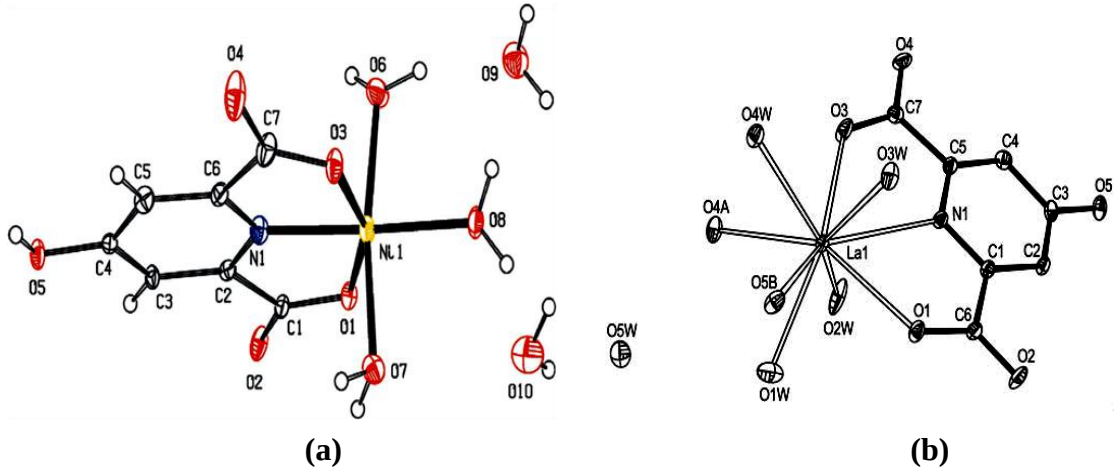
(x)

Şekil 1.5 (devam). Çelidamik asitin koordinasyon modları

### 1.3.2 Çelidamik asit kompleksleri

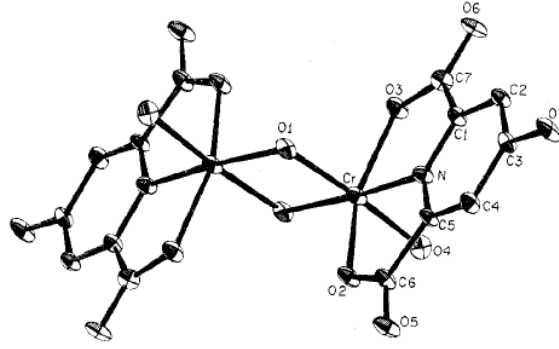
Literatürde şimdiye kadar sentezlenmiş metal-akua-çelidamat komplekslerinin en genel yapıları aşağıda verilmiştir.

$[\text{Zn}(\text{Chel})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zhou ve diğ., 2003),  $[\text{Ni}(\text{chedam})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{chedam}$  = 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit) (Şekil 1.6a) (Cui ve diğ., 2006) ve  $[\text{M}(\text{Chel})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.25(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  :  $[\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})]$  (Zhou ve diğ., 2004) komplekslerinde çelidamato ligantı yapısında bulundurduğu karboksilat grubundaki oksijen atomları ve piridin halkasındaki nitrojen atomu üzerinden metale üç dişli koordine olurken, üç su molekülünün metale bağlanması ile bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresi yapılanmıştır.  $[\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_2\text{NO}_5)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zou ve diğ., 2010a) kompleksi La(III) atomuna çelidamato ligantının üç dişli koordinasyonu, üç su molekülü ve iki oksijen atomunun koordine olmasıyla iki şapkalı kare prizma geometrisinde olduğu görülür.  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Chel}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.6b) (Xing ve diğ., 2010) kompleksinde La(III) iyonu çok az bozulmuş üç-şapkalı trigonal prizma geometrisine sahiptir.



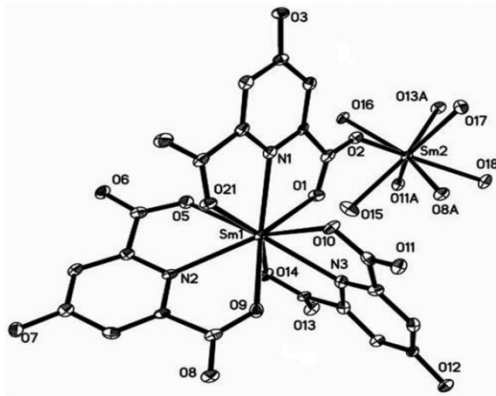
Şekil 1.6. (a)  $[\text{Ni}(\text{chedam})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Chel}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\text{HChel}(\text{H}_2\text{O})\text{FeOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Thich ve diğ., 1976) ve  $[\text{Cr}(\text{HChel})(\text{OH})_2\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.7) (Cline ve diğ., 1979) komplekslerinde iki hidroksil grubu tarafından oluşturulan köprüyle dimerik yapı oluşur. İki çelidamato ligantı da metale üç dişli (O,N,O) bağlanır. Her bir metal atomunun çevresi bozulmuş oktahedral geometri gösterir.

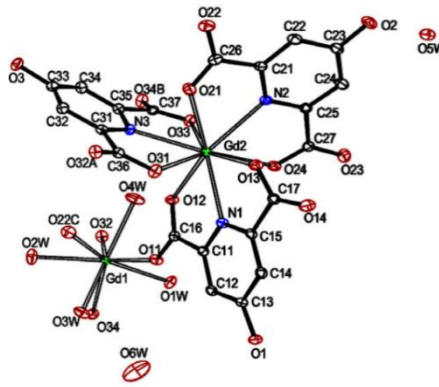


**Şekil 1.7.**  $[\text{Cr}(\text{HChel})(\text{OH}_2\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\{[\text{Ln}_2(\text{HChel})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  :  $[\text{Ln} = \text{Sm}(\text{III}), \text{Dy}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Ho}(\text{III})]$  (Şekil 1.8a) (Sun ve diğ., 2009),  $[\text{Zn}(\text{HChel})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Zhou ve diğ., 2006),  $[\text{Ln}_2(\text{HChel})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :  $[\text{Ln} = \text{Tb}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III})]$  (Chen ve diğ., 2008) ve  $[\text{Gd}_2(\text{Chel})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.8b) (Zou ve diğ., 2010a) komplekslerinde çelidamato ligantı metal iyonuna üç dişli koordine olurken karboksilat grubundaki diğer oksijen atomu başka bir metal iyonuna koordine olmuştur.  $[\text{Ln}_2(\text{HChel})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Gd}_2(\text{Chel})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde üç çelidamato ligantının metal iyonuna dokuzlu koordinasyonu ile çok az bozulmuş dodekahedral geometri sergilerler.



**(a)**

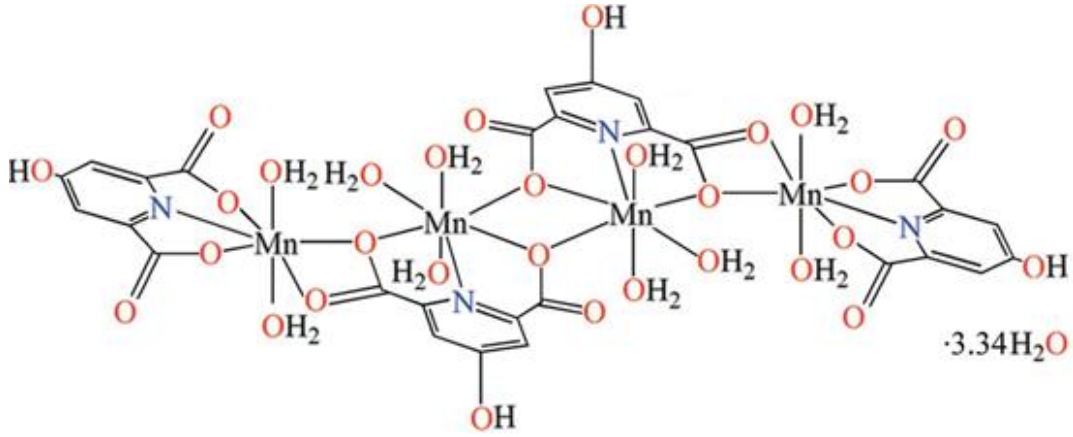


**(b)**

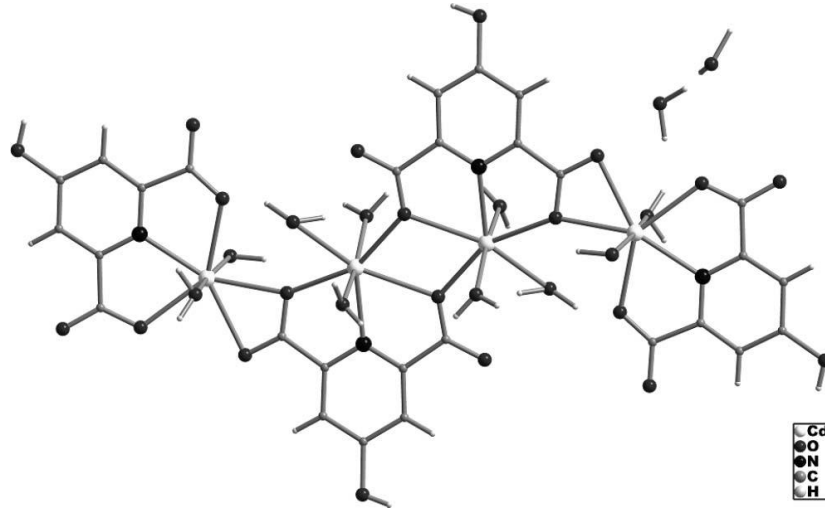
**Şekil 1.8. (a)**  $\{[\text{Sm}_2(\text{HChel})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , **(b)**  $[\text{Gd}_2(\text{Chel})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$

Literatürde  $[\text{Mn}_4(\text{cdaH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 3.34\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.9) (Mirzaei ve diğ., 2012) ve  $\{[\text{Cd}_2(\text{cda})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3\}_2$  ( $\text{cdaH}_2 = 4\text{-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit}$ ) (Şekil 1.10) (Das ve diğ., 2009),  $[\text{Cd}_2(\text{HChel})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5n(\text{CH}_3\text{OH})$  (Zou ve diğ., 2010b) dört çekirdekli metal çelidamik asit kompleksleri görülmüştür.  $\{[\text{Cd}_2(\text{cda})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3\}_2$  kompleksinde terminal Cd(II) iyonlarının her biri piridin N atomuna,  $\text{cdaH}^{2-}$  ligandının 2 ve 6 pozisyonundaki iki karboksilat O atomuna ve

diğer cdaH<sup>2-</sup> ligantının 2 pozisyonundaki iki karboksilat O atomuna bağlanarak pentagonal düzlemde NO<sub>4</sub> koordinasyonu sağlar. İki su molekülünün eksensel konumları doldurmasıyla pentagonal bipiramidal koordinasyon geometrisi oluşur. Ortadaki iki Cd(II) iyonun her biri önceki cdaH<sup>2-</sup> ligantının 6 pozisyonundaki karboksilat O atomuna, komşu cdaH<sup>2-</sup> ligantının 2 ve 6 pozisyonundaki karboksilat O atomlarına ve piridin N atomuna bağlanmıştır. Koordine olmuş sularla birlikte kompleks pentagonal bipiramit geometrisindedir.



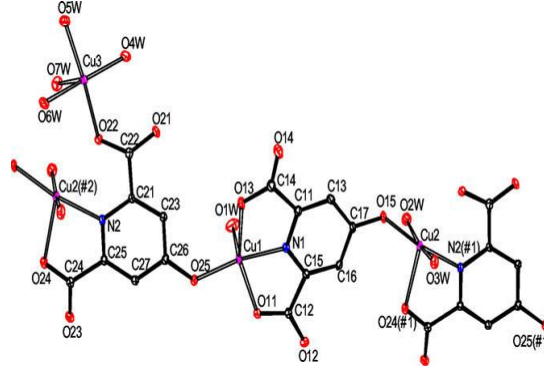
Şekil 1.9. [Mn<sub>4</sub>(cdaH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]·3.34H<sub>2</sub>O



Şekil 1.10. {[Cd<sub>2</sub>(cda)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>

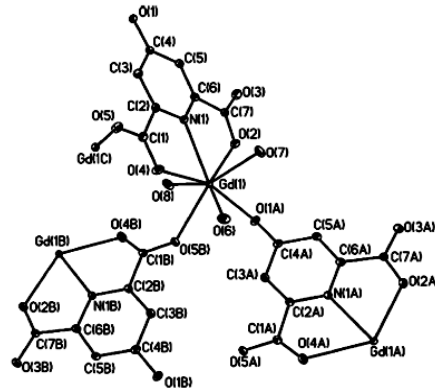
Zou ve arkadaşları (2009) tarafından sentezlenen [Cu<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>]·2H<sub>2</sub>O kompleksinde farklı koordinasyon çevresine sahip üç bakır atomu bulunmaktadır (Şekil 1.11). Cu1 atomu chelidamat ligantıyla üç dişli şelat oluştururken, komşu hidroksil oksijen atomu ve koordine akua ligantı ile bozulmuş kare piramit geometrisi gösterir. Cu2 atomuna bir çelidamato ligantı azot

atomu ve karboksil oksijen atomundan iki dişli olarak bağlanmış ve diğer çelidamato ligantı hidroksil oksijen atomundan bağlanmıştır. Cu3 atomu ise iki dişli koordine olmuş çelidamik asitin oksijen atomu ve dört koordine olmuş akua ligantından oluşmaktadır. Cu2 ve Cu3 atomlarının çevresi kusursuz kare piramidal geometriye sahiptir.



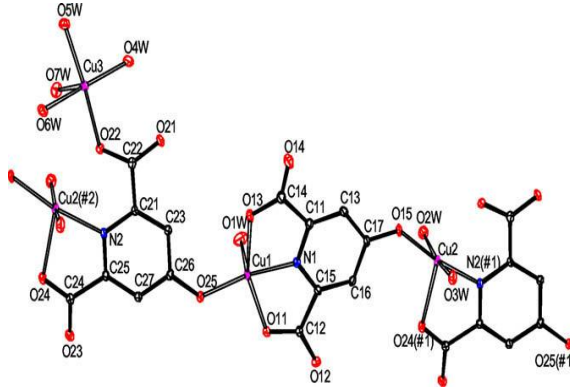
**Şekil 1.11.**  $\{[Cu_3(Chel)_2(H_2O)_7] \cdot 2(H_2O)\}_n$

Çelidamik asitin  $\{[Zn(HCAM)] \cdot H_2O\}_n$ ,  $\{[Ln(CAM)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ :  $[Ln=Gd(III), Dy(III), Er(III)]$ ,  $\{[Ln_2(CAM)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ :  $[Ln=Nd(III), Er(III)]$  ( $H_3CAM$  = çelidamik asit) (Gao ve diğ., 2006),  $[Ln(Chel) \cdot 3H_2O]_n \cdot nH_2O$ :  $[Ln = La(III), Y(III), Sm(III), Nd(III)]$  (Zou ve diğ., 2010a) komplekslerinde çelidamato ligantının birden fazla metale koordinasyonu görülmektedir.  $\{[Gd(CAM)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$  kompleksi çelidamato ligantının hidroksil grubu oksijen atomu üzerinden metale koordine olmasının ilk örneğini temsil etmektedir ve 2006 yılında ilk kez rapor edilmiştir (Şekil 1.12). Ayrıca bu komplekste çelidamato ligantının tek dişli koordinasyonu görülmektedir.



**Şekil 1.12.**  $\{[Gd(CAM)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$

Literatürde çelidamik asitin metal iyonuna iki dışli koordine olduğu metal çelidamat kompleksleri de mevcuttur. Zou ve arkadaşları (2009) tarafından sentezlenen  $\{[Cu_3(Chel)_2(H_2O)_7] \cdot 2(H_2O)\}_n$  (Şekil 1.13) kompleksinde çelidamato liganının metale nitrojen ve oksijen atomları üzerinden iki dışli koordine olduğu görülür. Metal iyonunun diğer çelidamato liganının hidroksil grubu oksijen atomu üzerinden koordine olmuştur.



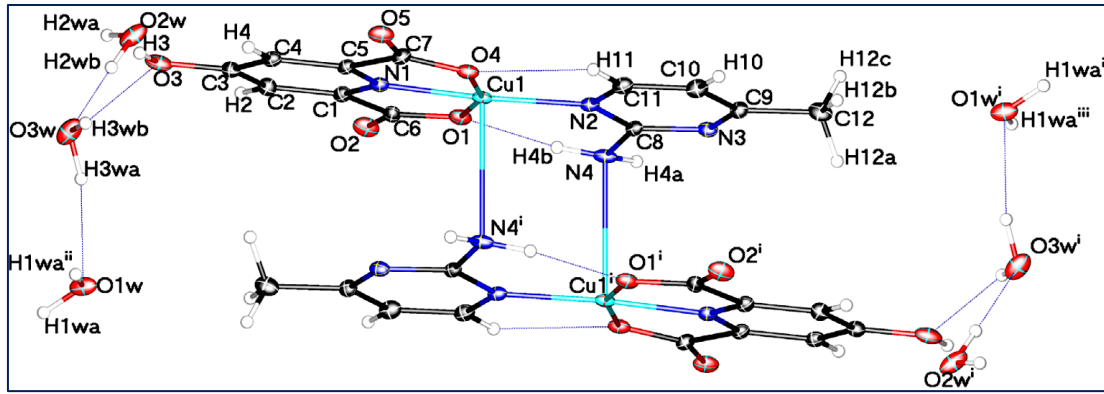
Şekil 1.13.  $\{[Cu_3(Chel)_2(H_2O)_7] \cdot 2(H_2O)\}_n$

### 1.3.3. Çelidamik asitin karışık liganlı metal kompleksleri

Literatürde 2,2'-iminodipiridinium (Ng, 1998b), disiklohekzaamonyum (Ng, 1998a), 2,2'-bipiridin (bipy) (Devereux ve diğ., 2002), 1,10-phenantrolin (phen) (Devereux ve diğ., 2002; Aghabozorg ve diğ., 2008a; Zou ve diğ., 2010c), 18-crown-6 (Zhou ve diğ., 2007), guanidin (Aghabozorg ve diğ., 2008c), propan-1,3-diamin (Aghabozorg ve diğ., 2008b), piridin-2,6-diamin (Rafizadeh ve diğ., 2008), piridin (Ghosh ve diğ., 2008), 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (tata = melamin) (Silva ve diğ., 2008), 4-hidroksipiridin (Feng ve diğ., 2009), 2,9-dimetil-1,10-phenantrolin (dmp = neocuproine) (Soleimannejad ve diğ., 2009; Derikvand ve diğ., 2010; Derakhshandeh ve diğ., 2010), dimetilamin (Feng ve diğ., 2011b), 4,4'-bipiridin (Zou ve diğ., 2011b), 2-aminopirimidin (Hosseini ve diğ., 2011), akridin (Derikvand ve diğ., 2011; Derikvand ve diğ., 2012b), 9-aminoakridin (Derikvand ve diğ., 2011; Derikvand ve diğ., 2013), 2-amino-4-methylpyrimidine (Mirzai ve diğ., 2014) liganları ile çelidamik asitin metal kompleksleri mevcuttur. Bu komplekslerde çelidamat yapısında mevcut olan karboksilat grubundaki iki oksijen atomu ve piridin halkasındaki nitrojen atomu sayesinde metale üç dışli koordine olmuştur. Bu tür bağlanma ile genellikle tek metalli karışık liganlı kompleksler oluşmuştur ve metal

iyonunun koordinasyon küresinin bozulmuş oktahedral, kare piramidal, trigonal bipiramidal ve trigonal prizma geometrilerine sahip olduğu görülmüştür.

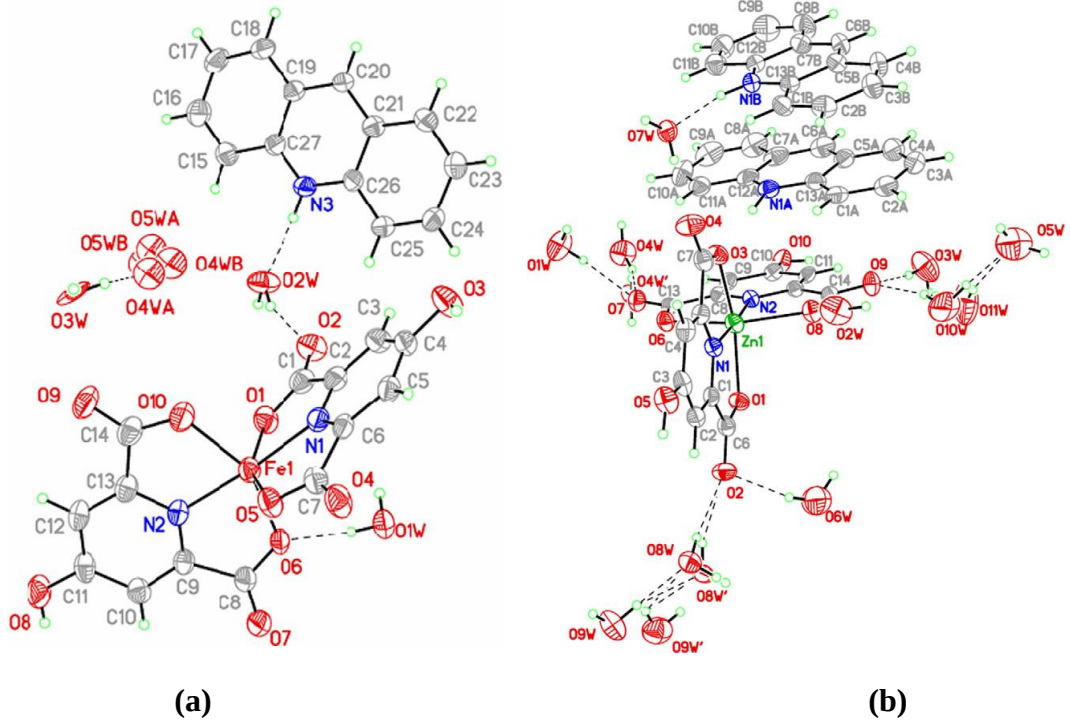
Mirzaei ve arkadaşlarının (2014) sentezlediği  $[\text{Cu}_2(\text{Hcda})_2(\text{ampym})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ampym = 2-amino-4-methylpyrimidine) (Şekil 1.14) kompleksi iki nötral  $[\text{Cu}(\text{Hcda})(\text{ampym})]$  birim ve beş kristal suyundan meydana gelir. Kompleksteki bakır atomu ile ikinci nötral birimin ampym ligantının azot atomunun bağlanması sonucunda bir dimer oluşmuştur. Bakır iyonunun çevresi beşli koordinasyonla bozulmuş kare piramittir.



**Şekil 1.14.**  $[\text{Cu}_2(\text{Hcda})_2(\text{ampym})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin Ortep gösterimi. Simetri kodları: <sup>i</sup>1-x, 2-y, 1-z; <sup>ii</sup>1-x, y, 0.5-z; <sup>iii</sup>x, 2-y, 0.5+z

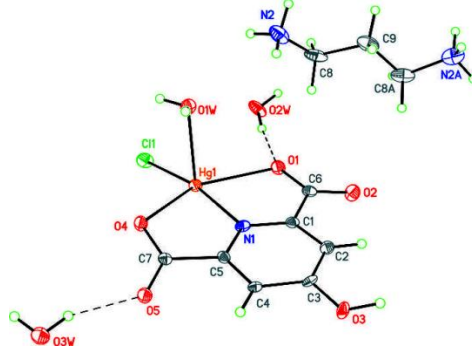
Derikvand ve arkadaşlarının 2012b ve 2013 yıllarında sentezlemiş olduğu  $(\text{acrH})_2[\text{Fe}(\text{hypydc})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.15a),  $(\text{acrH})_2[\text{Zn}(\text{hypydc})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   $(\text{aacrH})_2[\text{M}(\text{hypydc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [M= Ni(II) ve Zn(II)] komplekslerinde Zn(II) iyonu ile iki çelidamat anyonun üç dişli koordinasyonu mevcuttur. Kompleksler iki  $[\text{Zn}(\text{hypydc})_2]^{2-}$  anyonu, iki acridinium katyonu ve koordine olmamış su moleküllerinden oluşmaktadır (Şekil 1.15b). Metal atomlarının çevresi bozulmuş oktahedral yapıdadır.

2,9-dimetil-1,10-phenantrolin (dmp = neocuproine) nötral ligantı ile sentezlenen,  $[\text{Cu}(\text{hypydc})(\text{dmp})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (hypydcH<sub>2</sub>=4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit) (Derikvand ve diğ., 2010) ve  $[\text{Cu}(\text{hypydc})(\text{dmp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Soleimannejad ve diğ., 2009) komplekslerinde dmp ligantı iki-dişli olarak metale koordine olurken çelidamato ligantının üç dişli koordine olduğu görülür. Kompleksteki Cu(II) atomu çelidamato ligantının iki O ve bir N atomlarından ve dmp ligantının iki N atomu üzerinden koordine olmuştur ve koordinasyon çevresi bozulmuş kare piramidal geometri sergiler.



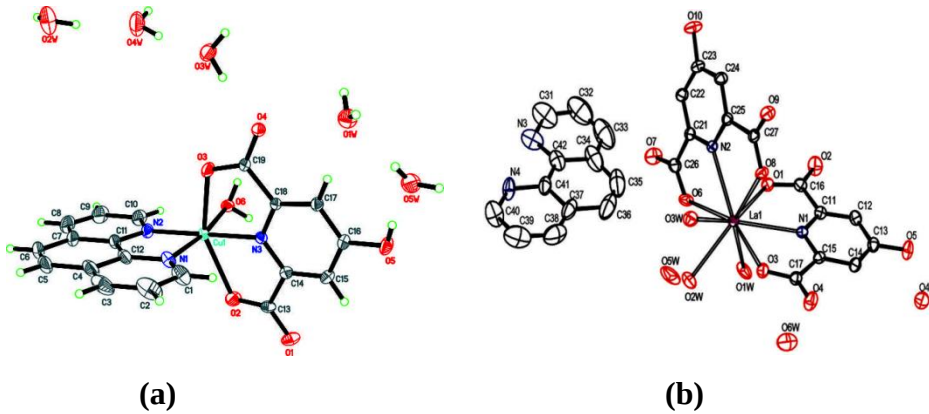
**Şekil 1.15. (a)**  $(acrH)_2[Fe(hypydc)_2] \cdot 4.5H_2O$ , **(b)**  $(acrH)_2[Zn(hypydc)_2] \cdot 10H_2O$

Literatürde dmp ligantının metale koordine olmadığı  $(dmpH)[Ni(hypydc)(hypydcH)] \cdot 2.35H_2O$  (Derakhshandeh ve diğ., 2010),  $(dmpH)[Zn(hypydc)(hypydc)] \cdot 2.35H_2O$  (Derikvand ve diğ., 2012a),  $(dmpH)[Cr(hypydc)_2] \cdot 3H_2O$ ,  $(dmpH)[Co(hypydc)(hypydcH)] \cdot 3H_2O$  ve  $(dmpH)[Ni(hypydc)(hypydcH)] \cdot 2H_2O$  (Soleimannejad ve diğ., 2012) kompleksleri de bulunmaktadır. Bu komplekslerde metal atomlarının çevresi bozulmuş oktahedral yapıdadır. Aghabozorg ve arkadaşları tarafından sentezlenen  $(pnH_2)[Hg(C_7H_3NO_5)Cl(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$  (pn= propan-1,3-diamin) (2008b) (Şekil 1.16),  $(pnH_2)[Zn(C_7H_3NO_5)_2] \cdot 3.5H_2O$  (2009) ve  $(pnH_2)_2[Ca_2(H_2O)_2(HChel)_4] \cdot 4H_2O$  (2010) komplekslerinde de pn ligantı metale koordine değildir. Çinko kompleksinde iki çelidamato ligantı oksijen ve nitrojen atomları üzerinden metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral yapı gösterir. Civa kompleksinde ise Hg(II) iyonunun koordinasyon küresi çelidamato ligantının yanı sıra bir klor atomu ve bir aqua ligantının koordine olmasıyla bozulmuş kare pramit yapı oluşturur.



**Şekil 1.16.**  $(pnH_2)[Hg(HChel)Cl(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$

1,10-phenanthroline (phen) ligantı ile sentezlenen  $[Cu(C_7H_3NO_5)(phen) \cdot H_2O] \cdot 4.5H_2O$  (Şekil 1.17a) (Aghabozorg ve diğ., 2008a) kompleksinde çelidamato ligantı (O, N, O) metal iyonuna üç dişli koordine olmuştur. Bir aqua ligantının metale bağlanması ile bozulmuş oktahedral geometride koordinasyon küresi yapılır. Zou ve arkadaşları tarafından 2010 yılında sentezlenen  $(phen)[La(C_7H_3NO_5)(C_7H_4NO_5) \cdot 3H_2O] \cdot 1.75H_2O$  (Şekil 1.17b),  $(phen)[Pr(C_7H_3NO_5)(C_7H_4NO_5) \cdot 3H_2O] \cdot 2H_2O$ ,  $(phen)[Fe(C_7H_3NO_5)(C_7H_4NO_5)] \cdot 2H_2O$  ve  $(phen)[Nd(C_7H_3NO_5)(C_7H_4NO_5) \cdot 3H_2O] \cdot 2.25H_2O$  komplekslerinde phen ligantı metale koordine değildir. Bu komplekslerde çelidamato ligantları  $(C_7H_3NO_5)^{2-}$  ve  $(C_7H_4NO_5)^-$  olan iki farklı iyonize formda bulunmaktadır. Fe(III) atomunun koordinasyon küresi oktahedral geometri sergiler. La(II), Pr(III) ve Nd(III) atomlarının çevresi ise bozulmuş üç-şapkalı trigonal prizmatik yapıdadır.



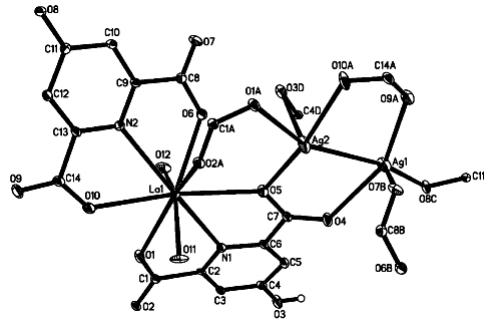
**Şekil1.17. (a)**  $[Cu(HChel)(phen)(H_2O)] \cdot 4.5H_2O$ ,  
**(b)**  $(phen) \cdot [La(HChel)(H_2Chel) \cdot 3H_2O] \cdot 1.75H_2O$

4,4'-bipiridil (bipy) ligantı ile  $\{[Zn_2(HCAM)_2(bipy)] \cdot 2H_2O\}_n$ ,  $\{[Co_3(CAM)_2(bipy)_2 \cdot (H_2O)_4] \cdot 16/3H_2O\}_n$ ,  $\{[Co(HCAM)_2(bipy)] \cdot 19/6H_2O\}_n$ ,  $Zn_2(HCAM)_2(bipy) \cdot (H_2O)_2$  (Wu ve diğ., 2012) kompleksleri sentezlenmiştir. Metal iyonlarının koordinasyon küreleri üçgen piramit ve bozulmuş oktahedral yapı göstermektedir. Çinko komplekslerinde bipy ligantı iki çelidamato ligantları arasında köprü oluşturmaktadır. Zou ve arkadaşları (2011b) çelidamato ve bipy ligantı ile bir seri lantanit kompleksi sentezlemiştir.

### 1.3.4 Heterometal çelidamik asit kompleksleri

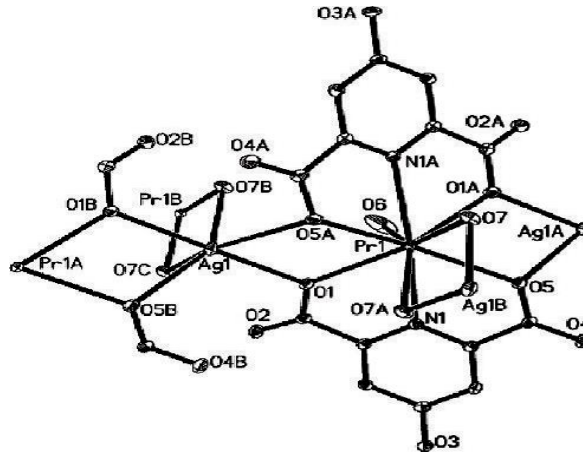
Literatürde çelidamik asitin heterometalik kompleksleri mevcuttur. 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit ( $H_3CAM$ ) temelli heterometal organik yapıları  $Ln-Ag$  serisi  $\{LaAg_2(CAM)(HCAM)(H_2O)_2\}_n$ ,  $\{LnAg(HCAM)_2(H_2O)_3\}_n$  [ $Ln = Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III)$ ] ve  $\{LnAg_3(CAM)_2(H_2O)\}_n$  [ $Ln = Gd(III), Tb(III), Dy(III), Tm(III), Yb(III)$ ] (Zhao ve diğ., 2009) kompleksleri hidrotermal reaksiyonlar ile sentezlenmiştir.

$\{LaAg_2(CAM)(HCAM)(H_2O)_2\}_n$  kompleksindeki her molekül kristallografik olarak bağımsız iki  $Ag^+$  iyonu, bir  $La^{+3}$  iyonu, bir  $CAM^{3-}$  anyonu, bir  $HCAM^{2-}$  anyonu ve iki koordine su molekülünden oluşmuştur. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi  $La1$  atomu dokuz-koordineli iken  $Ag1$  ve  $Ag2$  atomları dört-koordinelidir.  $La(III)$  iyonu iki karboksil grubu aracılığıyla  $Ag1$  ve  $Ag2$  iyonlarına bağlanır.  $Ag(I)$  iyonlarının her ikisi de bir  $CAM$  ve üç  $HCAM$  iyonlarına koordine olarak bozulmuş tetrahedral geometri sergiler.



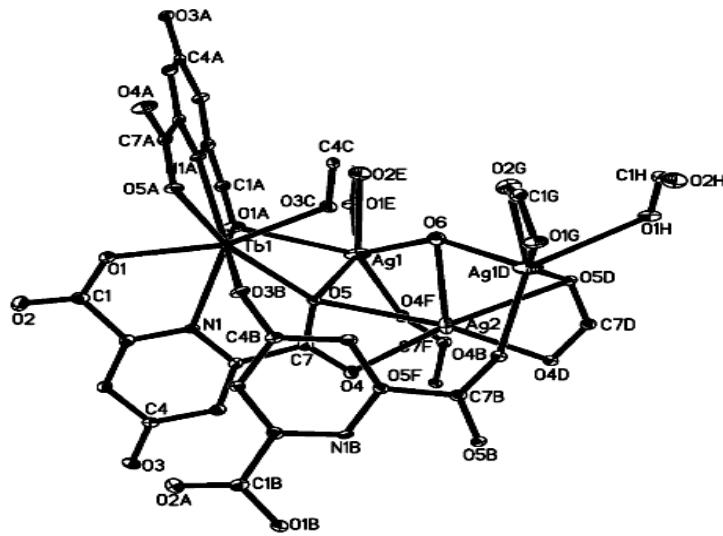
Şekil 1.18.  $\{LaAg_2(CAM)(HCAM)(H_2O)_2\}_n$

$\{PrAg(HCAM)_2(H_2O)_3\}_n$  kompleksinde  $Pr1$  atomuna iki  $HCAM$  anyonu üç-dişli koordine olurken üç aqua ligantı koordine olmuştur (Şekil 1.19).  $Ag1$  atomu etrafındaki koordinasyon geometrisi altı oksijen atomundan oluşan bir antiprizmadır.



**Şekil 1.19.**  $\{\text{PrAg}(\text{HCAM})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$

$\{\text{TbAg}_3(\text{CAM})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$  kompleksi kristalografik olarak bağımsız iki  $\text{Ag}^+$  iyonu, bir  $\text{Tb}^{3+}$  iyonu ve bir CAM anyonundan oluşmaktadır (Şekil 1.20).  $\text{Ag1(I)}$  iyonu altılı koordinasyonla antiprizma geometrisi gösterirken  $\text{Ag2(I)}$  iyonu beşli koordinasyonla düzlem benzeri yapı oluşturur.  $\text{Tb(III)}$  iyonu ise sekiz koordinelidir. O6 atomu ( $\mu_3\text{-O}$ ) üç  $\text{Ag}^+$  iyonu ( $\text{Ag1}$ ,  $\text{Ag2}$ ,  $\text{Ag1D}$ ) arasında köprü kurmuştur.  $\text{Tb1}$  ve  $\text{Ag1D}$  atomları bir CAM ligandı ile bağlanırlar.

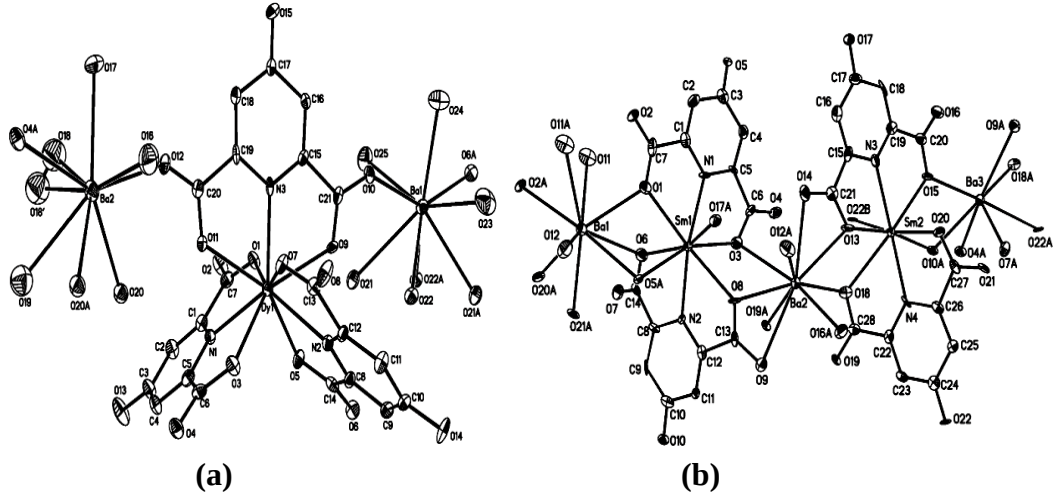


**Şekil 1.20.**  $\{\text{TbAg}_3(\text{CAM})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$

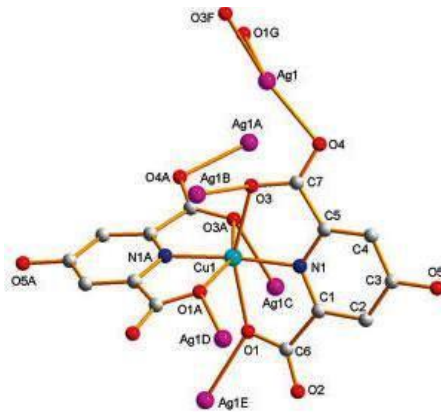
Literatürde Fang ve arkadaşlarının (2009) sentezlediği  $[\text{Dy}(\text{HCAM})_2(\text{CAM})\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{9.75}] \cdot 7.625\text{H}_2\text{O}$  (Şekil 1.21a) ve  $[\text{Sm}_2(\text{Chel})_4\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Şekil 1.20b) heterometalik çelidamat kompleksleri de mevcuttur.  $[\text{Dy}(\text{HCAM})_2(\text{CAM})\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{9.75}] \cdot 7.625\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde Dy(III) atomuna üç çelidamato ligantından üç atomun koordinasyonu sayesinde dokuz koordinasyonlu yapı oluşur. Kompleksteki Ba(II) atomlarının sekizli ve dokuzlu

koordinasyonları görülmüştür. Dokuz koordineli Ba iyonunun çevresi üç-şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahipken, sekiz koordineli Ba iyonun ise iki-şapkalı trigonal prizmatik koordinasyon geometrisi sergiler.

[Sm<sub>2</sub>(CAM)<sub>4</sub>Ba<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Şekil 1.21b) kompleksinde iki lantanit iyonu (Sm1 ve Sm2) benzer koordinasyon çevresine sahiptir. Sm iyonları üç-dişli (ONO) iki CAM anyonu ve iki hidroksil oksijen atomunun koordinasyonu ile bozulmuş iki-şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahiptir. Ba1 ve Ba2 atomları dokuz-koordineli iken Ba3 atomu yedi-koordinelidir.

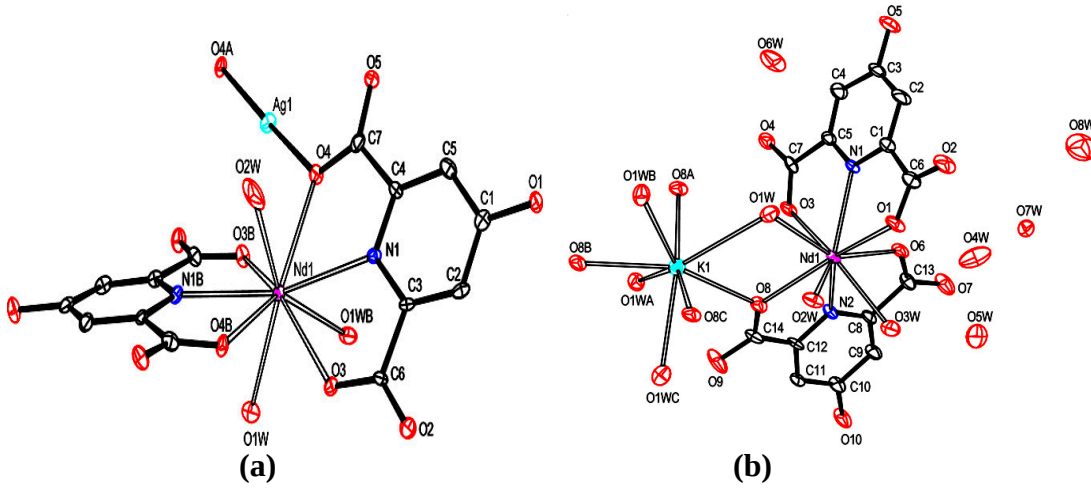


Zou ve arkadaşlarının (2010d) sentezlediği [CuAg<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>=HChel) heterometalik kompleks Şekil 1.22’de görülmektedir. Cu1 atomunun çevresi iki HChel ligantının nitrojen ve oksijen atomları tarafından üç-dişli şelatlanmasıyla bozulmuş oktahedral yapı sergiler. Cu1 atomu ve Hchel ligantının oluşturduğu CuL<sub>2</sub> (L = Hchel) birime altı farklı Ag1 atomu bağlanmıştır.



Zou ve arkadaşlarının (2011a) sentezlediği  $[\text{AgNd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  ve  $0.75\text{H}_3\text{O} \cdot [\text{K}_{0.25}\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5 = \text{HChel}$ ) komplekslerinde iki çelidamato ligantının metal iyonu ile üç dişli şelat oluşturduğu görülmektedir.  $[\text{AgNd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  (Şekil 1.23a) kompleksi bir  $\text{Nd}^{3+}$  ve bir  $\text{Ag}^+$  iyonu, iki çelidamato ligantı ve üç koordine su molekülü içerir. Nd (III) iyonunun çevresi iki çelidamato ligantı ve üç su molekülünden oluşan dokuzlu koordinasyon ile bozulmuş üç-şapkalı trigonal prizma geometrisindedir. Ag(I) iyonu komşu iki HChel ligantının karboksilik oksijen atomları arasına koordine olmuştur. Bu ikili koordinasyon bilinen üç, beş veya altı koordineli Ag komplekslerinden farklıdır.  $[\text{AgNd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  kompleksi HChel ligantı ile 4d-4f karışık metal koordinasyon polimerlerinin ikinci, heterometal organik koordinasyon polimerlerinin onuncu örneğidir.

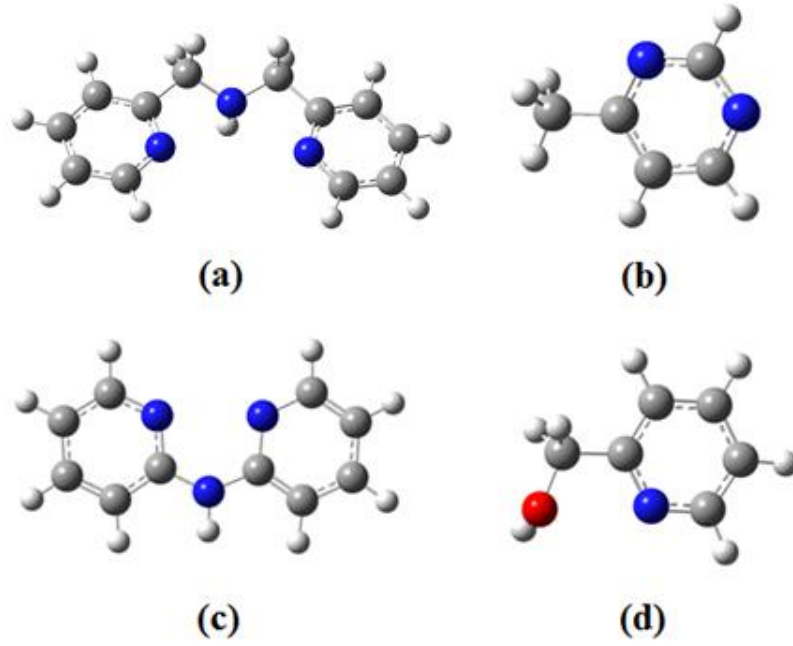
$[\text{K}_{0.25}\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{H}_3\text{O}$  kompleksi bir çeyrek  $\text{K}^+$  iyonu, bir  $\text{Nd}^{3+}$  iyonu, iki HChel ligantı, üç koordine su molekülü ve iki buçuk kristal suyu içermektedir (Şekil 1.23b). Nd(III) iyonunun çevresi üç-şapkalı trigonal prizma geometrisine sahiptir. Alkali metal içeren heterometal çelidamik asit komplekslerin ilk örneğidir.



**Şekil 1.23. (a)  $[\text{AgNd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ,  
(b)  $[\text{K}_{0.25}\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{H}_3\text{O}$**

#### 1.4 Kullanılan Nötral Ligantlar

Bu tez çalışmasında yapı ve özellikleri araştırılan çelidamik asit komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılan nötral ligantlara ait geometriler sırasıyla Şekil 1.24’de, ligantların yapısal özellikleri Çizelge 1.3’de verilmiştir.



**Şekil 1.24.** (a) Di 2-pikolamin, (b) 4-Metilpirimidin, (c) 2,2'-Dipiridilamin, (d) 2-Piridinmetanol

**Çizelge 1.3.** Nötral ligantların yapısal özellikleri

|                                 | Di-2pikolamin     | 2-Piridinmetanol  | 2,2'-Dipiridilamin | 4-Metilpirimidin |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| <b>Molekül formülü</b>          | $C_{12}H_{13}N_3$ | $C_6H_7NO$        | $C_{10}H_9N_3$     | $C_5H_6N_2$      |
| <b>Molekül ağırlığı (g/mol)</b> | 199.25            | 109.13            | 171.2              | 94.11            |
| <b>Görünüm</b>                  | Açık sarı (sıvı)  | Koyu kahve (sıvı) | Açık kahve-kristal | Renksiz (sıvı)   |
| <b>Kaynama noktası (°C)</b>     | 139-141           | 113               | 222                | 141              |
| <b>Erime noktası (°C)</b>       | 107.28            | -6                | 90-92              | 32               |
| <b>Çözünürlük</b>               | Metanol/etanol    | Metanol/etanol    | Metanol/etanol     | Metanol/etanol   |

Bu çalışmada, sekiz adet karışık ligantlı çelidamik asit kompleksleri sentezlenerek kristal yapıları X-ışınları kırınım yöntemi, spektroskopik özellikleri ise IR ve UV-Vis teknikleri ile incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin teorik modelleri HF ve DFT metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin DNA ile etkileşimlerinin deneysel ve hesaplamalı çalışmaları yapılmıştır.



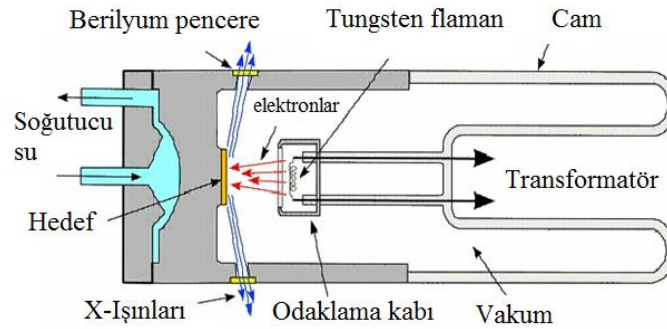
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 X-Işınları

X ışınları ilk olarak 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilen elektromanyetik dalgalar. Bu çalışması 1901 yılında Röntgen'e Nobel Fizik ödülü (ilk Nobel ödülü) kazandırmıştır. Sommerfeld X-ışınlarının dalga boyunu yaklaşık  $0,4 \text{ \AA}$  olarak ölçmüştür. Max Von Laue tarafından önerilen kırınım olayı için kristallerin doğal örgüler olarak kullanılacağı fikrini Röntgen'in öğrencileri olan Friedrich ve Knipping deneysel olarak gerçekleştirmişlerdir. İngiliz fizikçi W. L. Bragg kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli olan matematiksel ifadeyi geliştirmiştir.

#### 2.1.1 X-ışını oluşumu

X-ışınları, havası boşaltılmış X-ışını tüpünde yüksek enerjili elektron demeti ile metalik hedef anotun bombardıman edilmesi sonucu elde edilir. Bu elektronlar,  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  mmHg basıncına sahip bir tüp içerisindeki tungsten tel katodun (flaman) ısıtılması ile serbest hale gelerek uygulanan potansiyel farkıyla (10-100 kV) anoda doğru hızlandırılırlar (Şekil 2.1). Hızlandırılan yüksek enerjili elektronlar metale çarptığı anda büyük bir ivmelenme ile yavaşlar. Elektronların çoğu tek bir çarpışmada enerjilerini kaybetmezler, bu çarpışmalar çoklu şekilde gerçekleşir. Elektronlar hedef metale ulaştıklarında hedef atomların Coulomb alanının etkisiyle sürekli hız kaybederler ve X-ışınları oluşur.



Şekil 2.1. Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu

### 2.1.2 Sürekli x-ışınları

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli x-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.

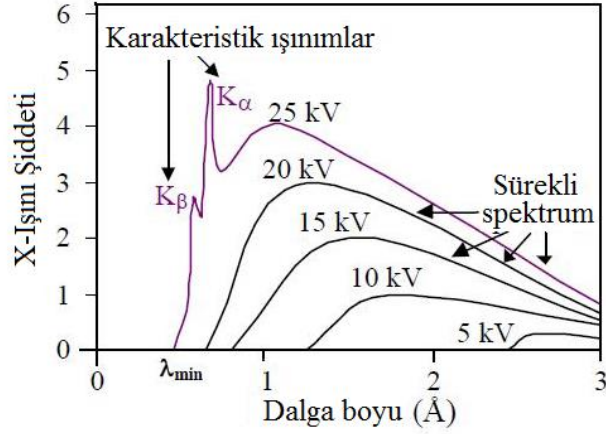
Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar, yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklıktır. Çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır (Aygün ve Zengin, 1998).

### 2.1.3 Karakteristik x-ışınları.

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron yörüngede bulunan bir elektron ile çarpışır. Bu çarpışma sonucunda yüksek hızlı elektrondan yörünge elektronuna uyarılma enerjisi aktarılır. Yörünge elektronuna aktarılan bu uyarılma enerjisi ya elektronu atomdan dışarı atacak ya da bulunduğu yörüngeden bir üst yörüngeye çıkaracaktır. Bir yörüngemsi elektronu atomdan çıkarsa yerinde bir boşluk kalacaktır. Daha sonra bu boşluğu doldurmak için daha üst yörüngelerde bulunan bir elektron buraya geçer. Çekirdekten daha uzaktaki yörüngemsilerde bulunan elektronlar daha büyük enerjiye sahiptir. Bu yüzden üst yörüngeden alt yörüngeye geçen bir elektron, aradaki enerji farkını elektromanyetik dalga yani x-ışını olarak verir. Böylece oluşturulan boşluğa daha üst kabuklardan elektron geçişi ile karakteristik X ışınları oluşur (Şekil 2.2).

Hedef metalin değiştirilmesi her hedef için ayrı bir karakteristik pik elde edilmesine neden olur. Bir X-ışını tüpünde gerilim hedef metalin karakteristiği olan kritik bir değerin üzerine çıkarsa sürekli spektrumun üzerinde belirli bazı dalga boylarında keskin şiddete maksimumlar görülür. Bunlar dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristikleri oldukları için karakteristik çizgiler olarak bilinir. Karakteristik spektrumu oluşturan bu çizgiler sırasıyla  $n= 1, 2, 3, \dots$  kuantum seviyelerine karşılık gelen  $K, L, M, \dots$  elektron kabuklarını belirtir. Karakteristik çizgiler W.H. Bragg tarafından keşfedildi. 1914 yılında H.G. Moseley  $Al'$ den  $Au'$ ya kadar 38 farklı elemenin spektrumlarını ölçerek elementlerin çizgi frekanslarının karekökü ile atom numaraları arasında doğrusal bir ilişki buldu (Moseley yasası).

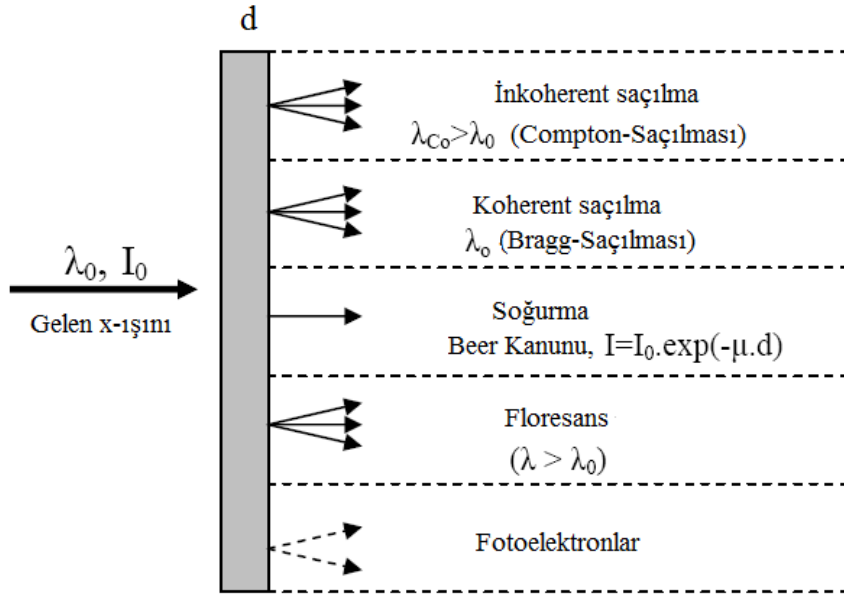
$$\sqrt{\nu} \propto Z \quad (2.1)$$



Şekil 2.2. Karakteristik X ışınları

#### 2.1.4 Işınlарının madde ile etkileşmesi ve kırınım

Kristallerin yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için çeşitli kırınım teknikleri (elektron kırınımı, nötron kırınımı, X-ışınları) kullanılmaktadır. Katıların kristal yapı tayininde en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır.



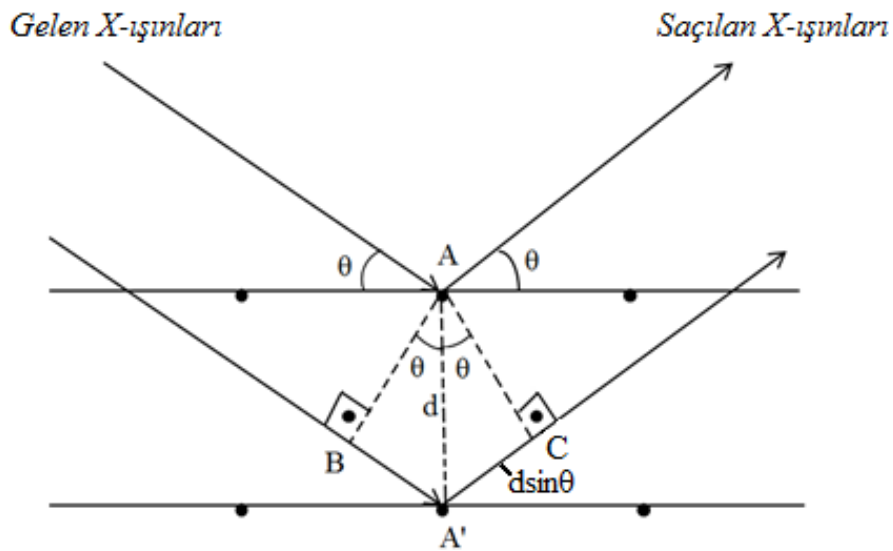
Şekil 2.3. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

X-ışını fotonları bir madde üzerine düşürüldüğünde Şekil 2.3’de gösterildiği gibi çeşitli etkileşmelere uğrar. Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (koherent, elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Kristal yapı aydınlatma çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X-ışını düşürülür, bu ışınların dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır (Erdik, 1993).

Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düz aynadaki gibi olduğunu kabul edelim (Şekil 2.4). Paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklığın  $d$  olduğunu ve bu düzlemler üzerine düşen ışınların düzlemlerle  $\theta$  açısı yaptığı düşünelim. Her tabaka gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu farklı tabakalardan yansıyan X ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Gelen ışın kâğıt düzlemindeydir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur. Yapıcı bir girişim için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir. Bu denklem,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n=1,2,3\dots \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir ve Bragg yasası olarak bilinmektedir. Bragg yansımalarının olabilmesi için  $\lambda \leq 2d$  olmalıdır (Kittel, 2004).



Şekil 2.4. X-ışınının bir kristalden kırınımı

### 2.1.5 Kristal yapı analizi

Kristal yapılar, birim hücre parametreleri ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) belirlenerek tanımlanır. Bununla birlikte atomların konumları, bağ uzunlukları, kristal yüzlerinin indislenmesi, kristalin mükemmelliği de tespit edilebilir. Kristal yapıyı tespit ederken atomların veya moleküllerinin yerlerinin belirlenmesi için bazı kırınım yöntemleri kullanılır. Bunlardan ilki X-ışınlarıdır, bunun dışında nötron kırınımı ve elektron kırınımı da kullanılır (Arslan, 2010).

Kristal yapı analizlerinde temel sorun deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir. Genel olarak bu problemi ortadan kaldırmak için kullanılan iki önemli yöntem vardır.

#### 2.1.5.1 Ağır atom modeli (Patterson yöntemi)

Patterson fonksiyonu, elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ 'nin serbest dağılımını temsil eden bir fonksiyon olmak üzere,

$$P(\vec{u}) = \rho(\vec{r})^* \rho(-\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) d\vec{r} \quad (2.3)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlikteki  $P(\vec{u})$ 'nin Fourier dönüşümü  $|F(r^*)|^2$  yapı faktörünün mutlak karesidir. Bu tanımlamadan yola çıkarak,

$$P(u) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \cos 2\pi \vec{G} \cdot \vec{u} \quad (2.4)$$

denklemini elde edilir. Elektron yoğunluğu simetrik olmadığı durumlarda da Patterson fonksiyonu merkezi simetriktir. Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı  $\Phi$ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomların koordinatları bulunduğundan sonra, ardışık fark Fourier hesapları ile diğer atomların koordinatları bulunabilir.

#### 2.1.5.2 Direkt yöntemler

Atomların konumları bulunurken elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden faydalanılır. Ölçülen kırınım şiddetlerinden sadece yapı çarpanlarının genlikleri hesaplanabildiğinden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için fazların da bilinmesi gerekmektedir. Faz probleminin çözümünde, matematiksel bağıntılar yardımıyla gözlenen genliklerden yapı çarpanı fazlarının doğrudan türetilmesi işlemine direkt yöntemler denir.

#### 2.1.6 Kristal yapı arıtımı

Kristal yapının atomik koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları (yapı çarpanlarından elde edilen) ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyuşumunu sağlamak amacıyla, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin

sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı denir. Böylece yapı çözümünde bulunamayan hidrojen atomları da bulunur.

Yaygın olarak yapı arıtım işleminde “En Küçük Kareler Yöntemi” ve “Fark Fourier Yöntemi” kullanılır. En küçük kareler yönteminde örnek yapının  $F_{hes}$  değerleri ile gerçek yapının  $F_{ölç}$  değerleri arasındaki farkın belirlenmesinde bir fonksiyon tanımlanır. Daha duyarlı atomik parametreler elde etmek için deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki farkın minimum olması gerekir. Moleküldeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.5)$$

fonksiyonu minimize edilerek yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Saçılma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı  $w(hkl)$  veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenerek toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.6)$$

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Böylece çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom varsa Fark-Fourier haritasında gözlenebilir. Elektron yoğunluğunu (hesaplanan) toplam yapı çarpanına bağlayan ifade kullanılarak,

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.7)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.8)$$

yazılabilir. Başlangıçta kurulmuş olan modele ne kadar yaklaşıldığını saptamak için bu iki değer arasındaki farka bakılır. Fark ne kadar az ise oluşturulan modele o kadar yaklaşılmıştır. Ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.9)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu fark yaklaşık birbirine eşit olduğunda Fark Fourier haritasında şiddetli pik gözlenmez.

Arıtım sürecinden sonra çözülen yapının gerçek yapıyla uyumluluğunu belirlemek için kullanılan faktörlerden biri güvenilirlik faktörü R'dir. Bu değer deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir. Güvenilirlik faktörü,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} \left( |F_{ölç}(hkl)| \right)} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin arasındaki fark ne kadar küçükse yapı çözümü o ölçüde doğrudur. Arıtım sonunda R değerinin 0.07'den düşük değerde olması beklenir.

Yapının doğruluğunu ortaya koyan diğer bir faktör ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( \left| |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right| \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.11)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte  $w$ , ağırlık fonksiyonudur ve değeri 1'e eşit olduğunda tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır.

Yapının doğruluğunun belirlenmesinde önemli olan bir diğer faktör ise yerleştirme faktörü olan S'dir.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( \left| |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right| \right)^2}{(n - m)}} \quad (2.12)$$

Bu ifadede  $n$  arıttımdaki bağımsız yansıma sayısı,  $m$  ise toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerinin yaklaşık 1 olması istenir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde olması arıtım işlemi sonucunda çözülen yapının doğru belirlendiğini gösteren bir başka faktördür. Koordinatlarda 0.001 Å, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1°'den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir (Giacovazzo ve diğ., 2002).

## 2.2 Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (IR)

Kırmızı-ötesi (infrared) bölge elektromanyetik spektrumun mikrodalga ve görünür bölge arasında yer alır. Dalga sayısı cinsinden  $12500\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan ve dalgaboyu  $0.8\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$  olan ışınlardır. IR bölgesi yakın ( $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), orta ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak ( $400\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ ) olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bilimsel araştırmalarda moleküllerin normal titreşimlerinin gözlendiği orta kırmızı ötesi bölge tercih edilir. IR spektroskopisinin temel amacı, bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Fonksiyonel gruplar  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  aralığında karakteristik soğurma bandlarına sahiplerdir. Spektrumun  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  bölgesi *parmak izi bölgesi* olarak adlandırılır. Bu bölge her molekül için farklıdır ve moleküllerin aynı olup olmadığı bu bölgeye bakılarak belirlenir (Gündüz, 2004). IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, katı sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

Modern spektroskopi cihazlarının da birim olarak dalga sayısını tercih etmesi sebebi ile çalışmamızda birim olarak dalga sayısı kullanılmıştır. IR soğurma verileri, x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı ve y eksenini % geçirgenlik ya da soğurma yoğunluğu şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir.

### 2.2.1 İki atomlu molekülün titreşimi

İki atomlu bir sistemin titreşim hareketi ilk yaklaşıklıkla indirgenmiş kütlenin harmonik hareketi olarak düşünülebilir. İndirgenmiş kütle,

$$m_{ind} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.13)$$

ifadesiyle verilir. Burada  $m_1$  ve  $m_2$  çekirdek kütleleridir. Sistemin gerileme frekansı belirlenmek istenirse atomların bir bağdaki titreşimleri Hook kanununa göre yapılabilir. Bu kanuna göre frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.14)$$

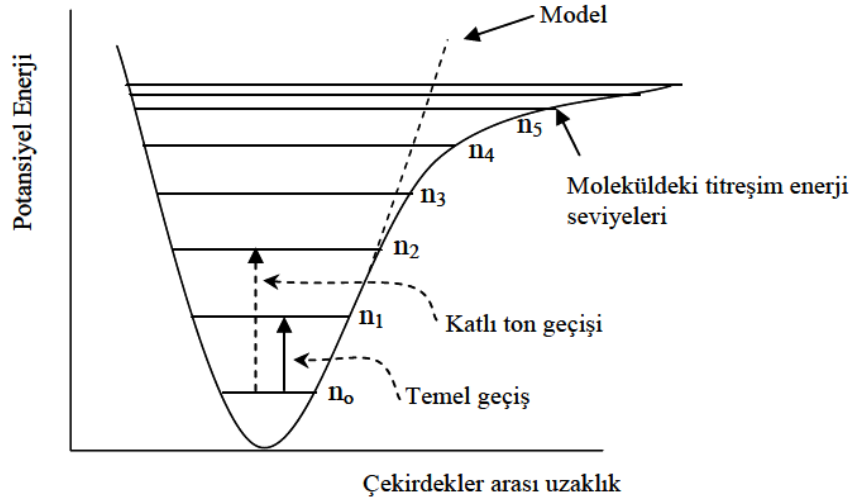
bağıntısıyla, dalga sayısı ise;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.15)$$

bağıntısı ile verilir. Harmonik titreştiricinin enerjisi,

$$E = hv(n + \frac{1}{2}) \quad (n = 0, 1, 2 \dots) \quad (2.16)$$

biçimindedir. Düzeyler arasındaki enerji farkı  $\Delta E = hv$  dır.  $n = 0$  değerine karşılık gelen enerji molekülün sıfır nokta enerjisidir. Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik hareket yapmazlar. Potansiyel enerji eğrilerine en iyi uyan  $V = D_e(1 - e^{-\beta q})^2$  şeklinde ifade edilen Morse potansiyelidir (Nakamoto, 1978). Bu eşitlikte  $q$  yerdeğiştirme koordinatını,  $D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisini ifade eden bir sabittir. Titreşme düzeyleri için molekülün potansiyel enerji eğrisi Şekil 2.5’de verilmiştir.



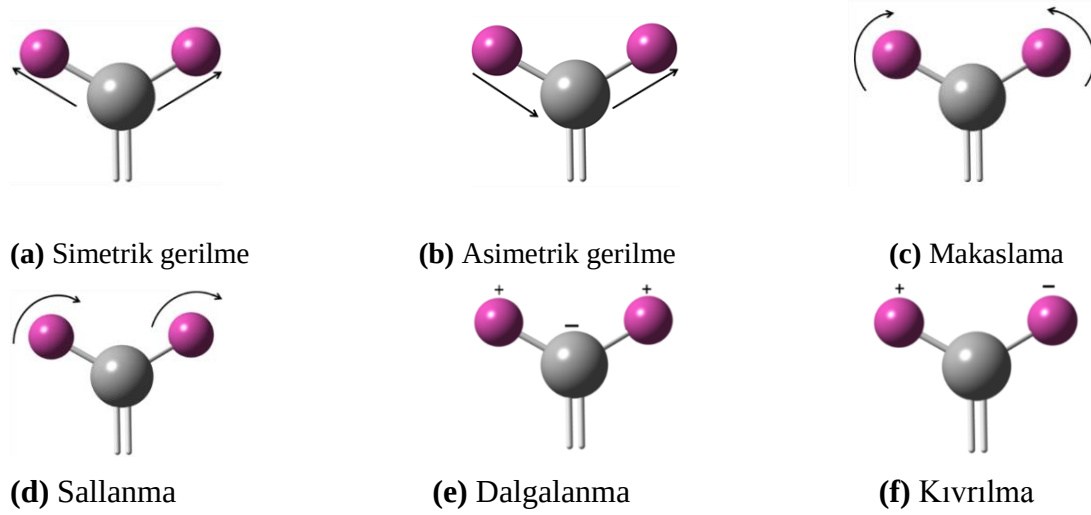
Şekil 2.5. İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi

Titreşim hareketi bağ gerilme ve açılı bükülme titreşimleri olmak üzere iki kısımda incelenebilir (Şekil 2.6).

**a) Gerilme Titreşimi:** Bağ eksenini doğrultusunda uzama ve kısalma hareketidir. Moleküldeki tüm bağların eş zamanlı uzayıp kısalması *simetrik gerilme* (Şekil 2.6a), bağların bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması da *asimetrik gerilme titreşimi* olarak adlandırılır (Şekil 2.6b).

**b) Bükülme Titreşimi:** Bağ açılarındaki değişim ve atom gruplarının molekül içindeki hareketlerinden oluşur. Bükülme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı bükülme olarak iki grupta toplanabilir. Düzlem içi bükülmeleri makaslama, sallanma, düzlem dışı bükülmeleri ise dalgalanma ve kıvrılma titreşimleridir. *Makaslama* ( $\alpha$ ) iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur (Şekil 2.6c). *Sallanma* ( $\gamma$ ) atomlar arası açı değişmeden, bir grup atomla bir bağ arasındaki açının

bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir (Şekil 2.6d). *Dalgalanma* ( $w$ ) bir açı ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesidir (Şekil 2.6e). *Kıvrılma* ( $\delta$ ) doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir (Şekil 2.6f).



Şekil 2.6. Temel titreşim türleri

Molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda yaptıkları titreşimlere *temel titreşimler* veya *normal modlar* denir. N atomlu bir molekül için  $3N$  serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme serbestlik derecesi vardır. Bu molekülün titreşim serbestlik dereceleri sayısı  $3N-6$ 'dır. Molekülün lineer olması durumunda ise titreşim serbestlik dereceleri sayısı  $3N-5$ 'dir. N atomlu kapalı halka oluşturmeyen bir molekülde N-1 adet bağ olur. Böyle bir molekülün  $3N-6$  adet normal titreşimlerinden N-1 tanesi bağ gerilmesi,  $2N-5$  tanesi ise açı bükülmesidir. Lineer moleküllerde açı bükülmesinin sayısı  $2N-4$ 'dür.

### 2.2.2 Seçim kuralları

Bir molekülün infrared ışığını soğurabilmesi için elektrik dipol momentinde net bir değişme meydana gelmesi gerekir. Infrared soğurma bandları olarak görülen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının elektrik dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir. Geçişin izinli olabilmesi için gerekli şart,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi_n^* \bar{\mu} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.17)$$

eşitliğinin sağlanmasıdır. Burada  $\mu_{nm}$  m'den n'ye elektriksel geçiş dipol moment,  $\Psi_n$  ve  $\Psi_m$  dalga fonksiyonlarıdır.

Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik alan bileşeninin frekansı molekülde var olan bir titreşim hareketinin frekansına eşit olursa ışın soğrulur. Soğurulan ışın enerjisini moleküle aktarır ve titreşimin genliği artar. Molekül, titreşim hareketi esnasında değişen dipol momente sahipse molekülün bu titreşimi IR aktiftir aksi taktirde IR inaktiftir. Bu nedenle özdeş iki atomlu  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi moleküller *IR inaktif* moleküllerdir.

### 2.3 Mor-Ötesi –Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Mor-ötesi (Ultraviole) ışınması, dalga boyu 10 – 400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10 – 200 nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200 – 400 nm bölgesinde mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400 – 800 nm bölgesi görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopisi olarak adlandırılır. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınmasını soğururlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışınma yaptıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır.

Spektrometre küvetinde bulunan bir çözeltiye  $I_0$  şiddetinde ışık gönderilirse, çözeltinin soğurması sonucu ışık çözeltiyi  $I$  şiddetinde terk eder. Soğurulan ışık şiddeti birkaç şekilde ifade edilebilir. Bunlardan birisi geçirgenlik ( $T = I/I_0$ ) ve yüzde geçirgenliktir ( $\%T = 100 T$ ). Diğeri ise soğurmadır ve  $A = \log I_0/I = \log 1/T = \log 100/\%T = 2 - \log \%T$  şeklinde ifade edilebilir.  $A = 2 - \log \%T$  eşitliği, yüzde geçirgenlik değerinden soğurmanın hesaplanmasına olanak sağlar.

Beer –Lambert yasasına göre,

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad \text{ve} \quad \epsilon = \frac{A}{cb} \quad (2.18)$$

yazılabilir. Burada  $\epsilon$ , molar soğurma katsayısı ( $Lmol^{-1}cm^{-1}$ ),  $c$ , molar derişim( $molL^{-1}$ ) ve  $b$ , küvetin kalınlığı veya ışığın çözelti içinde kat ettiği yoldur (genellikle 1 cm). Soğurma boyutsuz bir büyüklüktür ve  $b = 1$  cm olarak alınırsa, geçiş yapan taneciklerin miktarı  $c$  ve  $\epsilon$  ile doğru orantılıdır. Molar soğurma katsayısı ( $\epsilon$ ) ise soğurulan maddenin cinsine ve ışığın dalga boyuna bağlı bir özelliktir. Molar soğurma katsayısı 1 M çözeltinin soğurması olarak tanımlanır ve her bir bileşik için

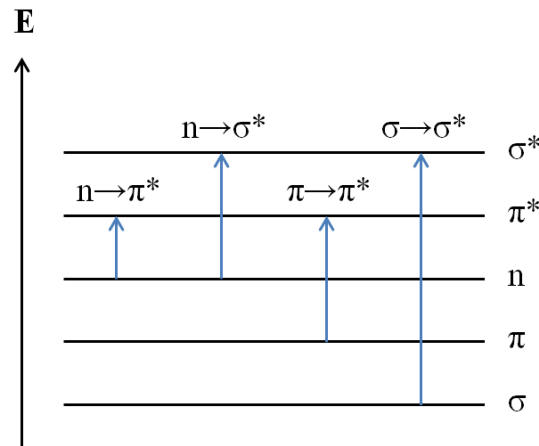
farklıdır. Bu yüzden karşılaştırma yapmak için A'dan daha kullanışlıdır. UV-görünür bölge spektrometresi kullanılarak kolaylıkla elde edilebilecek bir soğurma spektrumunun dikey ekseninde A veya  $\epsilon$  değerleri, yatay ekseninde ise ışığın dalga boyu ( $\lambda$ ), dalga sayısı ( $1/\lambda$ ) veya frekansı ( $\nu$ ) yer alır. Spektrumlarda moleküllerdeki yapısal gruplara karşılık gelen çeşitli soğurma bantları gözlenir.

UV-görünür bölge ışık soğurulması değerlik tabakasında bulunan elektronların uyarılması anlamını taşır. Bir atom veya molekül enerji soğurursa elektron temel halden uyarılmış hale geçiş yapar. Ayrıca moleküldeki atomlar birbirine göre dönme veya titreşim hareketleri de yapabilir. Bu hareketlerin de belirli enerji düzeyleri vardır.

### 2.3.1 Koordinasyon bileşiklerinde elektronik geçişler

Koordinasyon bileşiklerinde ligant içi geçişler,  $d-d$  geçişleri ve yük aktarım geçişleri olmak üzere üç tip elektronik geçiş görülür. Bu geçişler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde enerji soğurulmasıyla gerçekleşiyorsa komplekslerde renkliliğe sebep olur.

*Ligant İçi Geçişler:* Bu geçişler, bağ ( $\sigma$ ,  $\pi$ ), karşıt bağ ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) ve bağ yapmayan ( $n$ ) ligant moleküler yörüngeleri arasındaki elektron geçişi ile ilişkilidir. Genel olarak UV bölgede ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  türlerinde olabilen bu geçişler Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.7.** Ligant moleküler yörüngeleri arasındaki elektronik geçişler

*d-d Geçişleri (Ligant Alan Geçişleri):* Koordinasyon bileşiklerinde gözlenen bu tip geçişler metalin  $d$  yörüngeleri arasında gerçekleşen elektronik geçişlerdir. Oktahedral komplekslerde metalin  $t_{2g}$  yörüngelerinden  $e_g$  yörüngelerine elektron geçişleri olur. Tetrahedral komplekslerde ise metalin  $e$  yörüngelerinden

$t_2$  yörüngemsilerine elektron geçişi olur.  $d-d$  geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, görünür bölge ve UV bölgesinde ( $10000-300000\text{ cm}^{-1}$ ) gerçekleşebilir.

*Yük Aktarım Geçişleri:* İki türlü yük aktarım geçişi vardır. Birincisinde metal ağırlıklı bir yörüngemsiden ligant ağırlıklı bir yörüngemsiye ( $M \rightarrow L$ ) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligant ağırlıklı bir yörüngemsiden metal ağırlıklı bir yörüngemsiye ( $L \rightarrow M$ ) elektron geçişi olur. Bu geçişler sonucu kompleksin temel ve uyarılmış hallerinin yük dağılımı arasında önemli farklılıklar ortaya çıktığından başka bir değişle bir atomdan diğerine elektron aktarımı söz konusu olduğundan bu ikinci tür geçişler *yük aktarım geçişleri* olarak da adlandırılır. Bu tür geçişlerin büyük çoğunluğu izinli geçişler oldukları için yük aktarım bantları şiddetlidir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

## 2.4 Hesaplamalı Yöntemler

### 2.4.1 Hartree Fock (HF)-SCF yöntemi

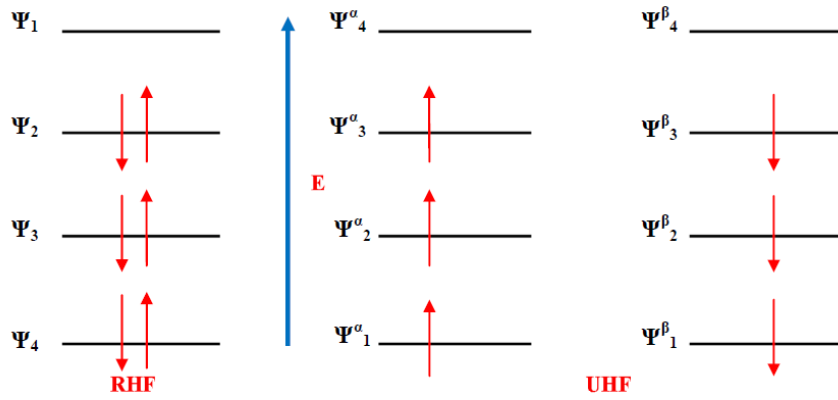
Bu yöntem temelde varyasyon yöntemine dayanan, sistemin kararlı durum enerjilerini ve dalga fonksiyonunu elde etmeye yarayan yaklaşık bir yöntemdir. HF yöntemi çok elektronlu atom ve moleküler yapıların kararlı durum enerjilerine ulaşabilmek için sistemi tanımlayan bir baz seti seçimi ve bu baz setiyle sistemin enerjisinin hesaplanmasına dayanır (Tanak, 2010). Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi” olan Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir.

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

### 2.4.2 Sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış açık kabuk modelleri

Çok elektronlu bir sistemde, yörüngesilerde eşlenmemiş elektronlar bulunuyor ise bu sistemlere açık kabuklu sistemler, eşlenmemiş elektron yoksa kapalı kabuklu sistemler denir. Atomların açık kabuk durumları için yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar sınırlandırılmış (RHF) ve sınırlandırılmamış açık kabuk (UHF) modelleridir. Sınırlandırılmış açık kabuk modelinde açık kabuktaki elektronlar dışında tüm elektronların uzaysal yörüngesileri ikişerli doldurmaları sağlanır.  $1s\alpha$  elektronu,  $2s\alpha$  elektronu ile değiş-tokuş etkileşimi yapabilirken  $1s\beta$  elektronu yapamaz. Sonuçta, varyasyonel taban durum enerjisi çoğunlukla hatalı olur. Sınırlandırılmamış açık kabuk modelinde ise  $1s$  elektronları aynı uzaysal dalga fonksiyonu ile kısıtlı değildir. Sınırlandırılmamış açık kabuk modeli (UHF) sınırlandırılmış açık kabuk modeli (RHF) den daha düşük varyasyonel enerji verir. UHF ve RHF durumları Şekil 2.8’de verilmiştir. EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) parametrelerinin hesaplamalarında UHF metodu kullanılmaktadır.

Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin bazılarının hesaplamalarında sınırlandırılmamış açık kabuk modeli kullanılmıştır.



Şekil 2.8. UHF ve RHF durumlarının gösterimi

### 2.4.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

DFT fizikte ve kimyada çok cisimli sistemlerin elektronik yapılarını araştırmada kullanılan kuantum mekaniksel bir metottur. 1970’lerden beri katıhal fiziği hesaplamaları için çok popülerliğe sahip olmasına rağmen kuantum kimyası hesaplamalarında 1990’lara kadar yeterince doğru bir metot olarak kabul edilmedi.

DFT, 1920’lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950’lerdeki Slater’ın çalışmaları gibi kuantum mekaniksel çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. Geçen kırk yıl üzerinde popüleritesinde artış olan Hartree Fock (HF) metodunun alternatifi olan

DFT, 1964’de Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen iki temel matematiksel teorem ve türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir. İlk teorem Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli olmasıdır. Burada fonksiyonel kavramı ile fonksiyon kavramı arasındaki bağlantıyı açıklamamız gerekmektedir. Bir fonksiyon değişkenlerin değerlerini alır ve bu değişkenlerden tek bir sayı tanımlar. Fonksiyonel ise o fonksiyonu alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Diğer bir ifadeyle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır. İkinci Hohenberg ve Kohn teoremi ise toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğunu tanımlar (Sholl ve Steckel, 2009). Bu teoremlerin kullanılmasıyla oluşturulan Hohenberg–Kohn fonksiyonelinde bilinmeyen terimler karşımıza çıkar. Bu terimlerin aydınlatılması Kohn ve Sham (1965) tarafından farklı bir yaklaşımla gerçekleştirilmiştir.

Kohn ve Sham,  $n$  elektronlu bir sistemde taban durum elektronik enerjisinin,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}_1) \Delta^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_i - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{1I}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermişlerdir. Tek elektron yörüngesileri  $\psi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) Kohn-Sham yörüngesileridir. Taban durum elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (2.20)$$

ile verilir. Konumun skaler bir fonksiyonu olan  $\rho(\vec{r})$  prensip olarak çok parçacık dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içerdiğinden  $n$  elektronlu bir sistem için, 3 serbestlik derecesine sahip olan elektron yoğunluğu fonksiyonunu kullanmak  $3n$  serbestlik derecesine sahip dalga fonksiyonu kullanmaktan daha avantajlı bir durumdur (Levine, 1995).

(2.19) eşitliğinin sağ tarafındaki ilk terim elektron hareketinden kaynaklanan kinetik enerji terimidir. İkinci terim çekirdek-çekirdek itmesini ve çekirdek-elektron çekimini ifade eden potansiyel enerji terimidir ve toplam  $I$  indisli  $Z_I$  atom numaralı  $N$  tane çekirdek üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim Coulomb terimidir ve elektron-elektron itme terimi olarak bilinir. Son terim değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

terimidir ve yoğunluğun fonksiyonudur. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonlarının antisimetrik olmasından kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir.

#### 2.4.3.1 Değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri

Kohn-Sham denklemlerini çözebilmek için değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli bilmek zorundayız. Bu fonksiyonelin tam olarak türetilbildiği durum homojen bir elektron gazıdır. Bu durumda elektron yoğunluğu uzaydaki bütün noktalarda sabittir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  terimi sabit yoğunluklu homojen bir elektron gazı içindeki elektronun her biri için değiş tokuş korelasyon enerjisi olarak verilir (Mueller, 2001). Bu enerji  $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$  şeklinde değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli olmak üzere iki kısma ayrılır. Varsayılan homojen bir elektron gazı ise sonsuz sayıda elektronların, içinde düzgün ve sürekli pozitif yük dağılımı olan sonsuz hacimli bir uzayda hareket etmeleridir. Değiş tokuş korelasyon enerjisi için bu ifade bir varsayımdır. Çünkü pozitif yük ve elektronik yük gerçek moleküllerde homojen olarak dağılmaz. Bu yaklaşımda sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür.

#### 2.4.3.2 B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Ancak değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Bu nedenle tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadesinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonelleri:

Kinetik Enerji Fonksiyonelleri; H28, TF27,...

Değiş Tokuş Enerji Fonksiyonelleri; F30, D30, B88,...

Korelasyon Enerji Fonksiyonelleri; LYP, VWN,...

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi oluşturulabilir. Becke'nin 1993 yılında değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için önerdiği karma model;

$$E_{XC}^{KARMA} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (2.22)$$

ifadesiyle verilir. Burada  $c_{HF}$  ve  $c_{DFT}$  sabitlerdir. Becke'nin 1988 yılındaki karma modeli olan BLYP; Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin değiş tokuş fonksiyonundan oluşur. En iyi sonuç veren diğer Becke karma modeli ise 1993 yılında tasarladığı LYP korelasyon enerjili üç parametrelili B3LYP'dir. Bu modeldeki değiş tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + c_1 \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN3} + c_2 (E_C^{LYP} - E_C^{VWN3}) \quad (2.23)$$

ifadesiyle verilir. Eşitliğin sağındaki ilk terim gradyant düzeltmesi içermeyen değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim HF tipi değiş tokuş fonksiyoneli, son üç terim gradyant düzeltmeli B88 değiş tokuş, Vosko-Nusair-Wilk korelasyon ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelleridir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E^{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{XC}^{B3LYP} \quad (2.24)$$

şeklinde verilebilir. Diğer DFT modellerine örnekler aşağıda belirtilmiştir.

B3P86: Becke'nin 3 parametrelili karma fonksiyoneli ile Perdew 86'nın lokal olmayan korelasyon fonksiyonelinin birleşimidir.

B3PW91: Becke'nin 3 parametrelili karma fonksiyonelinin Perdew/Wang 91'in lokal olmayan korelasyon fonksiyoneli ile birleşimidir.

mPW1PW91: Perdew-Wang korelasyon fonksiyoneli kullanılarak, Adamo ve Barone PW91 korelasyon fonksiyoneliyle birleştirilerek ayarlanmış bir modeldir.

#### 2.4.3.3 Temel baz setlerinin seçimi

Teorik ve hesaplamalı kimyada baz seti, moleküler yörüngemleri oluşturmak için doğrusal birleşimle oluşturulmuş fonksiyonların bir setidir. Baz fonksiyonları atomik yörüngemilerdir ve baz fonksiyonlarının doğrusal birleşimi moleküler yörüngemileri oluşturur. Literatürde en çok kullanılan baz fonksiyonları Slater Tipi ve Gaussian Tipi fonksiyonlardır.

Slater Tipi Atomik Yörüngemsiler (STY), genellikle iki atomlu moleküllerde kullanılırlar. Küresel simetriye sahip atomik yörüngemsileri ifade etmekte kullanılırlar. STY'ler,

$$STY = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.25)$$

biçiminde tanımlanır. STY'ler moleküller hesaplamalar için zor ve zaman alıcı olduklarından STY'lerin yerine Gaussian Tipi Atomik Yörüngemsilerin lineer birleşimi olan STY'ler tercih edilir.

Gaussian Tipi Atomik Yörüngemsiler (GTY), Gaussian fonksiyonlarının çizgisel birleşiminden oluşurlar. Bu çizgisel birleşimi oluşturan gaussian fonksiyonları 'ilkel fonksiyonlar' olarak adlandırılırlar. GTY'ler,

$$GTY = x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \quad (2.26)$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlikteki  $l+m+n = 0$  ise kullanılan gauss fonksiyonu s-tipi,  $l+m+n = 1$  ise p-tipi,  $l+m+n = 2$  ise d-tipi ve  $l+m+n = 3$  ise f-tipi gauss yörüngemsileri olarak adlandırılır.

Moleküler yörüngemsi hesaplamalarında doğru baz setinin seçilmesi, hesaplamamanın başarılı olması açısından çok önemlidir. Gaussian Tipi Yörüngemsilerde dört farklı baz seti vardır;

- 1- Minimal Baz Setleri
- 2- Split Valans Baz Setleri (Bölünmüş Değerlik Baz Setleri)
- 3- Polarize Baz Setleri
- 4- Diffuse(Yaygın) Baz Setleri

## 2.5 Bilgisayar Destekli İlaç Tasarımı

Bilgisayar destekli ilaç tasarımı biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerin araştırılması, tasarımı ve optimize edilmesi aşamalarını içeren, ilaç-biyoalıcı etkileşmesinin anlaşılmasında klasik ve kuantum mekaniksel hesaplamaları kullanan modern bir yöntemdir. Bilgisayar destekli yapı temelli ilaç tasarımı teknikleri 1980 yılların başında ortaya çıkmış ve zamanla gelişim göstermiştir (Goodford, 1985). Bir bileşiğin kimyasal yapısı değişik deneysel tekniklerle belirlenebilir, ancak sentezden önce bileşik hakkında birtakım önbilgilere sahip olmak son derece önemlidir. Farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde araştırmacılar bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olabilmektedirler. Böylece

ilaçta istenen özellikler belirlenir ve sentez aşamasına geçilerek para ve zaman kaybı minimuma indirilebilmektedir.

Bilgisayar destekli ilaç tasarımı temel olarak iki yöntem kullanılmaktadır.

*Ligant Temelli Yöntemler:* Eğer ilacın vücut içinde etkileştiği hedef protein yapısı bilinmiyorsa ligant temelli (QSAR: Quantitative-Structure Activity Relationship) yöntem kullanılır. Bu yöntemle istenilen biyolojik aktiviteye sahip bileşikler bilgisayar ortamında modellenerek aktiviteleri teorik olarak hesaplanır ve bu veriler kullanılarak uygun hedef proteinler belirlenmeye çalışılır.

*Yapı Temelli Yöntemler:* Eğer hedef proteinin moleküler yapısı biliniyorsa (NMR, X-ışını kırınımı) yapı temelli [Moleküler Kenetlenme (Docking), Moleküler Dinamik] yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemde hedef proteinin yapısı bilindiğinden proteinin aktif bölgesi ile etkileşime girecek biyolojik molekül belirlenmeye çalışılır.

### **2.5.1 Yapı temelli ilaç tasarım süreci**

Yapı-temelli ilaç tasarımı çoğu hastalıklara karşı yeni ilaçların geliştirilmesinde büyük rol oynar. Son zamanlarda protein yapılarının belirlenmesine yönelik çalışmalar artmakta ve binlerce proteinin kristal yapıları belirlenmektedir (Kuntz, 1992). Böylece moleküler yapıları belli olan proteinlerle biyolojik bileşikler teorik olarak etkileştirmek mümkün hale gelmektedir.

### **2.5.2 Yapı temelli ilaç tasarımı içeren adımlar**

#### **2.5.2.1 Hedef seçimi**

İlaç geliştirme safhasından önce geliştirilmesi düşünülen ilacın kullanılabileceği hastalık ile ilgili yeterli bilgi edinilmelidir. Hastalığın nedenleri ve gelişimine yönelik yapılan birtakım araştırmalar geliştirilmesi hedeflenen ilaçla ilgili planların yapılmasına yardım eder.

#### **2.5.2.2 Hedef yapının belirlenmesi**

Doğru yapı bilgisi ilaç hedefi seçildikten sonra gereklidir. Protein yapısının bilinmesi fonksiyonlarının nasıl olduğunu anlamak için elzemdir. Aşağıda yapısal verilerin elde edildiği üç metot vardır.

a) *X-ışını kristalografisi (XRC)*

b) *Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)*

c) *Homoloji Modelleme ya da Karşılaştırmalı Modelleme*: Protein yapı tahmini yöntemleri, deneysel olarak yapısı belirlenmemiş proteinlerin makul yapılarını üretmeyi amaçlar. Yapı tahmininin en başarılı tipi homoloji modellemesidir. Modellenecek proteine dizin benzerliği olan bir şablon yapıya dayandırılır. Homoloji modelleme, deneysel yapı şablonu ile en az %30 benzerliği olan uygun bir diziden oluşan hedefin yaklaşık üç boyutlu yapısını bulur.

**Bağlanma bölgesini tanımlama**: Hedef yapı belirlendikten sonra, biyolojik molekülün bağlanma bölgesini (aktif bölge) tanımlamak gerekir. Ligant (biyolojik bileşik) ağızdan yutulabilecek kadar küçük moleküldür. Bağlanma bölgesi içi boş kavite benzeri bir yapıdır ve hidrofobik karakteristikleri olduğu kadar hidrojen bağı verici özelliğine sahiptir. Ligant bağlanma bölgesinde hedefle etkileştiği zaman ligant öncü bileşik veya öncü üye olarak kabul edilir.

**Hesaplamalı ilaç tasarım yöntemleri**: Hedef yapı üzerinde mümkün bağlanma bölgeleri belirlendikten sonra hedefe bağlanacak ligantlar değerlendirilir. Hesaplamalı ilaç tasarım yöntemleri *de nova* tasarım, kenetlenme ve puanlama olmak üzere üç kategoriden oluşur. *De nova* tasarım, reseptör ile yüksek bağlanma afinitesi olan yeni ligantların oluşturulmasını kapsar. Ligantın bağlanması ise kenetlenme ve puanlama bölümlerinden oluşur.

Bu tez çalışmasında çelidamik asit metal kompleksinin hedef protein ile etkileşimleri yapı temelli tekniklerden Moleküler Kenetlenme yöntemi ile incelenecektir. Bu yüzden Moleküler Kenetlenme tekniği hakkında kısa temel bilgiler verilecektir.

### 2.5.2.3 Moleküler kenetlenme

Kenetlenme bir bilgisayar algoritmasıdır ve ilaç tasarımında sıklıkla kullanılır. Bu algoritma bileşiğin hedef proteine nasıl bağlanacağını tanımlar. Kenetlenme süreci molekül yönelimini, konformasyonel geometriyi ve puanlamayı (scoring) içermektedir (Young, 2009). Puanlama bağlanma enerjisi, serbest enerji veya nitel nümeriksel ölçümler olabilir. Her kenetlenme algoritması otomatik olarak bileşiğin hedef proteinin aktif bölgeleri (site) içinde farklı yönelimlerde ve konformasyonlarda bulunmasını dener. Sonra her biri için bir puan hesaplar. Bazı programlar tüm test edilmiş yönelimler için data biriktirir ancak yalnızca en iyi puanlı (en düşük enerjili) olanları saklar. Böylece en düşük enerjili en kararlı bileşik-hedef protein yapı

bulunmuş olur. Kenetlenme bir bileşiğin belli bir protein için iyi bir inhibitör olup olmayacağını tahmin eden ve etkileşimlerin görsel üç boyutlu analizini mümkün kılan en etkili yöntemdir. Bundan dolayı ilaç şirketleri çok fazla bileşiği kenetlenme yöntemi ile analiz eder. En iyi kenetlenme sonuçları veren bileşikler laboratuvarında sentez ve analiz edilirler. Böylece sentezlenen bileşiklerin yüksek bir kısmı aktif olabilir.

Kenetlenme hesaplamaları bileşik ve proteinin aktif bölgesi arasındaki etkileşmeyi simüle ettiği için, sonuçlar biyokimyasal örneklerle karşılaştırılabilir. Biyokimyasal analizlerle  $K_1$  inhibisyon sabiti hesaplanır. Kenetlenme hesaplamalarından elde edilen bağlanma enerjisi, biyokimyasal analizlerden elde edilen  $\ln K_1$  ile orantılıdır. Kenetlenme yönteminin kullanılmasının birincil sebebi bileşiklerin proteinlere nasıl bağlanacağını tahmin etmesi ve bileşiğin aktif bölgesine bağlanışının üç boyutlu görülmesidir. Bu yöntemin bir sınırlaması hedef proteinin kristal yapısının bilinmesini gerektirmesidir. Ancak X-ışını kırınımı yöntemiyle son yıllarda yapılan çalışmalarda binlerce proteinin kristal yapıları aydınlatılmış bu sınırlama bir ölçüde hafifletilmiştir.

Kenetlenme programlarında iki anahtar bileşen vardır. Bunlar “Araştırma” ve “Puanlama” algoritmalarıdır.

*Araştırma Algoritması:* Bu algoritmalar, verilen bir kompleks için iki molekülün birbirleriyle ilişkili yönelimleri ve konumları gibi tüm mümkün optimal konformasyonlarını belirler. Ayrıca oluşan kompleksin ve her bir etkileşmenin enerjisini hesaplayabilir.

Kenetlenme analizinde farklı türden algoritmalar aşağıda sıralanmıştır.

- Moleküler Dinamikler
- Monte Carlo Metodu
- Genetik Algoritmalar
- Parça(Fragment) Tabanlı
- Nokta Tamamlayıcı Metotlar
- Sistemik Aramalar.

*Puanlama (Scoring) Algoritması:* Puanlama; yönelimler belirlendikten sonra iki molekül arasında bağlanma afinitesi olarak ifade edilen kovalent olmayan etkileşimleri hesaplamada kullanılan matematiksel bir metottur. Puanlama algoritması aynı zamanda iki protein arasında, protein ve DNA arasında ya da ilaç ve

protein arasında olan moleküller arası etkileşmenin diğer tiplerinin kuvvetini tahmin etmek için geliştirilmiştir.

Çok dişli ligantlar metale daha sıkı bağlanırlar ve sulu ortamda metalden ayrılmaları çok zor olur. Bu tür koordinasyon bileşikler DNA ile kovalent olmayan etkileşime girer. Bu konfigürasyonlar araştırma algoritması boyunca keşfedilen tüm diğer modlardan deneysel bağlanma modlarını ayırmak için puanlama fonksiyonları kullanılarak değerlendirilir. Bağlanma serbest enerjisi,

$$\Delta G_{bağ} = \Delta G_{vdW} + \Delta G_{hbq} + \Delta G_{elek} + \Delta G_{konfor} + \Delta G_{tor} + \Delta G_{sol} \quad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir.

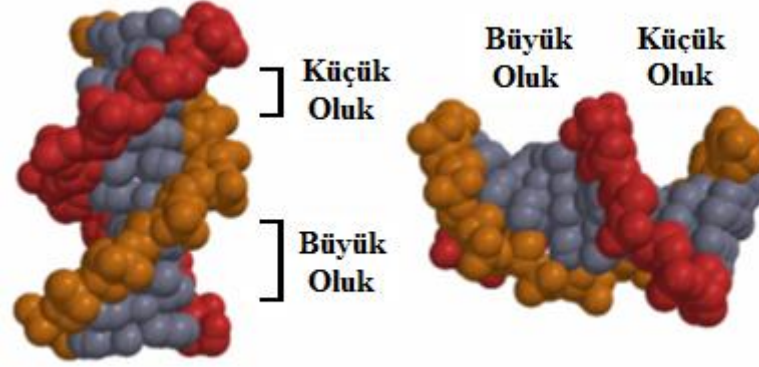
#### 2.5.2.4 DNA ile kovalent olmayan etkileşimler

Kemoterapide en sık kullanılan ilaçlardan olan cis-platin kanda hidroliz olduktan sonra DNA bazlarından (G)'in N7 veya (A)'in N7 donörüne kovalent bağlanır. Böylece DNA replikasyonu engellenebilir. Ancak DNA ile kovalent etkileşime giren bu tür ilaçların oldukça toksik olması istenmeyen durumdur. DNA ile kovalent olmayan etkileşime giren bileşiklerin daha az toksik olduğu bilinmektedir (Li ve diğ., 2007). DNA ile üç türlü kovalent olmayan etkileşim gerçekleşmektedir.

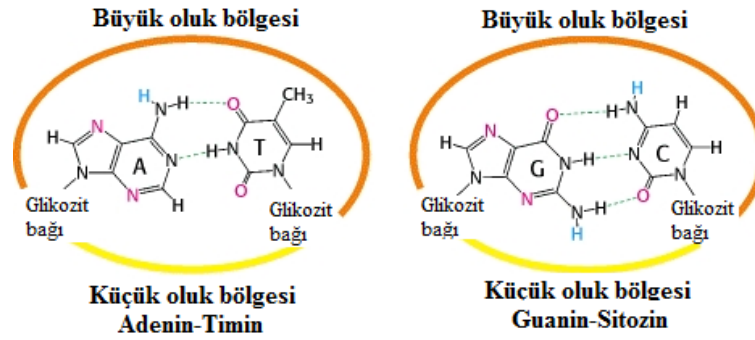
**a) Elektrostatik etkileşimler:** DNA yapısındaki negatif yüklü nükleik asit şeker-fosfat yapının katyonik yapılarla elektrostatik etkileşmesidir. Katlı DNA konformasyonlarının kararlılığı için çözelti içerisindeki  $Na^+$  ve  $Mg^{2+}$  gibi metal katyonları ile etkileşime girmesi gerekir. Organik katyonik moleküllerin DNA ile spesifik etkileşimleri fosfat yüklerini nötralize eder ve ortamda tamamlayıcı iyon yoğunluğu artar. Ortamdaki iyon yoğunluğunun artması serbest bağlanma enerjisine entropik katkıda bulunur.

**b) Oluk Bağlanması (Groove Binding):** DNA omurgasını iki sarmal iplik oluşturur. İplikler arasında iki farklı oluk bulunur (Şekil 2.9). Oluklar baz çiftlerine bitişiktir ve bu bölgelerden biyolojik bileşikler DNA'ya bağlanabilir. Oluklar tam olarak birbirlerinin karşısında olmadığı için büyüklükleri farklıdır. Büyük olanı (major groove) 22 Å genişliğinde iken küçük (minor) oluk ise 12 Å genişliğindedir. Küçük oluk dar olmasından dolayı DNA bazlarının kenarlarına daha kolay ulaşılır. Bu nedenle genellikle küçük moleküller DNA ile etkileşime bu bölgeden girerken proteinler büyük oluktan DNA ile etkileşir. Etkileşimler moleküllerin DNA ile hidrojen bağı yapmasıyla gerçekleşir. Büyük oluk bağlanmaları için Adenin N-6 ve N-7 atomu ya da Timinin karbonil (C-4) oksijeninden hidrojen bağı yapması

(Şekil 2.10), küçük oluk bağlanmalarında ise Adenin N-3 atomu ya da Timinin karbonil (C-2) oksijeninden hidrojen bağı yapması önemlidir (Stryer ve diğ., 2002).



**Şekil 2.9.** B formu DNA çift sarmalının moleküler oluşumu. Şeker fosfat çatisı kırmızı ve turuncuyla gösterilmiştir



**Şekil 2.10.** DNA bazlarının büyük ve küçük oluk bağlanma bölgeleri

c) **İnterkalasyon:** Biyolojik molekül çok halkalı, aromatik ve düzlemsel ise DNA bazları arasına girerek baz çiftleri ile  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$  elektron örtüşmesi) etkileşmesinde bulunabilir. Böylece DNA ile bileşik arasında sandviç benzeri bir yapı oluşur.

#### 2.5.2.5 Kenetlenme çeşitleri

- **Katı Kenetlenme:** Katı kenetlemede reseptör ve liganın iç geometrisi kenetlenme boyunca sabit tutulur.
- **Esnek Kenetlenme:** Bu modelde ligan esnekliği korunur ve protein içine yerleştirilen liganın farklı konformasyonları için enerji hesaplanır. Daha zaman alıcı olsa da çok farklı olası konformasyonları değerlendirebildiği için bu metot daha güvenilir.

### 2.5.2.6 Moleküler kenetlenme aşamaları

#### Adım 1. Reseptör Oluşturmak

Bu aşamada reseptörün 3D yapısı PDB tarafından indirilmeli ve ayarlanmalıdır. Su molekülleri oyuktan kaldırılmalıdır.

#### Adım 2. Aktif Bölgelerin Belirlenmesi

Reseptörler oluşturulduktan sonra reseptör içindeki aktif bölgeler belirlenmelidir. Reseptör birkaç aktif bölgeye sahip olabilir ama en ilginç olanı seçilmelidir. Eğer mevcutsa su moleküllerinin ve heteroatomların çoğu çıkarılmalıdır.

#### Adım 3. Ligant Hazırlama

Ligantlar ZINC ve PunCHEM gibi farklı veritabanlarından elde edilebilir.

#### Adım 4. Kenetlenme

Bu son adımda ligant reseptör üzerine yerleştirilir ve etkileşmeler kontrol edilir. Puanlama fonksiyonu puan üretir.

Serbest bağlanma enerjisi için AutoDock 4.2. programının kullandığı eşitlik,

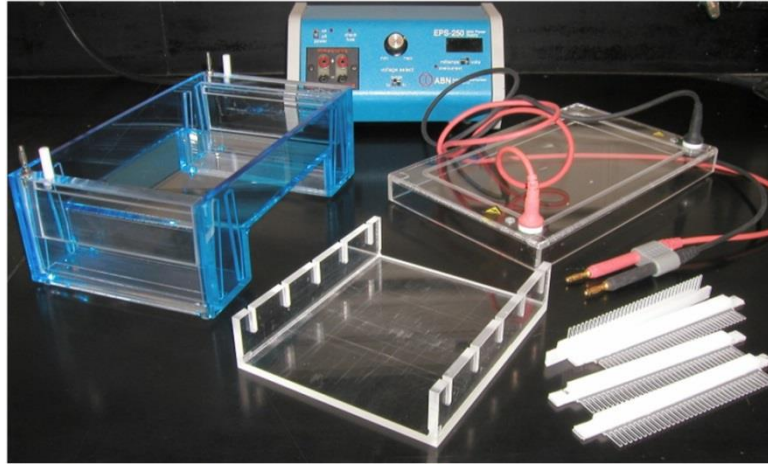
$$\Delta G = \Delta G_{vdW} \sum_{i,j} \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \Delta G_{hbond} \sum_{i,j} E(t) \left( \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}} + E_{hbond} \right) + \Delta G_{elec} \sum_{ij \in (r_{ij})} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \Delta G_{tor} N_{tor} + \Delta G_{sol} \sum_{i,j} S_i V_j e^{\left( -\frac{r_{ij}^2}{2\sigma^2} \right)} \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikteki ilk terim  $\Delta G_{vdW}$  serbest enerjiye vander Waals katkısıdır. İkinci terim  $\Delta G_{hbond}$  hidrojen bağı katkısını ifade eder. Üçüncü terim  $\Delta G_{elec}$  elektrostatik katkıyı ifade eder. Dördüncü terim  $\Delta G_{tor}$  torsiyonel katkıyı ifade eder. Son terim  $\Delta G_{sol}$  ise desolvasyon katkısını ifade etmektedir. DNA (makromolekül) ile ligantın etkileşmesinde suyun katkısı oldukça önemlidir. İnsan vücudundaki makromolekül hedefler sulu ortamdadır ve ligant bu yapıya ulaşmaya kadar hem makromolekül hem de ligant solvate olmuştur. Etkileşimin olması için su moleküllerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Desolvasyon enerjisi bağlanma enerjisinden büyük ise ligant inaktiftir (Adar ve Alagül, 2010). Ligant ve protein arasındaki etkileşmenin derecesi serbest bağlanma enerjisinin büyüklüğü ile ilişkilidir. Serbest bağlanma enerjisi ne kadar küçükse etkileşme o kadar şiddetli olacaktır.

## 2.6 Agaroj Jel Elektroforezi

Elektriksel alan varlığında hareketlenen moleküllerin jel boyunca karşıya geçmesi ya da göç etmesi jel elektroforezi olarak bilinir (Şekil 2.11). Elektroforez, elektrige karşılık gelen elektro ve karşıya geçirmek anlamındaki forez kelimelerinin birleşiminden oluşmuştur. Elektroforez esnasında yüklü parçacıklar anota ya da katoda doğru hareket ederler. Bir parçacığın göçü elektrik alanının şiddetine, parçacığın yüküne ve ortamın yoğunluğuna bağlıdır. Jel elektroforezinin çalışma prensibi ohm kanununa ( $V=I.R$ ) dayanır. Elektroforez cihazındaki direnç; tamponun iyonik kuvveti, jelin kesit alanı ve jelin uzunluğuna bağlıdır.

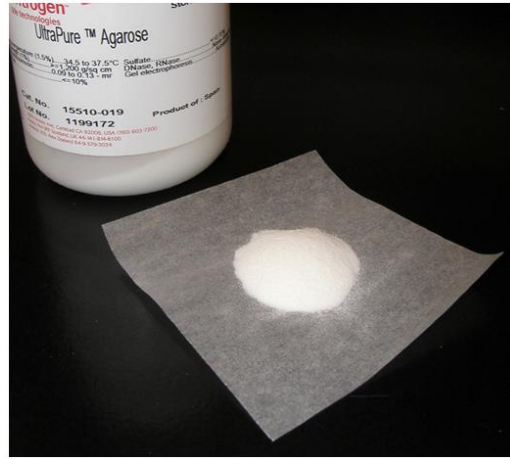
Agaroz jel elektroforezi tekniği DNA moleküllerinin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik basit ve diğer yöntemlerle ayrıştırılamayan DNA parçalarını çözebilmektedir (Çelik, 2003).



Şekil 2.11. Agaroj jel elektroforezi

### 2.6.1 Agaroj jel elektroforez bileşenleri

**Agaroz:** Kırmızı bir alg türü olan Agar agardan elde edilen galaktapiranoz türevlerinin lineer bir polimeridir (Şekil 2.12). Agaroz ucuz, toksik olamayan, düşük konsantrasyonda yüksek jel kuvvetine sahiptir. Agaroz jel, kuru toz halindeki agarozun sıvı bir tampon içerisine konulması ve çözelti berraklaşana kadar kaynatılması ile oluşur. Oluşan bu çözelti jel tepsisine dökülür ve oda sıcaklığında katılaşıncaya kadar beklenir. Katılaştıktan sonra yoğunluğu agaroz konsantrasyonu ile belirlenen bir matriks oluşturulur. Agaroz jel matriksi elektroforez esnasında mekaniksel etkiyi engellemek ve molekülleri büyüklüklerine göre ayırmak için gereklidir.



**Şekil 2.12.** Agaroza

*Elektroforez tamponu:* Tamponlar akımın iletilmesini sağlayan iyonları taşırlar. DNA'nın elektroforezdeki hareketliliği tamponun kompozisyonuna ve iyonik gücüne bağlıdır. DNA elektroforezinde kullanılan tamponlar genellikle Tris-asetat EDTA (TAE), Tris –borat-EDTA(TBE) ve Tris-fosfat-EDTA(TPE)'dir.

*Agaroz konsantrasyonu:* Belirli büyüklükteki bir DNA parçasının jel içerisinde ilerleme hızı agaroz jel konsantrasyonuna bağlıdır. Agaroz konsantrasyonunu değiştirerek (% 0,5-% 1.5) jelin por çapı ayarlanabilir. Böylece küçük DNA parçaları için yüksek, büyük DNA parçaları için düşük agaroz konsantrasyonu kullanarak DNA parçalarının daha rahat ilerlemesi sağlanabilir.

*Yürütme tamponu:* Agaroz jele yüklenecek DNA örnekleri genellikle su, sakkaroz ve boyadan (ksilen siyanol, bromofenol mavi vb) oluşan yürütme tamponuyla karıştırılır. Tamponun görevleri, elektrik alanında hareket eden örneği renklendirmek, örneği renklendirerek yüklemeyi kolaylaştırmak ve örneğin yoğunluğunu artırarak DNA'nın kuyulara eşit dağılmasını sağlamaktır (Somma ve Querci, 2006)

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çelidamat komplekslerinin sentezlenmesinde ALDRICH, MERCK ve CARLO ERBA marka olan % 99 saflıkta  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  metal tuzları kullanılmıştır. Tez çalışmasının konusu olan çelidamik asit hidrat % 97 saflıkta olup ALDRICH markadır. Tezde kullanılan nötral ligantlar Di-2pikolamin, 4-Metilpirimidin, 2,2'-Dipiridilamin ve 2-Piridinmetanol % 98 saflıkta olup 2-Piridinmetanol MERCK, Di-2-pikolamin ALDRICH, 4-Metilpirimidin ve 2,2'-Dipiridilamin FLUKA markadır. Komplekslerin sentezlenmesinde deiyonize edilmiş su ve % 99 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka metanol ve etanol çözücülerini kullanılmıştır.

##### 3.1.1 Çelidamat komplekslerinin sentezi

###### 3.1.1.1 $\text{M}(\text{HChel}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddelerinin sentezlenmesi

20 ml su ve metanol karışımında çözünen çelidamik asit hidrat (2g, 10 mmol), NaOH (0.87 g; 20 mmol) ile nötralize edildi. Çözeltiye 1:1 oranında metal klorür [ $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  ve  $\text{Cd}(\text{II})$ ] ilave edildi ve 323 K sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Elde edilen karışımda meydana gelen çökelti süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Böylece  $\text{M}(\text{HChel}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kimyasal formüle sahip olan toz formunda başlangıç maddesi sentezlenmiş oldu.

###### 3.1.1.2 2-Piridinmetanol-çelidamat kompleksinin sentezlenmesi

Sentezlenen  $\text{Cu}(\text{HChel}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  formülüne sahip bileşik (0.20g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolde çözülmüş 2-Piridinmetanol (pym) (1 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve 323 K sıcaklıkta bir saat karıştırıldı. Elde edilen karışım süzülerek oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık iki hafta sonra koyu mavi renkte tek kristaller elde edildi.

### 3.1.1.3 Di-2 pikolamin-çelidamat komplekslerinin sentezlenmesi

M(HChel)·3H<sub>2</sub>O tipindeki başlangıç maddesi [M= Ni(II), Cd(II), Zn(II)] (0.20 g) etanolde çözülerek içerisine 1:1 oranında yine etanolde çözünmüş olan Di 2-pikolamin (dpa) (1 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve 323 K sıcaklıkta 3 saat karıştırıldı. Elde edilen karışım süzülerek oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık bir hafta sonra gri (nikel kompleksi), açık sarı (kadmiyum kompleksi) ve beyaz (çinko kompleksi) renkte tek kristaller elde edildi.

### 3.1.1.4 2,2'-Dipiridilamin-çelidamat komplekslerinin sentezlenmesi

Ni(HChel)·3H<sub>2</sub>O formülüne sahip başlangıç maddesi (0.20 g) 20 ml (%50 deionize su + %50 metanol) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolde çözünmüş 10 ml 2,2'-Dipiridilamin [dipa: 0,12 g] damla damla ilave edildi. Çözelti 323 K sıcaklığında bir saat karıştırıldı ve süzildükten sonra oda sıcaklığında buharlaştırmaya bırakıldı. Kompleksin turkuaz renkte tek kristaller yaklaşık bir haftada çözelti içerisinde oluştu.

İkinci uygulamada başlangıç maddesi sentezlemeden gerçekleştirildi. Çelidamik asit hidrat [2 g; 1 mmol], 30 ml etanol ve su karışımında çözülerek, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 mmol) sulu çözeltisi ile karıştırıldı. Hazırlanan çözeltiye 1:1 oranında etanolde çözünmüş 2,2'-Dipiridilamin (1 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve 323 K sıcaklıkta iki saat karıştırıldı. Elde edilen karışım süzülerek oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık bir hafta sonra yeşil renkte tek kristaller elde edildi.

### 3.1.1.5 4-Metilpirimidin-çelidamat komplekslerinin sentezlenmesi

M(HChel)·3H<sub>2</sub>O formülüne sahip kompleksler [M= Cu(II), Ni(II)] (0.20 g) su-metanol karışımında çözülerek içerisine 1:1 oranında metanolde çözünmüş 4-Metilpirimidin(mpd)[0,12 g] damla damla ilave edildi. Çözelti 323 K sıcaklığında iki saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaştırmaya bırakıldı. Sırasıyla, komplekslerin mavi ve yeşil renkte tek kristalleri bir haftanın sonunda oluştu.

## 3.2 Ölçüm Sistemleri

### 3.2.1 X-ışını kırınım seti

Tek kristal x-ışınları kırınım verileri Agilent Teknoloji SuperNova çift dalgaboyu difraktometre ile MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak kaydedilmiştir. X-ışını kırınım verilerini

toplamak ve arıtmak için CrysAlis<sup>Pro</sup>(Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2010) arayüz programı kullanılmaktadır. SuperNova, yüksek performanslı CCD dedektörüne sahiptir. Böylece kristal yapıları yüksek hassasiyet, çözünürlük ve hızda analiz edilir.

X-ışını kırınım çalışmalarında kullanılan diğer difraktometre *STOE IPDS II* (*Stoe Imaging Plate Diffraction System II*) katı örneklerin hızla tanımlanması için geliştirilmiş bir difraktometredir.

#### *Yapı Çözümleme Tekniği*

Çelidamat komplekslerinin kristal yapıları WinGX programında (Farrugia, 1999) direkt metotlar (SHELXS-97) kullanılarak çözüldü (Sheldrick, 1997). Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek (hidrojenler hariç) bütün atomların konumları bulunmuş ve başlangıç fazı oluşturulmuştur. Yapının çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır. İlk arıtım işleminde sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmış, daha sonraki adımda çözüm esnasında bulunmayan karbon atomlarına ait hidrojen atomları geometrik konumlarından, oksijen ve azot atomlarına ait hidrojen atomları ise Fourier elektron yoğunluk haritasından bulunmuştur. H atomları bağlanmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, H atomları ise izotropik arıtım işlemine maruz bırakılmıştır. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine ulaşıncaya kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Çözümleme ve arıtım işlemi tamamlanmış yapıların moleküler grafikleri DIAMOND 3.0 (demonstrated version) (Brandenburg, 2005) programı kullanılarak hazırlanmıştır.

#### **3.2.2 FT-IR ölçümleri**

Sentezlenen komplekslerinin IR çalışmalarında *Bruker Vertex FT/IR* spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi. Daha sonra KBr ile disk haline getirilerek 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

### 3.2.3. UV-Vis ölçümleri

Çelidamat-metal(II) komplekslerin elektronik spektrumları, *Perkin Elmer Lambda 35* UV-Vis spektrometresi kullanılarak etanol, metanol ve su ortamında 200-900 nm aralığında kaydedildi.

### 3.2.4 Gaussian 03W ve Gauss View 4.1

Bu çalışmada Gaussian 03W (Frisch ve diğ., 2003) paket programı kullanılmıştır. Gaussian 03W, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab initio* yöntemlerini içeren kapsamlı bir programdır. Programda her üç yöntem içinde çok sayıda teori ve baz seti seçeneği mevcuttur. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri, geometri optimizasyonları ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergâhını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül yörüngeleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR, EPR parametreleri ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin hesaplanmasına imkân verir. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarından hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

Gauss View 4.1 (Dennington ve diğ., 2007), Gaussian 03W paket programı için giriş dosyalarının hazırlanmasına ve Gaussian 03W tarafından hesaplanan sonuçların grafiksel olarak incelenmesine olanak sağlar. Optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler yörüngeleri, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman ve NMR spektrumları Gauss View 4.1'in görselleştirdiği sonuçlarından birkaçıdır.

Sentezlenen komplekslerin geometri optimizasyonunda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanıldı. Komplekslerin kuantum kimyasal hesaplamaları HF ve DFT metotları ve 6-31G (d), 6-31G (d, p) ve SDD baz setleri kullanılarak yapıldı. Giriş dosyaları Gaussian View 4.1 programı vasıtasıyla oluşturuldu.

Kristallerin elektronik spektrumları gaz fazında optimize edilen yapı üzerinden TD-DFT (Time Dependent-Density Functional Theory) kullanılarak hesaplandı.

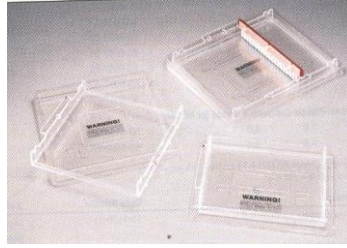
Daha sonra PCM (polarizable continuum model) (Tomasi ve diğ., 1998) modeli kullanılarak çözücü (metanol, etanol ve saf su) etkisi dikkate alınmıştır. Titreşim frekanslarının hesaplanmasında ise HF ve DFT metodları kullanılmıştır. IR hesaplamalarında negatif değerlerin olmaması doğru optimize geometrileri elde ettiğimizi göstermektedir (Foresman ve Frisch, 1996). Negatif değerlerin olmaması potansiyel enerji yüzeylerinde minimum noktaların doğru şekilde bulunduğunu göstermektedir.

### 3.3 Agaroz Jel Elektroforezi

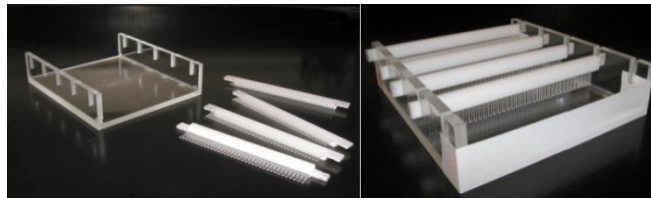
Sentezlenen komplekslerin agaroz jel elektroforezi çalışmalarında *PerfectBlue Gelsystem Mini M* cihazı kullanıldı. Agaroz jel elektroforez sistemi elektroforez tankı (Şekil 3.1), güç kaynağı (Şekil 3.1), jel dökme tepsisi (Şekil 3.2) ve taraklardan (Şekil 3.3) oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Elektroforez tankı ve güç kaynağı



Şekil 3.2. Jel dökme tepsileri



Şekil 3.3. Taraklar

#### *Agaroz jelin hazırlanması*

- Temiz ve kuru bir jel tepsisinin kenarları bant ile kapatılır.

- Agaroz solüsyonu eklendiğinde yükleme kuyularını oluşması için uygun tarak yerleştirilir.
- Agaroz toz tartılır ve uygun miktarda tampona (TBE) eklenip karıştırılır.
- Toz agaroz tamamen eriyene kadar mikrodalga fırında ısıtılır.
- Solüsyon 60°C'ye kadar soğutulur.
- Solüsyon jel tepsisine dökülür ve katılaşması beklenir. Jelin kalınlığı yaklaşık 3-5mm olmalıdır.
- Katılaştıktan sonra üzerinde oluşan çukurluklar parçalanmamasına özen göstererek tarak ve bant çıkartılır. Jel elektroforez haznesine yerleştirilir.
- Elektriği iyi iletmesi ve jeli 2-5mm kaplaması için tampon çözelti eklenir.

#### *Numune hazırlanması*

- Agaroz jel elektroforezi çalışması için 0.25 mg/mm<sup>3</sup> pBR322 plazmid DNA, 0.75 mm<sup>3</sup> 10 mg/ml bileşik ve 1 mm<sup>3</sup> 0.1M Tris-HCl (pH 8.0) ile 37°C'de 2 saat muamele edilmiştir.
- İnkübasyondan sonra örnekler yükleme boyası kullanılarak (Sulu çözelti içerisinde; % 0.25 bromofenol mavi, % 0.25 ksilen siyanol, % 30 gliserol) %0.8 konsantrasyonda hazırlanmış agaroz jele yükleme yapılmıştır (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4** Örneklerin agaroz jele yüklenmesi

- Elektroforez koşulları 80 V'da ve 80 dk TBE tamponunda (89 mM Tris–borat, pH 8.3, 2.5 mmol IL-1EDTA) gerçekleştirilmiştir.
- Elektroforez tamamlandıktan sonra jel ethidium bromid ile boyanmış ve UV ışık altında fotoğraflanmıştır (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** Örneklerin görüntülenmesi

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 X-Işını Kırınım Çalışmaları

Bu bölümde sekiz adet karışık ligantlı çelidamik asit ( $H_3Chel$ ,  $C_7H_5NO_5$ , 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit) kompleksinin kristal yapı analizine yer verilmiştir. Sentezlenen altı tek kristalde çelidamato ligantının nitrojen ve oksijen atomlarından metale üç dişli koordine olduğu belirlenmiştir. Kadmiyum kompleksi diğer komplekslerden farklı olarak simetri ilişkisiz iki monomerik ve bir dimerik birimden oluşmaktadır. Monomerik birimler diğer sentezlenen çelidamat kompleksleri ile aynı koordinasyon moduna sahiptir. Dimerik yapı çelidamato ligantının  $Cd(II)$  iyonları ile O13 ve O13A atomları üzerinden  $Cd_2O_2$  birimi oluşturacak şekilde köprü kurması sonucunda oluşur. Dimerik yapıdaki  $Cd(II)$  iyonlarının koordinasyon küresi tek şapkalı üçgen prizma geometrisine sahiptir.  $[Ni(Hchel)_2] \cdot 2dipaH \cdot 5H_2O$  tek kristalinde ise dipa ligantının metale koordine olmayıp protonlandığı görülmüştür. Sentezlenen tek kristaller ile ilgili detaylı yapı analizleri aşağıda verilmiştir.

#### 4.1.1 $[Cu(Hchel)H_2O(pym)] \cdot H_2O$ tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

$[Cu(Hchel)H_2O(pym)] \cdot H_2O$  kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir (pym: 2-piridinmetanol).  $[Cu(Hchel)H_2O(pym)] \cdot H_2O$  kristaline ait kristal verileri Çizelge 4.1’ de özetlenmiştir.

$Cu(II)$  iyonuna çelidamato ligantı karboksil oksijenleri ile azot atomu üzerinden üç dişli koordine olurken, *pym* nötral ligantı azot ve oksijen atomları üzerinden iki dişli koordine olmuştur.  $Cu(II)$  iyonuna ekvatorial düzlemde bir azot atomu *pym* ligantından, iki oksijen ve bir azot atomu çelidamato ligantından bağlanmıştır. Eksensel konumda ise *pym* ve aqua ligantının oksijen atomu bulunmaktadır. Koordinasyon küresi bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Çelidamato ligantına ait şelat açıları  $80.85(8)^\circ$  ve  $79.73(8)^\circ$  dir. Bu açılar daha önce sentezlenmiş bakır çelidamat komplekslerine ait  $80,15(9)^\circ$  ve  $79,49(9)^\circ$  (Derikvand

ve diğ., 2010); 80.62(7)°, 80.32(7)° (Soleimannejad ve diğ., 2009) ve 75,95(3)° ve 74,28(3)° (Aghabozorg ve diğ., 2008a) şelat açılarıyla uyumludur.

Ekvatorial düzlemdeki Cu1–O<sub>chel</sub>: 2.054(2)–2.014(2) bağ uzunluğu eksensel Cu1–O<sub>aqua</sub>: 2.557(3); Cu1–O<sub>pym</sub>: 2.333(2) bağ uzunluğundan daha kısadır. Bu eksensel uzama çoğu oktahedral Cu(II) komplekslerinde görülen Jahn-Teller (JT) etkisinden kaynaklanmaktadır. Bakır iyonunun son yörüngesinde bulunan elektronlar yörüngemsilere simetrik olarak dağılmadığından dejenere d<sub>z2</sub> ve d<sub>x2-y2</sub> yörüngemsilerinin enerji seviyelerinde yarıma olmuştur. Bunun sonucunda O<sub>aqua</sub>–Cu1–O<sub>pym</sub> ekseninde uzama görülmüştür [simetri kodu: -x, + y, ½-z]. Aynı zamanda koordinasyon küresinin tetragonallik parametresi T, 0.81 olarak hesaplanmıştır (T, ekvatorial düzlemdeki bağ uzunluklarının ortalamasının, eksenlerdeki bağ uzunluklarının ortalamasına oranıdır). Tetragonallik parametresinin T=1 olması dinamik JT etkileşmesini, T<0.9 olması ise statik JT etkileşmesini işaret temektedir (Murphy ve diğ., 2006). Bu kompleks için seçilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Cu1–N<sub>pym</sub> bağ uzunluğu, Cu1–N<sub>chel</sub> uzunluğundan önemli ölçüde farklıdır. Bu farklılık iki karboksilat grubunun orto pozisyonundan kaynaklanmaktadır. Karboksilat grupları N<sub>chel</sub> atomunun bazikliğini artırır. Metal iyonu-çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunluklarının [Cu1–N<sub>chel</sub> ve Cu1–O<sub>chel</sub>] daha önce rapor edilen Cu(hypydc)(dmp)H<sub>2</sub>O [dmp=2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline, hypydc= 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid] [Cu1–O = 2.032(2)–2.026(2)Å; Cu1–N1 = 1.904(2)Å] (Derikvand ve diğ., 2010), Cu(cda)(py)<sub>n</sub> [cda = chelidamic acid, py = pyridine] [Cu1–O = 2.029(3)–2.021(3)Å; Cu1–N = 1.898(4)Å] (Ghosh ve diğ., 2008), {Cu<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> [Cu1–O = 2.102(2)–2.091(2)Å, Cu1–N = 1.905(2)Å] (Zou ve diğ., 2009), [Cu(hypydc)(phen)(H<sub>2</sub>O)].4.5H<sub>2</sub>O [phen = 1,10 phenanthroline, hypydcH<sub>2</sub> = 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid] [Cu1–O = 2.367(9)–2.3205(11)Å, Cu1–N3 = 2.0036(9)Å] (Aghabozorg ve diğ., 2008a), Cu(dpa)(dpc).3H<sub>2</sub>O [dpa = 2,2'-dipyridylamine, dpc = dipicolinate or pyridine-2,6-dicarboxylate] [Cu–O = 2.051(6)–2.102(5)Å, Cu1–N3 = 1.909(6)Å] (Uçar ve diğ., 2007) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Kristal paketleme analizi sonucunda sadece moleküller arası O–H...O hidrojen bağlarının olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3). Koordine olmamış su molekülü ile çelidamato ligandının O5 atomu arasında güçlü bir hidrojen bağı mevcuttur. Şekil

4.2’de yapının paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal verileri

|                                                               |                                                                 |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Deneyisel formül</b>                                       | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                     | 389.81                                                          |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                            | 293                                                             |
| <b>Dalgaboyu λ(MoK<sub>α</sub>)</b>                           | 0.71073                                                         |
| <b>Kristal sistemi</b>                                        | Monoklinik                                                      |
| <b>Uzay Grubu</b>                                             | C 2/c                                                           |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                  |                                                                 |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                            | 27.059(3), 6.0807(5), 18.4053(16)                               |
| <b>α, β, γ (°)</b>                                            | 90, 99.143(9), 90                                               |
| <b>V(Å<sup>3</sup>)</b>                                       | 2989.9(5)                                                       |
| <b>Z</b>                                                      | 8                                                               |
| <b>μ(nm<sup>-1</sup>)</b>                                     | 1.51                                                            |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                    | 1.7320(3)                                                       |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                    | 0.25 × 0.20 × 0.18                                              |
| <b>Veri toplamasında θ aralığı (°)</b>                        | 3.4-28.7                                                        |
| <b>h, k, l aralığı</b>                                        | -25 ≤ h ≤ 36<br>-6 ≤ k ≤ 7<br>-24 ≤ l ≤ 17                      |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                 | 5590                                                            |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                | 2934 [R <sub>(int)</sub> =0.027]                                |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                     | İntegrasyon                                                     |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                         | En küçük kareler yöntemi                                        |
| <b>R1, wR2</b>                                                | R <sub>1</sub> =0.040; wR <sub>2</sub> =0.104                   |
| <b>Goof (S)</b>                                               | 1.08                                                            |
| <b>Δρ<sub>maks</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.42; -0.37                                                     |

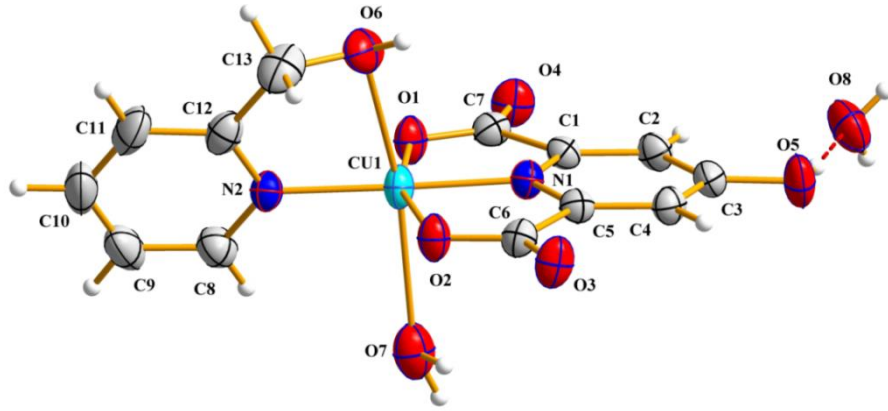
**Çizelge 4.2.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)   |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N1—Cu1 = 1.905(2)     | O1—Cu1 = 2.014(2)     | O2—C6 = 1.289(3)      |
| N2—Cu1 = 1.969(2)     | O2—Cu1 = 2.054(2)     | O3—C6 = 1.224(3)      |
| O6—Cu1 = 2.333(2)     | O1—C7 = 1.278(3)      | O6—C13 = 1.416(4)     |
| O7—Cu1 = 2.570(3)     | O4—C7 = 1.223(3)      | O5—C3 = 1.331(4)      |
| Bağ açıları (°)       |                       |                       |
| N1-Cu1-N2 = 178.60(9) | O1-Cu1-O2 = 160.40(7) | N2-Cu1-O6 = 77.07(9)  |
| N1-Cu1-O1 = 80.85(8)  | O1-Cu1-O6 = 98.41(8)  | N2-Cu1-O7 = 94.18(19) |
| N1-Cu1-O2 = 79.73(8)  | O2-Cu1-O6 = 88.10(8)  | O1-Cu1-O7 = 91.53(9)  |
| N1-Cu1-O6 = 101.72(9) | N2-Cu1-O1 = 98.60(8)  | N2-Cu1-O2 = 100.88(9) |

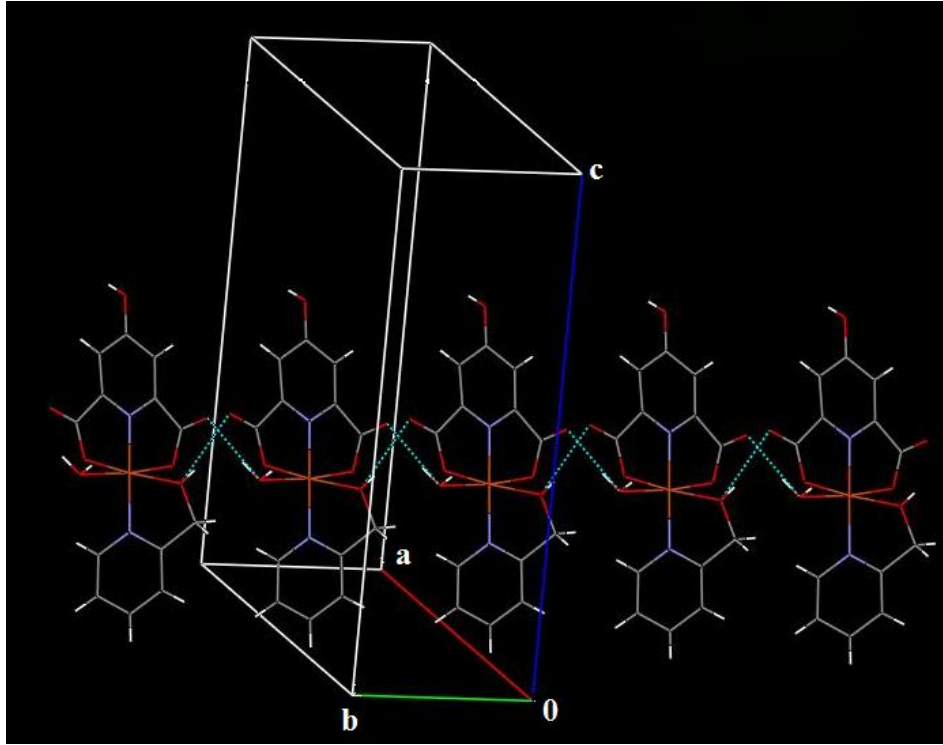
**Çizelge 4.3.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °) |             |               |                       |                         |
|--------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| <i>D</i> —H··· <i>A</i>        | <i>D</i> —H | H··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H··· <i>A</i> |
| O5—H5···O8                     | 0.73(3)     | 1.87(3)       | 2.595(4)              | 175(3)                  |
| O6—H6···O4 <sup>i</sup>        | 0.81(2)     | 2.11(2)       | 2.892(3)              | 163(4)                  |
| O6—H6···O1 <sup>i</sup>        | 0.81(2)     | 2.53(3)       | 3.178(3)              | 138(4)                  |
| O8—H8B···O2 <sup>ii</sup>      | 0.75(4)     | 1.94(4)       | 2.691(4)              | 176(5)                  |
| O8—H8A···O7 <sup>iii</sup>     | 0.76(4)     | 2.42(5)       | 2.937(4)              | 127(4)                  |
| O7—H7B···O5 <sup>iv</sup>      | 0.98(4)     | 2.08(5)       | 2.955(3)              | 147(3)                  |
| O7—H7B···O2                    | 0.98(4)     | 2.61(4)       | 3.145(4)              | 114(3)                  |

Simetri kodları: (i)  $x, y-1, z$ ; (ii)  $x, -y, z+1/2$ ; (iii)  $x, -y+1, z+1/2$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+1$ .



**Şekil 4.1.**  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.2.**  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.1.2 $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

$[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.3’de verilmiştir (mpd: 4-metilpirimidin).  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristal verileri Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.

Nikel atomuna çelidamato ligandı karboksil oksijenleri ile azot atomu üzerinden üç dişli koordine olurken, *mpd* nötral ligandı azot atomu üzerinden tek dişli koordine

olmuştur. Ni(II) iyonuna ekvatorial düzlemde bir azot atomu mpd ligantından, iki oksijen ve bir azot atomunun ise çelidamato ligantından bağlandığı görülmektedir. Eksensel konumda ise iki aqua ligantının O atomu bulunmaktadır ve koordinasyon küresi bozulmuş oktahedral geometri sergiler.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksindeki çelidamato ligantı için şelat açıları  $76.98(10)^\circ$  ve  $78.18(11)^\circ$  dir. Bu açıların daha önce sentezlenmiş nikel çelidamat komplekslerine ait  $76.7(1)^\circ$ ,  $78.6(1)^\circ$  (Zhou ve diğ., 2004);  $77.41(2)^\circ$ ,  $77.95(2)^\circ$  (Aghabozorg ve diğ., 2008c);  $77.14(7)^\circ$ ,  $77.24(7)^\circ$  (Derakhshandeh ve diğ., 2010) ve  $78.3(1)^\circ$ ,  $78.8(1)^\circ$  (Soleimannejad ve diğ., 2012) şelat açılarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu kompleks için seçilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.5’de verilmektedir.

Ni–N<sub>mpd</sub> (2.053(3) Å) bağ uzunluğu, Ni–N<sub>chel</sub> (1.979(3) Å) bağ uzunluğundan önemli ölçüde farklıdır. Bu fark çelidamato ligantının azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklanır. Kompleksteki metal iyonu ile çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunlukları [Ni1–N<sub>chel</sub> ve Ni1–O<sub>chel</sub>] daha önce rapor edilen (aacrH)<sub>2</sub>[Ni(hypydc)2]•4H<sub>2</sub>O [hypydcH<sub>2</sub> = 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid, aacr = 9-aminoacridine] [Ni1–O = 2.1205(12)-2.1457(11) Å; Ni1–N1 = 1.9701(12) Å](Derikvand ve diğ., 2013), Ni(C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>)3H<sub>2</sub>O•H<sub>2</sub>O•0.25MeC [Ni1–O = 2.117(3)-2.192(3) Å; Ni1–N1 = 1.964(4) Å] (Zhou ve diğ., 2004), Bis(guanidinium)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato  $\kappa^3\text{O}^2, \text{O}, \text{N}, \text{O}^6$ ) nickelate (II) dehydrate [Ni1–O = 2.1088(6)-2.1477(6) Å; Ni1–N1 = 1.9700(6) Å](Aghabozorg ve diğ., 2008c), 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium (6-carboxy-4-hydroxypyridine-2- carboxylato-  $\kappa^3\text{O}^2, \text{N}, \text{O}^6$ )(4-hydroxypyridine- 2,6-dicarboxylato-  $\kappa^3\text{O}^2, \text{N}, \text{O}^6$ )-nickelate (II) 2.35-hydrate [Ni1–O = 2.1291(17)-2.1660(17) Å; Ni1–N1 = 1.9619(19) Å](Derakhshandeh ve diğ., 2010) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içindedir.

Kristal paketleme analizi sonucunda molekül içi ve moleküller arası O–H...O hidrojen bağları ile zayıf O–H...N hidrojen bağları olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Koordine olmuş su molekülü (O1) ile karboksil oksijen atomu (O6) arasında güçlü bir hidrojen bağı mevcuttur [O1–H1B...O6 uzaklığı 2.674(4) Å]. Aynı zamanda çelidamato ligantı ile mpd ligantının pridin halkaları arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi mevcuttur [halka 3 (Cg3): C1/C2/C3/C4/C5/N1 ve halka 4 (Cg4): C8/C9/C10/N3/C11/N2]. İki piridin halkası için (merkez-merkez) ve (merkez-düzlem) uzaklıkları 5.063(3) ve 1.013Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.4’de yapının paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

**Çizelge 4.4.** [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal verileri

|                                                               |                                                                 |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Deneysel formül</b>                                        | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NiN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                     | 406                                                             |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                            | 293                                                             |
| <b>Dalgaboyu λ(MoK<sub>α</sub>)</b>                           | 0.71073                                                         |
| <b>Kristal sistemi</b>                                        | Monoklinik                                                      |
| <b>Uzay Grubu</b>                                             | P2 <sub>1</sub> /c                                              |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                  |                                                                 |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                            | 11.5398(7), 20.0413(9), 7.2489(4)                               |
| <b>α, β, γ (°)</b>                                            | 90, 98.472(5), 90                                               |
| <b>V(Å<sup>3</sup>)</b>                                       | 1658.18(16)                                                     |
| <b>Z</b>                                                      | 4                                                               |
| <b>μ(nm<sup>-1</sup>)</b>                                     | 1.22                                                            |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                    | 1.626                                                           |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                    | 0.3× 0.2 × 0.1                                                  |
| <b>Veri toplamasında θ aralığı (°)</b>                        | 3.3 – 28.9                                                      |
| <b>h, k, l aralığı</b>                                        | -14≤ h ≤15<br>-26≤ k ≤22<br>-5≤ l ≤9                            |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                 | 6751                                                            |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                | 3758 [R <sub>(int)</sub> =0.035]                                |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                     | İntegrasyon                                                     |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                         | En küçük kareler yöntemi                                        |
| <b>R1, wR2</b>                                                | R <sub>1</sub> =0.056; wR <sub>2</sub> =0.141                   |
| <b>Goof (S)</b>                                               | 1.08                                                            |
| <b>Δρ<sub>maks</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.53; -0.66                                                     |

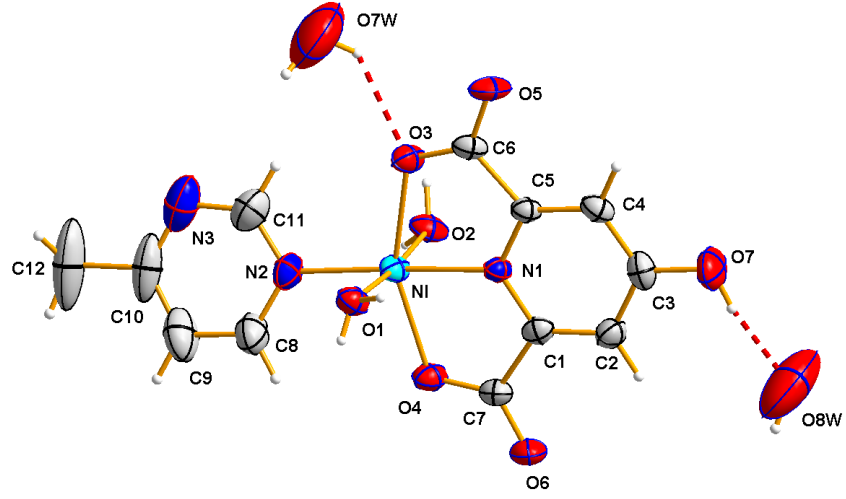
**Çizelge 4.5.** [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)    |                        |                        |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| N1—Ni1 = 1.978(3)      | O3—Ni1 = 2.172(2)      | O4—C7 = 1.275(4)       |
| N2—Ni1 = 2.053(3)      | O4—Ni1 = 2.129(3)      | O6—C7 = 1.235(4)       |
| O1—Ni1 = 2.079(3)      | O3—C6 = 1.254(4)       | O7—C3 = 1.336(5)       |
| O2—Ni1 = 2.086(3)      | O5—C6 = 1.251(4)       |                        |
| Bağ açıları (°)        |                        |                        |
| N1-Ni1-N2 = 178.03(13) | O1-Ni1-O2 = 174.53(12) | O1-Ni1-O4 = 94.49(11)  |
| N1-Ni1-O1 = 92.41(12)  | N2-Ni1-O1 = 87.71(13)  | O2-Ni1-O4 = 90.30(11)  |
| N1-Ni1-O2 = 91.13(12)  | N2-Ni1-O2 = 88.88(13)  | O3-Ni1-O4 = 155.14(10) |
| N1-Ni1-O3 = 76.97(10)  | N2-Ni1-O3 = 104.99(12) | O3-Ni1-O4 = 155.14(10) |
| N1-Ni1-O4 = 78.18(11)  | N2-Ni1-O4 = 99.85(12)  | O2-Ni1-O3 = 89.19(11)  |

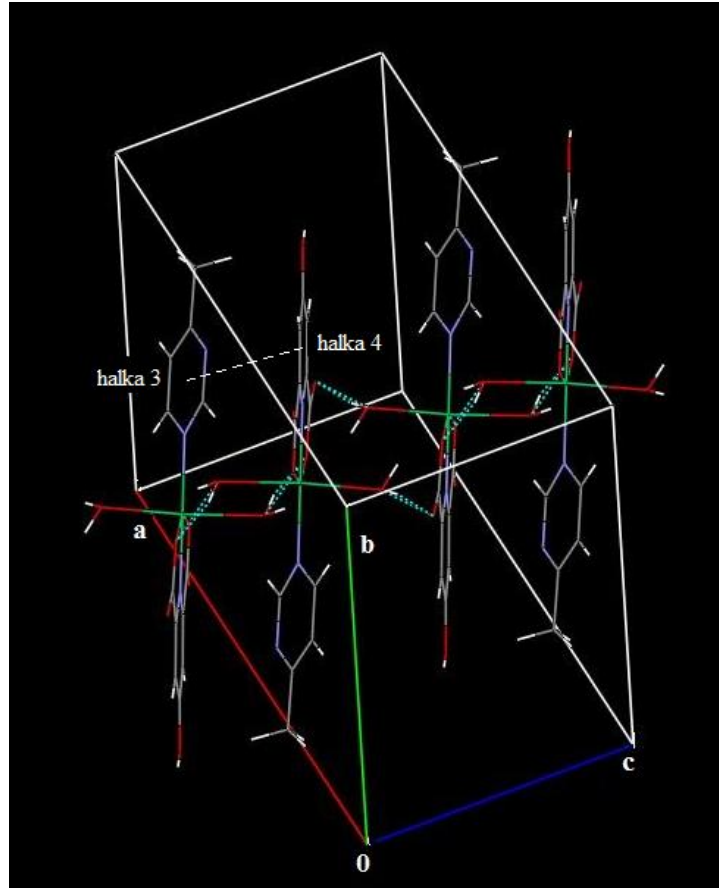
**Çizelge 4.6.** [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ geometrisi (Å, °) |         |         |           |         |
|--------------------------------|---------|---------|-----------|---------|
| D—H···A                        | D—H     | H···A   | D···A     | D—H···A |
| O1—H1A···O5 <sup>i</sup>       | 0.83(4) | 1.89(4) | 2.717(4)  | 171(5)  |
| O1—H1B···O6 <sup>ii</sup>      | 0.75(3) | 1.95(3) | 2.674(4)  | 171(4)  |
| O7W—H7WB···O3 <sup>i</sup>     | 0.88(3) | 2.12(5) | 2.807(7)  | 135(5)  |
| O2—H2A···O4 <sup>iii</sup>     | 0.76(4) | 1.97(4) | 2.713(4)  | 166(5)  |
| O2—H2B···O5 <sup>iv</sup>      | 0.84(6) | 1.89(6) | 2.717(4)  | 170(5)  |
| O8W—H8WA···O7W <sup>v</sup>    | 0.82(6) | 2.17(7) | 2.918(10) | 151(6)  |
| O8W—H8WB···N3                  | 0.85(4) | 2.60(4) | 3.396(10) | 156(7)  |

Simetri Kodları: (i) 1-x, -y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) x, 1/2-y, 1/2+z; (v) x, y, 1+z.



**Şekil 4.3.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfî yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.4.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.1.3 [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>].2[Cd(dpa)(Hchel)].6H<sub>2</sub>O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

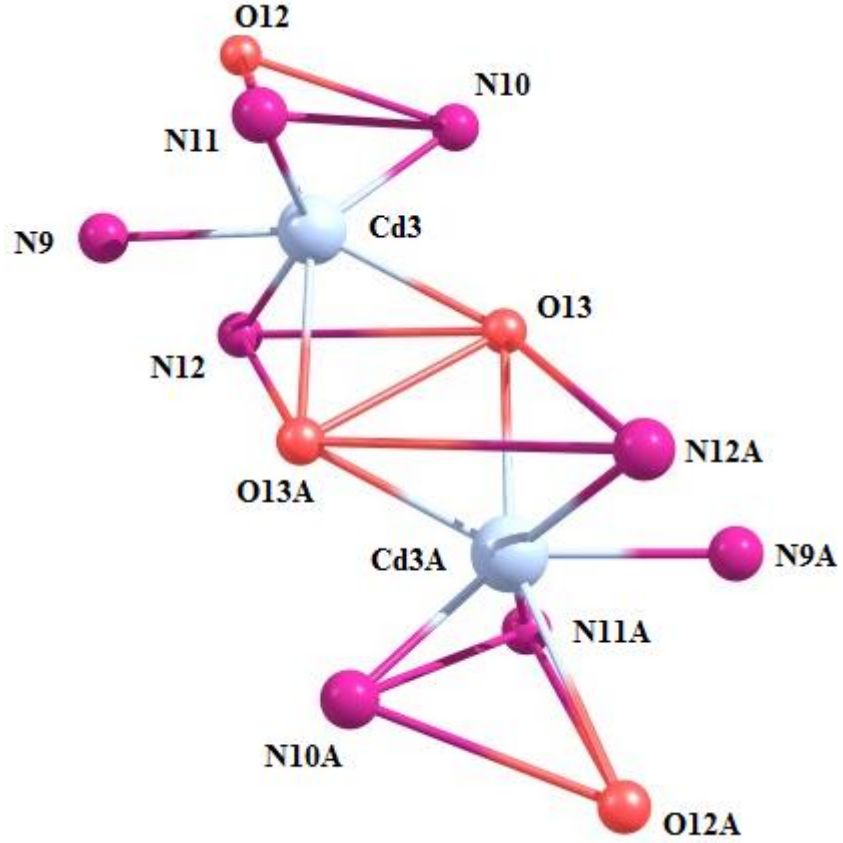
[Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>].2[Cd(dpa)(Hchel)].6H<sub>2</sub>O kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.6'da verilmiştir (dpa: Di 2-pikolamin). [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>].2[Cd(dpa)(Hchel)].6H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristal verileri Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

X ışını kırınım çalışmaları [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>].2[Cd(dpa)(Hchel)].6H<sub>2</sub>O kompleksinin simetri ilişkili olmayan iki monomerik birim [Cd(dpa)(Hchel)], bir dimerik birim [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>] ve altı tane kristal suyundan oluştuğunu göstermiştir. Monomerik birimlerde (1 ve 2) bulunan kadmiyum iyonları altılı koordinasyon ile bozulmuş oktahedral geometri sergiler. Kadmiyum iyonuna dpa nötral ligantı azot atomları üzerinden üç dişli koordine olurken çelidamato ligantı karboksil oksijenlerinden ve azot atomu üzerinden üç dişli koordine olmuştur. Dimerik yapıda çelidamato ligantı Cd<sub>2</sub>O<sub>2</sub> birimini oluşturan O13 ve O13A atomları üzerinden kadmiyum iyonları ile köprü kurmuştur. Dimerik birimdeki Cd(II) iyonları yedili koordinasyon ile tek şapkalı üçgen prizmatik geometri yapılandırır. Dpa ligandları N,N',N''-üç dişli donör davranışı sergilerken, çelidamato ligantları N,O,O',O''-dört dişli donör davranışı sergiler. Monomerik ve dimerik birimler için seçilmiş geometrik parametreler ise Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da özetlenmiştir.

Cd-O [(2.302(3)-2.343(3) Å] ve Cd-N [2.302(3)-2.343(3) Å] bağ uzunlukları daha önce rapor edilen yedi koordinasyonlu Cd (II) kompleksleri ile uyum içinde iken (Uçar ve diğ., 2004; Chakraborty ve diğ., 2007), aynı bağ uzunlukları altı koordinasyonlu Cd(II) kompleksleri ile kıyaslandığında biraz daha uzundur. Monomerik birimlerde Cd-N bağ uzunluğu 1 için 2.230(3)-2.350(4) Å arasında iken 2 için 2.272(3)-2.394(4) Å arasında değişmektedir. Bu uzunluklar literatür ile uyumludur (Yang ve diğ., 2001; Clegg ve diğ., 1995). 1 için Cd-N bağ uzunluğunun 2'den daha kısa olması nispeten sterik etkiden kaynaklanabilir. Tek şapkalı üçgen prizma ekvatorial düzlemde dört atom (O12, O13, O13A, N9) ve eksenel pozisyonda üç atomdan (N10, N11 and N12) oluşur (Şekil 4.5). Şapkayı oluşturan Cd3-N9 mesafesi diğer Cd-N mesafelerinden daha kısadır.

Kristal paketleme analizi sonucunda molekül içi ve moleküller arası O-H...O hidrojen bağları ile zayıf N-H...O hidrojen bağlarının olduğu görülmüştür. Hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.10'da verilmiştir. Moleküller arası O-H...O ve N-H...O

hidrojen bağıları çelidamat ve *dpa* atomları ile koordine olmamış su molekülünün oksijen atomları arasında oluşmaktadır (Şekil 4.7). En kısa  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi dimerik yapıdaki *dpa* ligandlarının iki piridin halkası (A ve B) arasında oluşmaktadır [halka A (Cg20): C34/C35/C36/C37/C38/N8 ve halka B (Cg3): C46/C47/C48/C49/C50/N10]. Halka merkezleri arasındaki mesafe 3.814(3) Å ve bu halka düzlemleri arasındaki atomlar arası en kısa mesafe ise [C46...C49 (1-x, 1-y, 1-z)] 2.690(63) Å dır.



**Şekil 4.5.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  koordinasyon bileşiğinin dimerik birimindeki Cd(II) atomları etrafındaki tek şapkalı üçgen prizma geometrisinin gösterimi

**Çizelge 4.7.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristal verileri

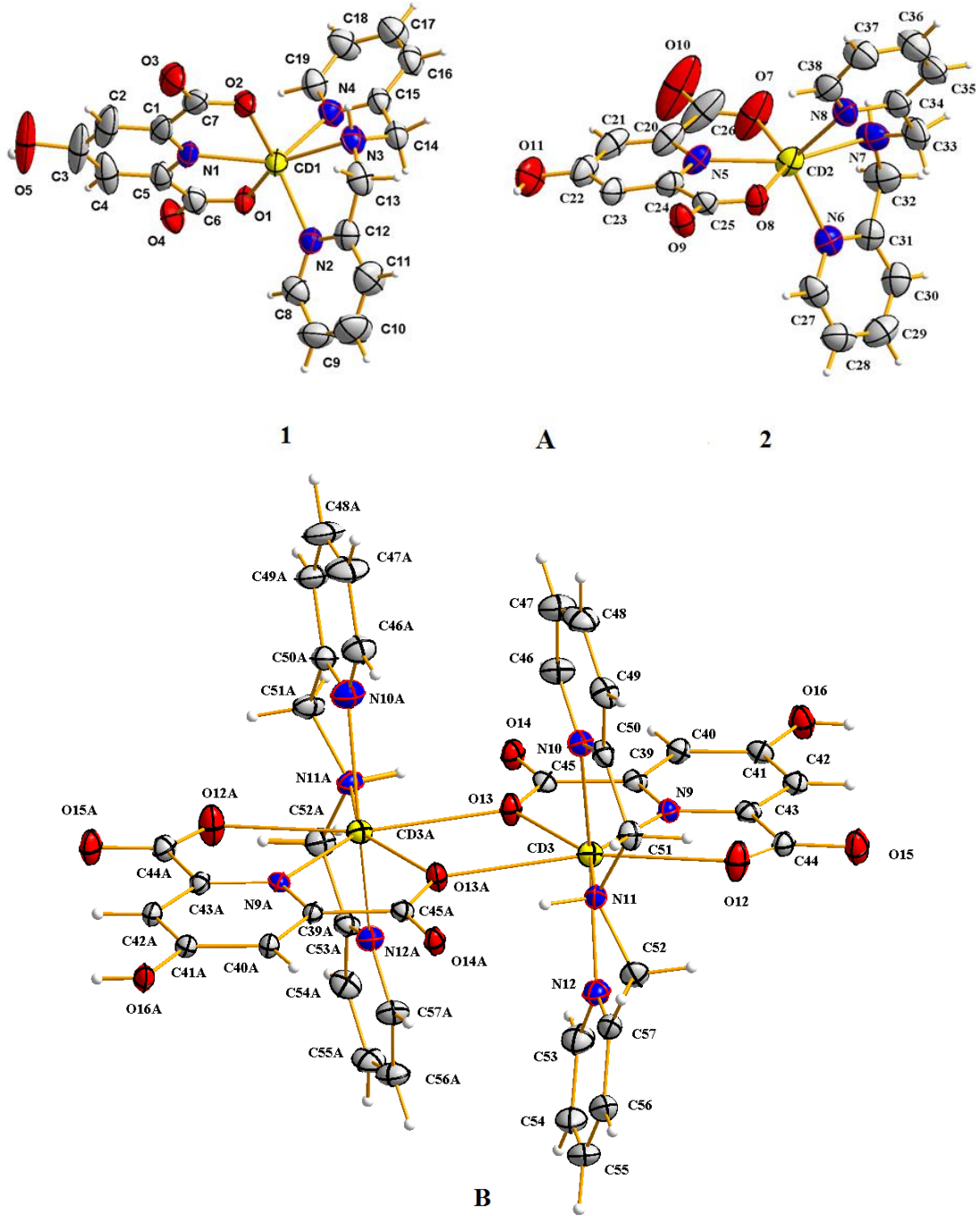
|                                                                                          |                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>Deneyisel formül</b>                                                                  | $\text{C}_{76}\text{H}_{69}\text{Cd}_4\text{N}_{16}\text{O}_{23}$    |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                                                | 2072.75                                                              |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                                                       | 293                                                                  |
| <b>Dalgaboyu <math>\lambda(\text{MoK}_\alpha)</math></b>                                 | 0.71073                                                              |
| <b>Kristal sistemi</b>                                                                   | Triklinik                                                            |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                                        | $P\bar{1}$                                                           |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                                             |                                                                      |
| <b><math>a, b, c</math> (Å)</b>                                                          | 14.0182(7), 18.0848(8), 18.1848(7)                                   |
| <b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>                                            | 68.447(4), 73.353(4), 72.065(3)                                      |
| <b><math>V(\text{Å}^3)</math></b>                                                        | 4000.4(3)                                                            |
| <b><math>Z</math></b>                                                                    | 2                                                                    |
| <b><math>\mu(\text{nm}^{-1})</math></b>                                                  | 1.14                                                                 |
| <b><math>D_{\text{hes}} (\text{Mg m}^{-3})</math></b>                                    | 1.721                                                                |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                                               | $0.3 \times 0.25 \times 0.1$                                         |
| <b><math>h, k, l</math> aralığı</b>                                                      | $-17 \leq h \leq 21$<br>$-15 \leq k \leq 26$<br>$-21 \leq l \leq 26$ |
| <b>Veri toplamasında <math>\theta</math> aralığı (°)</b>                                 | 3.2 – 32.4                                                           |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                                            | 47962                                                                |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                                           | 26047 [ $R_{\text{int}}=0.059$ ]                                     |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                                                | İntegrasyon                                                          |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                                                    | En küçük kareler yöntemi                                             |
| <b><math>R_1, wR_2</math></b>                                                            | $R_1=0.058$ ; $wR_2=0.130$                                           |
| <b>Goof (S)</b>                                                                          | 1.01                                                                 |
| <b><math>\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.9; -1.47                                                           |

**Çizelge 4.8.** Monomerik birimler için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> |                        |                        |
|----------------------------|------------------------|------------------------|
| N1—Cd1 = 2.230(3)          | N6—Cd2 = 2.296(4)      | O3—C7 = 1.234(5)       |
| N2—Cd1 = 2.298(4)          | N7—Cd2 = 2.394(3)      | O2—C7 = 1.254(5)       |
| N3—Cd1 = 2.334(3)          | N8—Cd2 = 2.339(4)      | O5—C3 = 1.338(6)       |
| N4—Cd1 = 2.350(4)          | O7—Cd2 = 2.350(3)      | O8—C25 = 1.272(4)      |
| O1—Cd1 = 2.388(3)          | O8—Cd2 = 2.425(3)      | O9—C25 = 1.230(4)      |
| O2—Cd1 = 2.403(3)          | O1—C6 = 1.275(4)       | O7—C26 = 1.255(6)      |
| N5—Cd2 = 2.272(3)          | O4—C6 = 1.224(5)       | O10—C26 = 1.224(6)     |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |                        |                        |
| N1-Cd1-N2 = 118.31(12)     | N1-Cd1-O1 = 70.19(11)  | N5-Cd2-N6 = 122.67(13) |
| N1-Cd1-N3 = 145.69(13)     | N2-Cd1-O1 = 95.63(12)  | N6-Cd2-N7 = 72.63(13)  |
| N2-Cd1-N3 = 73.36(13)      | N3-Cd1-O1 = 143.62(11) | N5-Cd2-N7 = 149.53(13) |
| N1-Cd1-N4 = 119.88(12)     | N4-Cd1-O1 = 82.89(11)  | N5-Cd2-N8 = 122.67(13) |
| N3-Cd1-N4 = 72.50(12)      | N1-Cd1-O2 = 69.94(12)  | N6-Cd2-N8 = 114.38(12) |
| N2-Cd1-N4 = 116.97(12)     | N2-Cd1-O2 = 112.77(12) | O7-Cd2-O8 = 137.95(11) |
| O1-Cd1-O2 = 138.60(13)     | N3-Cd1-O2 = 75.81(11)  | N5-Cd2-O7 = 69.66(12)  |

**Çizelge 4.9.** Dimerik birim için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> |                             |                    |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Cd3—N9 = 2.302(3)          | Cd3—O13 = 2.382(3)          | C45—O13 = 1.267(5) |
| Cd3—N10 = 2.343(3)         | Cd3—O13A = 2.648(3)         | C45—O14 = 1.236(5) |
| Cd3—N11 = 2.328(4)         | Cd3A—O12A = 2.574(3)        | C44—O12 = 1.233(5) |
| Cd3—N12 = 2.335(3)         | Cd3A—O13 = 2.616(3)         | C44—O15 = 1.243(5) |
| Cd3—O12 = 2.546(3)         | Cd3A—O13A = 2.365(3)        | C41—O16 = 1.337(5) |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |                             |                    |
| O13-Cd3-O12 = 136.40(11)   | N10-Cd3-O12 = 88.86(12)     |                    |
| N9-Cd3-N12 = 106.29(12)    | N11-Cd3-O12 = 75.43(1)      |                    |
| N10-Cd3-N11 = 71.71(12)    | O13A-Cd3A-O12A = 136.74(10) |                    |
| N9-Cd3-O13 = 69.56(11)     | N9A-Cd3A-N11A = 139.38(12)  |                    |
| N12-Cd3-O13 = 109.33(12)   | N9A-Cd3A-O13A = 69.99(10)   |                    |
| N9-Cd3-O12 = 66.89(12)     | N11A-Cd3A-O13A = 150.26(11) |                    |
| N12-Cd3-O12 = 85.05(12)    | N9A-Cd3-O12A = 66.75(11)    |                    |

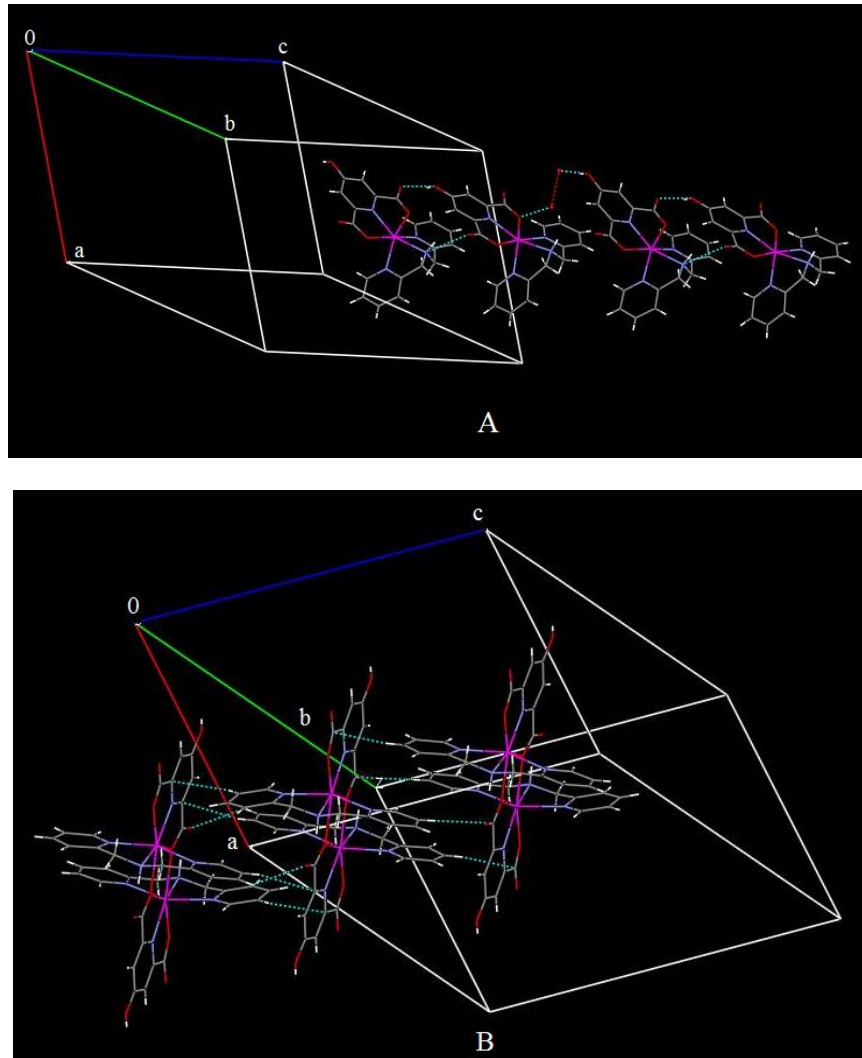


**Şekil 4.6.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin monomerik ve dimerik kısımlarının kristal yapısı. **(A)** Monomerik birimler ve **(B)** Dimerik birim. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir

**Çizelge 4.10.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)                         |       |              |              |                |
|--------------------------------------------------------|-------|--------------|--------------|----------------|
| $D-H \cdots A$                                         | $D-H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
| $\text{O16}-\text{H16W} \cdots \text{O1}^{\text{i}}$   | 0.820 | 1.807        | 2.627        | 179.86         |
| $\text{O16A}-\text{H16W} \cdots \text{O8}^{\text{ii}}$ | 0.820 | 1.825        | 2.626        | 164.95         |
| $\text{O11}-\text{H11A} \cdots \text{O3}^{\text{iii}}$ | 0.820 | 1.834        | 2.593        | 153.39         |
| $\text{N3}-\text{H3X} \cdots \text{O9}^{\text{iii}}$   | 0.910 | 2.160        | 2.911        | 139.36         |
| $\text{N7}-\text{H7X} \cdots \text{O4}^{\text{iv}}$    | 0.910 | 2.471        | 3.123        | 128.83         |

Simetri Kodları: (i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$



**Şekil 4.7.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağ etkileşimleri. **(A)** 1 ve **(B)** Dimerik birim

#### 4.1.4 [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

[Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.8’de verilmiştir (dpa: di-2pikolamin). [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O koordinasyon bileşiğine ait kristal verileri Çizelge 4.11’de özetlenmektedir.

Zn(II) kompleksi nötral birim [Zn(Hchel)(dpa)] ve bir kristal suyundan oluşmaktadır. Çinko atomuna çelidamato ligantı karboksil oksijen atomları ve azot atomu üzerinden üç dişli koordine olurken, *dpa* nötral ligantı azot atomları üzerinden üç dişli koordine olmuştur. Ekvatorial düzlemde Zn(II) iyonuna bir azot atomu *dpa* ligantından, iki oksijen ve bir azot atomu çelidamato ligantından bağlanmıştır. Eksensel konumda ise *dpa* ligantının azot atomları bulunmaktadır. Koordinasyon küresi bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksindeki çelidamato ligantı için şelat açıları 75.49(6)° ve 75.52(6)° dir. Bu açıların daha önce sentezlenmiş çinko çelidamat komplekslerine ait 77(5)°, 75.21(5)°, 76.34(5)°, 74.49(5)° (Derikvand ve diğ., 2013); 76.75(9)°, 75.80(9)° (Derikvand ve diğ., 2012a); 76.72(11)°, 76.36(11)° (Ghadermazi ve diğ., 2009) ve 76.46(5)°, 75.35(5)° (Zhou ve diğ., 2003) şelat açılarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir.

Metal iyonu-çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunluklarının [Zn1-N<sub>chel</sub> ve Zn1-O<sub>chel</sub>] daha önce rapor edilen (Propane-1,3-diammonium)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato  $\kappa^3\text{O}^2\text{,N,O}^6$ )zinc(II) 3.5-hydrate [Zn1-O = 2.155(3)-2.201(3) Å; Zn1-N1 = 2.012(3) Å] (Ghadermazi ve diğ., 2009), Triaqua(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato  $\kappa^3\text{N,O,O'}$ )zinc(II) acetonitrile-water(1/0.25/1) [Zn1-O = 2.1409(13)-2.2473(3) Å; Zn1-N1 = 2.0232(13) Å] (Zhou ve diğ., 2003), (aacrH)<sub>2</sub>[Zn(hypydc)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O[accr = 9-aminoacridine, hypydcH<sub>2</sub> = 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid] [Zn1-O = 2.1650(11)(2)-2.2461(12) Å, Zn1-N1 = 2.0238(13) Å] (Derikvand ve diğ., 2013), (acrH)<sub>2</sub>[Zn(hypydc)<sub>2</sub>].10H<sub>2</sub>O[acr = acridine, hypydcH<sub>2</sub> = 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid] [Zn1-O = 2.175(2)-2.218(11) Å, Zn1-N1 = 2.005(3) Å] (Derikvand ve diğ., 2012a) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içinde olduğu görülür. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizilge 4.12’de verilmektedir.

Kristal paketlenme analizi sonucunda moleküller arası O–H···O, C–H···O ve N–H···O hidrojen bağları olduğu belirlenmiştir. (Çizelge 4.13). Hidrojen bağlarının koordine olmamış su molekülü ile çelidamato ligantının O1 ve O3 atomları arasında olduğu görülmektedir. Şekil 4.9’da yapının paketlenmesinde etkin olan

hidrojen bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Ligantların karşılıklı olarak yaptığı O5–H5...O3<sup>i</sup> ve N3–H20...O4<sup>ii</sup> hidrojen bağları *ab* düzleminde  $R_2^2(13)$  halkaları oluşturmaktadır (*simetri kodları: (i) -1+x, y, z; (ii) 1+x, y, z*).

**Çizelge 4.11.** [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal verileri

|                                                                             |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Deneysel formül</b>                                                      | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ZnN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> |
| <b>Formül ağırlığı (g)</b>                                                  | 454.75                                                          |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                                          | 293                                                             |
| <b>Dalgaboyu λ(MoK<sub>α</sub>)</b>                                         | 0.71073                                                         |
| <b>Kristal sistemi</b>                                                      | Monoklinik                                                      |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                           | P2 <sub>1</sub> /c                                              |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                                |                                                                 |
| <b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)</b>                                     | 7.7817(3), 13.3003(3), 19.5695(7)                               |
| <b><i>α</i>, <i>β</i>, <i>γ</i> (°)</b>                                     | 90, 107.960(3), 90                                              |
| <b><i>V</i>(Å<sup>3</sup>)</b>                                              | 1926.73(11)                                                     |
| <b><i>Z</i></b>                                                             | 4                                                               |
| <b><i>μ</i>(mm<sup>-1</sup>)</b>                                            | 1.31                                                            |
| <b><i>D</i><sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                           | 1.568                                                           |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                                  | 0.4 × 0.5 × 0.6                                                 |
| <b>Veri toplamasında <i>θ</i> aralığı (°)</b>                               | 1.9-25.9                                                        |
| <b><i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i> aralığı</b>                                 | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9<br>-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16<br>-24 ≤ <i>l</i> ≤ 23 |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                               | 26776                                                           |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                              | 3749 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> =0.058]                        |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                                   | İntegrasyon                                                     |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                                       | En küçük kareler yöntemi                                        |
| <b><i>R</i><sub>1</sub>, <i>wR</i><sub>2</sub></b>                          | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.032; <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.077     |
| <b>Goof (S)</b>                                                             | 0.96                                                            |
| <b>Δ<i>ρ</i><sub>maks</sub>, Δ<i>ρ</i><sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.64; -0.33                                                     |

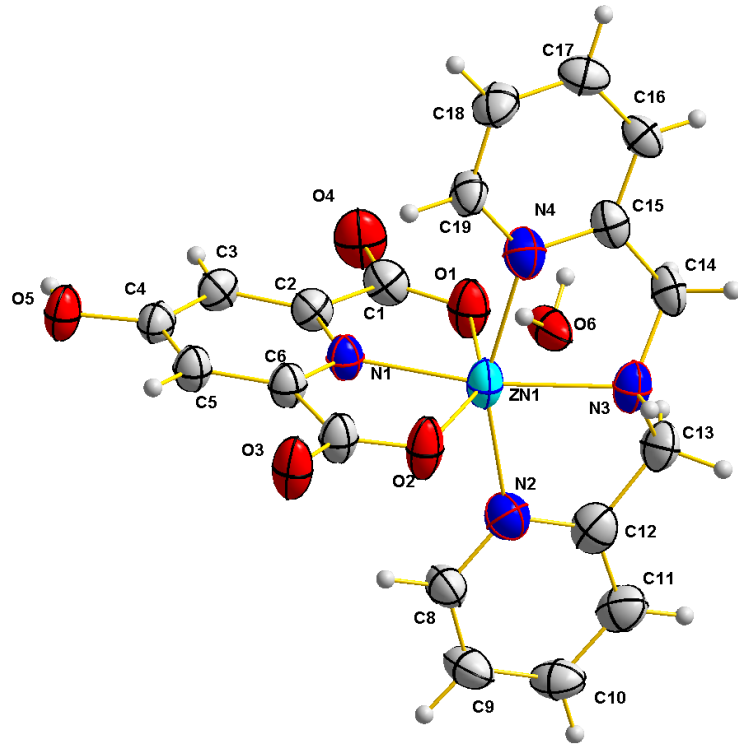
**Çizelge 4.12.** [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)   |                       |                      |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| N1—Zn1 = 2.0300(15)   | O1—Zn1 = 2.2452(14)   | O2—C7 = 1.250(2)     |
| N2—Zn1 = 2.1541(19)   | O2—Zn1 = 2.1670(14)   | O3—C7 = 1.243(2)     |
| N3—Zn1 = 2.1072(16)   | O1—C1 = 1.256(2)      | O5—C4 = 1.346(2)     |
| N4—Zn1 = 2.1528(19)   | O4—C1 = 1.229(2)      |                      |
| Bağ açıları (°)       |                       |                      |
| N1-Zn1-N2 = 105.98(7) | N1-Zn1-O2 = 75.49(6)  | N2-Zn1-O1 = 92.52(7) |
| N1-Zn1-N3 = 167.72(7) | O1-Zn1-O2 = 150.89(5) | N3-Zn1-O1 = 75.52(6) |
| N1-Zn1-N4 = 97.47(7)  | N3-Zn1-N4 = 77.70(7)  | N4-Zn1-O1 = 89.24(7) |
| N1-Zn1-O1 = 75.52(6)  | N2-Zn1-N4 = 156.17(7) | N2-Zn1-O2 = 92.89(7) |

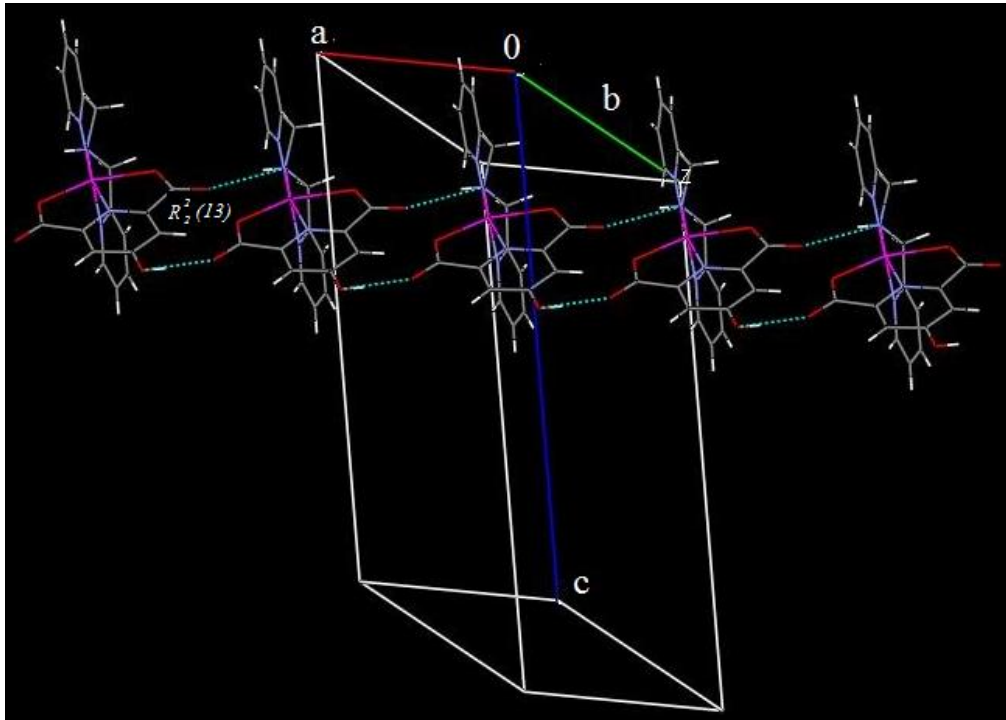
**Çizelge 4.13.** [Zn(Hchel)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °) |            |                       |                       |                         |
|--------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| <i>D—H</i> ··· <i>A</i>        | <i>D—H</i> | <i>H</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D—H</i> ··· <i>A</i> |
| O5—H5···O3 <sup>i</sup>        | 0.82       | 1.93                  | 2.708(2)              | 159                     |
| O6—H6A···O1 <sup>ii</sup>      | 0.76(4)    | 2.17(4)               | 2.916(3)              | 167(4)                  |
| O6—H6B···O3 <sup>iii</sup>     | 0.84(2)    | 2.37(4)               | 3.206(3)              | 172(3)                  |
| N3—H20···O4 <sup>ii</sup>      | 0.79(3)    | 2.04(3)               | 2.817(3)              | 165(2)                  |
| C3—H3···O2 <sup>i</sup>        | 0.93       | 2.20                  | 3.063(3)              | 153                     |
| C19—H19···O3 <sup>iv</sup>     | 0.93       | 2.54                  | 3.257(3)              | 134                     |

Simetri kodları: (i)  $-1+x, y, z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 1-z$ .



**Şekil 4.8.**  $[Zn(Hchel)(dpa)] \cdot H_2O$  kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 30 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



**Şekil 4.9.**  $[Zn(Hchel)(dpa)] \cdot H_2O$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.1.5 [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

[Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.10'da verilmiştir. [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O koordinasyon bileşiğine ait kristal verileri Çizelge 4.14' de özetlenmiştir.

XRD sonuçları incelendiğinde nikel iyonuna hem çelidamato ligantı hem de *dpa* nötral ligantı üç dişli bağlanarak bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresi oluşmuştur. Ni(II) iyonuna ekvatorial düzlemde bir azot atomu *dpa* ligantından, iki oksijen ve bir azot atomu çelidamato ligantından bağlanmaktadır. Eksensel konumda ise *dpa* ligantının iki azot atomu bulunmaktadır. [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksindeki çelidamato ligantı için şelat açıları 76.33(9)° ve 79.00(9)° dir. Bu açılardan daha önce sentezlenmiş nikel çelidamat komplekslerine ait 76.7(1)°, 78.6(1)° (Zhou ve diğ., 2004); 77.41(2)°, 77.95(2)° (Aghabozorg ve diğ., 2008c); 77.14(7)°, 77.24(7)° (Derakhshandeh ve diğ., 2010) ve 78.3(1)° , 78.8(1)° (Soleimannejad ve diğ., 2012) şelat açılarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizilge 4.15'de verilmektedir.

Metal iyonu ile çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunluklarının [Ni1-N<sub>chel</sub> ve Ni1-O<sub>chel</sub>] daha önce rapor edilen (aacrH)<sub>2</sub>[Ni(hypydc)<sub>2</sub>]•4H<sub>2</sub>O [hypydcH<sub>2</sub> = 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid, aacr = 9-aminoacridine] [Ni1-O = 2.1205(12)-2.1457(11) Å; Ni1-N1 = 1.9701(12) Å](Derikvand ve diğ., 2013), Ni(C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O•H<sub>2</sub>O•0.25MeC [Ni1-O = 2.117(3)-2.192(3) Å; Ni1-N1 = 1.964(4) Å] (Zhou ve diğ., 2004), Bis(guanidinium)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato  $\kappa^3$ O<sup>2</sup>,O,N,O<sup>6</sup>) nickelate (II) dehydrate [Ni1-O = 2.1088(6)-2.1477(6) Å; Ni1-N1 = 1.9700(6) Å](Aghabozorg ve diğ., 2008c), 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium (6-carboxy-4-hydroxypyridine-2- carboxylato-  $\kappa^3$ O<sup>2</sup>,N,O<sup>6</sup>)(4-hydroxypyridine- 2,6-dicarboxylato-  $\kappa^3$ O<sup>2</sup>,N,O<sup>6</sup>)-nickelate (II) 2.35-hydrate [Ni1-O = 2.1291(17)-2.1660(17) Å; Ni1-N1 = 1.9619(19) Å](Derakhshandeh ve diğ., 2010) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içinde olduğu görülür.

Birim hücre analizi sonucunda molekül içi ve moleküller arası O—H...O hidrojen bağları, moleküller arası N—H...O ve C—H...O hidrojen bağlarının yapılandığı görülmüştür (Çizelge 4.16). Koordine olmamış su molekülü ile çelidamato ligantının O1, O2 ve O5 atomları arasında hidrojen bağı mevcuttur. Şekil 4.11'de yapının paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Çelidamato ligantının hidroksil ve karboksil oksijen atomları

ile dpa ligantının azot atomu arasındandaki O3–H3A···O5<sup>i</sup> ve N2–H2A···O2<sup>iii</sup> hidrojen bağları *ca* düzleminde  $R_2^2(13)$  halkalarını oluşturmaktadır (*simetri kodları: (i) 1+x, y, z; (iii) -1+x, y, z*).

**Çizelge 4.14.** [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal verileri

|                                                               |                                                                 |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Deneysel formül</b>                                        | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                     | 457.06                                                          |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                            | 293                                                             |
| <b>Dalgaboyu λ(MoK<sub>α</sub>)</b>                           | 0.71073                                                         |
| <b>Kristal sistemi</b>                                        | Monoklinik                                                      |
| <b>Uzay Grubu</b>                                             | P2 <sub>1</sub> /n                                              |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                  |                                                                 |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                            | 7.829(5), 13.285(5), 18.398(5)                                  |
| <b>α, β, γ (°)</b>                                            | 90, 94.334(5), 90                                               |
| <b>V(Å<sup>3</sup>)</b>                                       | 1912.3(15)                                                      |
| <b>Z</b>                                                      | 4                                                               |
| <b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>                                     | 1.05                                                            |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                    | 1.522                                                           |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                    | 0.39× 0.18 × 0.07                                               |
| <b>Veri toplamasında θ aralığı (°)</b>                        | 1.53 – 27.6                                                     |
| <b>h, k, l aralığı</b>                                        | -10≤ h ≤10<br>-16≤ k ≤17<br>-23≤ l ≤23                          |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                 | 19807                                                           |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                | 4201[R <sub>(int)</sub> =0.085]                                 |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                     | İntegrasyon                                                     |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                         | En küçük kareler yöntemi                                        |
| <b>R1, wR2</b>                                                | R <sub>1</sub> =0.040; wR <sub>2</sub> =0.056                   |
| <b>Goof (S)</b>                                               | 0.90                                                            |
| <b>Δρ<sub>maks</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.47; -0.26                                                     |

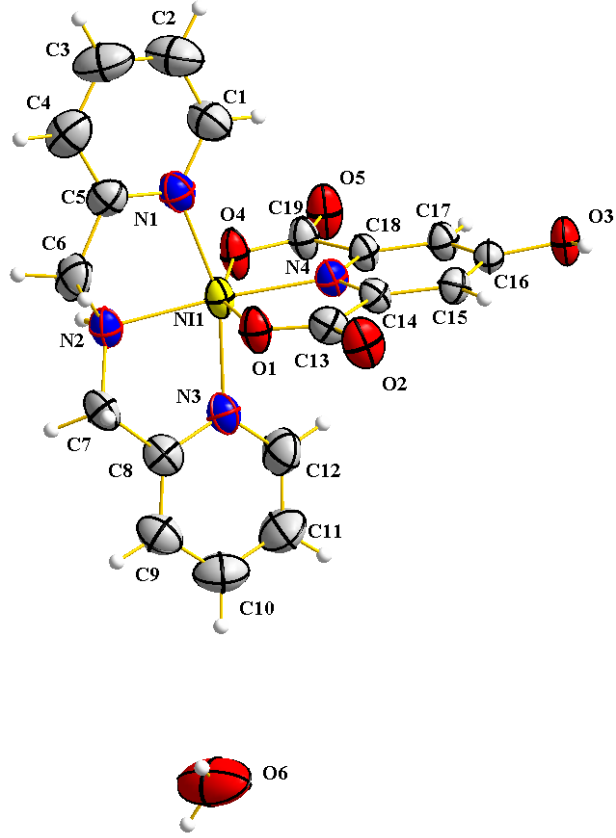
**Çizelge 4.15.** [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)   |                        |                       |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| N1—Ni1 = 2.093(2)     | O1—Ni1 = 2.118(2)      | O4—C19 = 1.265(3)     |
| N2—Ni1 = 2.048(2)     | O4—Ni1 = 2.1479(19)    | O5—C19 = 1.245(3)     |
| N3—Ni1 = 2.079(2)     | O1—C13 = 1.275(3)      | O3—C16 = 1.349(3)     |
| N4—Ni1 = 1.968(2)     | O2—C13 = 1.235(3)      |                       |
| Bağ açıları (°)       |                        |                       |
| N1-Ni1-N2 = 80.53(10) | N1-Ni1-O4 = 92.58(9)   | N2-Ni1-O1 = 94.49(10) |
| N1-Ni1-N3 = 160.96(8) | O1-Ni1-O4 = 155.30(7)  | N3-Ni1-O1 = 89.28(8)  |
| N1-Ni1-N4 = 102.03(9) | N3-Ni1-N4 = 96.76(9)   | N4-Ni1-O1 = 79.00(9)  |
| N1-Ni1-O1 = 91.29(8)  | N2-Ni1-N4 = 173.00(10) | N4-Ni1-O4 = 76.33(9)  |

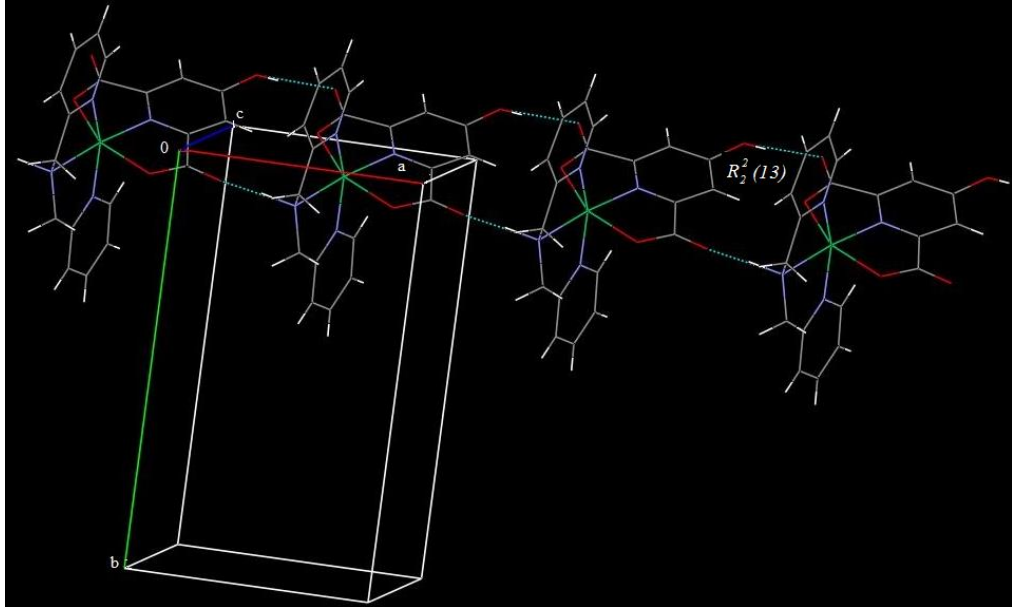
**Çizelge 4.16.** [Ni(Hchel)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ geometrisi (Å, °) |             |               |                       |                         |
|--------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| <i>D</i> —H··· <i>A</i>        | <i>D</i> —H | H··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H··· <i>A</i> |
| O3—H3A···O5 <sup>i</sup>       | 0.82(4)     | 1.91          | 2.710(3)              | 165                     |
| O6—H4A···O1                    | 0.85(6)     | 2.13(6)       | 2.972(5)              | 168(6)                  |
| O6—H4B···O2                    | 0.85(6)     | 2.56(6)       | 3.164(5)              | 128(5)                  |
| O6—H4B···O5 <sup>ii</sup>      | 0.91(4)     | 2.40(4)       | 3.303(5)              | 173(3)                  |
| N2—H2A···O2 <sup>iii</sup>     | 0.82(4)     | 2.00(4)       | 2.814(4)              | 172(4)                  |

Simetri Kodları: (i) 1+x, y, z; (ii) ½-x, -1/2+y, 1/2-z; (iii) -1+x, y, z.



**Şekil 4.10.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.11.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.1.6 [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

[Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.12’de verilmiştir (mpd: 4-metilpirimidin). [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] koordinasyon bileşiğine ait kristal verileri Çizelge 4.17’de özetlenmiştir.

X ışını kırınım çalışmaları Cu(II) kompleksinin bir nötral birimden [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) iyonuna çelidamato ligantı karboksil oksijenleri ile azot atomu üzerinden üç dişli koordine olurken, *mpd* nötral ligantı azot atomu üzerinden tek dişli koordine olmuştur. Cu(II) iyonuna ekvatorial düzlemde bir azot atomu mpd ligantından, iki oksijen ve bir azot atomunun ise çelidamato ligantından bağlandığı görülmektedir. Eksensel konuma ise iki aqua ligantının O atomu koordine olarak bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresi oluşmuştur. Çelidamato ligantına ait şelat açıları 80.37(5)° ve 79.54(5)° dir ve literatürle uyumludur (Derikvand ve diğ., 2010; Soleimannejad ve diğ., 2009).

Ekvatorial düzlemdeki Cu1–O<sub>chel</sub>: 2.054(2)–2.014(2) bağ uzunluğu eksensel konumdaki Cu1–O<sub>ks</sub>: 2.557(3)–2.333(2) bağ uzunluğundan daha kısadır. Bu eksensel uzama çoğu oktahedral Cu(II) komplekslerinde görülen Jahn-Teller (JT) etkisinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda O6–Cu1–O7 ekseninde uzama görülmüştür. Aynı zamanda koordinasyon küresinin tetragonallik parametresi *T*, 0.82 olarak hesaplanmıştır. Bu değer komplekste statik JT etkileşmesinin baskın olduğunu göstermektedir. Kompleks için seçilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.18’de verilmektedir.

Kristal yapının bağ uzunlukları çizelgesi incelendiğinde Cu1–N1=1.8981(13) Å bağ uzunluğunun Cu1–N2=1.9683(14) Å bağ uzunluğuna kıyasla daha kısa olduğu görülmüştür. Bu kısalmanın çelidamato ligantına ait azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Metal iyonu-çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunluklarının [Cu1–N<sub>chel</sub> ve Cu1–O<sub>chel</sub>] daha önce rapor edilen Cu(cda)(py)<sub>n</sub> [cda = chelidamic acid, py = pyridine] [Cu1–O = 2.029(3)–2.021(3) Å; Cu1–N = 1.898(4) Å] (Ghosh ve diğ., 2008), [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>)(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)]·3H<sub>2</sub>O [Cu1–O = 2.023(15)–2.030(15) Å, Cu1–N = 1.895(16) Å] (Soleimannejad ve diğ., 2009), Cu(hypydc)(dmp)H<sub>2</sub>O [dmp=2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline, hypydc= 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid] [Cu1–O = 2.032(2)–2.026(2) Å; Cu1–N1 = 1.904(2) Å] (Derikvand ve diğ., 2010) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Kristal paketlenme analizi sonucunda moleküller arası O–H···O hidrojen bağları ile C–H···O hidrojen bağları olduğu görülmüştür. Hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.19’da verilmiştir. Moleküller arası O–H···O ve C–H···O hidrojen bağlarının çelidamato ligantı oksijen atomları ile koordine olmuş su molekülünün oksijen atomları arasında olduğunu görülmektedir (Şekil 4.13). En kısa  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi mpd ligantının pirimidin halkası ile Hchel ligantının piridin halkası (A ve B) arasında oluşmaktadır [halka A (Cg4): N2/C8/N3/C9/C10/C11 ve halka B (Cg3): N1/C1/C2/C3/C4/C5]. Halka merkezleri arasındaki mesafe 4.367(10) Å’dur.

**Çizelge 4.17.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin kristal verileri

|                                                                                                       |                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>Deneyisel formül</b>                                                                               | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>7</sub>   |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                                                             | 374.79                                                            |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                                                                    | 293                                                               |
| <b>Dalgaboyu <math>\lambda</math>(MoK<sub><math>\alpha</math></sub>)</b>                              | 0.71073                                                           |
| <b>Kristal sistemi</b>                                                                                | Ortorombik                                                        |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                                                     | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>                     |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                                                          |                                                                   |
| <b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)</b>                                                               | 7.77055(24), 10.0678(3), 18.7361(7)                               |
| <b><math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> (°)</b>                               | 90, 90, 90                                                        |
| <b><i>V</i>(Å<sup>3</sup>)</b>                                                                        | 1465.78(8)                                                        |
| <b><i>Z</i></b>                                                                                       | 4                                                                 |
| <b><math>\mu</math>(mm<sup>-1</sup>)</b>                                                              | 1.53                                                              |
| <b><i>D</i><sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                                                     | 1.698                                                             |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                                                            | 0.7 × 0.6 × 0.4                                                   |
| <b><i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i> aralığı</b>                                                           | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10<br>-12 ≤ <i>k</i> ≤ 13<br>-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24 |
| <b>Veri toplamasında <math>\theta</math> aralığı (°)</b>                                              | 2.2 – 27.6                                                        |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                                                         | 24471                                                             |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                                                        | 3229 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> =0.046]                          |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                                                             | İntegrasyon                                                       |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                                                                 | En küçük kareler yöntemi                                          |
| <b><i>R</i><sub>1</sub>, <i>wR</i><sub>2</sub></b>                                                    | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.024; <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.063       |
| <b>Goof (S)</b>                                                                                       | 1.02                                                              |
| <b><math>\Delta\rho_{\text{maks}}</math>, <math>\Delta\rho_{\text{min}}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.27; -0.35                                                       |

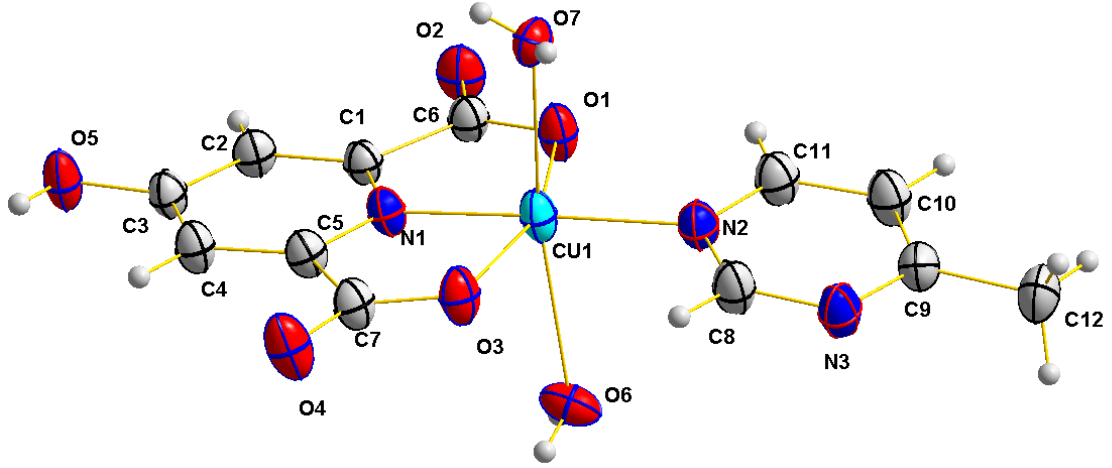
**Çizelge 4.18.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)   |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N1—Cu1 = 1.8981(13)   | O6—Cu1 = 2.427(2)     | O3—C7 = 1.266(2)      |
| N2—Cu1 = 1.9683(14)   | O7—Cu1 = 2.429(2)     | O4—C7 = 1.237(2)      |
| O1—Cu1 = 2.0305(13)   | O1—C6 = 1.269(2)      | O5—C3 = 1.334(2)      |
| O3—Cu1 = 2.0837(13)   | O2—C6 = 1.233(2)      |                       |
| Bağ açıları (°)       |                       |                       |
| N1-Cu1-N2 = 176.23(6) | O1-Cu1-O3 = 159.86(5) | N1-Cu1-O7 = 96.37(6)  |
| N1-Cu1-O1 = 80.37(5)  | N1-Cu1-O6 = 94.00(7)  | N2-Cu1-O7 = 86.84(6)  |
| N2-Cu1-O1 = 97.56(6)  | N2-Cu1-O6 = 83.13(7)  | O1-Cu1-O7 = 92.33(7)  |
| N1-Cu1-O3 = 79.54(5)  | O1-Cu1-O6 = 97.98(7)  | O3-Cu1-O7 = 88.52(6)  |
| N2-Cu1-O3 = 102.58(6) | O3-Cu1-O6 = 84.83(7)  | O6-Cu1-O7 = 166.46(7) |

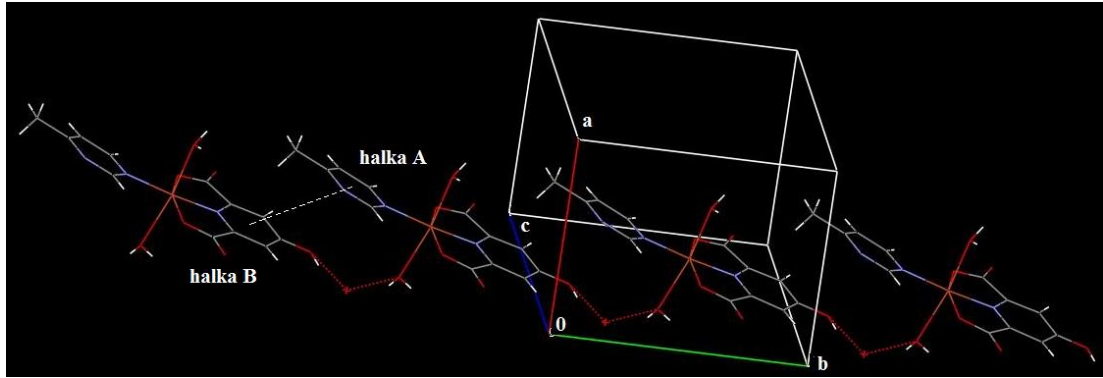
**Çizelge 4.19.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °) |             |               |                       |                         |
|--------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| <i>D</i> —H··· <i>A</i>        | <i>D</i> —H | H··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H··· <i>A</i> |
| O5—H5···O4 <sup>i</sup>        | 0.820       | 1.790         | 2.590(2)              | 164                     |
| O6—H6A···O2 <sup>ii</sup>      | 0.84(3)     | 2.00(3)       | 2.813(3)              | 163(3)                  |
| O6—H6B···N3 <sup>iii</sup>     | 0.77(4)     | 2.18(4)       | 2.950(3)              | 176(3)                  |
| O7—H7A···O4 <sup>iv</sup>      | 0.75(4)     | 2.27(4)       | 2.970(2)              | 157(4)                  |
| O7—H7B···O2 <sup>v</sup>       | 0.73(4)     | 2.15(4)       | 2.868(2)              | 167(4)                  |

Simetri Kodları: (i) 2-x, 1/2+y; 1/2-z; (ii) -1/2+x, 1/2+y, -z; (iii) 1-x, 1/2+y+1, 1/2-z; (iv) 2-x, -1/2+y, 1/2-z; (v) 1/2+x, 1/2-y, -z.



**Şekil 4.12.**  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.13.**  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.1.7 $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

$[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.14’de verilmiştir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  koordinasyon bileşiğine ait kristal verileri Çizelge 4.20’ de özetlenmiştir.

XRD çalışmaları kompleksin bir  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]^{2-}$  anyonu ve iki  $[\text{dipaH}]^{+1}$  kationundan oluştuğunu göstermektedir. Kristal yapı içerisine dipa protonlanarak dipiridilaminyum kationuna  $[\text{dipaH}]^{+1}$  dönüşerek yük dengesi sağlanmıştır. Ni(II) iyonuna iki çelidamato ligantı karboksil oksijenlerinden ve azot atomu üzerinden üç dişli koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşmaktadır. Çelidamato ligantlarına ait N1-Ni1-O1, N1-Ni1-O3, N2-Ni1-O6 ve N2-Ni1-O8 şelat açıları sırasıyla  $78.12(14)^\circ$ ,  $76.74(14)^\circ$ ,  $77.31(13)^\circ$  ve  $77.47(13)^\circ$  dir. Bu açların daha önce

sentezlenmiş Ni(II) çelidamat komplekslerine ait 78.70(2)°, 76.46(2)°, 77.41(2)°, 77.95(2)° (Aghabozorg ve diğ., 2008c); 77.14(7)°, 77.24(7)°, 77.99(7)°, 77.40(7)° (Derakhshandeh ve diğ., 2010) ve 76(1)°, 76.2(1)°, 74.6(1)° ve 76.8(1)° (Soleimannejad ve diğ., 2012) şelat açılarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizilge 4.21’de verilmektedir.

[Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O kompleksinde metal iyonu ile çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunluklarının [Ni1-N<sub>chel</sub> ve Ni1-O<sub>chel</sub>] daha önce rapor edilen (aacrH)<sub>2</sub>[Ni(hypydc)<sub>2</sub>]•4H<sub>2</sub>O [hypydcH<sub>2</sub> = 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid, aacr = 9-aminoacridine] [Ni1-O = 2.1205(12)-2.1457(11) Å; Ni1-N1 = 1.9701(12) Å] (Derikvand ve diğ., 2013), Triaqua(4hydroxypyridine-2,6dicarboxylato-κ<sup>3</sup>n,O,O')Ni(II)acetonitrile-water(1/0.25/1) [Ni1-O = 2.117(3)-2.192(3) Å; Ni1-N1 = 1.964(4) Å] (Zhou ve diğ., 2004), Bis(guanidinium)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato κ<sup>3</sup>O<sup>2</sup>,O,N,O<sup>6</sup>) nickelate (II) dehydrate [Ni1-O = 2.1088(6)-2.1477(6) Å; Ni1-N1 = 1.9700(6) Å] (Aghabozorg ve diğ., 2008), 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium (6-carboxy-4-hydroxypyridine-2- carboxylato- κ<sup>3</sup>O<sup>2</sup>,N,O<sup>6</sup>)(4-hydroxypyridine- 2,6-dicarboxylato- κ<sup>3</sup>O<sup>2</sup>,N,O<sup>6</sup>)-nickelate (II) 2.35-hydrate [Ni1-O = 2.1291(17)-2.1660(17) Å; Ni1-N1 = 1.9619(19) Å] (Derakhshandeh ve diğ., 2010) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Kompleksin kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.22’de verilmiştir. Çizelge 4.22’ye göre hidrojen bağları çelidamato ligantı, kristal örgü suyu ve dipaH ligantı arasında yapılanmaktadır (Şekil 4.15). En kısa π-π etkileşimi dipaH ligantının piridin halkası ile Hchel ligantının piridin halkası (A ve B) arasında oluşmaktadır [halka A (Cg6): N2/C8/C9/C10/C11/C12 ve halka B (Cg8): N5/C20/C21/C22/C23/C24]. Halka merkezleri arasındaki mesafe 3.676(3) Å’dur.

**Çizelge 4.20.** [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal verileri

|                                                               |                                                                  |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Deneysel formül</b>                                        | C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> NiN <sub>8</sub> O <sub>15</sub> |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                     | 855.40                                                           |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                            | 293                                                              |
| <b>Dalgaboyu λ(MoK<sub>α</sub>)</b>                           | 0.71073                                                          |
| <b>Kristal sistemi</b>                                        | Monoklinik                                                       |
| <b>Uzay Grubu</b>                                             | P2 <sub>1</sub> /c                                               |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                  |                                                                  |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                            | 10.6833(6), 18.1494(6), 19.9963(10)                              |
| <b>α, β, γ (°)</b>                                            | 90, 106.083(4), 90                                               |
| <b>V(Å<sup>3</sup>)</b>                                       | 3725.4(3)                                                        |
| <b>Z</b>                                                      | 4                                                                |
| <b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>                                     | 0.60                                                             |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                    | 1.504                                                            |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                    | 0.5 × 0.4 × 0.3                                                  |
| <b>h, k, l aralığı</b>                                        | -13 ≤ h ≤ 13<br>-22 ≤ k ≤ 23<br>-25 ≤ l ≤ 25                     |
| <b>Veri toplamasında θ aralığı (°)</b>                        | 1.5 – 26                                                         |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                 | 33081                                                            |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                | 7328 [R <sub>(int)</sub> =0.151]                                 |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                     | İntegrasyon                                                      |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                         | En küçük kareler yöntemi                                         |
| <b>R1, wR2</b>                                                | R <sub>1</sub> =0.0676; wR <sub>2</sub> =0.178                   |
| <b>Goof (S)</b>                                               | 0.93                                                             |
| <b>Δρ<sub>maks</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.58; -0.55                                                      |

**Çizelge 4.21.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)    |                        |                        |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| N1—Ni1 = 1.964(4)      | O8—Ni1 = 2.158(3)      | O5—C3 = 1.341(5)       |
| N2—Ni1 = 1.958(3)      | O1—C6 = 1.261(5)       | O6—C13 = 1.255(5)      |
| O1—Ni1 = 2.136(3)      | O2—C6 = 1.238(5)       | O7—C13 = 1.242(5)      |
| O3—Ni1 = 2.188(3)      | O3—C7 = 1.262(6)       | O8—C14 = 1.259(6)      |
| O6—Ni1 = 2.129(3)      | O4—C7 = 1.237(6)       | O9—C14 = 1.240(5)      |
| Bağ açıları (°)        |                        |                        |
| N1-Ni1-N2 = 176.63(14) | O6-Ni1-O1 = 93.59(12)  | N2-Ni1-O3 = 101.86(13) |
| N2-Ni1-O6 = 77.31(13)  | N2-Ni1-O8 = 77.47(13)  | N1-Ni1-O3 = 76.74(14)  |
| N1-Ni1-O6 = 99.59(13)  | N1-Ni1-O8 = 105.63(13) | O6-Ni1-O3 = 90.90(13)  |
| N2-Ni1-O1 = 103.26(14) | O6-Ni1-O8 = 154.78(13) | O1-Ni1-O3 = 154.86(13) |
| N1-Ni1-O1 = 78.12(14)  | O1-Ni1-O8 = 91.96(12)  | O8-Ni1-O3 = 94.44(13)  |

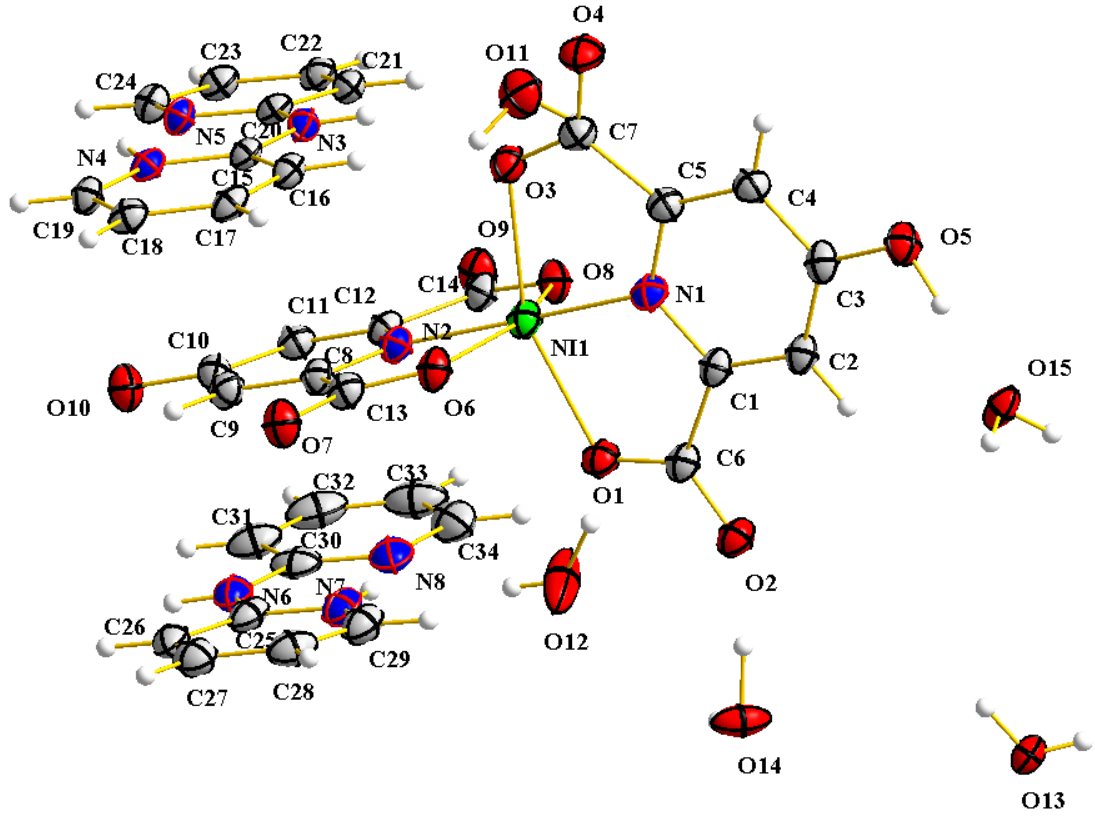
**Çizelge 4.22.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)     |          |              |              |                |
|------------------------------------|----------|--------------|--------------|----------------|
| $D-H \cdots A$                     | $D-H$    | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
| O5—H5 $\cdots$ O15 <sup>i</sup>    | 0.96(6)  | 1.65(6)      | 2.612(6)     | 174(5)         |
| O10—H10 $\cdots$ O13 <sup>ii</sup> | 0.82     | 1.76         | 2.579(5)     | 172            |
| O11—H11A $\cdots$ O9 <sup>iv</sup> | 0.85(9)  | 2.11(10)     | 2.790(7)     | 137(10)        |
| O11—H11B $\cdots$ O13              | 0.88(7)  | 2.49(8)      | 2.837(7)     | 104(6)         |
| O12—H12B $\cdots$ O1               | 1.02     | 1.86         | 2.778(9)     | 148            |
| O13—H13A $\cdots$ O11              | 0.76(11) | 2.14(12)     | 2.837(7)     | 153(12)        |
| O13—H13B $\cdots$ O6               | 0.86(8)  | 1.85(7)      | 2.707(5)     | 176(7)         |
| O14—H14A $\cdots$ O2               | 1.01(7)  | 1.82(7)      | 2.754(6)     | 153(6)         |
| O14—H14B $\cdots$ O4 <sup>v</sup>  | 0.84(5)  | 2.16(5)      | 2.993(6)     | 173(6)         |
| O15—H15A $\cdots$ O7               | 0.86(4)  | 1.90(5)      | 2.760(5)     | 178(9)         |
| O15—H15B $\cdots$ O8 <sup>iv</sup> | 0.84(6)  | 2.00(7)      | 2.830(5)     | 167(7)         |
| O12—H12A $\cdots$ N7               | 0.74     | 2.49         | 3.034(12)    | 132            |
| O12—H12A $\cdots$ N8               | 0.74     | 2.25         | 2.942(13)    | 156            |

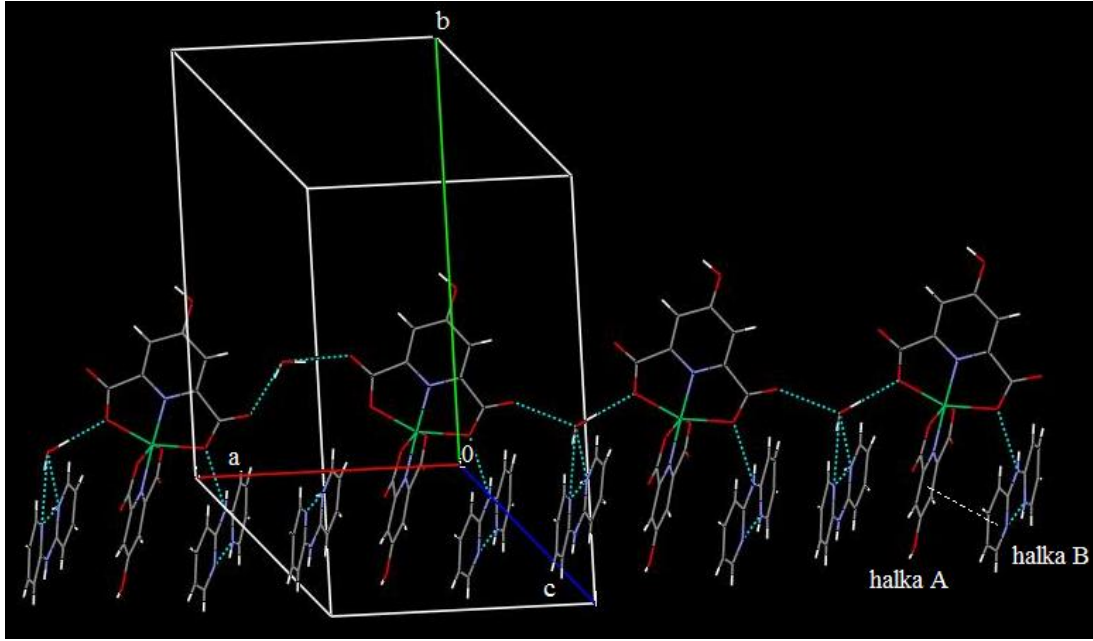
**Çizelge 4.22 (devam).**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağları

|                                                       |         |         |           |        |
|-------------------------------------------------------|---------|---------|-----------|--------|
| $\text{N3}—\text{H3} \cdots \text{O3}$                | 0.86    | 2.02    | 2.795(5)  | 150    |
| $\text{N4}—\text{H4A} \cdots \text{N5}$               | 0.87(4) | 1.92(5) | 2.646(6)  | 139(4) |
| $\text{N4}—\text{H4A} \cdots \text{O2}^{\text{ii}}$   | 0.87(4) | 2.41(4) | 2.967(6)  | 123(5) |
| $\text{N6}—\text{H6} \cdots \text{O14}^{\text{iii}}$  | 0.86    | 1.88    | 2.735(9)  | 176    |
| $\text{N7}—\text{H7A} \cdots \text{O12}$              | 0.95(3) | 2.58(3) | 3.034(12) | 109(2) |
| $\text{N7}—\text{H7A} \cdots \text{N8}$               | 0.95(3) | 1.69(3) | 2.624(12) | 166(3) |
| $\text{C11}—\text{H11} \cdots \text{O11}^{\text{ii}}$ | 0.93    | 2.54    | 3.436(7)  | 162    |
| $\text{C19}—\text{H19} \cdots \text{O2}^{\text{ii}}$  | 0.93    | 2.55    | 3.077(6)  | 116    |

Simetri Kodları: (i)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (ii)  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iv)  $x, 1-y, 1/2+z$ ; (v)  $-x, 1+y, 1/2+z$ ; (vi)  $-x, 2-y, -z$ .



**Şekil 4.14.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 30 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfî yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.15.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.1.8 $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tek kristalinin yapı tayini ve tartışma

$[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksinin Diamond (Brandenburg, 2005) gösterimi Şekil 4.16’da verilmiştir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  koordinasyon bileşiğine ait kristal verileri Çizelge 4.23’de özetlenmiştir.

Ni(II) kompleksi nötral birim  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})]$  ve etanol molekülünden oluşmaktadır. Çelidamato ligantına ait karboksil oksijenleri ile azot atomu üç dişli, dipa ligantı ise iki azot atomu üzerinden iki dişli Ni(II) iyonuna koordine olarak oktahedral geometri tamamlanmıştır. Ekvatorial düzlem bir *dipa* azot atomu, çelidamato karboksil oksijenleri ile azot atomu tarafından yapılandırılmıştır. Eksensel konumda ise *dipa* ligantının azot atomu ve aqua ligantının oksijen atomu bulunmaktadır. Kristaldeki çelidamato ligantı için şelat açıları  $77.67(6)^\circ$  ve  $76.44(6)^\circ$  dir ve literatür ile uyumludur (Zhou ve diğ., 2004; Aghabozorg ve diğ., 2008c; Derakhshandeh ve diğ., 2010). Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizilge 4.24’de verilmektedir.

Kompleksteki metal iyonu ile çelidamato ligantı arasındaki bağ uzunluklarının  $[\text{Ni1-N}_{\text{chel}}$  ve  $\text{Ni1-O}_{\text{chel}}$ ] daha önce rapor edilen  $(\text{aacrH})_2[\text{Ni}(\text{hypydc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{hypydcH}_2$  = 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid,  $\text{aacr}$  = 9-aminoacridine] [ $\text{Ni1-O}$  = 2.1205(12)-2.1457(11) Å;  $\text{Ni1-N1}$  = 1.9701(12) Å](Derikvand ve diğ., 2013),  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_2\text{NO}_5)_3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.25\text{MeC}$  [ $\text{Ni1-O}$  = 2.117(3)-2.192(3) Å;  $\text{Ni1-N1}$  =

1.964(4) Å] (Zhou ve diğ., 2004), Bis(guanidinium)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato  $\kappa^3O^2,O,N,O^6$ ) nickelate (II) dehydrate [Ni1-O = 2.1088(6)-2.1477(6) Å; Ni1-N1 = 1.9700(6) Å](Aghabozorg ve diğ., 2008c), 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium (6-carboxy-4-hydroxypyridine-2- carboxylato-  $\kappa^3O^2,N,O^6$ )(4-hydroxypyridine- 2,6-dicarboxylato-  $\kappa^3O^2,N,O^6$ )-nickelate (II) 2.35-hydrate [Ni1-O = 2.1291(17)-2.1660(17) Å; Ni1-N1 = 1.9619(19) Å](Derakhshandeh ve diğ., 2010) komplekslerine ait bağ uzunlukları ile uyum içinde olduğu görülür.

**Çizelge 4.23.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin kristal verileri

|                                                                                         |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Deneysel formül</b>                                                                  | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |
| <b>Formül ağırlığı(g)</b>                                                               | 475.08                                                          |
| <b>Sıcaklık(K)</b>                                                                      | 293                                                             |
| <b>Dalgaboyu <math>\lambda</math>(MoK<math>\alpha</math>)</b>                           | 0.71073                                                         |
| <b>Kristal sistemi</b>                                                                  | Monoklinik                                                      |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                                       | C 2/c                                                           |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                                            |                                                                 |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                                                      | 21.4506(8), 9.6076(3), 19.3270(8)                               |
| <b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>                                           | 90, 97.597(4), 90                                               |
| <b>V(Å<sup>3</sup>)</b>                                                                 | 3948.14(25)                                                     |
| <b>Z</b>                                                                                | 8                                                               |
| <b><math>\mu</math>(mm<sup>-1</sup>)</b>                                                | 0.91                                                            |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                                              | 1.399                                                           |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                                              | 0.590 × 0.443 × 0.320                                           |
| <b>h, k, l aralığı</b>                                                                  | -27 ≤ h ≤ 27<br>-12 ≤ k ≤ 12<br>-25 ≤ l ≤ 25                    |
| <b>Veri toplamasında <math>\theta</math> aralığı (°)</b>                                | 1.9 – 27.6                                                      |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                                           | 23300                                                           |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                                          | 4549 [R <sub>(int)</sub> =0.053]                                |
| <b>Soğurma düzeltmesi</b>                                                               | İntegrasyon                                                     |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                                                   | En küçük kareler yöntemi                                        |
| <b>R1, wR2</b>                                                                          | R <sub>1</sub> =0.039; wR <sub>2</sub> =0.105                   |
| <b>Goof (S)</b>                                                                         | 1.04                                                            |
| <b><math>\Delta\rho_{maks}</math>, <math>\Delta\rho_{min}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b> | 0.66; -0.61                                                     |

**Çizelge 4.24.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler

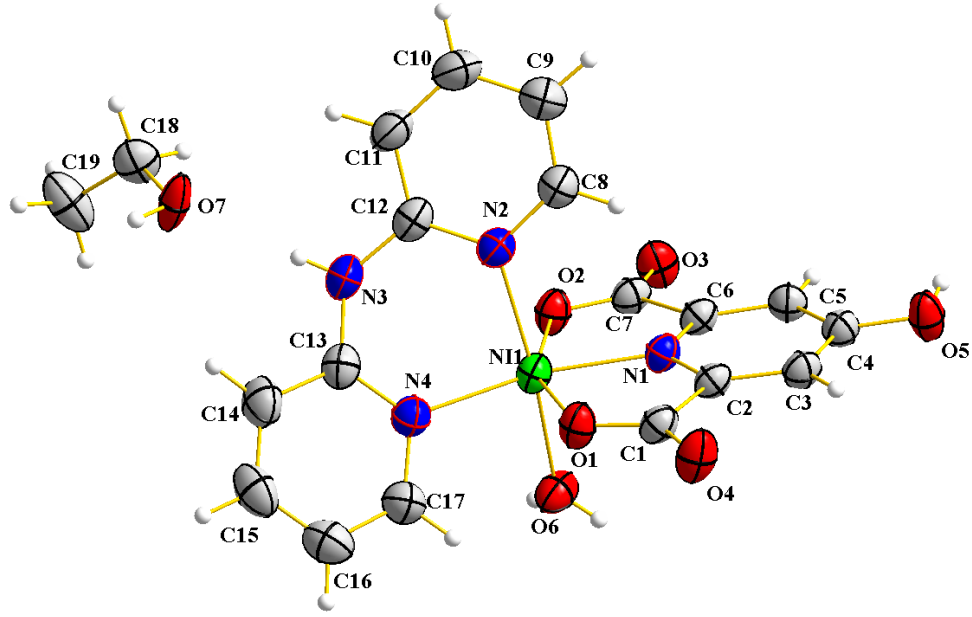
| Bağ uzunlukları (Å)   |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N1—Ni1 = 1.9892(16)   | O2—Ni1 = 2.1876(15)   | O2—C7 = 1.253(3)      |
| N2—Ni1 = 2.0980(16)   | O6—Ni1 = 2.1192(16)   | O3—C7 = 1.249(3)      |
| N4—Ni1 = 2.0456(18)   | O1—C1 = 1.257(3)      | O5—C4 = 1.330(2)      |
| O1—Ni1 = 2.1046(15)   | O4—C1 = 1.244(2)      |                       |
| Bağ açıları (°)       |                       |                       |
| N1-Ni1-N2 = 98.34(7)  | N4-Ni1-O1 = 88.25(7)  | N4-Ni1-O6 = 89.20(7)  |
| N1-Ni1-N4 = 165.24(7) | O1-Ni1-O6 = 92.83(7)  | N2-Ni1-O6 = 166.74(7) |
| N2-Ni1-N4 = 88.37(7)  | N2-Ni1-O1 = 100.12(6) | N1-Ni1-O2 = 76.44(6)  |
| N1-Ni1-O1 = 77.67(6)  | N1-Ni1-O6 = 87.13(7)  | N4-Ni1-O2 = 117.44(6) |
| N2-Ni1-O2 = 84.94(6)  | O1-Ni1-O2 = 154.07(6) | O6-Ni1-O2 = 84.62(6)  |

Çizelge 4.25 incelendiğinde birim hücre içinde çok sayıda ve farklı türden hidrojen bağı etkileşmelerinin olduğu görülmektedir. Çelidamato ligantının karboksil oksijen atomları ile koordine su molekülünün oksijen atomları arasındaki O6—H6A···O4<sup>ii</sup> hidrojen bağı *ca* düzleminde  $R_2^2(12)$  halkaları oluşturmaktadır. Şekil 4.17’de yapının paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri gösterilmiştir.

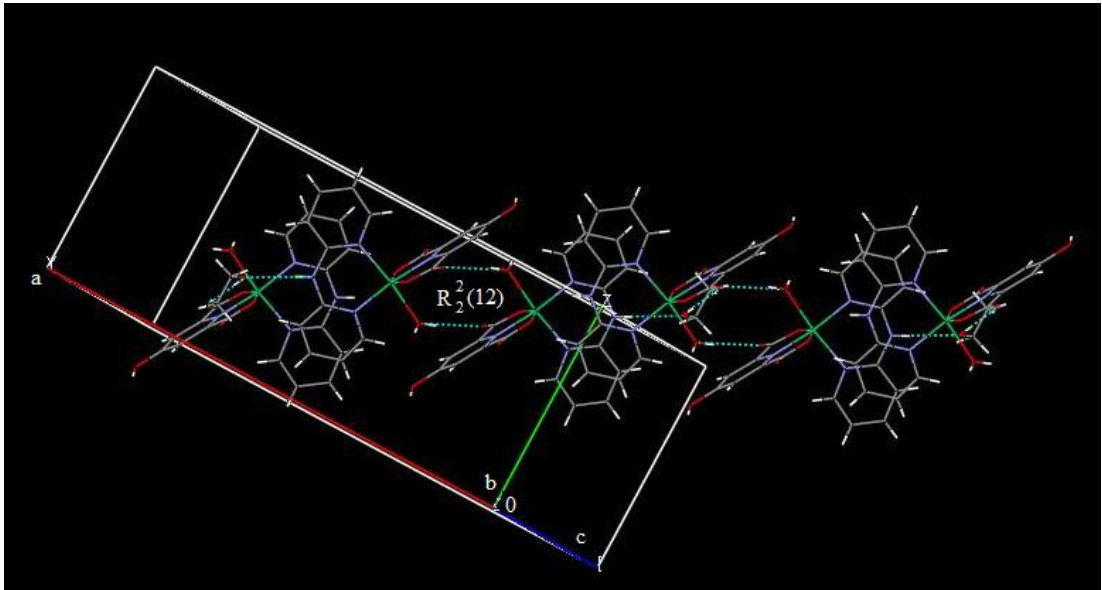
**Çizelge 4.25.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin hidrojen bağları

| Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °) |            |              |              |                |
|--------------------------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| <i>D—H···A</i>                 | <i>D—H</i> | <i>H···A</i> | <i>D···A</i> | <i>D—H···A</i> |
| O5—H5···O3 <sup>i</sup>        | 0.82       | 1.82         | 2.624(2)     | 168            |
| O6—H6A···O4 <sup>ii</sup>      | 0.77(3)    | 1.92(3)      | 2.686(2)     | 173(3)         |
| O6—H6B···O3 <sup>iii</sup>     | 0.73(3)    | 2.08(3)      | 2.764(2)     | 157(3)         |
| O22—H22···O4 <sup>iv</sup>     | 0.84(4)    | 1.99(4)      | 2.832(3)     | 176(4)         |
| N3—H3A···O22 <sup>v</sup>      | 0.77(4)    | 2.08(4)      | 2.84(3)      | 173(3)         |
| C17—H17···O6                   | 0.93       | 2.38         | 2.931(3)     | 118            |
| C14—H14···O1 <sup>vi</sup>     | 0.93       | 2.60         | 3.266(3)     | 129            |
| C5—H5···O2 <sup>i</sup>        | 0.93       | 2.51         | 3.348(2)     | 149            |
| C8—H8···N1                     | 0.93       | 2.53         | 3.127(3)     | 122            |

Simetri Kodları: (i) 1/2-*x*, -1/2+*y*; 1/2-*z*; (ii) 1/2-*x*, 3/2-*y*, -*z*; (iii) 1/2-*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*; (iv) *x*, 1/2-*y*, 1/2+*z*; (v) 1+*x*, *y*, *z*.



**Şekil 4.16.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksinin kristal yapısı. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.17.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri

#### 4.2 IR Çalışmaları

Tezin bu bölümünde sentezlenen komplekslerin deneysel IR çalışmalarına yer verilmiştir. Literatürde karboksil grubu için O-H gerilme titreşimlerinin  $3500 \text{ cm}^{-1}$  civarında olduğu belirtilmiştir (Booner ve diğ., 1983; Fuson ve diğ., 1952). Piridinkarboksilik asit türevlerinde O-H gerilme titreşimleri 2-piridin karboksilik asit

(pikolinik asit) için  $3437\text{ cm}^{-1}$  de, 3-piridin karboksilik asit (nikotinik asit) için  $3447\text{ cm}^{-1}$  de ve 4-piridin karboksilik asit (izonikotinik asit) için  $3436\text{ cm}^{-1}$  de orta şiddetli pik olarak belirtilmiştir (Koczon ve diğ., 2003). Piridindikarboksilik asit türevlerinde ise piridin-2,3-dikarboksilik asit (kinolinik asit) için  $3450\text{ cm}^{-1}$  civarında, piridin-2,4-dikarboksilik asit (lutudinik asit) için  $3521\text{ cm}^{-1}$  de, piridin-2,5-dikarboksilik asit (izosinkomeronik asit) için  $3473\text{ cm}^{-1}$  de, dipikolinik asit (piridin-2,6-dikarboksilik asit) için  $3400\text{ cm}^{-1}$  de (Tamer Ö., 2011) görülmektedir. Serbest çelidamik asitin IR spektrumu incelenirse karboksil grubu OH gerilmesinin  $3443\text{ cm}^{-1}$  de belirgin bir pik olduğu görülür (Şekil 4.18). Spektrumda  $3600\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen diğer belirgin pik ise hidroksil grubu OH gerilme titreşimine aittir (Küçük, 2013).

Piridin karboksilik asitlerin karbonil frekansı; pikolinik asit için  $1717\text{ cm}^{-1}$  de, nikotinik asit için  $1708\text{ cm}^{-1}$  de ve izonikotinik asit için  $1712\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir (Koczon ve diğ., 2003). Piridindikarboksilik asitlere ait karbonil gerilme titreşimleri ise kinolinik asit için  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarında, lutudinik asit  $1704\text{ cm}^{-1}$  de, izosinkomeronik asit için  $1737\text{ cm}^{-1}$  de, dipikolinik asit için  $1705\text{ cm}^{-1}$  de (Tamer Ö., 2011) geniş orta şiddette bir pik olarak gözlenmiştir. Çelidamik asitte ise  $1719\text{ cm}^{-1}$  deki orta şiddetli pikin  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşimine karşılık geldiği düşünülmektedir. Çelidamik asit için C-O gerilme titreşimi  $1134\text{ cm}^{-1}$  civarındadır (Küçük, 2013).

Çelidamik asitin IR spektrumundaki  $3120\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler C-H gerilme titreşimlerine aittir.  $1616\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik ise piridin halka gerilmesidir.  $1718\text{ cm}^{-1}$  and  $1471\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen geniş ve orta şiddetli pikler  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ve  $\nu(\text{C}-\text{O})$  titreşimine karşılık gelmektedir. Çelidamik asite ait diğer önemli pikler Çizelge 4.26'da listelenmiştir (Küçük, 2013).

$[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında Şekil 4.19'da verilmiştir. Spektrumda  $600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  aralığında karakteristik ve şiddetli pikler gözlenmektedir. Serbest çelidamik asidin IR spektrumunda hidroksil grubunun O-H gerilmesi  $3607\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken karboksil gruplarına ait O-H gerilmesi  $3443\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde ait  $3544\text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli piklerin hidroksil grubu OH gerilmesi ile kristal örgü sularından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki yayvan pikin ise kristal ve aqua OH gerilme titreşimleri olduğu farzedilmektedir. Çelidamik asidin ( $\text{H}_3\text{Chel}$ )  $1714\text{ cm}^{-1}$  ve  $1471\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen geniş ve orta şiddetli pikleri  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ve  $\nu(\text{C}-\text{O})$  titreşimlerine

karşılık gelmektedir. Cu(II) çelidamat kompleksinde ise  $1638\text{ cm}^{-1}$ ,  $1611\text{ cm}^{-1}$  ve  $1223\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pikler sırasıyla çelidamato ligantına ait simetrik-asimetrik  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ve  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimleri olarak belirlendi (Şekil 4.19). Frekans değerlerindeki bu kaymalar Cu(II) iyonunun karboksil gruplarından koordine olduğunu göstermektedir.

*Pym* ligandı için simetrik-asimetrik  $\nu(\text{CH})$  ve  $\nu(\text{CH}_2)$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $2934\text{--}2876\text{ cm}^{-1}$  ve  $2735\text{--}2796\text{ cm}^{-1}$  frekanslarında gözlenmiştir (Çizelge 4.26). Piridin metal komplekslerinde, yaklaşık  $995\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piridin halka soluklanması daha yüksek frekanslara kaymaktadır (Topaçlı ve diğ., 1995, 1999). Frekanstaki bu farklılık, serbest elektron çiftine sahip N atomu içeren halkalı yapıların metal iyonuna piridin halkasındaki N atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir (Çalışır, 2008; Kaştaş, 2010; Tamer, 2011).  $1069\text{ cm}^{-1}$  ve  $1048\text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli bandlar Cu(II) iyonuna koordine olmuş çelidamato ve *pym* ligantlarına ait halka soluklanma titreşimleridir.

$[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  komplekslerine ait *IR* spektrumları Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Çelidamato ligantına ait OH gerilme titreşimi Ni(II) kompleksinin spektrumunda  $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir pik olarak gözlenirken, Cu(II) kompleksinde  $3457\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bir pik şeklindedir.  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  kompleksinde  $3539\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik koordine olmuş suya ait  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Çelidamato ligandına ait  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimleri Ni(II) kompleksi ve Cu(II) kompleksi için sırasıyla  $3100\text{ cm}^{-1}$  ve  $3065\text{ cm}^{-1}$  frekans değerine sahiptir. Ni(II) kompleksinin çelidamato ligantının  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimi  $1610\text{ cm}^{-1}$  frekansında gözlenirken Cu(II) kompleksinde  $1652\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Metal iyonuna karboksil grubunun oksijen atomları koordine olduğunda karboksil grubuna ait titreşim frekanslarında kaymalar gözlenir. Titreşim frekanslarındaki bu kaymalar bileşiğin bağlanma şeklini anlamamıza yardımcı olur (Tamer, 2011).

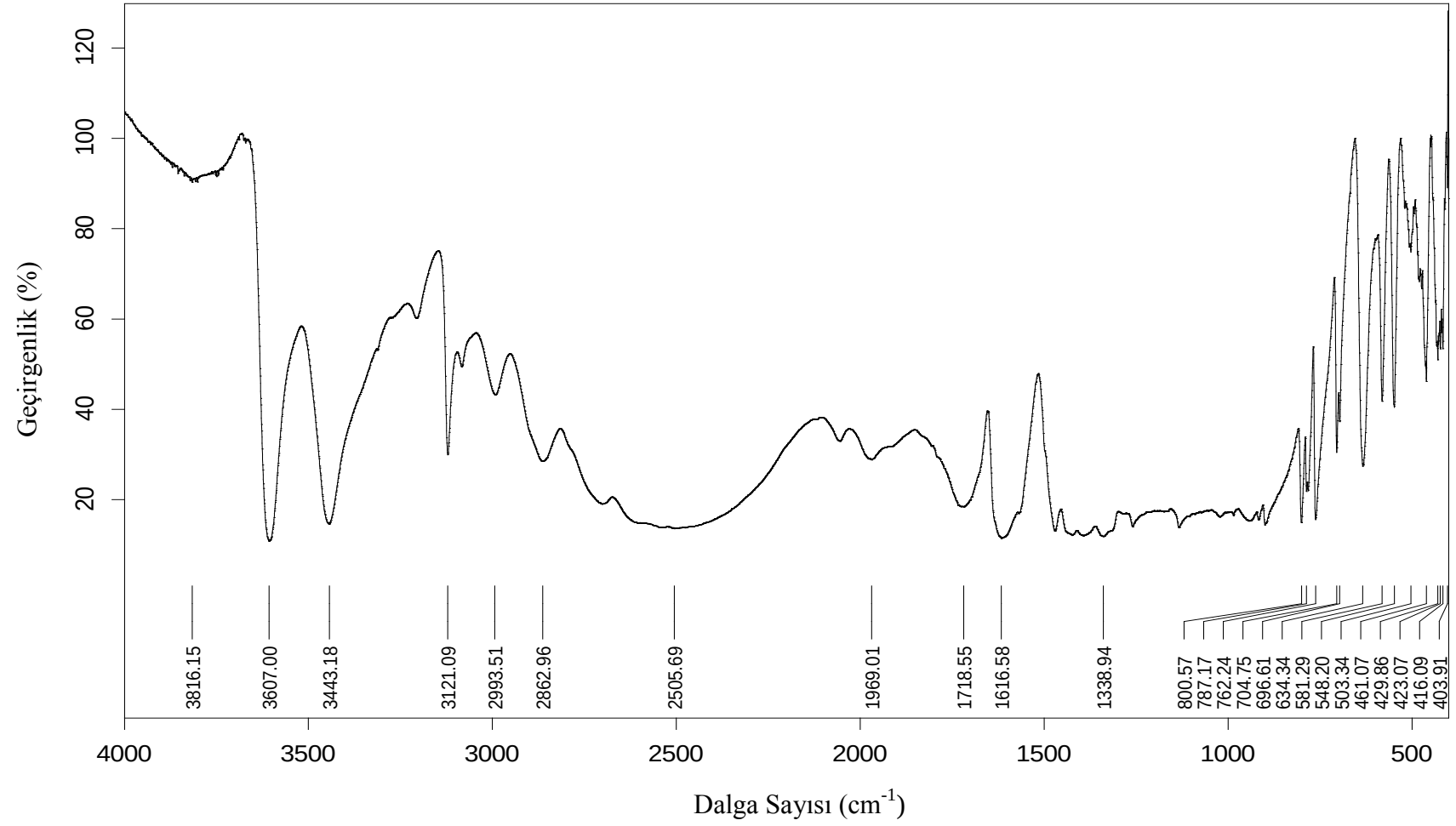
*Mpd* ligantına ait simetrik-asimetrik  $\nu(\text{CH}_3)$  gerilme titreşimleri  $2640\text{--}2724\text{ cm}^{-1}$  [Cu(II)] ve  $2627\text{--}2730\text{ cm}^{-1}$  [Ni(II)] değerlerine sahipken  $\nu(\text{CH})$  gerilmeleri Cu(II) kompleksi için  $3065\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ni(II) kompleksinin *mpd* ligantına ait  $\nu(\text{CH})$  titreşimlerinin  $2750\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında yayvan band içerisinde olduğu düşünülmektedir. Halka soluklanmasına ait titreşim frekansları çelidamato ve *mpd* ligandları için sırasıyla  $1056\text{--}1028\text{ cm}^{-1}$  [Ni(II)] ve  $1070\text{--}1043\text{ cm}^{-1}$  [Cu(II)] de

görülen güçlü bandlarla ilişkilendirilmiştir. Serbest çelidamik asit ile karşılaştırıldığında halka soluklanmasının yüksek frekansa kayması, çelidamato ligantının N atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir.

$[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  çelidamat komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir. Komplekslerde  $3500 \text{ cm}^{-1}$  civarında görülmekte olan pik kristal suyuna ait  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Hidroksil grubuna ait gerilme titreşimleri  $3400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkmıştır. Komplekslerin çelidamato ligantı  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimleri  $3080 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$ ,  $3052 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Zn}(\text{II})]$  ve  $3031 \text{ cm}^{-1}$ ’de  $[\text{Ni}(\text{II})]$  görülmektedir. Karboksil grubuna ait güçlü  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimleri  $1640 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$ ,  $1643 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Zn}(\text{II})]$  ve  $1650 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Ni}(\text{II})]$  frekanslarında gözlenmiştir. Çelidamik asitin IR sepektrumunda bu pik  $1714 \text{ cm}^{-1}$  frekansta görülür. Karboksil grubuna ait titreşimlerde oluşan bu kaymalar oksijen atomunun metal iyonuna koordine olduğunun göstergesidir (Tamer, 2011).

Dpa ligantı için  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimi  $3277 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$  ve  $3181$  ve  $3199 \text{ cm}^{-1}$ ’de  $[\text{Zn}(\text{II})$  ve  $\text{Ni}(\text{II})]$  gözlenirken,  $\nu(\text{CH})$  titreşimi  $2915 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$ ,  $2925 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Zn}(\text{II})]$ ,  $2929 \text{ cm}^{-1}$ ’de  $[\text{Ni}(\text{II})]$  ortaya çıkmıştır. Dpa ligantı için simetrik-asimetrik  $\nu(\text{CH}_2)$  titreşimi ise  $2916\text{-}2856 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$ ,  $2612\text{-}2494 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Zn}(\text{II})]$  ve  $2929\text{-}2725 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Ni}(\text{II})]$  frekanslarında gözlenmiştir (Çizelge 4.26). Piridin metal komplekslerinde, yaklaşık  $995 \text{ cm}^{-1}$  olan piridin halka soluklanması daha yüksek frekanslara kaymaktadır (Topaçlı ve diğ., 1995, 1999). Frekanstaki bu farklılık, serbest elektron çiftine sahip N atomu içeren halkalı yapıların metal iyonuna piridin halkasındaki N atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir (Çalışır, 2008; Kaştaş, 2010; Tamer, 2011).

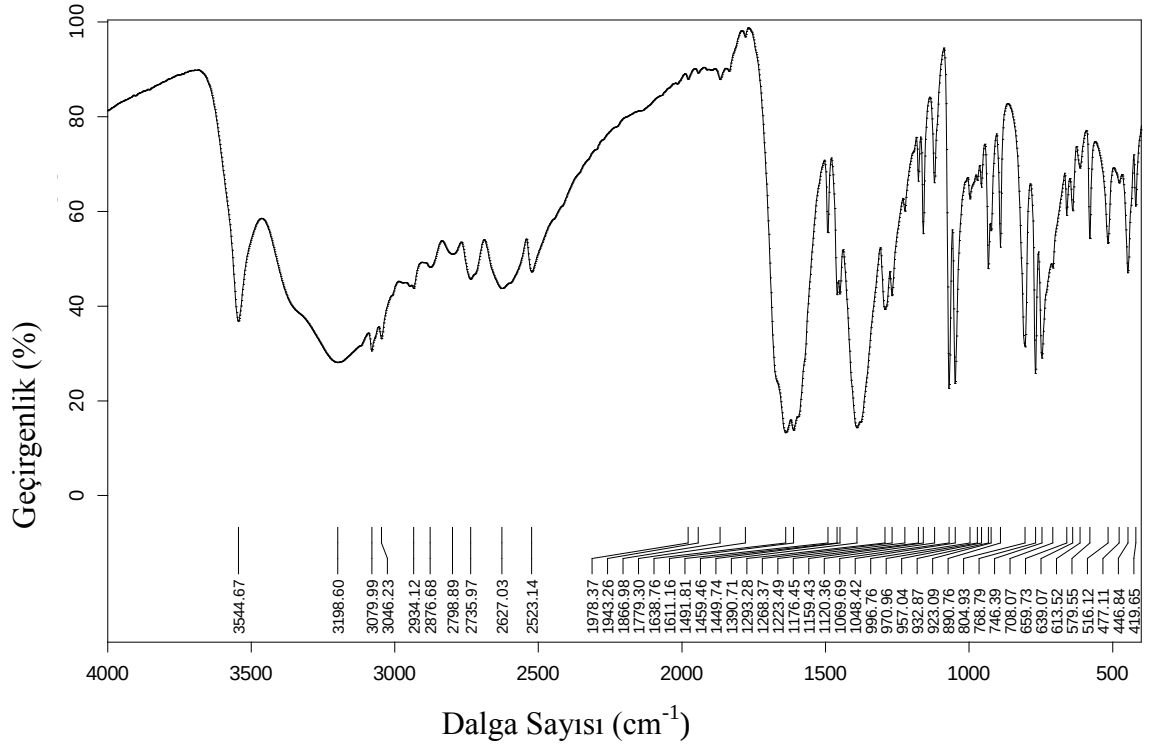
Çelidamato ligantı halka soluklanması  $1025 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$  ve  $1020 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Zn}(\text{II})$  ve  $\text{Ni}(\text{II})]$  frekans değerlerine karşılık gelirken, dpa ligantı için  $975 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{II})]$ ,  $969 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Zn}(\text{II})]$ ,  $965 \text{ cm}^{-1}$   $[\text{Ni}(\text{II})]$  değerlerinde ortaya çıkar. Komplekslerde  $1100\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında görülen güçlü pikler dpa ligantına ait halka gerilmesi ve sallanma titreşimleridir (Choi ve diğ., 2003).



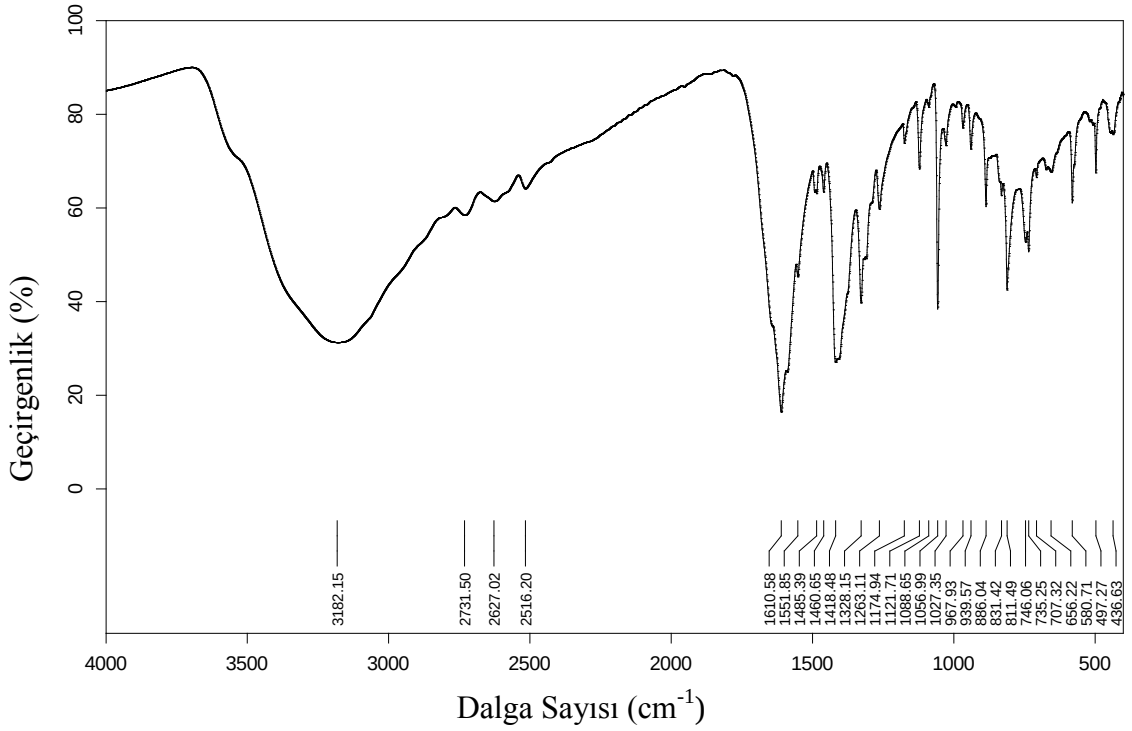
Şekil 4.18: Çelidamik asitin IR spektrumu

$[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  çelidamat komplekslerinin *IR* spektrumları sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilmiştir. Komplekslere ait  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimleri  $3370 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3400 \text{ cm}^{-1}$  görülmektedir.  $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında görülen pikler çelidamato ligantının  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimleridir. Karboksil grubu şiddetli  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilme titreşimleri her iki kompleks için  $1660\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  frekans civarında gözlenmiştir. Serbest çelidamik asite göre bu bantlarda görülen kaymalar metale karboksil oksijen atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir.

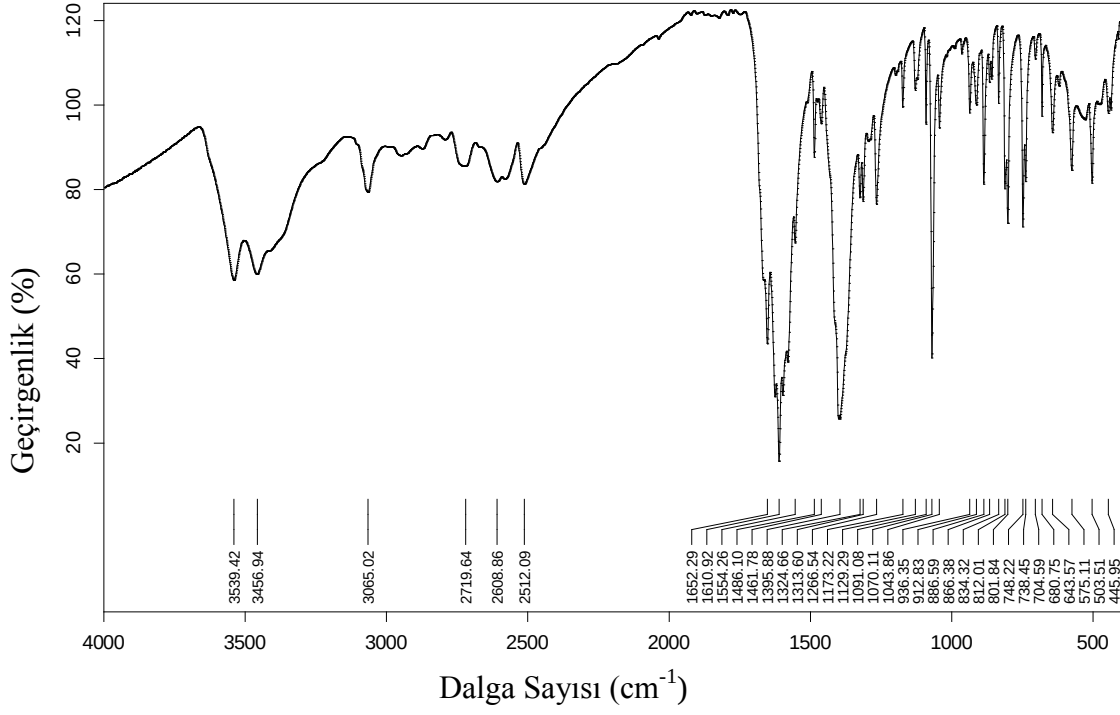
Dipa ligantına ait  $\nu(\text{CH})$  titreşimi  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksinde  $2970 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenirken  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde ise  $2950 \text{ cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir.  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri ise her iki kompleks için  $3200 \text{ cm}^{-1}$  civarında tespit edilmiştir. Çelidamato ligantı halka soluklanması  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksi için  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenirken  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde bu gerilme titreşimi  $1060 \text{ cm}^{-1}$  ortaya çıkmıştır. Serbest dipa ligantı için  $997 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik halka soluklanmasına (hs) karşılık gelir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksinde dipa ligantı için halka soluklanması  $1030 \text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeyken  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde bu mod  $1000 \text{ cm}^{-1}$  civarındadır.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde dipaH ligantı metale koordine değildir. Bu nedenle frekans değerinin serbest dipa ligantına yakın olduğu görülmüştür. Çizelge 4.26’da komplekslere ait pikler ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



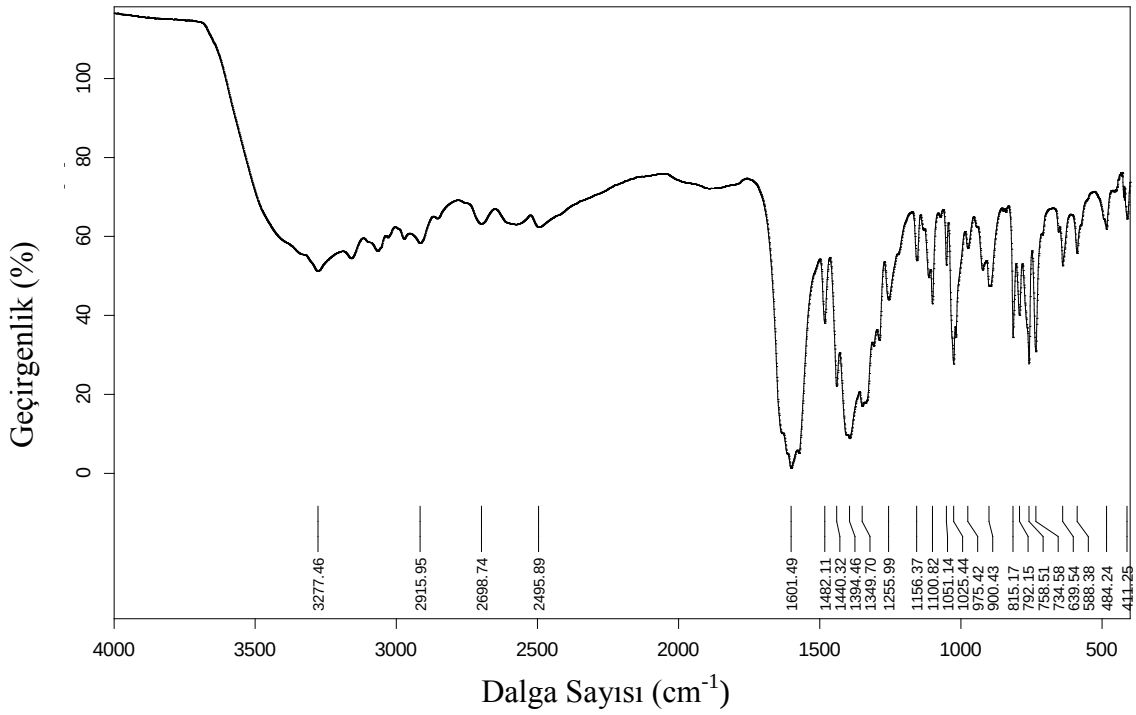
Şekil 4.19. [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



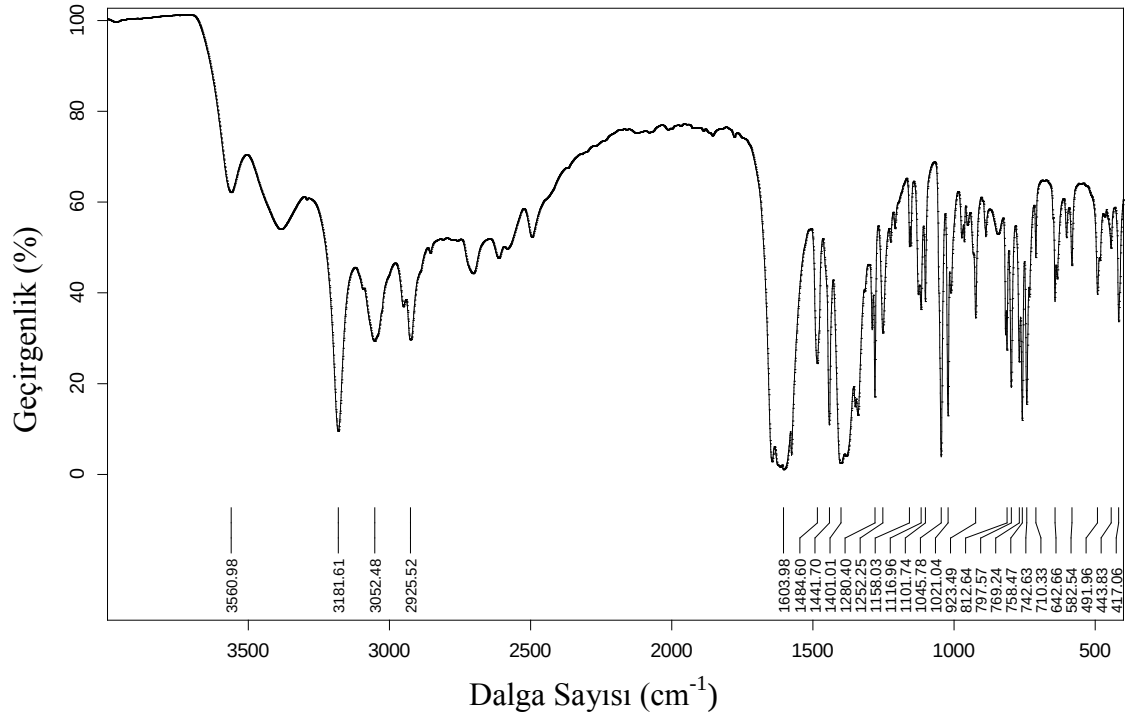
Şekil 4.20. [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



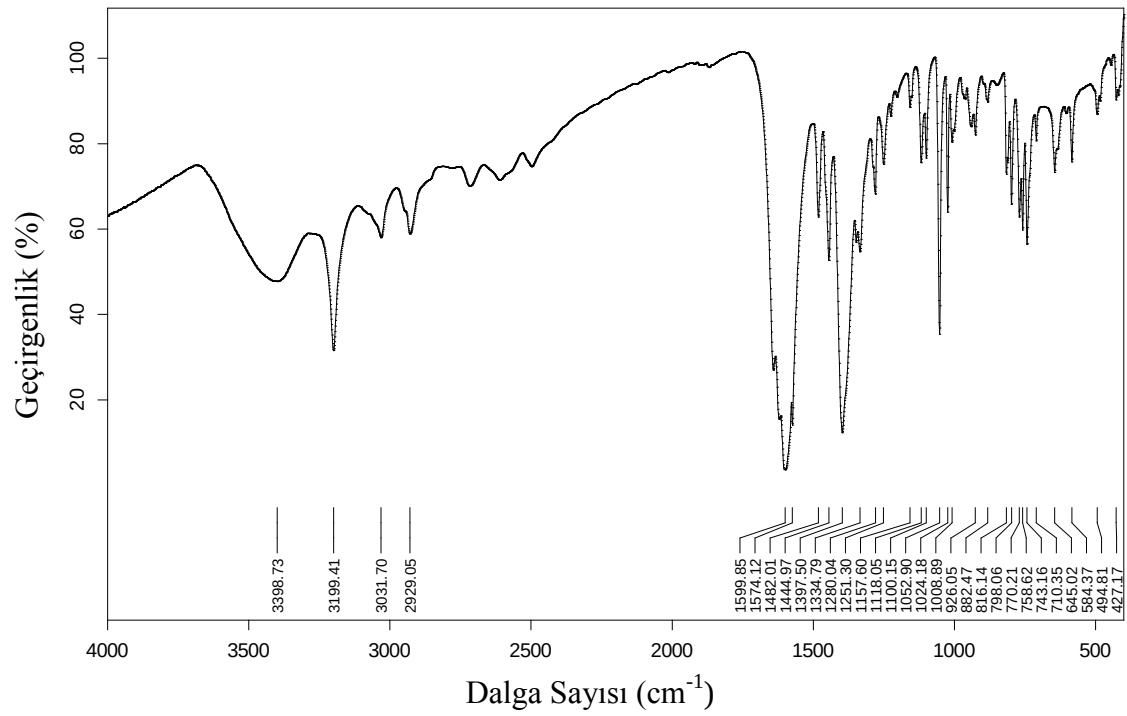
Şekil 4.21.  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  kompleksinin IR spektrumu



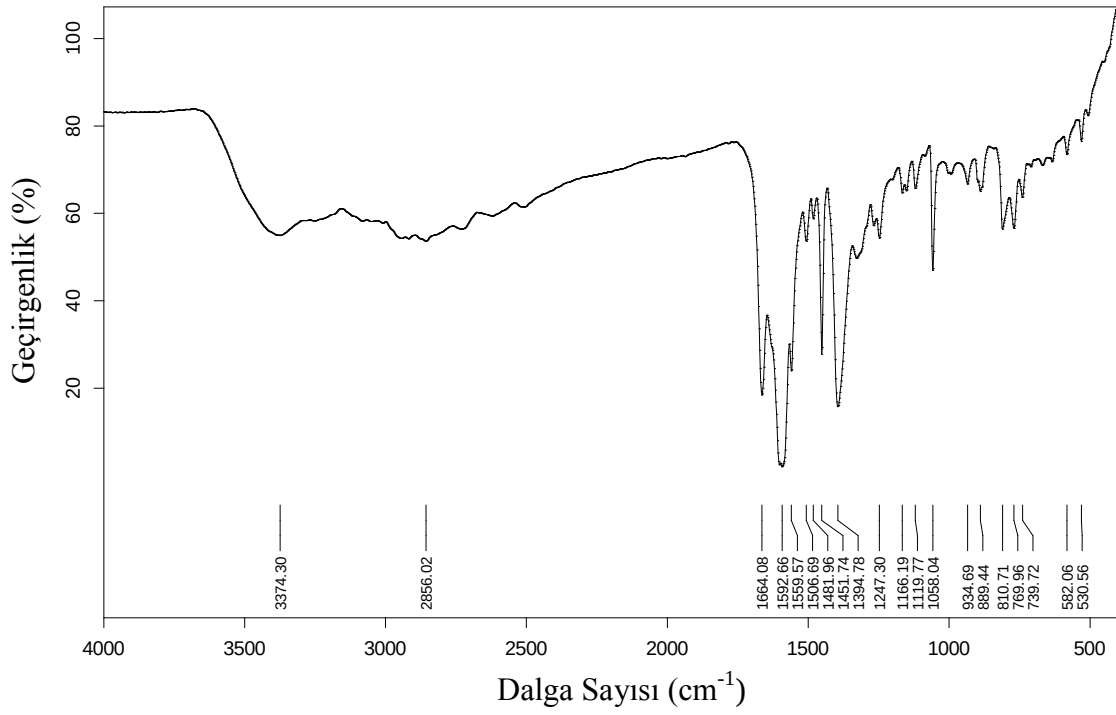
Şekil 4.22.  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu



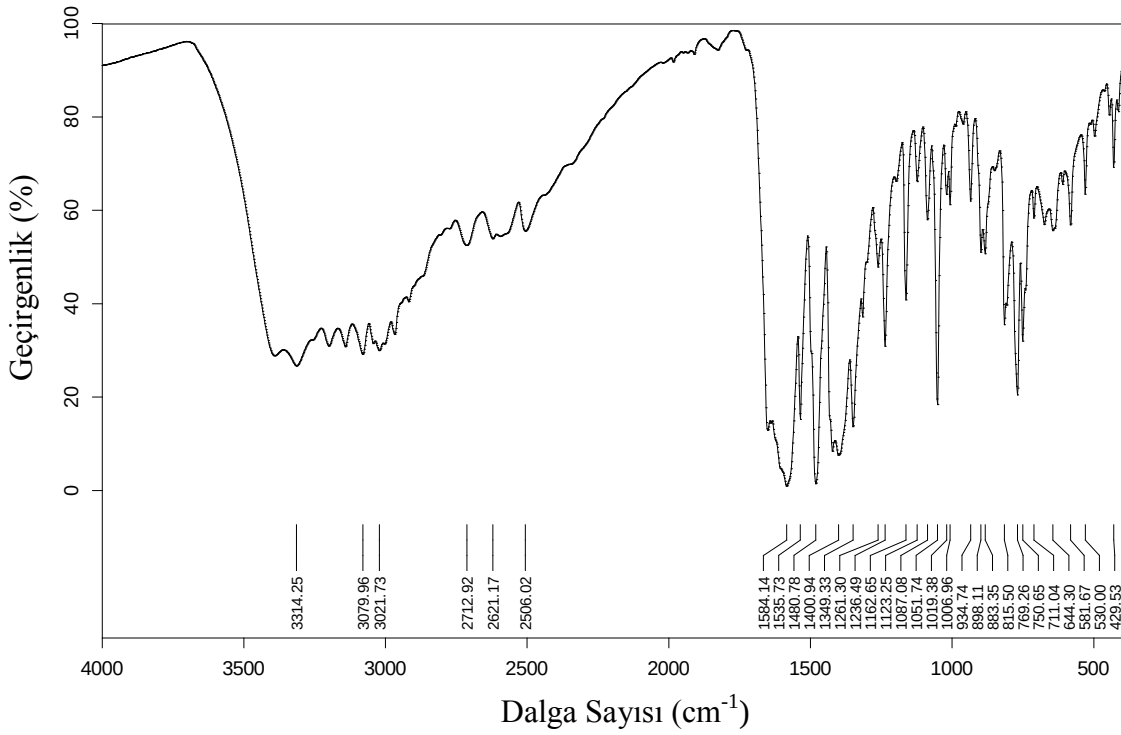
Şekil 4.23. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.24. [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.25. [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.26. [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin IR spektrumu

**Çizelge 4.26.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O (**1**), [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O (**2**), [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H<sub>2</sub>O (**3**), [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O (**4**), [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O (**5**), [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] (**6**), [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O (**7**) ve [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**8**) komplekslerine ait deneysel titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

| Titreşimler (cm <sup>-1</sup> )                  | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | (H <sub>3</sub> Chel·H <sub>2</sub> O) <sup>a</sup> |
|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------------------------|
| $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})_{\text{kristal}}$  |       |       | 3540g | 3561g | 3560g |       | 3500g |       | 3816z                                               |
| $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})_{\text{koordine}}$ | 3544ş | 3544g |       |       |       | 3539g |       |       |                                                     |
| $\nu(\text{OH})_{(\text{Hchel})}$                | 3310g |       | 3320g | 3402g | 3400g | 3457g | 3370g | 3400g | 3607ş                                               |
| $\nu(\text{NH})_{(\text{dpa})}$                  |       |       |       | 3181ş | 3199ş |       |       |       |                                                     |
| $\nu(\text{NH})_{(\text{dipa})}$                 |       |       |       |       |       |       | 3200g | 3200g |                                                     |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{mpd})}$                |       | 3197g |       |       |       | 3100g |       |       |                                                     |
| $\nu_{as}(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$           | 3079z |       | 3080z | 3052g | 3031g | 3065g | 3150z | 3150z | 3083z                                               |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$              | 3046z |       |       |       |       |       | 3020z | 3010z | 2993z                                               |
| $\nu_{as}(\text{CH})_{(\text{dpa})}$             |       |       | 2915z | 2925g | 2929z |       |       |       |                                                     |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{pym})}$                | 2934z |       |       |       |       |       |       |       |                                                     |
| $\nu_{as}(\text{CH})_{(\text{pym})}$             | 2876z |       |       |       |       |       |       |       |                                                     |
| $\nu_{as}(\text{CH})_{(\text{dipa})}$            |       |       |       |       |       |       | 2950g | 2970g |                                                     |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{dipa})}$               |       |       |       |       |       |       | 2700g | 2720g |                                                     |
| $\nu_{as}(\text{CH}_2)_{(\text{dpa})}$           |       |       | 2916z | 2705g | 2725g |       |       |       |                                                     |
| $\nu_s(\text{CH}_2)_{(\text{dpa})}$              |       |       | 2856z | 2612z | 2600g |       |       |       |                                                     |
| $\nu_{as}(\text{CH}_2)_{(\text{pym})}$           | 2798g |       |       |       |       |       |       |       |                                                     |
| $\nu_s(\text{CH}_2)_{(\text{pym})}$              | 2735g |       |       |       |       |       |       |       |                                                     |
| $\nu_{as}(\text{CH}_3)_{(\text{mpd})}$           |       | 2731z |       |       |       | 2719z |       |       |                                                     |
| $\nu_s(\text{CH}_3)_{(\text{mpd})}$              |       | 2629z |       |       |       | 2608z |       |       |                                                     |
| $\nu_s(\text{C=O})_{(\text{Hchel})}$             | 1638z |       | 1640ş | 1643g | 1650g | 1652ş | 1664ş | 1670z | 1718ş                                               |

**Çizelge 4.26. (devam)**

|                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v_{as}(C=O)_{(Hchel)}$           | 1611z | 1610ş | 1617z | 1602g | 1600g | 1610ş | 1600g | 1590g |       |
| $v(halka)_{(Hchel)}$              |       |       | 1482ş | 1484ş | 1500g |       | 1530z | 1538ş | 1616ş |
| $v(halka)_{(pym)}$                | 1590g |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $v(halka)_{(mpd)}$                |       | 1551z |       |       |       | 1500z |       |       |       |
| $v(halka)_{(dpa)}$                |       |       | 1590z | 1442ş |       |       |       |       |       |
| $v(halka)_{(dipa)}$               |       |       |       |       |       |       | 1590g | 1585g |       |
| $[v(halka)+\gamma(OH)]_{(Hchel)}$ |       |       |       |       | 1450ş |       | 1500z | 1490z | 1472z |
| $[v(halka)+\gamma(CH)]_{(pym)}$   | 1491z |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $[v(halka)+\gamma(CH)]_{(mpd)}$   |       | 1485z |       |       |       | 1470z |       |       |       |
| $[\gamma(CH)+v(halka)]_{(Hchel)}$ | 1449z | 1418ş | 1394g |       | 1455ş | 1415  | 1430ş | 1420ş | 1424z |
| $[\gamma(CH)+v(halka)]_{(dpa)}$   |       |       | 1440g | 1400g | 1400ş |       |       |       |       |
| $[\gamma(CH)+v(halka)]_{(dipa)}$  |       |       |       |       |       |       | 1410ş | 1440ş |       |
| $v(C-O)_{(Hchel)}$                | 1223ş | 1263ş |       | 1251ş | 1250ş | 1254z | 1270ş | 1250ş | 1134ş |
| $hs_{(Hchel)}$                    | 1069ş | 1056ş | 1025ş | 1020ş | 1020ş | 1070ş | 1060ş | 1050ş | 985ş  |
| $hs_{(pym)}$                      | 1048ş |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $hs_{(mpd)}$                      |       | 1029z |       |       |       | 1043z |       |       |       |
| $hs_{(dpa)}$                      |       |       | 975z  | 969z  | 965z  |       |       |       |       |
| $hs_{(dipa)}$                     |       |       |       |       |       |       | 1000z | 1030z |       |
| $\omega(CH)(o.p)_{(Hchel)}$       | 923ş  | 938z  | 935z  | 924ş  | 925z  | 930z  | 920z  | 910z  | 900z  |
| $\omega(CH)(o.p)_{(pym)}$         | 746ş  |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $\omega(CH)(o.p)_{(mpd)}$         |       | 811ş  |       |       |       | 780ş  |       |       |       |
| $\omega(CH)(o.p)_{(dpa)}$         |       |       | 758ş  | 769ş  | 760ş  |       |       |       |       |
| $\omega(CH)(o.p)_{(dipa)}$        |       |       |       |       |       |       | 810z  | 807z  |       |

g: geniş, z: zayıf, ş: şiddetli, s: simetrik, as: asimetrik, hs: halka soluklanması; v: gerilme; δ: makaslama; w: dalgalanma; γ: sallanma titreşimlerinin temsilidir. a:(Küçük, 20013)

### 4.3 UV-Vis Çalışmaları

Sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2]\cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]\cdot 2\text{dipaH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksleri saf su, methanol ve etanolde çözülerek UV-Vis çalışmaları yapıldı. UV-Vis çalışmalarına ait veriler Çizelge 4.27’de özetlendi.

$[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin Uv-vis spektumunun deneysel verileri incelendiğinde, görünür bölgede 796 nm (saf su), 789 nm (metanol) ve 792 nm (etanol) dalga boyunda yayvan bir pik elde edilmiştir.  $d^9$  yapılı oktahedral komplekslerde bu pik d-d ( ${}^3T_{2g}\rightarrow{}^3E_g$ ) geçişine karşılık gelir (Özkar, 1999). 267, 218 nm (saf su); 268, 213 nm (metanol) ve 267, 214 nm (etanol) dalga boylarında alınan piklerin ise  $\pi\rightarrow\pi^*$  ve  $n\rightarrow\pi^*$  geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir.

$d^8$  yapısındaki oktahedral Ni(II) komplekslerinde enerji düzeyleri yarıldığından Tanabe-Sugano diyagramına göre  ${}^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}({}^3P)$ ,  ${}^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}({}^3F)$  ve  ${}^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}$  olmak üzere üç d-d geçişi beklenilmektedir (Sutton, 1968).  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde 737 nm (saf su), 750 nm (metanol) ve 736 nm’de (etanol) görülen piklerin  ${}^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}$  geçişine ait olduğu düşünülmektedir. 510 nm (safsu ve etanol) ve 507 nm’de (metanol) gözlenen pikin  ${}^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}$  geçişine karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Beklenen yüksek enerjili üçüncü pikin UV bölgeye kaydığı ve ligantlara ait  $\pi\rightarrow\pi^*$  ve  $n\rightarrow\pi^*$  bantları altında kaldığı düşünülmektedir. Daha küçük dalga boylarında 287 nm (saf su), 282 nm (etanol) ve 283 nm’de (metanol) gözlenen pikler  $\pi\rightarrow\pi^*$  ve  $n\rightarrow\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Oktahedral geometrili  $d^{10}$  yapılı Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinde d-d geçişleri hem spin hem de yörüngemsi yasaklı olduğu için gözlenememiştir. Cd(II) kompleksinde 313-255-240 nm (metanol), 313-260-240 nm (etanol) ve 313-263-241 nm (saf su) dalga boylarında görülen piklerin ise  $\pi\rightarrow\pi^*$  ve  $n\rightarrow\pi^*$  geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. Zn(II) kompleksinde ise 315-265-244 nm (metanol), 313-264-240 nm (etanol) ve 318-261-230 nm’de (saf su) görülen piklerin  $\pi\rightarrow\pi^*$  ve  $n\rightarrow\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

$[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde 750 nm (saf su ve metanol) ve 745 nm (etanol) dalga boyunda görülen piklerin  ${}^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}$  geçişine ait olduğu düşünülmektedir. 441 nm (saf su), 439 nm (etanol) ve 440 nm’de (metanol) gözlenen

diğer piklerin  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  geçişine karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Beklenen yüksek enerjili üçüncü pikin UV bölgeye kaydığı ve ligantlara ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  bantları altında kaldığı düşünülmektedir. Daha küçük dalga boylarında [275 nm (etanol), 273 nm (saf su) ve 270 nm'de (metanol)] gözlenen pikler ise  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine aittir.

[Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin Uv-vis spektumunun deneysel verileri incelendiğinde, görünür bölgede 730 nm (saf su), 732 nm (metanol) ve 725 nm (etanol) dalga boyunda görülen pik  $d-d$  ( $^3T_{2g} \rightarrow ^3E_g$ ) geçişine karşılık gelmektedir. 288 nm (saf su), 289 nm (metanol) ve 287 nm (etanol) dalga boylarında görülen piklerin ise  $\pi \rightarrow \pi^*$  ligant içi geçişlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

[Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O ve [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH komplekslerinin Uv-Vis deneysel verileri değerlendirildiğinde 530 nm'de görülen pikin her iki kristalde de  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  geçişine karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Bu değer farklı çözücüler için de değişmemektedir. [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O kompleksinde 422 nm (saf su), 423 nm (etanol) ve 424 nm'de (metanol) gözlenen diğer piklerin  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir. Aynı geçiş [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinde her üç çözücü için yaklaşık 400 nm'de görülmüştür. 346-322 nm (saf su), 345-320 nm (metanol) ve 345-320 nm'de (etanol) görülen piklerin [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O kompleksi için  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  ligant içi geçişlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksi için bu geçişlerin 328-316 nm (saf su), 328-320 nm (metanol) ve 325-315 nm'de (etanol) dalga boylarında olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 4.27.** Sentezlediğimiz komplekslerin UV-Vis elektronik geçişleri

| Kompleksler                                                                                    | Dalgaboyu (nm) |         |        | Geçişler                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------|--------|--------------------------------------------|
|                                                                                                | Saf Su         | Metanol | Etanol |                                            |
| [Cu(Hchel)H <sub>2</sub> O(pym)]·H <sub>2</sub> O                                              | 796            | 789     | 792    | $^3T_{2g} \rightarrow ^3E_g(d-d)$          |
|                                                                                                | 267            | 268     | 267    | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                                                                | 218            | 213     | 214    | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
| [Ni(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]·2H <sub>2</sub> O                             | 737            | 750     | 736    | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(d-d)$       |
|                                                                                                | 510            | 507     | 510    | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                                                                | 287            | 283     | 282    | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
| [Cd <sub>2</sub> (dpa) <sub>2</sub> (Hchel) <sub>2</sub> ]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H <sub>2</sub> O | 313            | 313     | 313    | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                                                                | 263            | 255     | 260    | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
|                                                                                                | 241            | 240     | 240    |                                            |
| [Zn(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O                                                              | 318            | 315     | 313    | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                                                                | 261            | 265     | 264    | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
|                                                                                                | 230            | 244     | 240    |                                            |
| [Ni(Hchel)(dpa)]·H <sub>2</sub> O                                                              | 750            | 750     | 745    |                                            |
|                                                                                                | 441            | 440     | 439    | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(d-d)$       |
|                                                                                                | 320            | 318     | 325    | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                                                                | 273            | 270     | 275    | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
|                                                                                                | 247            | 250     | 250    |                                            |
| [Cu(Hchel)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (mpd)]                                               | 730            | 732     | 725    | $^3T_{2g} \rightarrow ^3E_g(d-d)$          |
|                                                                                                | 600            | 601     | 600    | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                                                                | 318            | 315     | 316    | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
|                                                                                                | 288            | 290     | 287    |                                            |

**Çizelge 4.27 (devam).** Sentezlediğimiz komplekslerin UV-Vis elektronik geçişleri

|                                                    |     |     |     |                                            |
|----------------------------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------------------|
|                                                    | 530 | 531 | 530 |                                            |
|                                                    |     |     |     | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(d-d)$       |
| [Ni(Hchel) <sub>2</sub> ]·2dipaH·5H <sub>2</sub> O | 422 | 424 | 423 | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                    | 346 | 345 | 345 | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
|                                                    | 322 | 320 | 320 |                                            |
|                                                    | 530 | 530 | 531 |                                            |
|                                                    |     |     |     | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(d-d)$       |
| [Ni(Hchel)(dipa)]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 404 | 405 | 405 | $\pi \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$ |
|                                                    | 328 | 328 | 325 | $n \rightarrow \pi^*(\text{Ligant içi})$   |
|                                                    | 316 | 320 | 315 |                                            |

## 4.4 Hesaplamalı Yöntemler

### 4.4.1 Geometri optimizasyonu

Tezin bu bölümde sentezlenen ve X-ışını kırınım çalışmalarıyla yapıları belirlenen komplekslerin hesaplamalı çalışmalarına yer verilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar için Gaussian 03W (Frisch ve diğ., 2003) paket programı ve hesaplanan sonuçların grafiksel olarak incenmesinde Gauss View 4.1 (Dennington ve diğ., 2007) programı kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin öngörülen yapılarını modellemek ve sonuçların tutarlılığını test etmek için DFT/B3LYP ve HF teori düzeyinde geometri optimizasyonları yapıldı. Hesaplamalarda 6-31G (d), Stuttgart/Dresden (SDD) ve 6-31G (d, p) baz setleri kullanıldı. Komplekslerin geometri optimizasyonunda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanıldı. Optimize olmuş yapılar için hiçbir negatif frekans değeri hesaplanmamıştır (Foresman ve Frisch, 1996). Böylece modellenen yapıların potansiyel enerji yüzeylerinin global minimumlarının elde edildiği ileri sürülebilir. Sentezlenen kompleksler için DFT ve HF yöntemleriyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmalı biçimde çizelgeler halinde verilmiştir. Çizelgelerde bazı optimize bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel değerlerden farklı hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar moleküllerin katı fazları için kaydedilirken, hesaplamalı sonuçlar gaz fazında izole edilmiş moleküller için elde edilmiştir. Katı fazda moleküller arası etkileşimler dikkate alınırken, gaz fazında

C1 nokta grubuna sahip dublet spinli  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hesaplamaları için HF ve DFT/UB3LYP/6-31 G (d, p) teori düzeyinde geometri optimizasyonu yapılmıştır. Optimize sonucu enerji değeri HF ve DFT için sırayla -2847.1415 ve -2855.1607 a.u. ve dipol momentler 5.3286 ve 3.9396 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için HF ve DFT yöntemleri ile elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.28’de verilmiştir. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen bazı bağ uzunlukları deneysel bağ uzunluklarıyla karşılaştırıldığında;  $[\text{Cu1-N1(XRD)} = 1.905(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-N2(XRD)} = 1.969(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-O2(XRD)} = 2.054(2) \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N1(DFT)} = 1.928 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-N2(DFT)} = 1.980 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-O2(DFT)} = 1.968 \text{ \AA}$  birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bu uyum metal-ligant bağ uzunluklarının yanı sıra ligant bağ uzunluklarında ve bağ açıları da görülmektedir. HF metodu bağ uzunluklarını DFT kadar iyi hesaplayamamıştır. Ancak özellikle  $[\text{N1-Cu1-O1(XRD)} = 80.85(8)^\circ$ ,  $\text{N2-Cu1-O1 (XRD)} = 98.60(8)^\circ$ ,  $\text{N1-Cu1-N2(XRD)} = 178.60(9)^\circ$ ;  $\text{N1-Cu1-O1(HF)} = 80.124^\circ$ ,  $\text{N2-Cu1-O1 (HF)} = 97.76^\circ$ ,  $\text{N1-Cu1-N2 (HF)} = 175.351^\circ]$  bağ açıları çok iyi sonuçlar vermiştir. Şekil 4.29’da verilen optimize geometri ile deneysel geometrilerin üst üste çizimi yapılarak K.O.K. sapma değeri DFT için 0.145 ve HF için 0.279 olarak hesaplanmış ve deneysel sonuçların hesaplamalı sonuçlarla uyumlu olduğunu görülmüştür.

105

$N1(HF) = 2.023 \text{ \AA}$ ,  $Ni1-N2(HF) = 2.144$ ] birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. DFT metodu HF metoduna göre bağ uzunlukları ve bağ açılarını hesaplamada daha iyi sonuçlar vermiştir. HF metodunun özellikle bağ açıları hesaplamalarında deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu görülmüştür. Optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak (Şekil 4.32) K.O.K. sapma değeri DFT için 0.142, HF için 0.168 olarak hesaplandı. Bu sapma değerleri hesaplamalı sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

C1 nokta grubuna sahip singlet spinli  $[Cd_2(dpa)_2(Hchel)_2] \cdot 2[Cd(dpa)(Hchel)] \cdot 6H_2O$  kompleksinin dimerik biriminin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen enerji ifadeleri HF ve DFT/B3LYP metodu için sırasıyla -2808.2747 a.u. ve -2993.0303 a.u. olarak hesaplanırken, dipol momentler HF/Stuttgart-Dresden ve DFT/B3LYP/Stuttgart-Dresden metotları için sırasıyla 4.9414 ve 0.0363 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için DFT ve HF yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.30'da verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında bağ uzunluklarının  $[Cd3-N9(XRD) = 2.302(3) \text{ \AA}$ ,  $Cd3-N11(XRD) = 2.328(4) \text{ \AA}$ ,  $Cd3-O13(XRD) = 2.382(3) \text{ \AA}$ ;  $Cd3-N9(DFT) = 2.337 \text{ \AA}$ ,  $Cd3-N11(DFT) = 2.363 \text{ \AA}$ ,  $Cd3-O13(DFT) = 2.428 \text{ \AA}$ ;  $Cd3-N9(HF) = 2.369 \text{ \AA}$ ,  $Cd3-N11(HF) = 2.381 \text{ \AA}$ ,  $Cd3-O13(HF) = 2.429 \text{ \AA}$ ] birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.35'de verilen optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak K.O.K. sapma değeri DFT için 0.104, HF için 0.181 olarak hesaplandı. Bu değerlerin sıfıra çok yakın olması deneysel ve optimize geometri arasındaki uyumun çok iyi olduğunu göstermektedir.

C1 nokta grubuna sahip singlet spinli  $[Zn(Hchel)(dpa)] \cdot H_2O$  kompleksinin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen enerji ifadeleri HF ve DFT/B3LYP 6-31G (d, p) metotları için sırasıyla -3174.6874 a.u. ve -3184.5373 a.u. olarak hesaplanırken, dipol momentler sırasıyla 6.3163 ve 5.5594 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için DFT ve HF yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.31'de verilmiştir. Optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak (Şekil 4.38) K.O.K. sapma değeri DFT için 0.360, HF için 0.386 olarak hesaplandı. Bu değerler deneysel sonuçlarla hesaplamalı sonuçların uyumlu olduğunu gösterir. Çizelge 4.31 incelendiğinde Zn(II)-N bağ uzunluklarının  $[Zn1-N1(XRD) = 2.030(15) \text{ \AA}$ ,  $Zn1-N2(XRD) = 2.154(19) \text{ \AA}$ ,  $Zn1-N4(XRD) = 2.152(19) \text{ \AA}$ ;  $Zn1-N1(DFT) = 2.053 \text{ \AA}$ ,  $Zn1-N2(DFT) = 2.154 \text{ \AA}$ ,  $Zn1-N4(DFT)$

=2.154 Å; Zn1-N1(HF) = 2.087Å, Zn1-N2(HF) =2.212 Å, Zn1-N4(HF) = 2.212 Å] birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

C1 nokta grubuna sahip singlet spinli [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen enerji ifadeleri HF ve DFT/B3LYP 6-31G (d, p) metodu için sırasıyla -2903.5893 a.u. ve -2913.4792 a.u. olarak hesaplanırken, dipol momentler HF ve DFT/B3LYP 6-31G (d,p) metotları için sırasıyla 7.3143 ve 6.6077 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için DFT ve HF yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.32’de verilmiştir. Şekil4.41’de verilen optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak K.O.K. sapma değeri DFT için 0.387, HF için 0.390 olarak hesaplandı. Bu değerlerin sıfıra yakın olması deneysel sonuçlarla hesaplamalı sonuçların uyumlu olduğunu gösterir. Çizelge 4.32 incelendiğinde Ni(II)-N bağ uzunluklarının [Ni1-N1(XRD) = 2.030(15) Å, Ni1-N2(XRD) = 2.154(19)Å, Ni1-N4(XRD) =2.152(19) Å; Ni1-N1(DFT) = 2.053Å, Ni1-N2(DFT) = 2.154 Å, Ni1-N4(DFT) = 2.154 Å; Ni1-N1(HF) = 2.087Å, Ni1-N2(HF) = 2.212 Å, Ni1-N4(HF) = 2.212 Å] birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

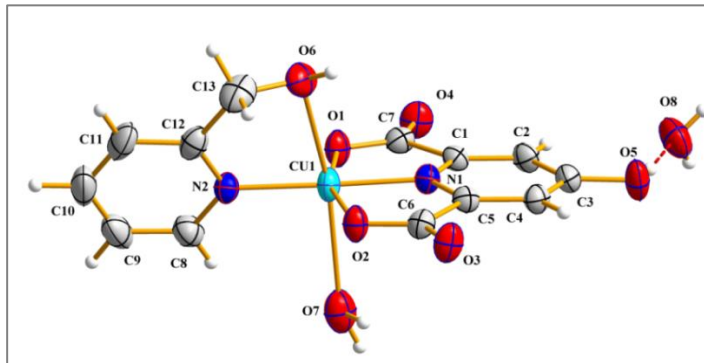
C1 nokta grubuna sahip dublet spinli [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen enerji ifadeleri HF ve DFT/UB3LYP 6-31G (d, p) metodu için sırasıyla -2788.2786 a.u. ve -2796.3748 a.u. olarak hesaplanırken, dipol momentler HF ve DFT/UB3LYP metotları için sırasıyla 3.2920 ve 1.7339 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için HF ve DFT yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.33’de sunulmuştur. Deneysel ve teorik sonuçlar incelendiğinde Cu(II)-N bağ uzunluklarının [Cu1-N2(XRD) = 1.968(14) Å, Cu1-O3(XRD) = 2.083(13) Å, Cu1-O6(XRD) =2.427(2) Å; Cu1-N2(DFT) = 1.968(14) Å, Cu1-O3(DFT) = 2.111 Å, Cu1-O6(DFT) = 2.427 Å; Cu1-N2(HF) = 1.968 Å, Cu1-O3(HF) =2.008 Å, Cu1-O6(HF) = 2.427 Å] birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak (Şekil 4.44) K.O.K. sapma değeri DFT için 0.246, HF için 0.187 olarak hesaplandı.

C1 nokta grubuna sahip dublet spinli [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dpaH·5H<sub>2</sub>O kompleksinin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen enerji ifadeleri HF ve DFT/B3LYP 6-31G (d) metodu için sırasıyla -3521.8299 a.u. ve -3534.9347 a.u. olarak hesaplanırken, dipol momentler HF ve DFT/B3LYP 6-31G (d) metotları için sırasıyla 19.7586 ve 17.5736 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için DFT ve HF yöntemiyle elde edilen

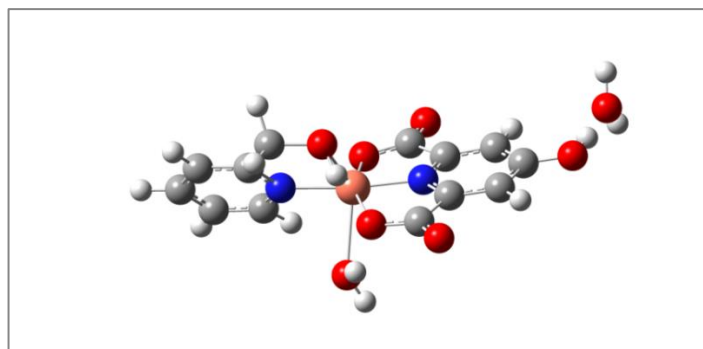
yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.34’de verilmiştir. Bağ uzunlukları kıyaslandığında [Ni1-N1(XRD) = 1.964(4) Å, Ni1-N2(XRD) = 1.958(3)Å, Ni1-O1(XRD) =2.136(3) Å; Ni1-N1(DFT) = 1.836Å, Ni1-N2(DFT) = 1.858 Å, Ni1-O1(DFT) = 2.000 Å; Ni1-N1(HF) = 1.845Å, Ni1-N2(HF) =1.887 Å, Ni1-N4(HF) = 1.957 Å] birbiriyle uyumlu sonuçlar verir. Şekil 4.47’de verilen optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak K.O.K. sapma değeri DFT için 0.297, HF için 0.271 olarak hesaplandı. Bu değere göre deneysel sonuçlarla hesaplamalar oldukça uyumludur.

C1 nokta grubuna sahip triplet spinli [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen enerji ifadeleri HF ve DFT/UB3LYP 6-31G (d, p) metodları için -2834.9911 a.u. olarak aynı değeri alırken, dipol moment 7.3528 Debye olarak hesaplanmıştır. Kompleks için DFT ve HF yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.35’de verilmiştir. Çizelge 4.35 incelendiğinde her iki metodun bağ uzunlukları ve bağ açılarını hesaplamada aynı sonuçları verdiği görülmektedir. Deneysel bağ uzunlukları ile hesaplamalı uzunluklar karşılaştırıldığında; [Ni1-N1(XRD) = 1.98921(16) Å, Ni1-N2(XRD) = 2.0980(16)Å, Ni1-O2(XRD) =2.1876(15) Å; Ni1-N1(DFT/HF) = 1.977Å, Ni1-N2(DFT/HF) = 2.060 Å, Ni1-O2(DFT/HF) = 2.219 Å] birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Optimize geometri ile deneysel geometrinin üst üste çizimi yapılarak (Şekil 4.35) K.O.K. sapma değeri DFT ve HF için 0.465 olarak hesaplandı. Bu değer in sıfıra yakın çıkması hesaplamalarımızın deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

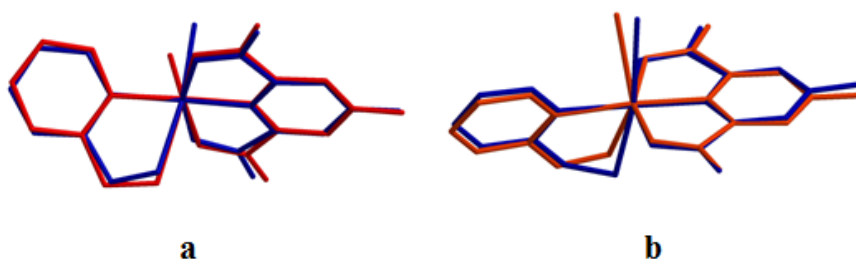
#### 4.4.1.1 [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



Şekil 4.27. [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



**Şekil 4.28.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin DFT/UB3LYP geometrisi



**Şekil 4.29.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin **(a)** XRD (mavi) ve DFT/UB3LYP/6-31 G (d, p) (kırmızı) (K.O.K=0.145), **(b)** XRD (mavi) ve HF/6-31 G (d, p) (kırmızı) (K.O.K=0.279) geometrilerinin üst üste çizimi

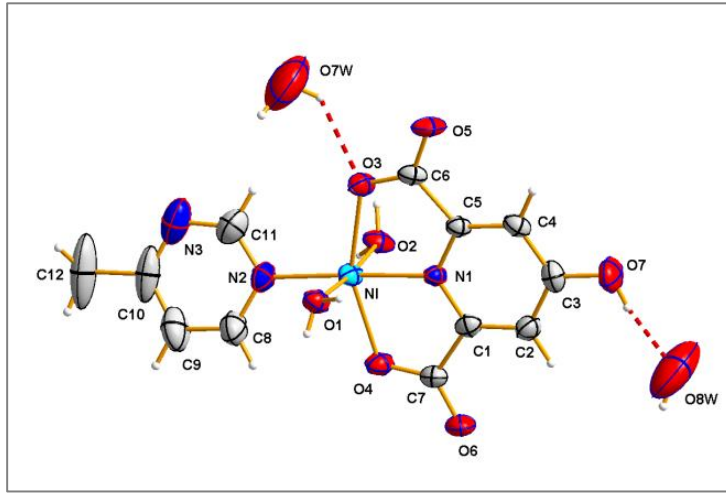
**Çizelge 4.28.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri ve DFT/UB3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri

| Bağ uzunlukları (Å) |           |         |         |
|---------------------|-----------|---------|---------|
|                     | X-Işını   | DFT     | HF      |
| N1—Cu1              | 1.905(2)  | 1.928   | 1.970   |
| N2—Cu1              | 1.969(2)  | 1.980   | 2.080   |
| O1—Cu1              | 2.014(2)  | 2.258   | 1.980   |
| O2—Cu1              | 2.054(2)  | 1.968   | 2.137   |
| O6—Cu1              | 2.333(2)  | 2.431   | 2.415   |
| O7—Cu1              | 2.570(3)  | 2.386   | 2.436   |
| Bağ açıları (°)     |           |         |         |
|                     | X-Işını   | DFT     | HF      |
| N1 Cu1 N2           | 178.60(9) | 173.60  | 175.351 |
| N1 Cu1 O1           | 80.85(8)  | 76.262  | 80.124  |
| N2 Cu1 O1           | 98.60(8)  | 107.942 | 97.767  |
| N1 Cu1 O6           | 101.72(9) | 103.48  | 104.044 |
| N2 Cu1 O6           | 77.07(9)  | 75.088  | 73.158  |
| O1 Cu1 O2           | 160.40(7) | 158.411 | 156.346 |

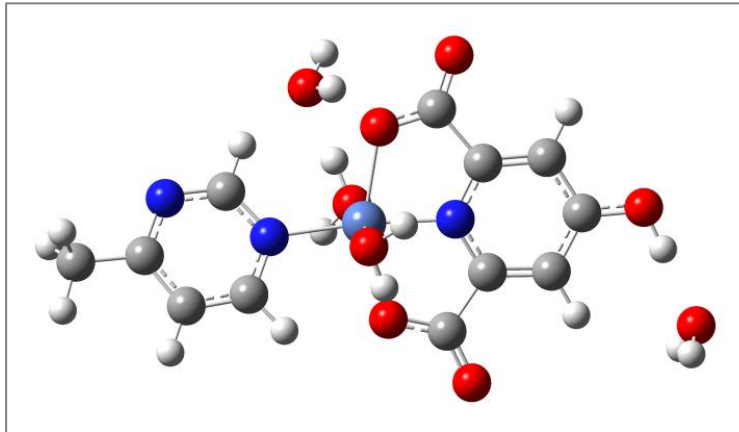
**Çizelge 4.28 (devam).**

|           |           |         |         |
|-----------|-----------|---------|---------|
| N2 Cu1 O7 | 94.18(9)  | 85.348  | 86.661  |
| O1 Cu1 O7 | 91.53(9)  | 67.792  | 106.523 |
| O1 Cu1 O6 | 98.41(8)  | 65.881  | 117.90  |
| O2 Cu1 O6 | 88.10(8)  | 124.363 | 71.751  |
| O2 Cu1 N1 | 79.72(8)  | 82.599  | 76.378  |
| O2 Cu1 N2 | 100.88(9) | 93.491  | 105.866 |

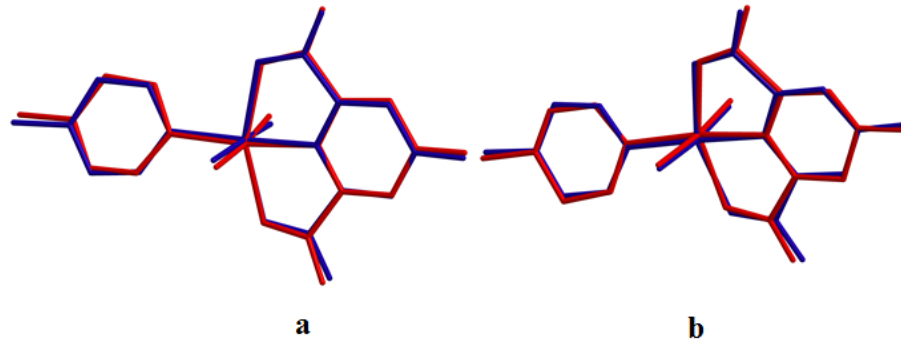
#### 4.4.1.2 [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



**Şekil 4.30.** [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



**Şekil 4.31.** [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin DFT/UB3LYP geometrisi



**Şekil 4.32.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin **(a)** XRD (mavi) ve DFT/UB3LYP (kırmızı) (K.O.K=0.142) **(b)** XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.168) geometrilerinin üst üste çizimi

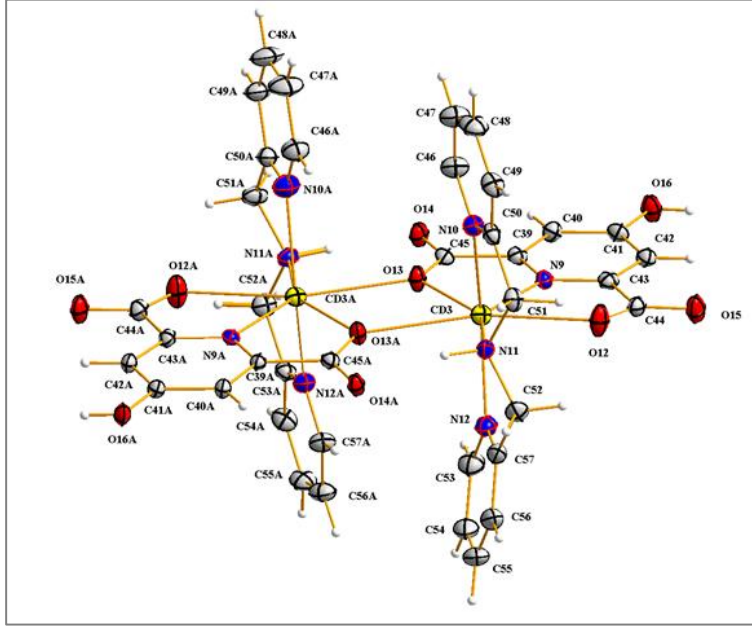
**Çizelge 4.29.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/UB3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å) |            |         |         |
|---------------------|------------|---------|---------|
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| N1—Ni1              | 1.978(3)   | 1.960   | 2.023   |
| N2—Ni1              | 2.053(3)   | 2.055   | 2.144   |
| O1—Ni1              | 2.079(3)   | 2.083   | 2.240   |
| O2—Ni1              | 2.086(3)   | 2.121   | 2.169   |
| O3—Ni1              | 2.172(2)   | 2.192   | 2.153   |
| O4—Ni1              | 2.129(3)   | 2.123   | 2.051   |
| Bağ açıları (°)     |            |         |         |
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| N1-Ni1-N2           | 178.03(13) | 173.932 | 173.534 |
| O3-Ni1-N1           | 76.97(10)  | 78.850  | 75.546  |
| O3-Ni1-N2           | 104.99(12) | 106.853 | 110.052 |
| O4-Ni1-N1           | 78.18(11)  | 78.325  | 78.053  |
| O4-Ni1-N2           | 99.85(12)  | 95.745  | 96.045  |
| O3-Ni1-O4           | 155.14(10) | 156.016 | 153.099 |
| N1-Ni1-O1           | 92.41(12)  | 91.675  | 91.901  |
| N2-Ni1-O1           | 87.71(13)  | 85.495  | 86.151  |
| O1-Ni1-O2           | 174.53(12) | 175.170 | 161.276 |
| O2-Ni1-O3           | 89.19(11)  | 84.844  | 85.512  |
| O1-Ni1-O4           | 94.49(11)  | 75.307  | 96.966  |
| O1-Ni1-O3           | 87.56(11)  | 98.143  | 78.945  |

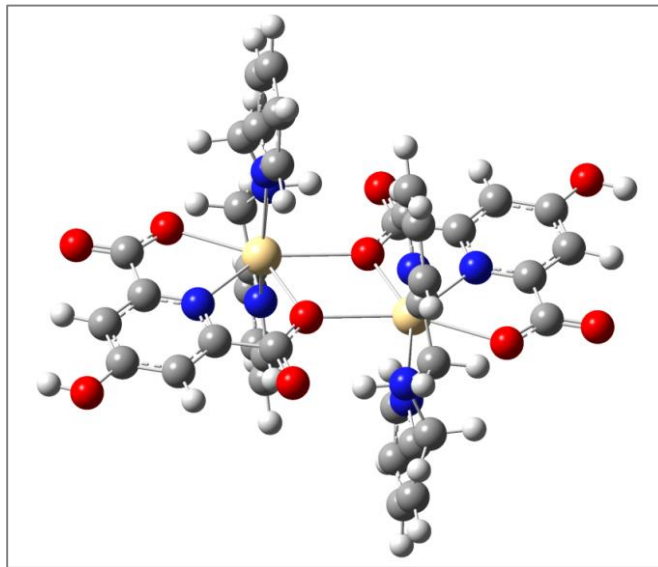
**Çizelge 4.29 (devam).**

|           |           |         |         |
|-----------|-----------|---------|---------|
| O2-Ni1-O4 | 90.30(11) | 103.142 | 101.598 |
| O2-Ni1-N1 | 91.13(12) | 92.611  | 94.287  |
| O2-Ni1-N2 | 88.88(13) | 90.012  | 89.474  |

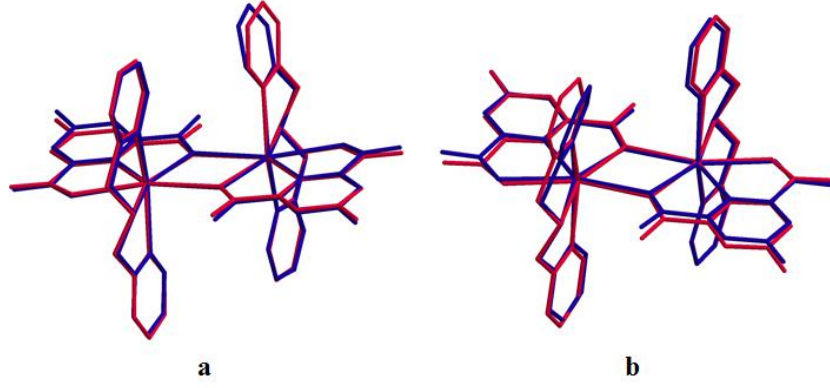
#### 4.4.1.3 $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



**Şekil 4.33.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin dimerik biriminin X-ışını kırınım geometrisi



**Şekil 4.34.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin dimerik biriminin DFT/SDD geometrisi

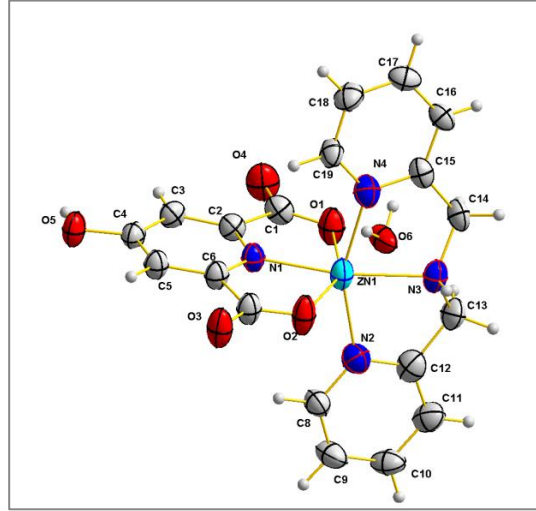


**Şekil 4.35.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin dimerik biriminin **(a)** XRD (mavi) ve DFT/SDD (kırmızı) (K.O.K=0.104) **(b)** XRD (mavi) ve HF/SDD (kırmızı) (K.O.K=0.181) geometrilerinin üst üste çizimi

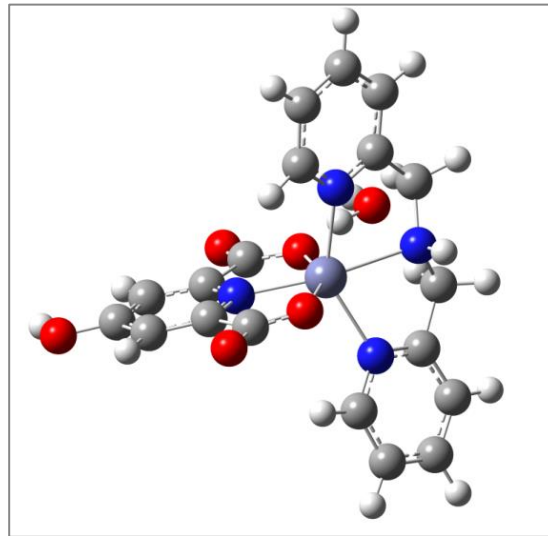
**Çizelge 4.30.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin dimerik biriminin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP/SDD teori düzeyindeki geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å) |            |         |         |
|---------------------|------------|---------|---------|
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| Cd3—N9              | 2.302(3)   | 2.337   | 2.396   |
| Cd3—N10             | 2.343(3)   | 2.394   | 2.425   |
| Cd3—N11             | 2.328(4)   | 2.363   | 2.381   |
| Cd3—N12             | 2.335(3)   | 2.365   | 2.381   |
| Cd3—O12             | 2.546(3)   | 2.497   | 2.456   |
| Cd3—O13             | 2.382(3)   | 2.428   | 2.429   |
| Cd3—O13A            | 2.648(3)   | 2.614   | 2.540   |
| Bağ açıları (°)     |            |         |         |
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| O13-Cd3-O12         | 136.40(11) | 137.503 | 133.831 |
| N9-Cd3-N12          | 106.29(12) | 102.861 | 102.704 |
| N10-Cd3-N11         | 71.71(12)  | 73.343  | 72.247  |
| N9-Cd3-O13          | 69.56(11)  | 69      | 67.346  |
| N12-Cd3-O13         | 109.33(12) | 105.641 | 106.228 |
| N9-Cd3-O12          | 66.89(12)  | 68.327  | 66.485  |
| N12-Cd3-O12         | 85.05(12)  | 85.010  | 83.910  |
| N10-Cd3-O12         | 88.86(12)  | 72.978  | 72.160  |
| N11-Cd3-O12         | 75.43(1)   | 85.628  | 83.892  |

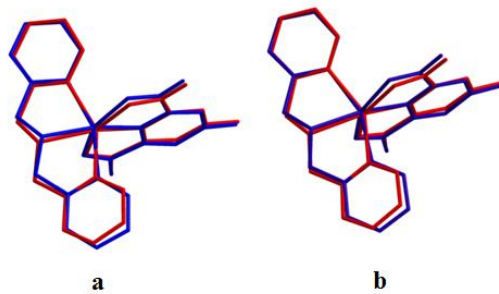
#### 4.4.1.4 [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



Şekil 4.36. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



Şekil 4.37. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi

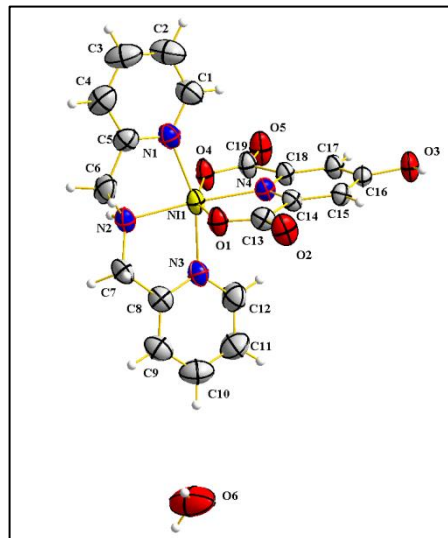


Şekil 4.38. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT/B3LYP (kırmızı) (K.O.K=0.360) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.386) geometrilerinin üst üste çizimi

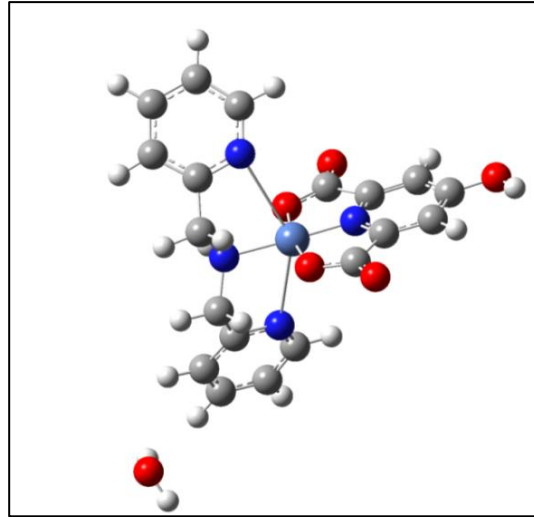
**Çizelge 4.31.**  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri

| Bağ uzunlukları (Å) |            |         |         |
|---------------------|------------|---------|---------|
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| Zn1—N1              | 2.0300(15) | 2.053   | 2.087   |
| Zn1—N2              | 2.1541(19) | 2.154   | 2.212   |
| Zn1—N3              | 2.1072(16) | 2.282   | 2.280   |
| Zn1—N4              | 2.1528(19) | 2.154   | 2.212   |
| Zn1—O1              | 2.2452(14) | 2.211   | 2.180   |
| Zn1—O2              | 2.1670(14) | 2.089   | 2.085   |
| Bağ açıları (°)     |            |         |         |
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| N1-Zn1-N2           | 105.97(7)  | 108.559 | 109.325 |
| N1-Zn1-N3           | 167.72(7)  | 157.986 | 158.075 |
| N1-Zn1-N4           | 97.47(6)   | 108.588 | 109.321 |
| N1-Zn1-O1           | 75.52(6)   | 74.324  | 73.592  |
| N1-Zn1-O2           | 75.49(6)   | 77.379  | 75.577  |
| N3-Zn1-N4           | 77.70(7)   | 73.431  | 72.668  |
| N2-Zn1-N3           | 78.48(7)   | 74.436  | 72.667  |
| O1-Zn1-O2           | 150.88(5)  | 151.703 | 149.169 |

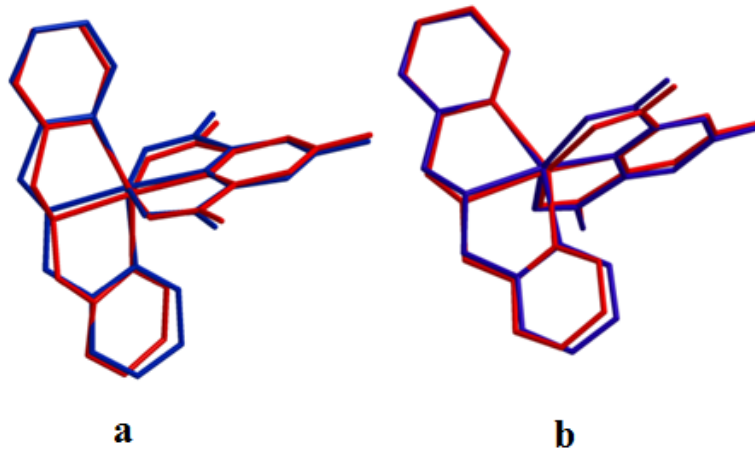
#### 4.4.1.5 $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



**Şekil 4.39.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



**Şekil 4.40.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi



**Şekil 4.41.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin **(a)** XRD (mavi) ve DFT/B3LYP (kırmızı) (K.O.K=0.387) **(b)** XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.390) geometrilerinin üst üste çizimi

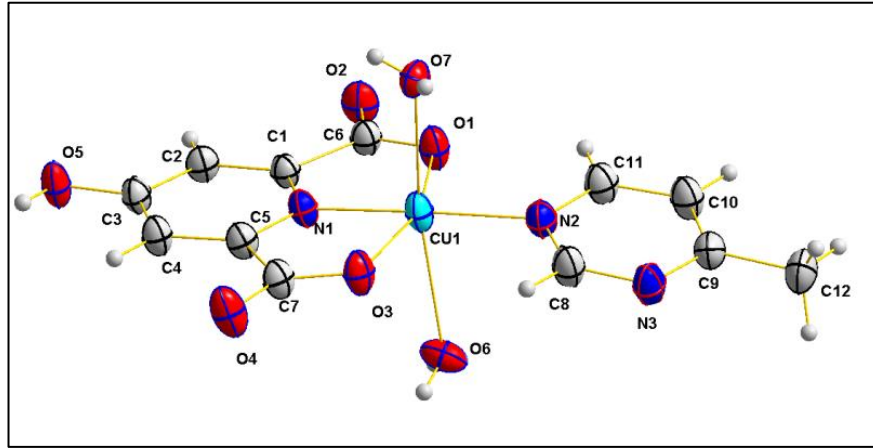
**Çizelge 4.32.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri

| Bağ uzunlukları (Å) |           |       |       |
|---------------------|-----------|-------|-------|
|                     | X-Işını   | DFT   | HF    |
| Ni1—N1              | 2.030(15) | 2.053 | 2.087 |
| Ni1—N2              | 2.154(19) | 2.154 | 2.212 |
| Ni1—N3              | 2.107(16) | 2.282 | 2.280 |
| Ni1—N4              | 2.152(19) | 2.154 | 2.212 |
| Ni1—O1              | 2.245(14) | 2.211 | 2.180 |
| Ni1—O2              | 2.167(14) | 2.089 | 2.085 |

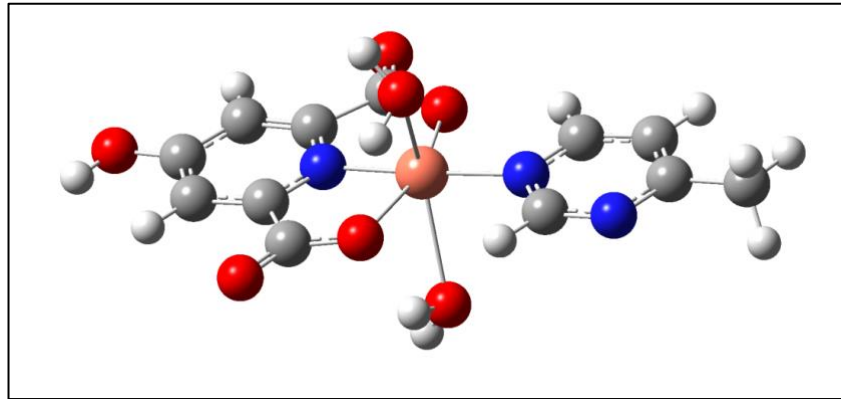
Çizelge 4.32 (devam).

| Bağ açıları (°) |           |         |         |
|-----------------|-----------|---------|---------|
|                 | X-Işını   | DFT     | HF      |
| N1-Ni1-N2       | 105.97(7) | 108.559 | 109.325 |
| N1-Ni1-N3       | 167.72(7) | 157.986 | 158.075 |
| N1-Ni1-N4       | 97.47(6)  | 108.588 | 109.321 |
| N1-Ni1-O1       | 75.52(6)  | 74.324  | 73.592  |
| N1-Ni1-O2       | 75.49(6)  | 77.379  | 75.577  |
| N3-Ni1-N4       | 77.70(7)  | 73.431  | 72.668  |
| N2-Ni1-N3       | 78.48(7)  | 74.436  | 72.667  |
| O1-Ni1-O2       | 150.88(5) | 151.703 | 149.169 |

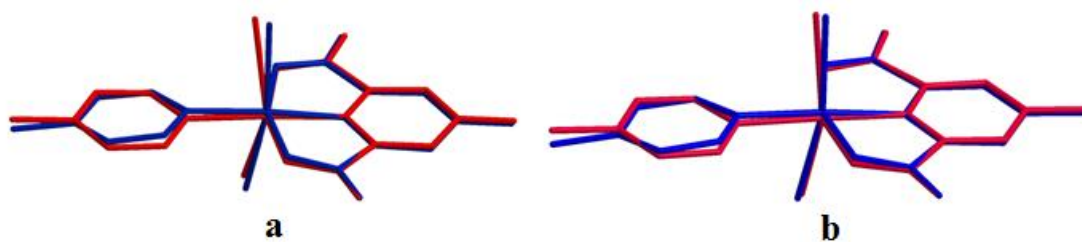
#### 4.4.1.6 [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



Şekil 4.42. [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



Şekil 4.43. [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi

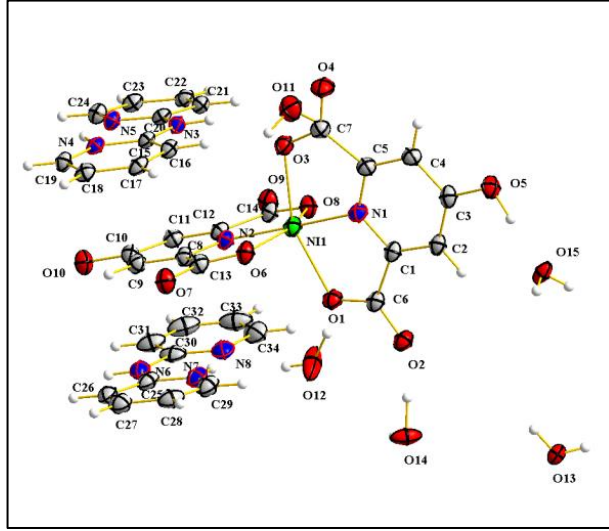


**Şekil 4.44.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin **(a)** XRD (mavi) ve DFT (kırmızı) (K.O.K=0.246) **(b)** XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.187) geometrilerinin üst üste çizimi

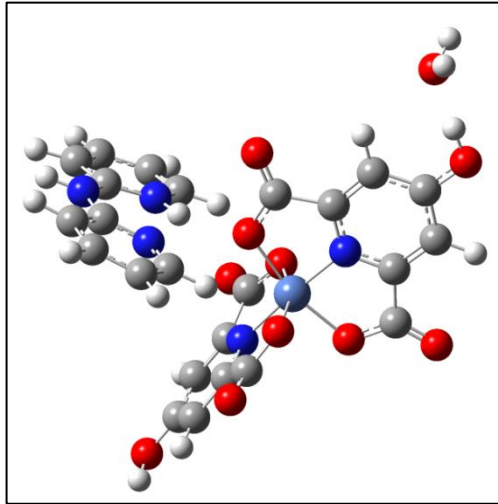
**Çizelge 4.33.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri

| Bağ uzunlukları (Å) |           |         |         |
|---------------------|-----------|---------|---------|
|                     | X-Işını   | DFT     | HF      |
| N1—Cu1              | 1.898(13) | 1.916   | 1.942   |
| N2—Cu1              | 1.968(14) | 1.968   | 1.968   |
| O1—Cu1              | 2.030(13) | 1.981   | 2.006   |
| O3—Cu1              | 2.083(13) | 2.111   | 2.008   |
| O6—Cu1              | 2.427(2)  | 2.427   | 2.427   |
| O7—Cu1              | 2.429(2)  | 2.429   | 2.429   |
| Bağ açıları (°)     |           |         |         |
|                     | X-Işını   | DFT     | HF      |
| N1-Cu1-N2           | 176.23(6) | 176.058 | 177.656 |
| N1-Cu1-O1           | 80.37(5)  | 80.371  | 80.370  |
| N2-Cu1-O1           | 97.56(6)  | 95.688  | 97.286  |
| N1-Cu1-O3           | 79.54(5)  | 79.541  | 79.539  |
| N2-Cu1-O3           | 102.58(6) | 104.401 | 102.805 |
| O1-Cu1-O3           | 159.86(5) | 159.911 | 159.909 |
| O6-Cu1-O7           | 166.46(7) | 132.464 | 149.971 |
| N1-Cu1-O6           | 94.00(7)  | 98.542  | 94.668  |
| N2-Cu1-O6           | 83.13(7)  | 82.812  | 85.957  |
| N1-Cu1-O7           | 96.37(6)  | 98.555  | 94.632  |
| N2-Cu1-O7           | 86.84(6)  | 82.762  | 85.908  |

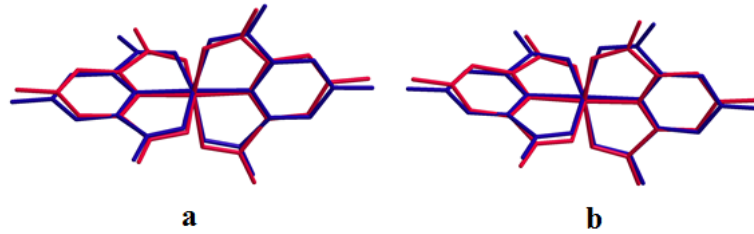
#### 4.4.1.7 $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri



Şekil 4.45.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



Şekil 4.46.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi

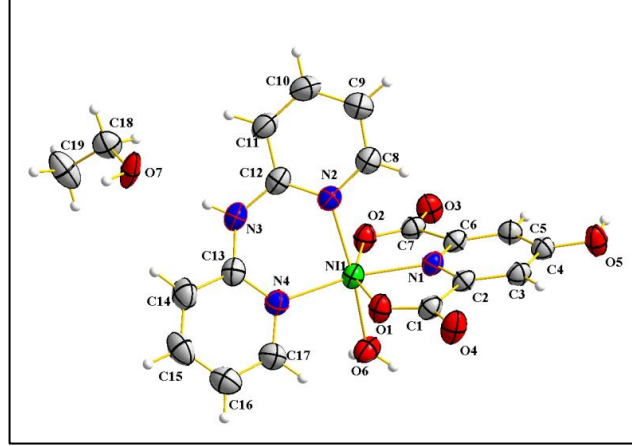


Şekil 4.47.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT (kırmızı) (K.O.K=0.297) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.271) geometrilerinin üst üste çizimi

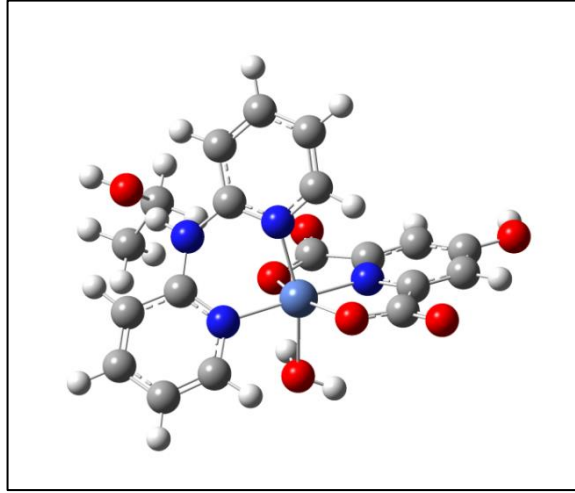
**Çizelge 4.34.** [Ni(Hchel)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2dipaH $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri

| Bağ uzunlukları (Å) |            |         |         |
|---------------------|------------|---------|---------|
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| Ni1—N1              | 1.964(4)   | 1.836   | 1.845   |
| Ni1—N2              | 1.958(13)  | 1.858   | 1.887   |
| Ni1—O1              | 2.136(3)   | 2.002   | 1.957   |
| Ni1—O3              | 2.188(3)   | 1.919   | 1.882   |
| Ni1—O6              | 2.129(3)   | 2.070   | 2.067   |
| Ni1—O8              | 2.158(3)   | 2.043   | 2.048   |
| Bağ açıları (°)     |            |         |         |
|                     | X-Işını    | DFT     | HF      |
| N1-Ni1-N2           | 176.63(14) | 175.828 | 176.961 |
| N2-Ni1-O6           | 77.31(13)  | 80.907  | 79.420  |
| N1-Ni1-O6           | 99.59(13)  | 100.138 | 101.674 |
| N2-Ni1-O1           | 103.26(14) | 102.537 | 101.759 |
| N1-Ni1-O1           | 78.12(14)  | 81.589  | 81.164  |
| O6-Ni1-O1           | 93.59(12)  | 85.977  | 86.969  |
| N2-Ni1-O8           | 77.47(13)  | 81.769  | 80.134  |
| N1-Ni1-O8           | 105.63(13) | 97.763  | 99.134  |
| O6-Ni1-O8           | 154.78(13) | 160.652 | 158.179 |
| O1-Ni1-O8           | 91.96(12)  | 89.439  | 89.802  |
| N2-Ni1-O3           | 101.86(13) | 92.196  | 94.193  |
| N1-Ni1-O3           | 76.74(14)  | 83.964  | 82.904  |
| O6-Ni1-O3           | 90.90(13)  | 95.261  | 94.899  |
| O1-Ni1-O3           | 154.86(13) | 165.216 | 164.006 |
| O8-Ni1-O3           | 94.44(13)  | 93.944  | 94.112  |

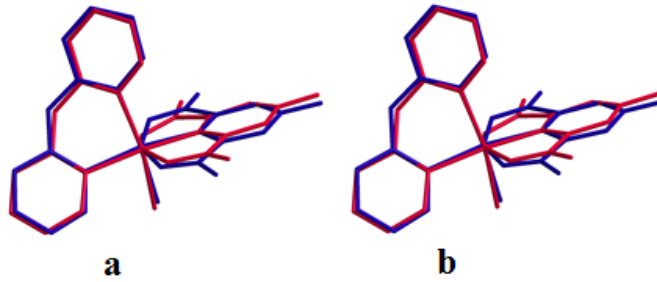
**4.4.1.8 [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH tek kristalinin deneysel ve hesaplamalı geometri parametreleri**



**Şekil 4.48.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin X-ışını kırınım geometrisi



**Şekil 4.49.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin DFT/B3LYP geometrisi



**Şekil 4.50.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin (a) XRD (mavi) ve DFT (kırmızı) (K.O.K=0.465) (b) XRD (mavi) ve HF (kırmızı) (K.O.K=0.465) geometrilerinin üst üste çizimi

**Çizelge 4.35.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri, HF ve DFT/B3LYP teori düzeyindeki geometrik parametreleri

| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> |                |            |           |
|----------------------------|----------------|------------|-----------|
|                            | <b>X-Işını</b> | <b>DFT</b> | <b>HF</b> |
| Ni1—N1                     | 1.9892(16)     | 1.977      | 1.977     |
| Ni1—N2                     | 2.0980(16)     | 2.060      | 2.060     |
| Ni1—N4                     | 2.0456(18)     | 2.035      | 2.035     |
| Ni1—O1                     | 2.1046(15)     | 2.025      | 2.025     |
| Ni1—O2                     | 2.1876(15)     | 2.219      | 2.219     |
| Ni1—O6                     | 2.1192(16)     | 2.241      | 2.241     |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |                |            |           |
|                            | <b>X-Işını</b> | <b>DFT</b> | <b>HF</b> |
| N1-Ni1-N2                  | 98.34(7)       | 97.779     | 97.779    |
| N1-Ni1-N4                  | 165.24(7)      | 169.997    | 169.997   |
| N2-Ni1-N4                  | 88.37(7)       | 86.638     | 86.638    |
| N1-Ni1-O1                  | 77.67(6)       | 80.132     | 80.132    |
| N2-Ni1-O2                  | 84.94(6)       | 91.216     | 91.216    |
| N2-Ni1-O1                  | 100.12(6)      | 98.815     | 98.815    |
| N1-Ni1-O6                  | 87.13(7)       | 88.629     | 88.629    |
| O1-Ni1-O2                  | 154.07(6)      | 155.206    | 155.206   |
| N1-Ni1-O2                  | 76.44(6)       | 76.060     | 76.060    |

#### 4.4.2 Hesaplamalı IR çalışmaları

HF ve DFT teori düzeyinde geometri optimizasyonu yapılan çelidamat kompleksleri için titreşim frekans değerleri hesaplandı. Hesaplamalı IR spektrumu ile deneysel IR spektrumu karşılaştırılarak deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları arasındaki uyum incelendi. Elde edilen titreşim dalga sayıları HF için 0,8929 ve DFT için 0.9613 ile ölçeklendirildi (Foresman ve Frisch, 1996). Hesaplanan titreşim dalga sayıları ve deneysel değerleri çizelgelerde verilmiştir. Ayrıca sentezlenen komplekslerin hesaplamalı ve deneysel IR spektrumları arasındaki ilişkiyi daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla spektrumlar üst üste bindirilmiştir. Şekil 4.51, Şekil

4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55, Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58’de komplekslerin spektrumları verilmiştir.

[Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hesaplamalı titreşim dalga sayıları HF ve DFT düzeyinde B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31 G (d, p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Çizelge 4.36 incelendiğinde DFT yöntemi ile elde edilen titreşim frekanslarının HF yöntemi ile elde edilen frekanslara çok yakın olduğu görülür. Kompleksin hesaplamalı yöntemlerle elde edilen karboksil grubu titreşimleri deneysel değerlerle oldukça uyumludur. Karboksil grupları liganın nereden koordine olduğu hakkında bize bilgi verdiği için titreşim spektroskopisinde önemli bir yere sahiptir. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen sonuçların deneysel verilerden biraz farklı olması beklenir. Bu uyumsuzluk hesaplamalı yöntemlerde kompleksin gaz fazında olduğu kabulünden kaynaklanır. Bütün komplekslerde 3000 cm<sup>-1</sup> değerinin altında deneysel sonuçlarla uyumlu veriler elde edilirken 3100 cm<sup>-1</sup> değerinin üzerinde bu uyum kaybolmaktadır. 3000 cm<sup>-1</sup> üzeri bölgede titreşim frekansları hidrojen bağlarından etkilenir. IR spektrumlarında bu kaymalar küçükte olsa UV veya IR bölgelere doğru frekans değişimleri şeklinde gözlenir. Moleküller arası etkileşimler teorik hesaplamalarda dikkate alınmadığından frekanstaki kaymalar hesaplanamaz (Tamer, 2011).

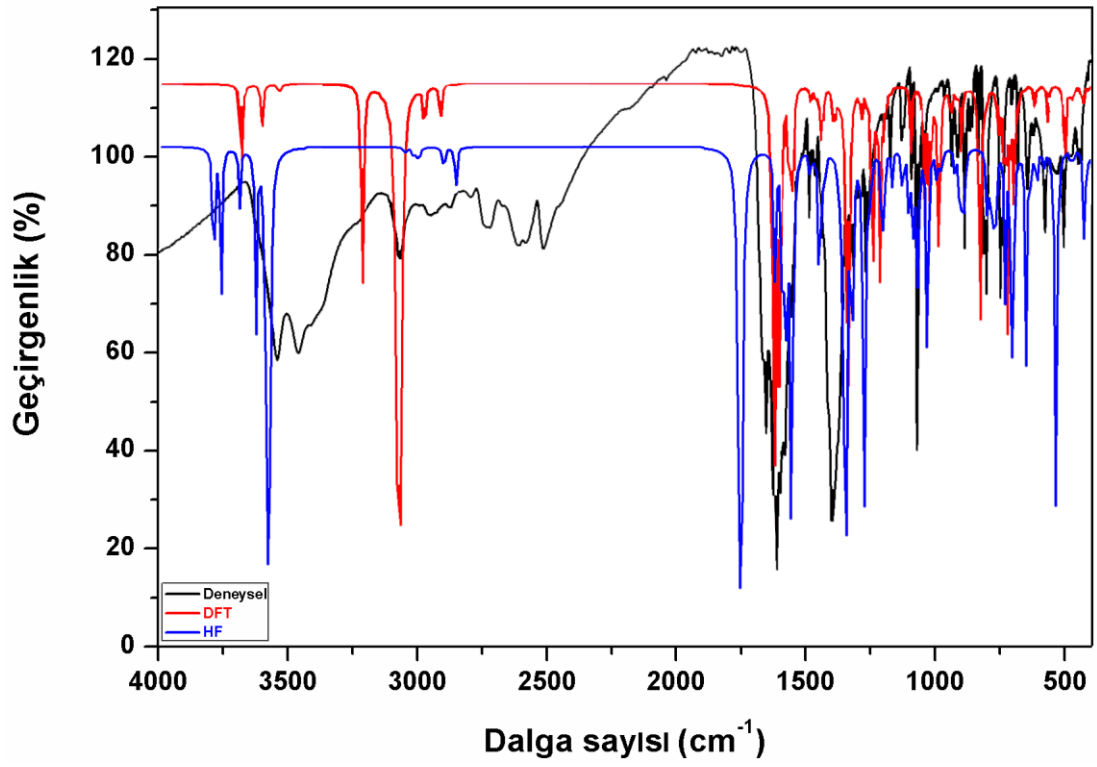
[Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O ve [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksleri için hesaplamalı titreşim dalga sayıları HF ve DFT düzeyinde sınırlandırılmamış B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31 G (d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak çizelge 4.36’da verilmiştir. Ni(II) kompleksinde kompleksinde HF yöntemi ile elde edilen  $\nu(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$ ,  $\nu(\text{CH})_{(\text{mpd})}$ ,  $\nu(\text{halka})_{(\text{mpd})}$  titreşimlerin DFT yöntemine göre deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu görülürken, Cu(II) kompleksinde aynı titreşim frekanslarının hesaplanmasında DFT yönteminin daha başarılı olduğu görülmüştür. Liganların halka soluklanmasını her iki yöntemde deneysel sonuçlara yakın hesaplamıştır. DFT ve HF yöntemi komplekslerin  $\nu(\text{CH}_3)_{(\text{mpd})}$  titreşimlerini hesaplamada başarısız olmuştur.

Çelidamato liganının dpa liganı ile sentezlenen komplekslerine ait hesaplamalı ve deneysel titreşim frekansları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.37’de verilmiştir. [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H<sub>2</sub>O kompleksinin dimerik biriminin hesaplamalı titreşim dalga sayıları HF ve DFT düzeyinde SDD baz seti kullanılarak elde edilirken, Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri için 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinde DFT yöntemi ile elde edilen

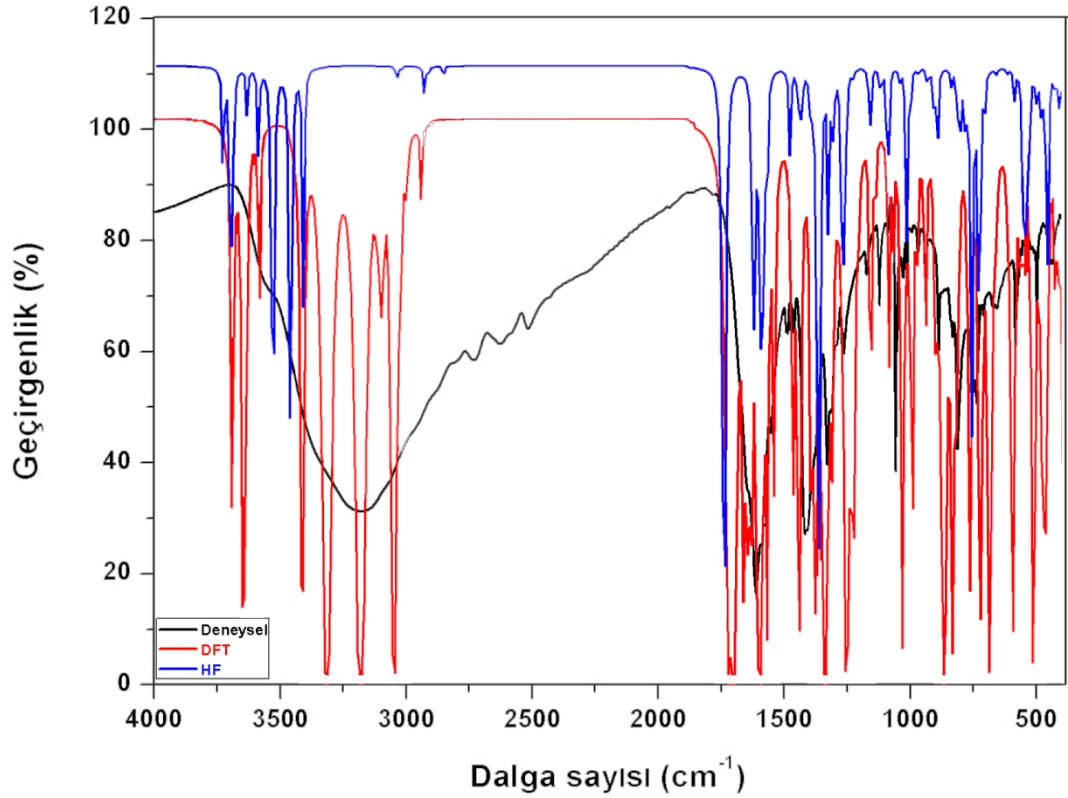
$\nu(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$  ve  $\nu_s(\text{C=O})_{(\text{Hchel})}$  titreşimleri ve ligantların halka soluklanması deneysel sonuçlarla daha uyumlu iken HF yöntemi başarısız sonuçlar vermiştir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde DFT yöntemi ile elde edilen  $\nu(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$ ,  $\nu_s(\text{CH})_{(\text{dpa})}$ ,  $\nu_s(\text{C=O})_{(\text{Hchel})}$  ve ligantların halka soluklanmasının deneysel sonuçlarla daha uyumlu gözlenmiştir. HF yöntemi ise  $\nu_s(\text{CH})_{(\text{dpa})}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})_{(\text{chel})}$  ve  $\nu(\text{halka})_{(\text{Hchel})}$  titreşimlerini deneysel sonuçlara daha yakın hesaplamıştır. Genel olarak Hchel-metal-dpa komplekslerinin HF ve DFT yöntemiyle elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle uyumludur.

Dipa ligantıyla sentezlenen çelidamato-metal komplekslerine ait Çizelge 4.38 incelendiğinde çelidamato O-H grubuna ait hesaplamalı  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimleri deneysel değerlerden yüksek çıkmıştır. Deneysel titreşim frekanslarına hidrojen bağlarının etkisi fazladır. Her iki kompleksin verileri karşılaştırıldığında hesaplamalı sonuçlarla deneysel değerlerin genelde uyumlu olduğu görülmektedir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]\cdot 2\text{dipaH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait titreşim frekanslarını HF yöntemi ve DFT yöntemi hemen hemen aynı hesaplamıştır.

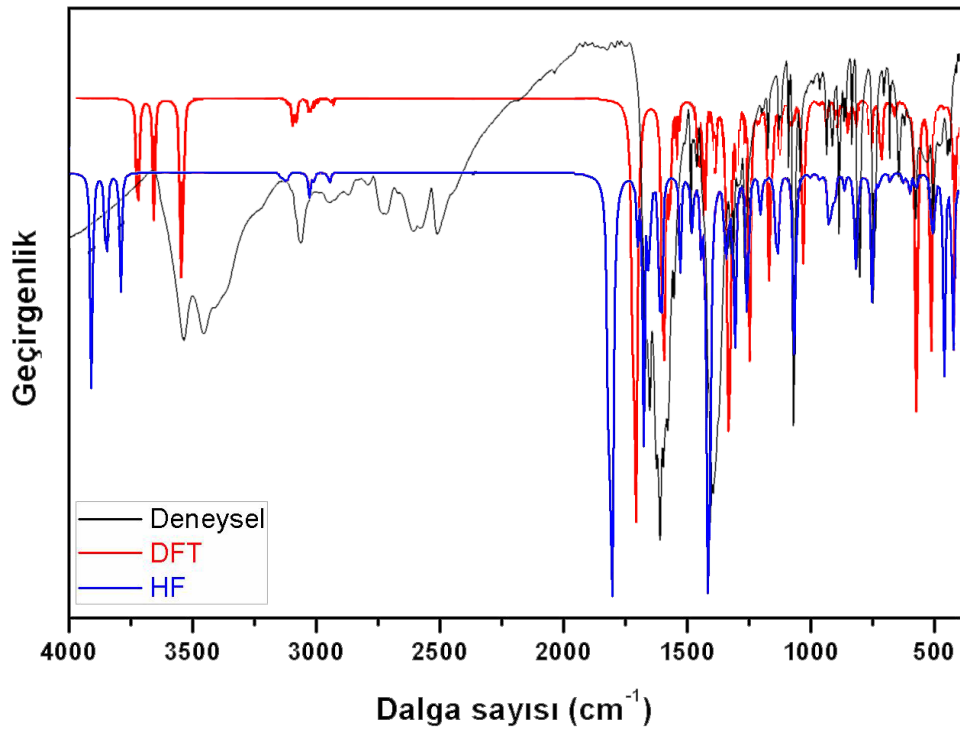
Yukardaki sonuçlar değerlendirildiğinde DFT ve HF metodunun deneysel değerlerle uyumlu sonuçlar verdiği ve çoğu kristalde DFT metodunun HF metoduna göre daha doğru hesaplamalar yaptığı görülmektedir.



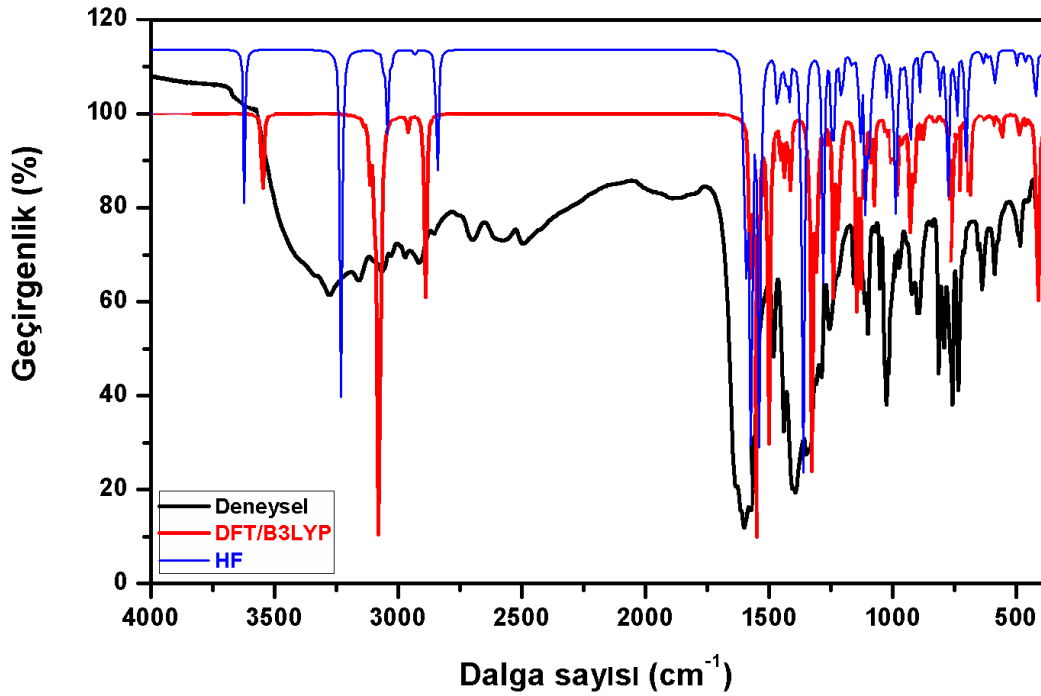
Şekil 4.51. [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



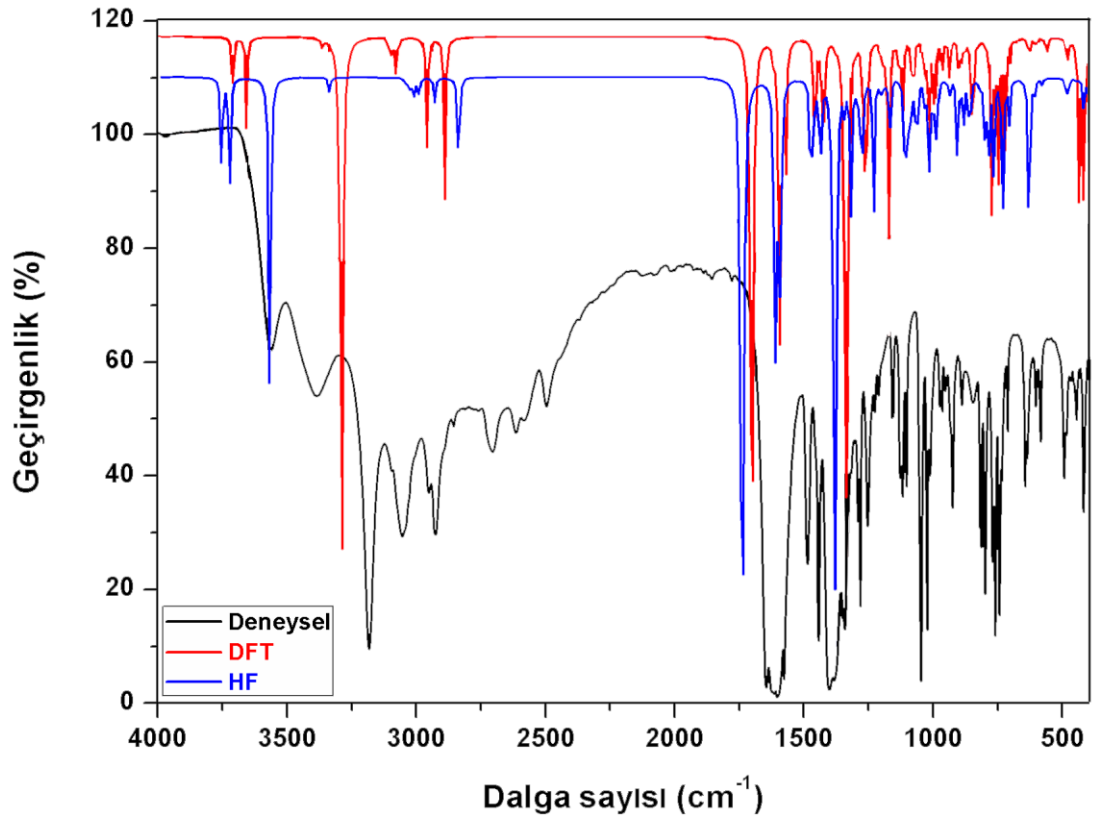
Şekil 4.52. [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



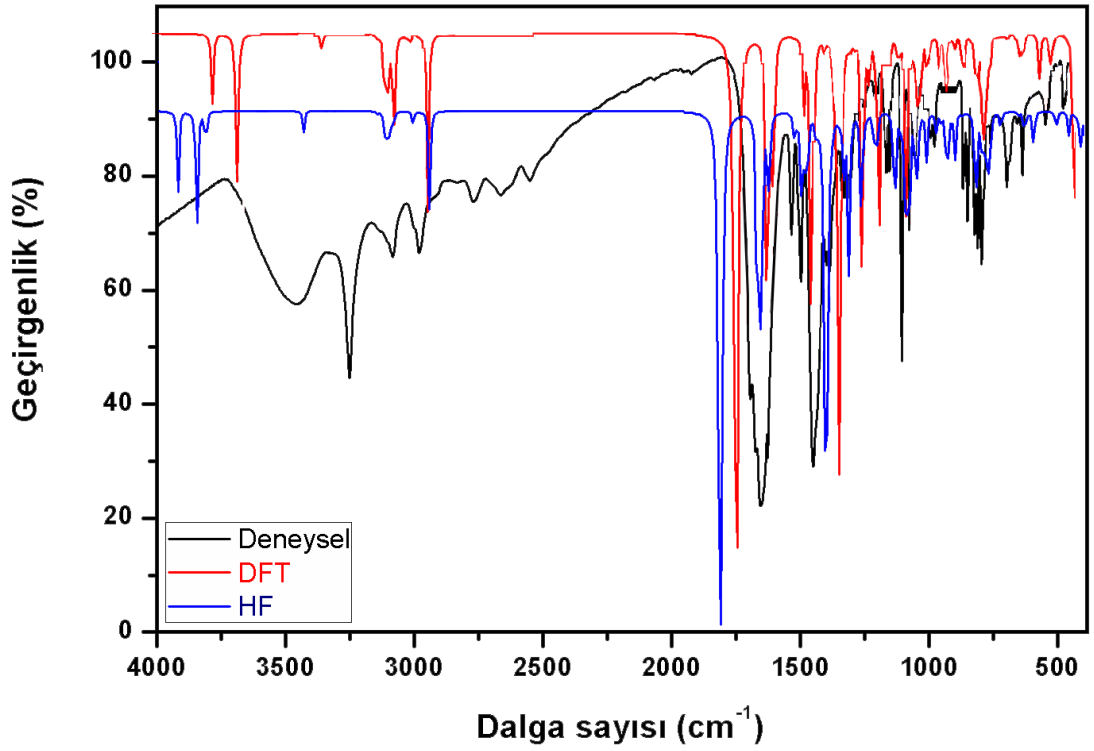
Şekil 4.53. [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



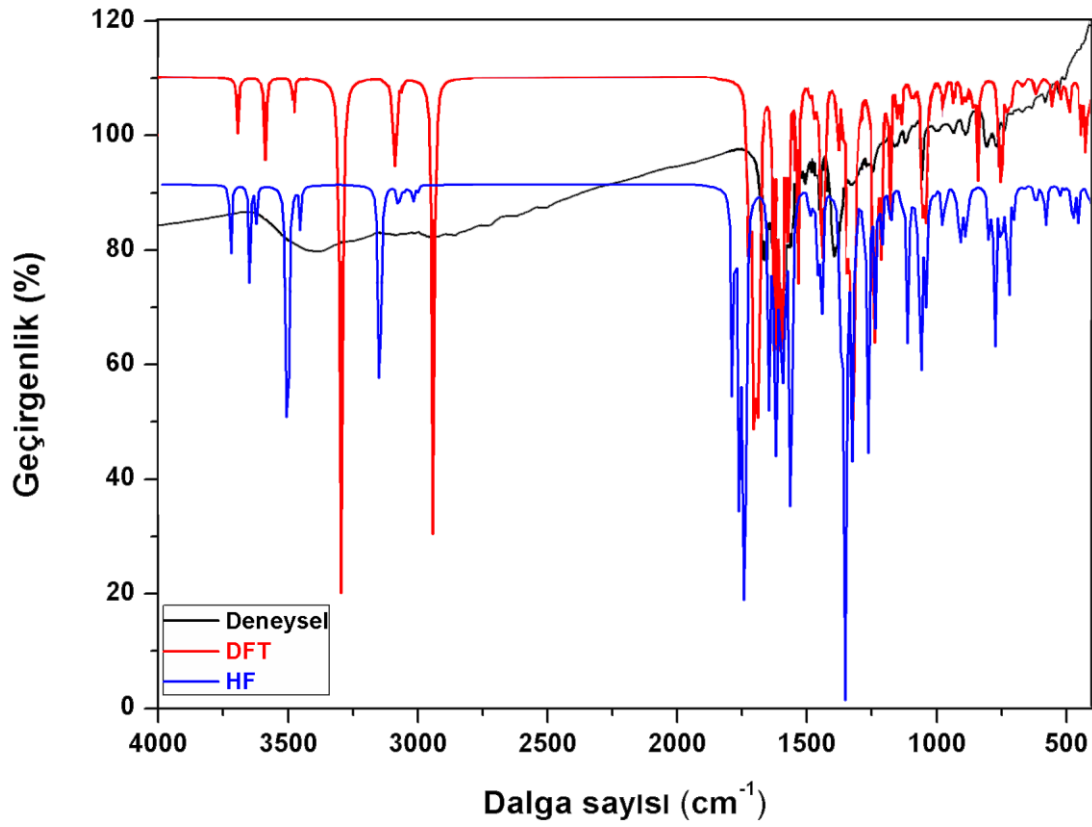
Şekil 4.54. [Cd<sub>2</sub>(dpa)<sub>2</sub>(Hchel)<sub>2</sub>]·2[Cd(dpa)(Hchel)]·6H<sub>2</sub>O kompleksinin dimerik birimi için deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



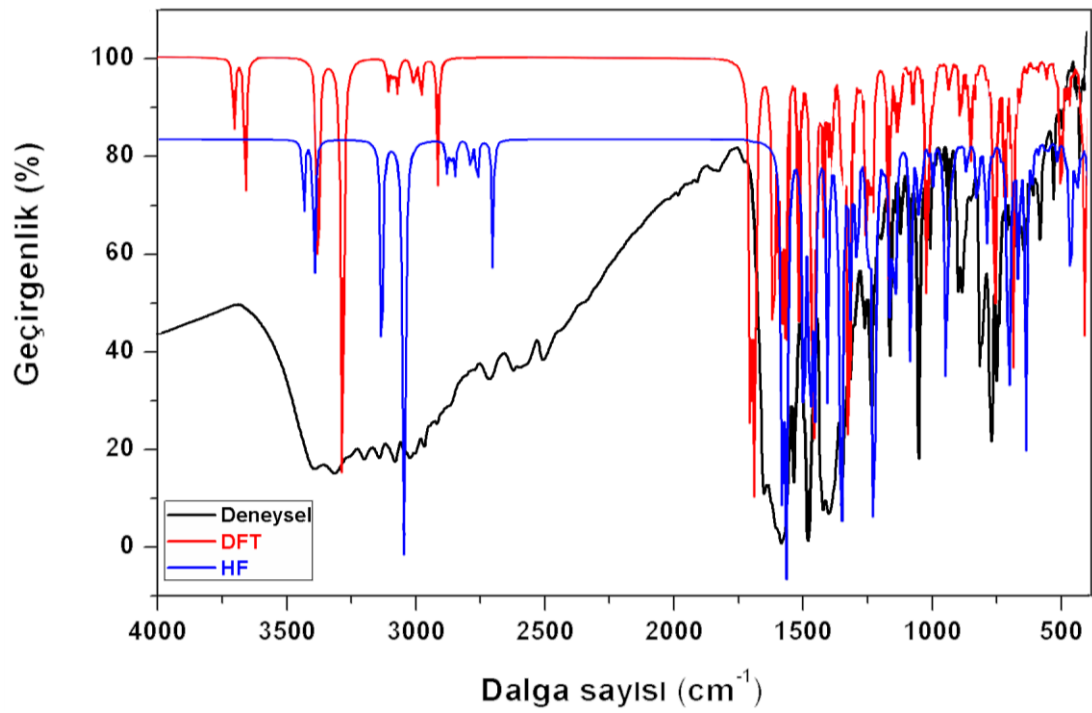
Şekil 4.55. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.56. [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.57. [Ni(Hchel)<sub>2</sub>].2dipaH.5H<sub>2</sub>O kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.58. [Ni(Hchel)(dipa)].C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle (DFT ve HF) elde edilen IR spektrumları

**Çizelge 4.36.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O (**1**), [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O (**2**) ve [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)](**3**) komplekslerine ait deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

| Titreşimler                                            | 1        |      |      | 2        |      |      | 3        |      |      |
|--------------------------------------------------------|----------|------|------|----------|------|------|----------|------|------|
|                                                        | Deneysel | DFT  | HF   | Deneysel | DFT  | HF   | Deneysel | DFT  | HF   |
| v <sub>as</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>koordine</sub> | 3544     | 3599 | 3757 |          | 3646 | 3695 | 3539     | 3721 | 3908 |
| v <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>koordine</sub>  |          | 3532 | 3622 |          | 3412 | 3585 |          | 3548 | 3790 |
| v <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>kristal</sub>   |          | 3530 | 3685 | 3544     | 3582 | 3630 |          |      |      |
| v(OH) <sub>(Hchel)</sub>                               | 3310     | 3131 | 3573 |          | 3313 | 3528 | 3457     | 3656 | 3700 |
| v(CH) <sub>(Hchel)</sub>                               | 3079     | 3076 | 3042 | 3084     | 3116 | 3038 | 3065     | 3098 | 3112 |
| v <sub>s</sub> (CH) <sub>(pym)</sub>                   | 2876     | 3114 | 3002 |          |      |      |          |      |      |
| v <sub>as</sub> (CH) <sub>(pym)</sub>                  | 2934     | 3080 | 2987 |          |      |      |          |      |      |
| v <sub>s</sub> (CH) <sub>(mpd)</sub>                   |          |      |      | 3197     | 3101 | 3033 | 3100     | 3096 | 3130 |
| v <sub>as</sub> (CH) <sub>(mpd)</sub>                  |          |      |      |          | 3098 | 3019 | 3080     | 3073 | 3118 |
| v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>(pym)</sub>    | 2798     | 2972 | 2896 |          |      |      |          |      |      |
| v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>(pym)</sub>     | 2735     | 2911 | 2850 |          |      |      |          |      |      |
| v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>(mpd)</sub>    |          |      |      | 2731     | 3023 | 2913 | 2719     | 2997 | 3009 |
| v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>(mpd)</sub>     |          |      |      | 2627     | 2939 | 2852 | 2608     | 2930 | 2946 |
| v <sub>as</sub> (C=O) <sub>(Hchel)</sub>               | 1611     | 1619 | 1748 |          |      |      | 1652     | 1718 | 1800 |
| v <sub>s</sub> (C=O) <sub>(Hchel)</sub>                | 1638     | 1631 | 1757 | 1610     | 1700 | 1735 | 1610     |      |      |
| v(halka) <sub>(mpd)</sub>                              |          |      |      | 1585     | 1488 | 1605 | 1500     | 1529 | 1612 |
| v(halka) <sub>(Hchel)</sub>                            |          | 1551 | 1446 | 1174     | 1439 | 1443 |          | 1598 | 1650 |
| v(halka) <sub>(pym)</sub>                              | 1590     | 1594 | 1586 |          |      |      |          |      |      |
| [γ(CH)+v(halka)] <sub>(mpd)</sub>                      |          |      |      | 1485     | 1420 | 1477 | 1470     | 1538 | 1590 |
| [γ(CH)+v(halka)] <sub>(Hchel)</sub>                    | 1449     | 1440 | 1466 | 1418     | 1382 | 1440 | 1415     | 1430 | 1484 |
| [γ(CH)+v(halka)] <sub>(pym)</sub>                      | 1491     | 1480 | 1482 |          |      |      |          |      |      |
| hs <sub>(Hchel)</sub>                                  | 1069     | 1032 | 1029 | 1056     | 1030 | 1014 | 1070     | 1032 | 1065 |
| hs <sub>(pym)</sub>                                    | 1048     | 1011 | 991  |          |      |      |          |      |      |
| hs <sub>(mpd)</sub>                                    |          |      |      | 1029     | 1004 | 1000 | 1043     | 1011 | 1056 |
| ω(CH)(o.p) <sub>(Hchel)</sub>                          | 923      | 902  | 886  | 938      | 888  | 891  | 930      | 878  | 932  |
| ω(CH)(o.p) <sub>(pym)</sub>                            | 746      | 757  | 762  |          |      |      |          |      |      |
| ω(CH)(o.p) <sub>(mpd)</sub>                            |          |      |      | 811      | 726  | 837  | 780      | 826  | 863  |

s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanması; v: gerilme; δ: makaslama; ω: dalgalanma; o.p: düzlem dışı; γ: sallanma titreşimlerinin temsilidir.

**Çizelge 4.37.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**6**) komplekslerine ait deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Titreşimler                                              | (4)      |      |      | (5)      |      |      | (6)      |      |      |
|----------------------------------------------------------|----------|------|------|----------|------|------|----------|------|------|
|                                                          | Deneysel | DFT  | HF   | Deneysel | DFT  | HF   | Deneysel | DFT  | HF   |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O})_{\text{kristal}}$             | 3540     | 3549 | 3620 | 3561     | 3707 | 3878 | 3560     | 3750 | 3880 |
| $\nu(\text{OH})_{(\text{Hchel})}$                        | 3439     | 3315 | 3340 | 3402     | 3656 | 3847 | 3400     | 3657 | 3812 |
| $\nu(\text{NH})_{(\text{dpa})}$                          | 3283     |      | 3229 | 3181     | 3361 | 3448 | 3199     | 3360 | 3446 |
| $\nu(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$                        | 3080     | 3139 | 3083 | 3052     | 3078 | 3145 | 3031     | 3079 | 3146 |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{dpa})}$                        | 3197     | 3115 | 3057 |          |      |      | 2929     | 3072 | 3082 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{(\text{dpa})}$              | 2915     | 3098 | 3055 | 2925     | 3070 | 3089 |          |      |      |
| $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)_{(\text{dpa})}$            | 2916     | 2962 | 2883 | 2705     | 2954 | 3024 | 2725     | 2980 | 3017 |
| $\nu_s(\text{CH}_2)_{(\text{dpa})}$                      | 2856     | 2890 | 2841 | 2612     | 2889 | 2931 | 2600     | 2900 | 2953 |
| $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{(\text{Hchel})}$              | 1640     | 1654 | 1673 | 1643     | 1697 | 1793 | 1650     | 1688 | 1790 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{(\text{Hchel})}$    | 1617     | 1508 | 1574 | 1602     |      | 1647 | 1600     | 1650 | 1640 |
| $\nu(\text{halka})_{(\text{dpa})}$                       | 1590     | 1584 | 1539 | 1442     | 1564 | 1511 |          | 1563 | 1522 |
| $\nu(\text{halka})_{(\text{Hchel})}$                     | 1482     | 1454 | 1468 | 1484     | 1570 | 1638 | 1500     | 1564 | 1507 |
| $[\gamma(\text{CH})+\nu(\text{halka})]_{(\text{dpa})}$   | 1440     | 1438 | 1460 |          | 1425 | 1426 | 1450     | 1450 | 1490 |
| $[\gamma(\text{CH})+\nu(\text{halka})]_{(\text{Hchel})}$ | 1394     | 1391 | 1375 | 1400     | 1462 | 1482 | 1400     | 1418 | 1482 |
| $\text{hs}_{(\text{Hchel})}$                             | 1025     | 983  | 987  | 1020     | 1017 | 1046 | 1020     | 1008 | 1057 |
| $\text{hs}_{(\text{dpa})}$                               | 975      | 982  | 982  | 969      | 995  | 1022 | 965      | 988  | 1019 |
| $\omega(\text{CH})(\text{o.p.})_{(\text{Hchel})}$        | 792      | 763  | 801  | 924      | 882  | 909  | 924      | 880  | 909  |
| $\omega(\text{CH})(\text{o.p.})_{(\text{dpa})}$          | 758      | 761  | 774  | 762      | 869  | 790  | 760      | 877  | 824  |

s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanması;  $\nu$ : gerilme;  $\delta$ : makaslama;  $\omega$ : dalgalanma; o.p.: düzlem dışı;  $\gamma$ : sallanma titreşimlerinin temsilidir.

**Çizelge 4.38.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**7**) ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**8**) komplekslerine ait deneysel ve hesaplamalı titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Titreşimler                                              | (7)      |      |      | (8)      |      |      |
|----------------------------------------------------------|----------|------|------|----------|------|------|
|                                                          | Deneysel | DFT  | HF   | Deneysel | DFT  | HF   |
| $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{kristal})}$        | 3500     | 3694 | 3721 |          |      |      |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O})_{(\text{kristal})}$           |          | 3584 | 3622 |          |      |      |
| $\nu(\text{OH})_{(\text{Hchel})}$                        | 3370     | 3433 | 3648 | 3400     | 3656 | 3390 |
| $\nu(\text{NH})_{(\text{dipa})}$                         | 3200     | 3478 | 3444 | 3200     | 3285 | 3044 |
| $\nu_{as}(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$                   | 3150     | 3119 | 3297 | 3150     | 3113 | 2886 |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{Hchel})}$                      | 3020     | 3232 | 3057 | 3010     | 3076 | 2878 |
| $\nu_s(\text{CH})_{(\text{dipa})}$                       | 2700     | 3093 | 3049 | 2720     | 3090 | 2852 |
| $\nu_{as}(\text{CH})_{(\text{dipa})}$                    | 2950     | 3105 | 3056 | 2970     | 3105 | 2869 |
| $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{(\text{Hchel})}$              | 1667     | 1726 | 1759 | 1670     | 1703 | 1579 |
| $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})_{(\text{Hchel})}$           | 1600     | 1693 | 1738 | 1590     | 1687 | 1564 |
| $\nu(\text{halka})_{(\text{dipa})}$                      | 1590     | 1592 | 1618 | 1585     | 1690 | 1566 |
| $\nu(\text{halka})_{(\text{Hchel})}$                     | 1530     | 1573 | 1586 | 1538     | 1590 | 1474 |
| $[\gamma(\text{OH})+\nu(\text{halka})]_{(\text{Hchel})}$ | 1500     | 1568 | 1613 | 1490     | 1565 | 1453 |
| $[\gamma(\text{CH})+\nu(\text{halka})]_{(\text{dipa})}$  | 1410     | 1469 | 1482 | 1420     | 1469 | 1361 |
| $[\gamma(\text{CH})+\nu(\text{halka})]_{(\text{Hchel})}$ | 1430     | 1476 | 1488 | 1440     | 1421 | 1318 |
| $\nu(\text{C-O})_{(\text{Hchel})}$                       | 1270     | 1263 | 1264 | 1250     | 1233 | 1272 |
| $\gamma(\text{h})_{(\text{Hchel})}$                      | 1105     | 1149 | 1150 | 1110     | 1123 | 1041 |
| $\gamma(\text{h})_{(\text{dipa})}$                       | 1095     | 1138 | 1145 | 1100     | 1087 | 1008 |
| $\text{hs}_{(\text{Hchel})}$                             | 1060     | 1042 | 1043 | 1050     | 1021 | 946  |
| $\text{hs}_{(\text{dipa})}$                              | 1000     | 983  | 978  | 1030     | 985  | 914  |
| $\omega(\text{CH})(\text{o.p.})_{(\text{Hchel})}$        | 920      | 884  | 899  | 910      | 881  | 817  |
| $\omega(\text{CH})(\text{o.p.})_{(\text{dipa})}$         | 810      | 845  | 854  | 807      | 878  | 814  |
| $\gamma(\text{h})_{(\text{Hchel})}$                      | 610      | 610  | 622  | 608      | 623  | 612  |

s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanması;  $\nu$ : gerilme;  $\omega$ : dalgalanma; o.p: düzlem dışı;  $\gamma$ : sallanma titreşimlerinin temsilidir

#### 4.4.3 Hesaplamalı UV-Vis çalışmaları

Bu bölümde elektronik soğurma enerjileri, osilatör şiddeti ve ilk 20 izinli dublet-dublet [Cu(II) ve Ni(II)], singlet-singlet [Ni(II), Cd(II), Zn(II)], triplet-triplet [Ni(II)] spin geçişi TD-DFT/PCM yöntemi kullanılarak üç farklı çözücü (saf su, etanol ve metanol) için hesaplandı. Çözücü etkisi PCM (Polarizable Continuum Model) (Tomasi ve diğ., 1998) modeli kullanılarak dikkate alındı. Elektronik geçişlere en büyük katkıların hangi moleküler yörüngemsilerden geldiği SWizard programı (Gorelsky, 2010) kullanılarak belirlendi. Ayrıca metal iyonu ve ligantlardan moleküler yörüngemsilere gelen katkılar SWizard programı kullanılarak yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalı UV-Vis çalışmalarıda DFT yöntemi deneysel sonuçlarla uyumlu iken HF metodu elektronik geçişlerin gerçekleştiği dalga boylarını hesaplamada yetersiz kalmıştır.

Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için elektronik geçişlerde β-spin moleküler yörüngemsileri baskın olduğu için yalnızca β-spin moleküler yörüngemsileri dikkate alınmıştır. Elektronik geçişlerde etkin rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.59'da verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.39'da özetlenmiştir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine Cu(II) (%53), *Hchel* (%20) ve *pym* (%17) ligantlarından katkı gelirken, LUMO yörüngemsilerine Cu  $d_{x^2-y^2}$  (%57), *Hchel* (%31) ve *pym* (%12) ligantlarından katkı gelmektedir. Hesaplamalar,  $d_{Cu}$  yörüngemsilerinin HOMO-3 (%26), HOMO-1 (%47), HOMO-9 (%28) moleküler yörüngemsilerine katkısı olurken, *Hchel* ligantının HOMO-1 (%40), HOMO-2 (%90), HOMO-5 (%76), HOMO-6 (%78) ve HOMO-8 (%87) moleküler yörüngemsilerine katkısı olduğunu göstermektedir. *Pym* ligantının ise HOMO-4 (%66) moleküler yörüngemsisine önemli katkıda bulunduğu görülmektedir.

[Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksi için elektronik geçişlerde yalnızca β-spin moleküler yörüngemsileri dikkate alınmıştır. Elektronik geçişlerde aktif rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.60'da verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.40'da verilmektedir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine temel katkı Ni(II) (%40), *Hchel* (%34), *mpd* (%13) ve aqua (%2) ligantlarından gelmektedir.  $d_{Ni}$  yörüngemsileri için HOMO-1 (%43) moleküler yörüngemsi önemli olurken, *Hchel* ligantından HOMO-2 (%73), HOMO-3 (%92), HOMO-4 (%62), HOMO-5 (%86) ve HOMO-6 (%80) moleküler

yörüngemsilerine önemli katkılar geldiği görülür. LUMO(%96), LUMO+1(%97), HOMO-9(%75) ve HOMO-10(%72) moleküler yörüngemsilerine ise *mpd* ligantından önemli katkılar gelmektedir.

$[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin dimerik birimi için elektronik geçişler hesaplanmıştır. Elektronik geçişlerde aktif rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.61’de verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.41’de verilmektedir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine *Hchel* (%90), Cd (%6) ve *dpa* (%4) ligantlarından katkı gelmektedir. *Hchel* ligantının HOMO-1 (%96), HOMO-4 (%74), HOMO-5 (%68), HOMO-6 (%96), HOMO-7 (%78) ve HOMO-8(%95) moleküler yörüngemsilerine önemli ölçüde katkısı olurken, *dpa* ligantının LUMO (%88), LUMO+1 (%95) ve HOMO-3 (%50) moleküler yörüngemsilerine katkısı olmaktadır.

$[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksi için elektronik geçişlerde aktif rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.62’de verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.42’de verilmektedir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine *Hchel* (%56), Zn (%7) ve *dpa* (%36) ligantlarından katkı gelmektedir. *Hchel* ligantının LUMO (%98), HOMO-1 (%49), HOMO-2 (%91), HOMO-3 (%90), HOMO-6 (%94) ve HOMO-7 (%85) moleküler yörüngemsilerine önemli ölçüde katkısı olurken, *dpa* ligantının LUMO+2 (%98), HOMO-4 (%75) ve HOMO-8 (%57) moleküler yörüngemsilerine katkı sağladığı görülür.

$[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksi için elektronik geçişlerde etkin rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.63’de verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.43’de verilmektedir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine temel katkı Ni (%67), *Hchel* (%12) ve *dpa* (%16) ligantlarından gelmektedir.  $d_{\text{Ni}}$  yörüngemsileri için HOMO-1 (%72) moleküler yörüngemsisi önemli olurken, *Hchel* ligantından HOMO-2 (%45), HOMO-3 (%98), HOMO-4 (%44), HOMO-5 (%95), HOMO-6 (%77) ve HOMO-7 (%83) moleküler yörüngemsilerine önemli katkılar gelmektedir. LUMO(%21), LUMO+2 (%93), HOMO-8 (%94) ve HOMO-9 (%88) moleküler yörüngemsilere ise *dpa* ligantından katkılar içerir.

$[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  kompleksi için elektronik geçişlerde yalnızca  $\beta$ -spin moleküler yörüngemsileri dikkate alınmıştır. Elektronik geçişlerde aktif rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.64’de verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.44’de verilmektedir. Kompleksin

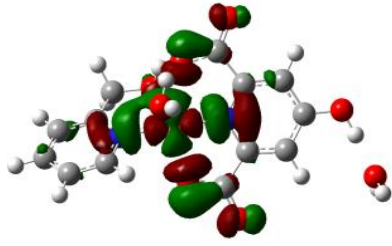
HOMO yörüngemsilerine Cu (%63), *Hchel* (%15) ve *mpd* (%4) ligantlarından katkı gelirken, LUMO yörüngemsilerine Cu  $d_x^2 - y^2$  (%66), *Hchel* (%28) ve *mpd* (%6) ligantlarından katkı gelmektedir. Hesaplamalar,  $d_{Cu}$  yörüngemsilerinin HOMO-3 (%28), HOMO-5 (%21), HOMO-10 (%49) ve HOMO-10 (%49) moleküler yörüngemsilerine, *Hchel* ligantının HOMO-1 (%97), HOMO-2 (%80), HOMO-3 (%68), HOMO-4 (%91), HOMO-6 (%85) ve HOMO-7 (%84) moleküler yörüngemsilerine katkısı olduğunu göstermektedir. *Mpd* ligantının ise LUMO+1 (%48), HOMO-8 (%85) ve HOMO-9 (%71) moleküler yörüngemsilerine önemli katkıda bulunduğu görülmektedir.

$[Ni(Hchel)_2] \cdot 2dipaH \cdot 5H_2O$  kompleksi için elektronik geçişlerde aktif rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.65’de verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.45’de verilmektedir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine temel katkı *dipa* (%99) ligantından gelirken, *dipa* ligantının diğer katkısı HOMO-8 (%40) moleküler yörüngemsisine olmuştur.  $d_{Ni}$  yörüngemsileri için HOMO-1 (%31) ve LUMO (%48) moleküler yörüngemsileri önemli olurken, *Hchel* ligantından HOMO-1 (%69), HOMO-2 (%99), HOMO-3 (%97), HOMO-4 (%90), HOMO-6 (%94), HOMO-7 (%92), HOMO-9 (%88), HOMO-10 (%86) ve LUMO+2 (%63) moleküler yörüngemsilerine önemli katkılar gelmektedir.

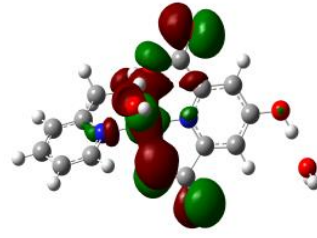
$[Ni(Hchel)(dipa)] \cdot C_2H_5OH$  kompleksi için elektronik geçişlerde aktif rol oynayan işgal edilmiş-edilmemiş birkaç moleküler yörüngemsi Şekil 4.66’da verilmiştir. Hesaplanan elektronik geçişler ise Çizelge 4.46’da verilmektedir. Kompleksin HOMO yörüngemsilerine temel katkı *dipa* (%86) ligantından gelmektedir.  $d_{Ni}$  yörüngemsileri için HOMO-1 (%53), HOMO-2 (%47) ve HOMO-4 (%51) moleküler yörüngemsileri önemli katkı sağlarken, *Hchel* ligantından LUMO (%89), HOMO-2 (%47), HOMO-3 (%76), HOMO-5 (%93), HOMO-6 (%81) ve HOMO-7/HOMO-9 (%76) moleküler yörüngemsilerine katkılar gelmektedir.

**Çizelge 4.39.** Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

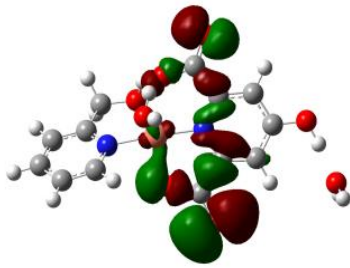
| Çözücü  | Deneysel<br>λ (nm) | DFT/UB3LYP/6-31G (d, p) |                     |                     |
|---------|--------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
|         |                    | λ (nm)                  | osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar     |
| Saf Su  | 796                | 793                     | 0,0002              | H-3(β)→L(β)(+43%)   |
|         |                    | 708                     | 0,0003              | H-1(β)→L(β)(+19%)   |
|         |                    | 653                     | 0,0012              | H-19(β)→L(β)(+28%)  |
|         |                    | 345                     | 0,0003              | H(α)→L(α)(+68%)     |
|         | 267                | 310                     | 0,0071              | H-2(β)→L(β)(+49%)   |
|         |                    | 305                     | 0,0016              | H-1(β)→L(β)(+55%)   |
|         |                    | 303                     | 0,0033              | H-2(β)→L(β)(+22%)   |
|         |                    | 299                     | 0,0046              | H-4(β)→L(β)(+79%)   |
|         | 218                | 288                     | 0,0132              | H-5(β)→L(β)(+51%)   |
| Metanol | 789                | 794                     | 0,0002              | H-3(β)→L(β)(+46%)   |
|         |                    | 708                     | 0,0003              | H-1(β)→L(β)(+19%)   |
|         |                    | 653                     | 0,0012              | H-17(β)→L(β)(+29%)  |
|         | 268                | 311                     | 0,0071              | H-2(β)→L(β)(+53%)   |
|         |                    | 308                     | 0,0006              | H-7(β)→L+1(β)(+13%) |
|         |                    | 305                     | 0,0031              | H-2(β)→L(β)(+14%)   |
|         |                    | 299                     | 0,0041              | H-4(β)→L(β)(+67%)   |
|         |                    | 298                     | 0,0021              | H(β)→L+1(β)(+47%)   |
|         | 213                | 288                     | 0,0131              | H-5(β)→L(β)(+55%)   |
| Etanol  | 792                | 794                     | 0,0002              | H-3(β)→L(β)(+47%)   |
|         |                    | 708                     | 0,0003              | H-1(β)→L(β)(+19%)   |
|         |                    | 653                     | 0,0012              | H-17(β)→L(β)(+29%)  |
|         | 267                | 312                     | 0,0072              | H-2(β)→L(β)(+54%)   |
|         |                    | 308                     | 0,0008              | H-7(β)→L+1(β)(+13%) |
|         |                    | 305                     | 0,0025              | H-1(β)→L(β)(+49%)   |
|         |                    | 299                     | 0,0025              | H-4(β)→L(β)(+38%)   |
|         |                    | 298                     | 0,0041              | H-4(β)→L(β)(+44%)   |
|         | 214                | 289                     | 0,0130              | H-5(β)→L(β)(+56%)   |



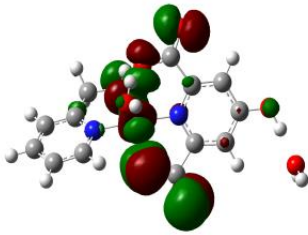
**LUMO**  
(-1.997 eV)



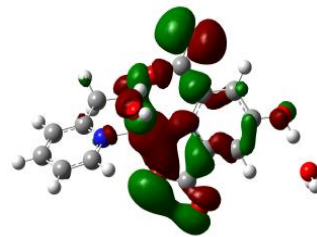
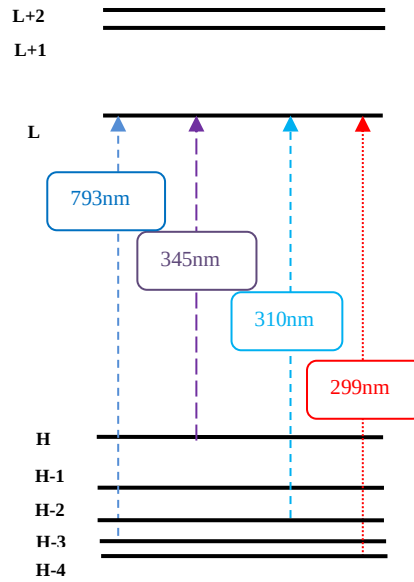
**HOMO-2**  
(-6.566 eV)



**HOMO**  
(-6.307 eV)



**HOMO-1**  
(-6.514 eV)

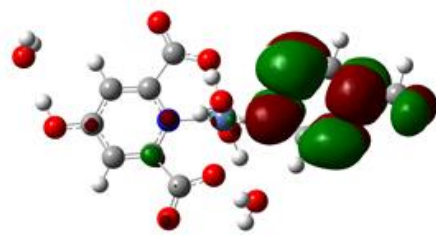


**HOMO-3**  
(-6.751 eV)

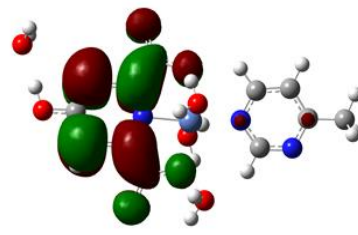
**Şekil 4.59.** Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için DFT/UB3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngesi enerji düzeyleri ve geçişler

**Çizelge 4.40.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

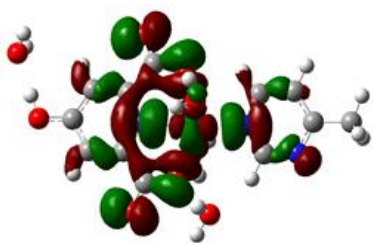
| Çözücü         | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT/UB3LYP/6-31G (d) |                     |                                                   |
|----------------|----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------------------------|
|                |                            | $\lambda$ (nm)       | Osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar                                   |
| <b>Saf Su</b>  | 737                        | 755                  | 0,0004              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+5( $\beta$ )(+48%) |
|                | 510                        | 518                  | 0,0001              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+5( $\beta$ )(+56%)   |
|                |                            | 347                  | 0,0009              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ )(+77%) |
|                |                            | 341                  | 0,0008              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ )(+71%)   |
|                | 287                        | 307                  | 0,0047              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+46%)     |
|                |                            | 291                  | 0,0008              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+69%)   |
|                |                            | 288                  | 0,0025              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+66%) |
|                |                            | 281                  | 0,0037              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+39%)   |
| <b>Metanol</b> | 750                        | 754                  | 0,0004              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+5( $\beta$ )(+51%)   |
|                | 507                        | 518                  | 0,0001              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+52%)     |
|                |                            | 348                  | 0,0010              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ )(+76%) |
|                |                            | 342                  | 0,0006              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ )(+73%)   |
|                | 283                        | 308                  | 0,0048              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+46%)     |
|                |                            | 291                  | 0,0008              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+65%)   |
|                |                            | 288                  | 0,0024              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+61%) |
|                |                            | 282                  | 0,0036              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+37%)   |
| <b>Etanol</b>  | 736                        | 754                  | 0,0004              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+5( $\beta$ )(+53%)   |
|                | 510                        | 517                  | 0,0001              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+5( $\beta$ )(+49%)   |
|                |                            | 348                  | 0,0010              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ )(+75%) |
|                |                            | 342                  | 0,0006              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ )(+72%)   |
|                | 290                        | 308                  | 0,0049              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+46%)     |
|                |                            | 292                  | 0,0007              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+63%)   |
|                |                            | 288                  | 0,0025              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+57%) |
|                |                            | 282                  | 0,0036              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+39%)     |



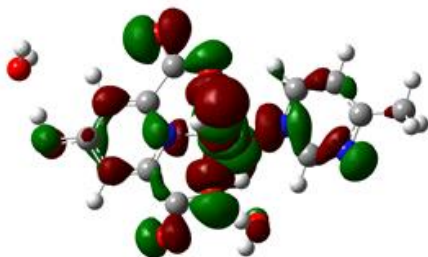
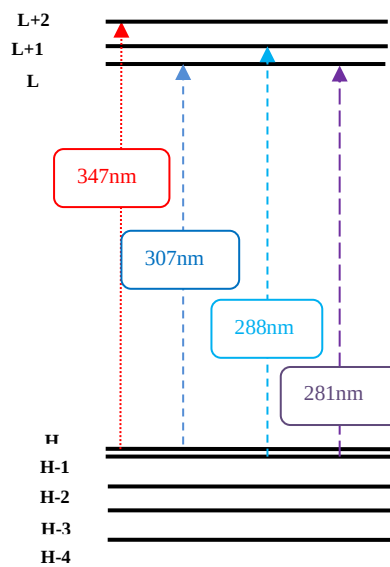
**LUMO**  
(-1.553 eV)



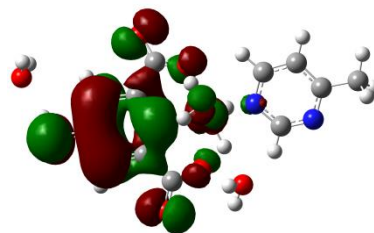
**LUMO+1**  
(-1.420 eV)



**HOMO**  
(-6.043 eV)



**HOMO-1**  
(-6.939 eV)

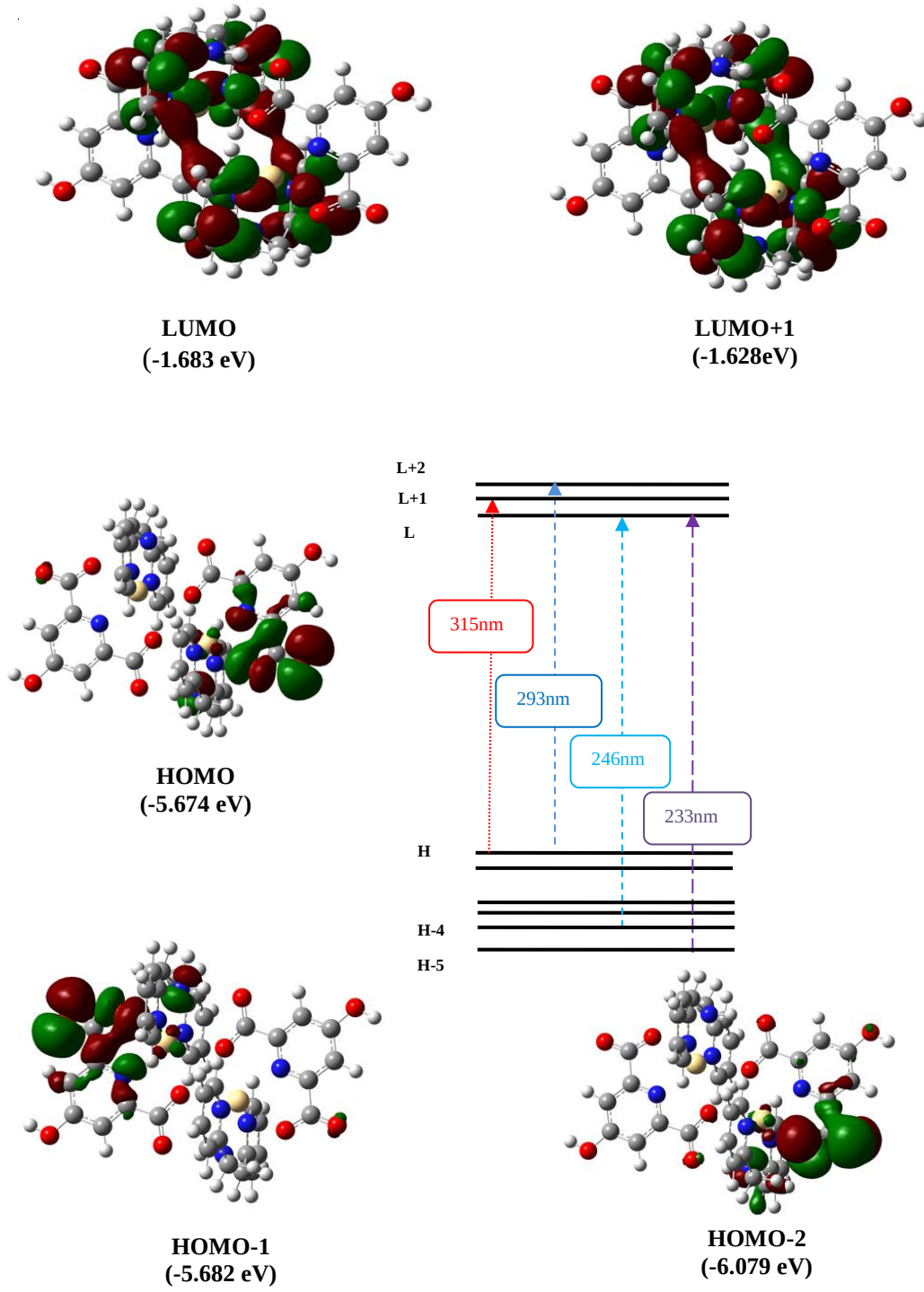


**HOMO-2**  
(-6.974 eV)

**Şekil 4.60.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngesi enerji düzeyleri ve geçişler

**Çizelge 4.41.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

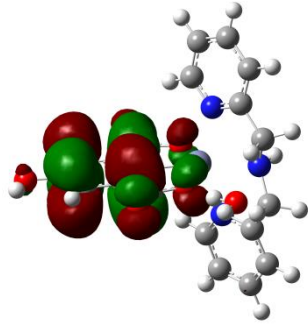
| Çözücü  | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT-B3LYP/SDD  |                     |                 |
|---------|----------------------------|----------------|---------------------|-----------------|
|         |                            | $\lambda$ (nm) | Osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar |
| Saf Su  | 313                        | 315            | 0,0003              | H→L+1(+40%)     |
|         |                            | 293            | 0,0013              | H→L+2(+57%)     |
|         |                            | 287            | 0,0016              | H→L+3(+94%)     |
|         | 263                        | 257            | 0,0026              | H→L+4(+90%)     |
|         |                            | 256            | 0,0039              | H→L+5(+92%)     |
|         |                            | 246            | 0,0034              | H-4→L+1(+23%)   |
|         | 241                        | 244            | 0,0135              | H-5→L+1(+49%)   |
|         | 233                        | 239            | 0,0132              | H-5→L(+43%)     |
| Metanol | 313                        | 315            | 0,0003              | H→L+1(+39%)     |
|         |                            | 294            | 0,0014              | H→L+2(+61%)     |
|         |                            | 288            | 0,0016              | H→L+3(+92%)     |
|         | 255                        | 258            | 0,0023              | H→L+4(+84%)     |
|         |                            | 256            | 0,0040              | H→L+5(+85%)     |
|         |                            | 248            | 0,0020              | H-3→L+1(+43%)   |
|         | 240                        | 245            | 0,0150              | H-4→L+1(+33%)   |
|         |                            | 240            | 0,0065              | H-5→L(+21%)     |
| Etanol  | 313                        | 315            | 0,0003              | H→L+1(+38%)     |
|         |                            | 293            | 0,0014              | H→L+2(+59%)     |
|         |                            | 288            | 0,0016              | H→L+3(+91%)     |
|         | 260                        | 258            | 0,0016              | H→L+4(+46%)     |
|         |                            | 256            | 0,0034              | H→L+5(+91%)     |
|         |                            | 248            | 0,0020              | H-3→L+1(+46%)   |
|         | 240                        | 246            | 0,0163              | H-4→L+1(+51%)   |
|         |                            | 241            | 0,0063              | H-2→L+2(+33%)   |



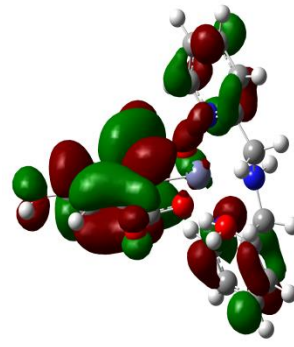
**Şekil 4.61.**  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri ve geçişler

**Çizelge 4.42.**  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

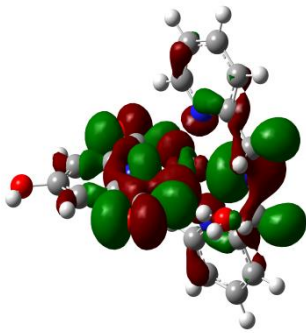
| Çözücü  | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT/B3LYP/6-31G (d, p) |                     |                                                     |
|---------|----------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
|         |                            | $\lambda$ (nm)         | osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar                                     |
| Saf Su  | 318                        | 296                    | 0,0002              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+66%)       |
|         |                            | 291                    | 0,0003              | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ )(+37%)   |
|         |                            | 271                    | 0,0039              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ )(+70%)     |
|         |                            | 267                    | 0,0028              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ )(+47%)     |
|         | 261                        | 259                    | 0,0034              | H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ )(+39%) |
|         |                            | 245                    | 0,0011              | H-5( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+51%)     |
|         | 230                        | 235                    | 0,0062              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+50%)   |
| Metanol | 315                        | 298                    | 0,0002              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+69%)       |
|         |                            | 292                    | 0,0003              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+39%)     |
|         |                            | 271                    | 0,0036              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ )(+66%)     |
|         | 265                        | 267                    | 0,0027              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ )(+45%)     |
|         |                            | 259                    | 0,0028              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ )(+59%)   |
|         | 244                        | 245                    | 0,0012              | H-6( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+58%)     |
|         |                            | 237                    | 0,0061              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+5( $\beta$ )(+60%)     |
| Etanol  | 313                        | 299                    | 0,0004              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+38%)     |
|         |                            | 271                    | 0,0014              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )+2(+66%)     |
|         |                            | 267                    | 0,0023              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ )(+37%)     |
|         | 264                        | 265                    | 0,0050              | H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ )(+43%)   |
|         |                            | 249                    | 0,0022              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ )(+36%)   |
|         | 240                        | 241                    | 0,0076              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+33%)     |
|         |                            | 238                    | 0,0037              | H-8( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+52%)     |



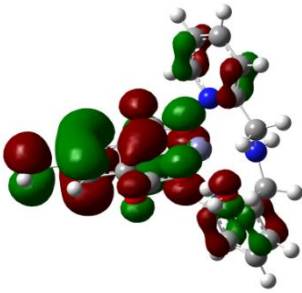
**LUMO**  
(-1.303 eV)



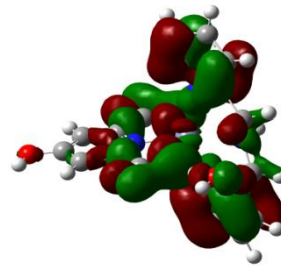
**LUMO+1**  
(-1.214 eV)



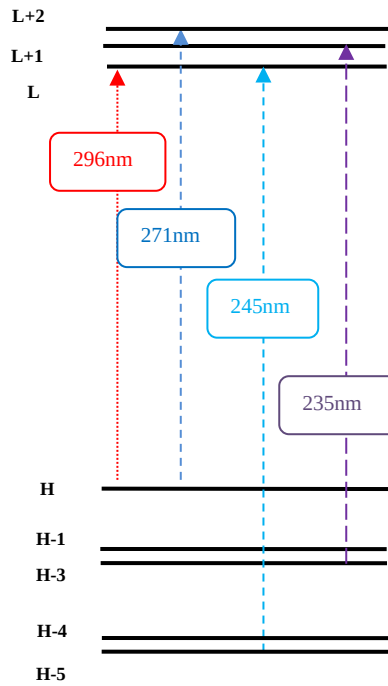
**HOMO**  
(-6.497 eV)



**HOMO-3**  
(-7.049 eV)



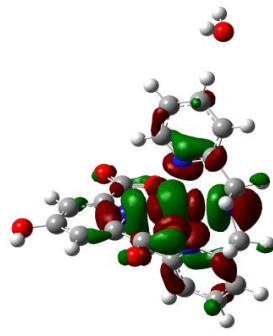
**HOMO-5**  
(-7.265 eV)



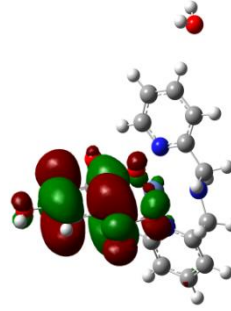
**Şekil 4.62.**  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngesi enerji düzeyleri ve geçişler

**Çizelge 4.43.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

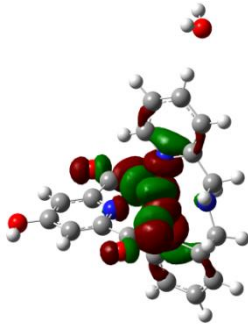
| Çözücü  | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT/B3LYP/6-31G (d, p) |                     |                                                            |
|---------|----------------------------|------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------|
|         |                            | $\lambda$ (nm)         | osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar                                            |
| Saf Su  | 750                        | 752                    | 0,0001              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+3(\beta)(+41\%)$     |
|         |                            | 481                    | 0,0015              | $\text{H}-3(\alpha) \rightarrow \text{L}+3(\alpha)(+42\%)$ |
|         | 441                        | 442                    | 0,0052              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)(+76\%)$     |
|         |                            | 339                    | 0,0177              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}(\beta)(+92\%)$     |
|         |                            | 324                    | 0,0310              | $\text{H}(\alpha) \rightarrow \text{L}+4(\alpha)(+85\%)$   |
|         | 320                        | 321                    | 0,1049              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)(+66\%)$   |
|         | 273                        | 276                    | 0,0096              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+2(\beta)(+69\%)$   |
| Metanol | 750                        | 753                    | 0,0001              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+3(\beta)(+44\%)$     |
|         |                            | 481                    | 0,0015              | $\text{H}-3(\beta) \rightarrow \text{L}+3(\beta)(+45\%)$   |
|         | 440                        | 444                    | 0,0051              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)(+76\%)$     |
|         |                            | 340                    | 0,0175              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}(\beta)(+92\%)$     |
|         |                            | 325                    | 0,0255              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+4(\beta)(+89\%)$     |
|         | 318                        | 322                    | 0,1104              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)(+70\%)$   |
|         | 270                        | 277                    | 0,0095              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+2(\beta)(+75\%)$   |
| Etanol  | 745                        | 739                    | 0,0001              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+3(\beta)(+86\%)$     |
|         |                            | 480                    | 0,0016              | $\text{H}-3(\beta) \rightarrow \text{L}+3(\beta)(+43\%)$   |
|         | 439                        | 438                    | 0,0053              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)(+79\%)$     |
|         |                            | 339                    | 0,0125              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+2(\beta)(+79\%)$     |
|         | 325                        | 326                    | 0,0178              | $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+4(\beta)(+95\%)$     |
|         |                            | 321                    | 0,1189              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)(+82\%)$   |
|         | 275                        | 278                    | 0,0094              | $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+2(\beta)(+83\%)$   |



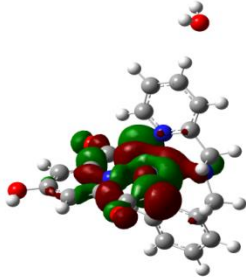
**LUMO**  
(-1.907 eV)



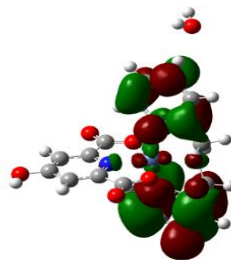
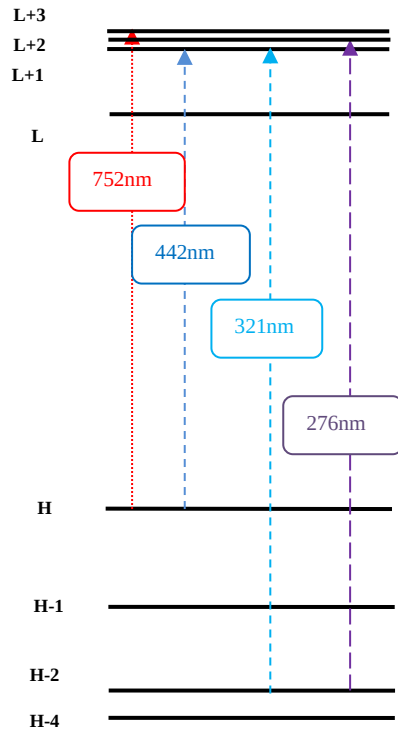
**LUMO+1**  
(-1.299 eV)



**HOMO**  
(-4.241 eV)



**HOMO-2**  
(-6.292 eV)

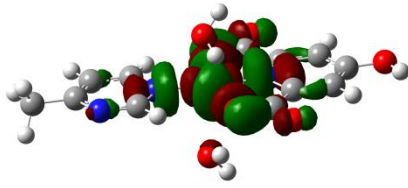


**LUMO+2**  
(-1.218 eV)

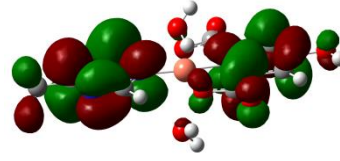
**Şekil 4.63.** [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngesi enerji düzeyleri

**Çizelge 4.44.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

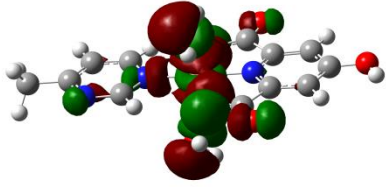
| Çözücü  | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT/UB3LYP/6-31G (d, p) |                     |                                                    |
|---------|----------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
|         |                            | $\lambda$ (nm)          | osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar                                    |
| Saf Su  | 600                        | 601                     | 0,0019              | H-17( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+47%)  |
|         | 318                        | 315                     | 0,0154              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+96%)   |
|         |                            | 301                     | 0,0004              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+19%) |
|         |                            | 292                     | 0,0193              | H-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+90%)   |
|         | 288                        | 289                     | 0,0009              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+37%)   |
|         |                            | 284                     | 0,0013              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+25%)      |
| Metanol | 601                        | 601                     | 0,0019              | H-17( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+47%)  |
|         | 315                        | 316                     | 0,0154              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+97%)   |
|         |                            | 301                     | 0,0004              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+17%) |
|         |                            | 292                     | 0,0191              | H-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+89%)   |
|         | 290                        | 289                     | 0,0009              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+40%)   |
|         |                            | 285                     | 0,0012              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+26%)    |
| Etanol  | 600                        | 601                     | 0,0020              | H-17( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+46%)  |
|         | 316                        | 317                     | 0,0157              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+97%)   |
|         |                            | 301                     | 0,0005              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+15%) |
|         |                            | 293                     | 0,0193              | H-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+89%)   |
|         |                            | 290                     | 0,0008              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+40%)   |
|         | 287                        | 285                     | 0,0011              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+27%)    |



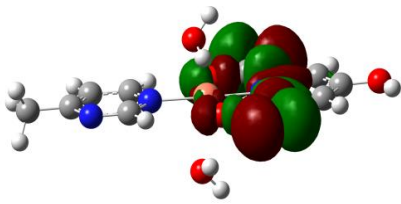
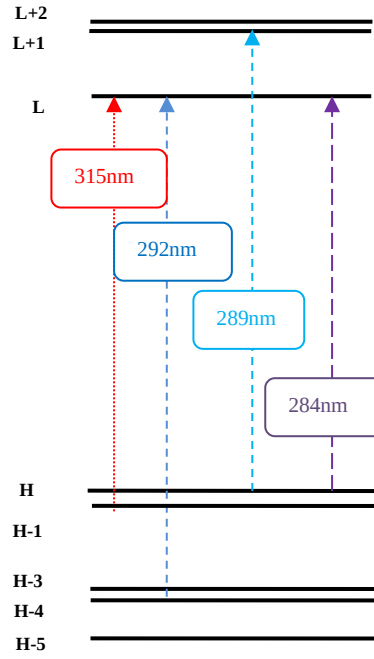
**LUMO**  
(-2.206 eV)



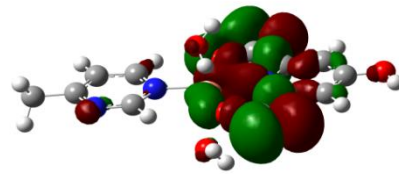
**LUMO+1**  
(-1.643 eV)



**HOMO**  
(-6.835 eV)



**HOMO-1**  
(-7.095 eV)

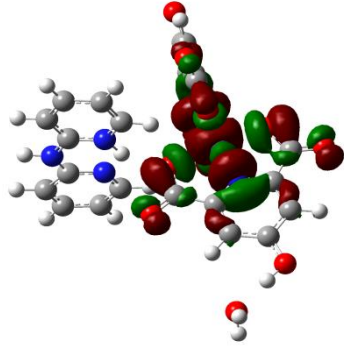


**HOMO-4**  
(-7.419 eV)

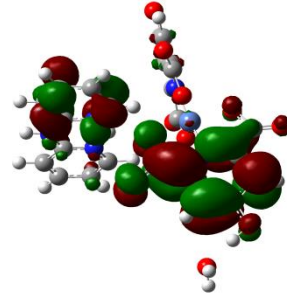
**Şekil 4.64.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri

**Çizelge 4.45.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

| Çözücü  | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT/UB3LYP/6-31G (d) |                     |                                                    |
|---------|----------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
|         |                            | $\lambda$ (nm)       | osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar                                    |
| Saf Su  | 530                        | 555                  | 0,0033              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+34%)   |
|         |                            | 500                  | 0,0060              | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+24%) |
|         |                            | 434                  | 0,0126              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+99%)   |
|         | 422                        | 427                  | 0,0039              | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+43%)   |
|         | 346                        | 414                  | 0,0025              | H-6( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+95%)   |
|         | 322                        | 391                  | 0,0111              | H-10( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+38%)   |
| Metanol | 531                        | 555                  | 0,0034              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+33%)   |
|         |                            | 500                  | 0,0059              | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+25%) |
|         |                            | 435                  | 0,0127              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+99%)   |
|         | 424                        | 427                  | 0,0032              | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+41%)   |
|         | 345                        | 415                  | 0,0027              | H-6( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+93%)   |
|         | 320                        | 391                  | 0,0109              | H-10( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+36%)   |
| Etanol  | 600                        | 555                  | 0,0034              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+31%)   |
|         | 316                        | 500                  | 0,0060              | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+26%) |
|         |                            | 435                  | 0,0130              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+99%)   |
|         |                            | 427                  | 0,0029              | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+44%)   |
|         |                            | 415                  | 0,0028              | H-6( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (+99%)   |
|         | 287                        | 391                  | 0,0110              | H-10( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ )(+40%)   |

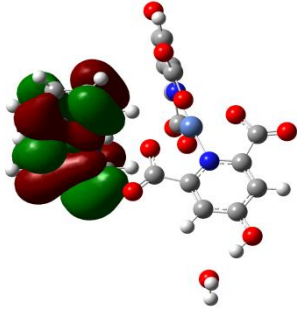


**LUMO**  
(-3.570 eV)

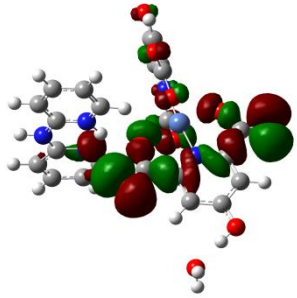
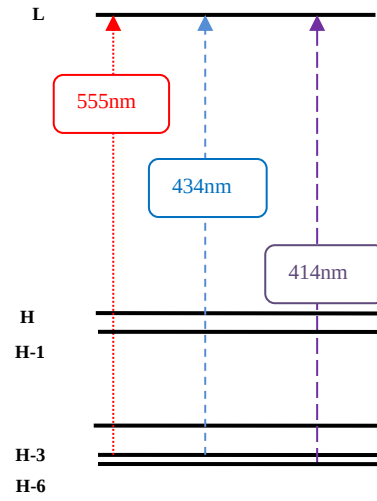


**LUMO+1**  
(-1.859 eV)

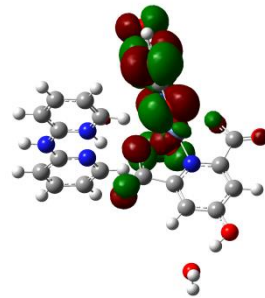
L+2  
L+1



**HOMO**  
(-6.360 eV)



**HOMO-3**  
(-7.286 eV)

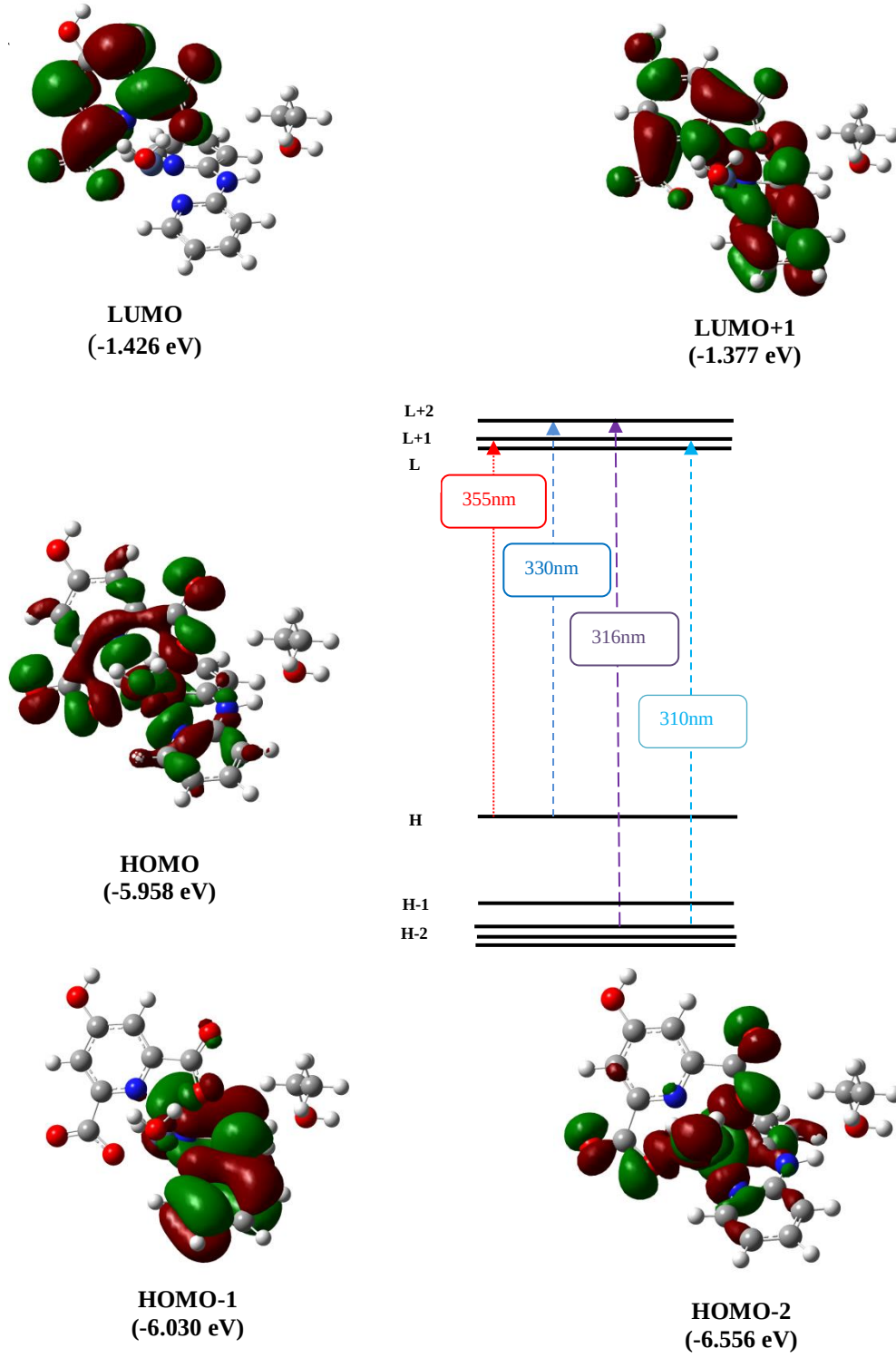


**HOMO-6**  
(-7.499 eV)

**Şekil 4.65.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngesi enerji düzeyleri

**Çizelge 4.46.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksi için deneysel ve hesaplamalı elektronik geçişler

| Çözücü  | Deneysel<br>$\lambda$ (nm) | DFT/UB3LYP/6-31G (d, p) |                     |                                                    |
|---------|----------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
|         |                            | $\lambda$ (nm)          | osilatör<br>şiddeti | Önemli Katkılar                                    |
| Saf Su  | 530                        | 543                     | 0,0003              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (+70%) |
|         |                            | 465                     | 0,0003              | H-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (+98%) |
|         | 404                        | 355                     | 0,0016              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+98%)   |
|         | 328                        | 330                     | 0,0046              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+99%)   |
|         | 316                        | 316                     | 0,0016              | H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+99%) |
|         |                            | 310                     | 0,1141              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+61%)  |
| Metanol | 530                        | 543                     | 0,0003              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (+69%) |
|         |                            | 466                     | 0,0003              | H-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (+95%) |
|         | 405                        | 356                     | 0,0016              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+93%)   |
|         | 328                        | 331                     | 0,0045              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+99%)   |
|         | 320                        | 316                     | 0,0013              | H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+99%) |
|         |                            | 311                     | 0,0915              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+50%)  |
| Etanol  | 531                        | 544                     | 0,0003              | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (+69%) |
|         |                            | 466                     | 0,0003              | H-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (+93%) |
|         | 405                        | 356                     | 0,0016              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (+91%)   |
|         | 328                        | 331                     | 0,0046              | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+99%)   |
|         | 320                        | 313                     | 0,0033              | H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (+44%) |
|         |                            | 311                     | 0,0834              | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )(+45%)  |



**Şekil 4.66.** [Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksi için DFT/B3LYP fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri

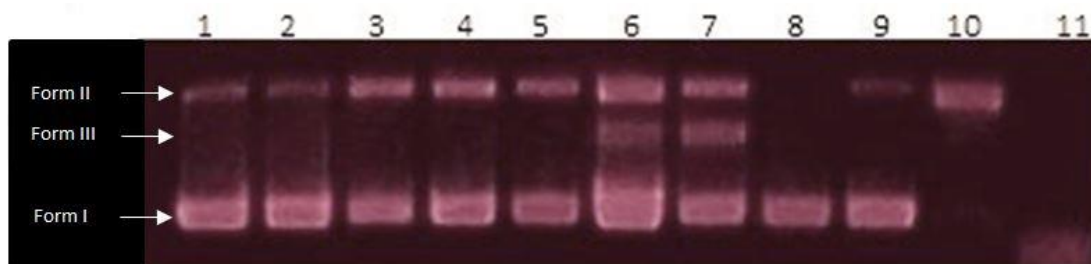
#### 4.5. DNA Kırma (Cleavage) Çalışmaları

DNA kırma yöntemi ile test edilecek komplekslerin DNA kırığı oluşturma potansiyelleri araştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin DNA'nın nükleotidlerine bağlanarak DNA'yı kırması sonucu DNA konformasyonlarında değişiklikler meydana gelmektedir. DNA'nın yapısında meydana gelen bu değişiklikler DNA'nın agaroz jel elektroforezindeki göçünü de etkilemektedir. Plazmid DNA'sının agaroz jelde üç formu gözlenebilir. Form I, DNA'nın sıkıca paketlenmiş halkasal (süperkoil) biçimidir. Sıkı ve küçük bir halkasal yapıya sahip olduğu için jelde hızlı hareket eder ve en altta bant oluşturur. Bazı metal iyonları ile etkileşim sonucunda süperkoil DNA'da küçük çentikler oluşmasıyla halkasal DNA'da bir miktar açılma gözlenmektedir. Bu forma açık halkasal form ya da form II adı verilmektedir. Form II agaroz jelde en üstte görülmektedir. Çeşitli antikanser ajanları ve metallonükleazların ileri seviye etkileşimi sonucunda DNA'da çift iplik kırıkları sebebiyle halkasal yapı açılmakta ve doğrusal form ya da form III oluşmaktadır. Form III agaroz jelde iki formun arasında bir model oluşturmaktadır (Akbaş ve diğ., 2013).

Bu tez çalışmamızda pBR322 kodlu plazmid DNA kullanılmıştır. Hat 1 ve Hat 2 kontrol noktaları olmak üzere yapılan elektroforetik çalışmada bileşiklerin 10000 ppm dozları kullanılmıştır.

$[Cu(Hchel)H_2O(pym)] \cdot H_2O$  (**3**),  $[Cd_2(dpa)_2(Hchel)_2] \cdot 2[Cd(dpa)(Hchel)] \cdot 6H_2O$  (**4**),  $[Zn(Hchel)(dpa)] \cdot H_2O$  (**5**) ve  $[Ni(Hchel)(dipa)] \cdot C_2H_5OH$  (**9**) komplekslerinin DNA üzerinde çentikler oluşturarak DNA'nın gevşek sarmal yapısında artışa sebep olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda Form I, Form II'ye dönüşmüştür. Form II'nin oluşması ile bu komplekslerin DNA topoizomerez aktivitesine sahip bileşikler olabileceği düşünülmektedir.  $[Cu(Hchel)(H_2O)_2(mpd)]$  (**10**) kompleksi ise DNA ile etkileşerek Form I tipini tamamen Form II'ye dönüştürmüştür. Bu kompleksin DNA'yı tamamen gevşek sarmal yapıya dönüştürdüğünü göstermektedir.  $[Ni(Hchel)(H_2O)_2(mpd)] \cdot 2H_2O$  (**6**) ve  $[Ni(Hchel)(dpa)] \cdot H_2O$  (**7**) komplekslerinde ise DNA'nın Form I, Form II ve Form III tipleri gözlenmiştir. Form II ve Form III tiplerinin oluşması DNA'nın süper sarmal yapısını bozarak lineer ve gevşek sarmal formun arttığını göstermektedir. Form III tipinin gözlenmesi bu komplekslerin cis-platin benzeri antikanser ajanları olabileceğini düşündürmektedir.

Çelidamik asitte **(11)** Form I, Form II ve Form III tiplerinin hiçbiri gözlenmemiştir. Bu nedenle çelidamik asit için DNA'nın tek zincirli halkasal formda olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.67).



**Şekil 4.67.** Sentezlenen komplekslerin pBR322 plazmid DNA ile etkileşiminin elektroforez görüntüleri

#### 4.6. Moleküler Kenetlenme Çalışmaları

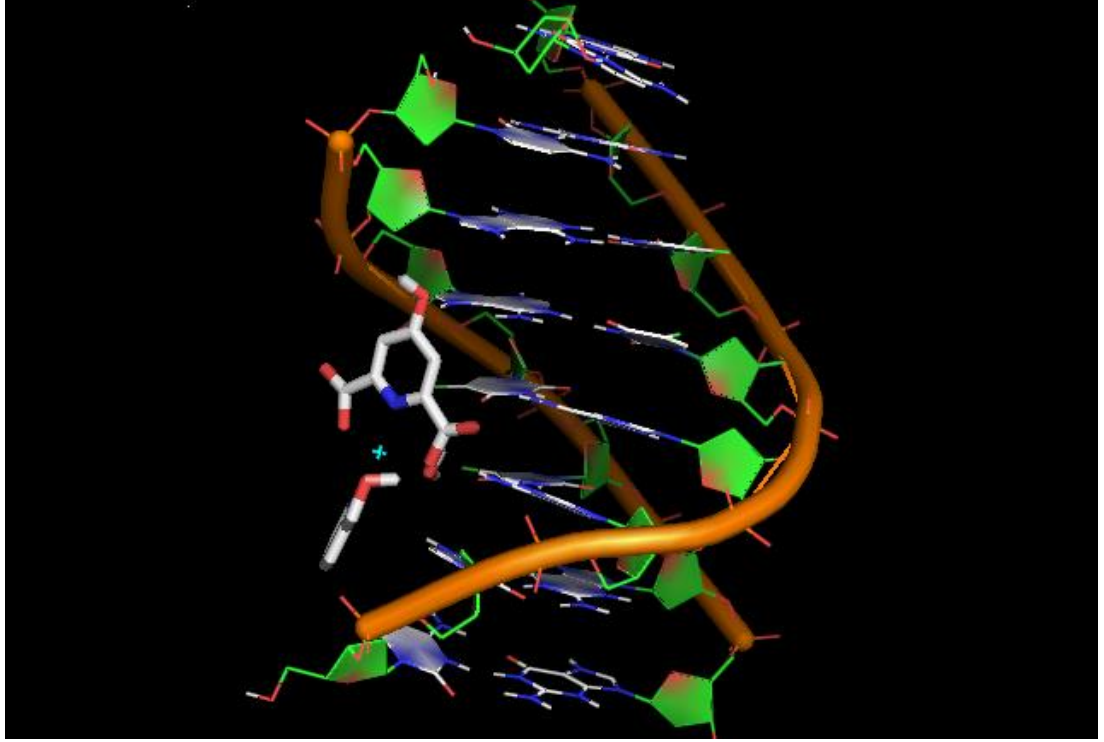
Protein Data Bank (URL-1) sitesinden B-DNA için 1z8v kodlu [8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> baz sıralı ve 1,75 Å çözünürlüklü] pdb kristal yapı dosyaları alınmıştır. AutoDock 4.2 programının (Morris ve diğ., 1998) Protein Refine Tool'u yardımı ile B-DNA yapısından su molekülleri çıkarıldı. Gerekli yük düzenlemeleri yapıldıktan sonra optimize edilen çelidamat koordinasyon bileşikler B-DNA yapısına içeresine dock edildi. B-DNA,  $x \times y \times z$  yönlerinde grid boyutları 46 x 46 x 66 ve grid bölgesi (spacing) 0.375 Å olacak şekilde bir kutuya yerleştirildi. Genetik algoritma olarak Lamarkyan genetik algoritması seçildi. Run sayısı 50 olarak ayarlandı ve en iyi 50 poz arasından minimum enerjili konformasyon belirlendi. Kenetlenme pozlarının görüntülenmesinde PyMOL programı (akademik çalışmalar için kullanım) deneme versiyonu kullanılmıştır (URL-2).

##### 4.6.1 Komplekslerin moleküler kenetlenmesi

Sentezlenen tüm komplekslerin minimum enerjili B-DNA'ya kenetlenmiş yapıları elde edilmiştir. Komplekslerle DNA arasında oluşan serbest bağlanma enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 4.55'de verilmiştir. Komplekslerin B-DNA ile olan etkileşimleri DNA'nın büyük oluk olarak adlandırılan bölgesinden gerçekleşmiştir.

[Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O ve [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] komplekslerinin B-DNA ile minimum enerjili kenetlenmiş yapısı Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'de gösterilmiştir. Komplekslerin 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> (B-DNA) ile gerçekleştirdiği hidrojen bağı etkileşimlerinin DNA bazlarından Adenin-N6 ve N7 atomları ile komplekslerin hidroksil ve karboksil oksijen atomları arasında olduğu tespit

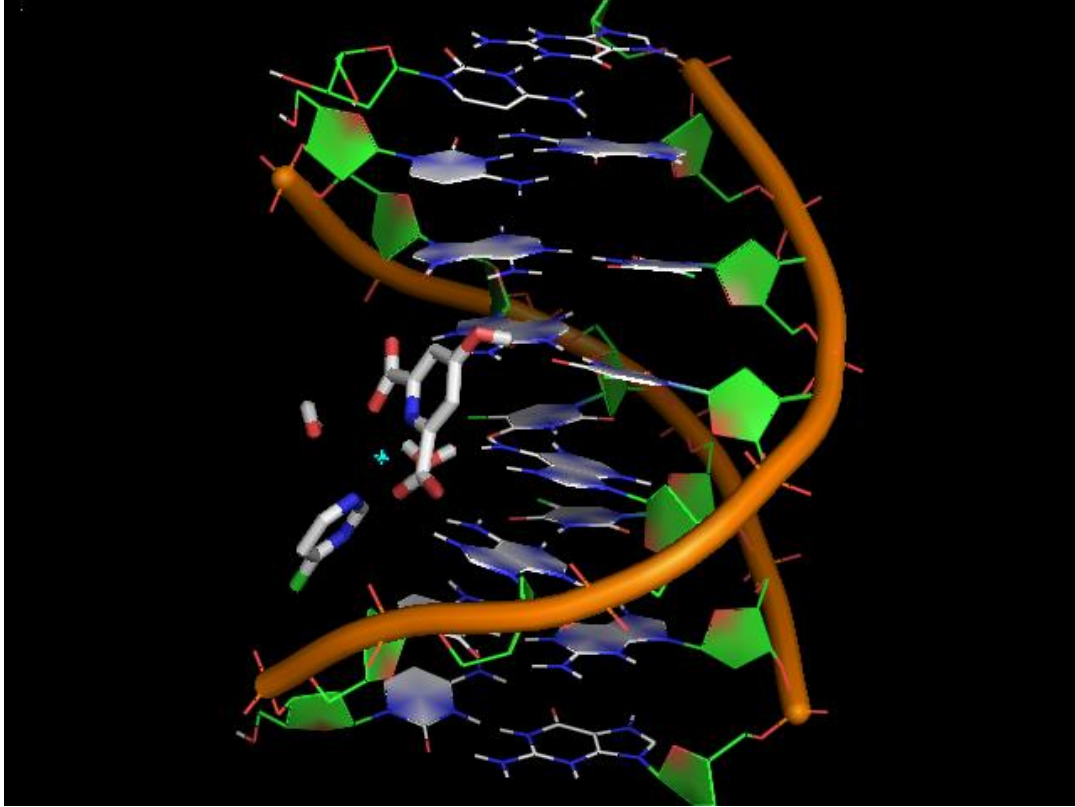
edilmiştir (Çizelge 4.47 ve Çizelge 4.48). Ayrıca Timin bazının karbonil oksijenleri (O4) ile Cu(II) komplekslerinin koordine olmuş su molekülü arasında hidrojen bağı etkileşimleri mevcuttur (Şekil 4.70 ve Şekil 4.71). Hesaplanan bağlanma enerjileri sırasıyla -5.93 ve -5.52 Kcal/mol olup literatürle uyumludur (Wang ve diğ., 2012).



**Şekil 4.68.** B-DNA-[Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu

**Çizelge 4.47.** [Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşimleri

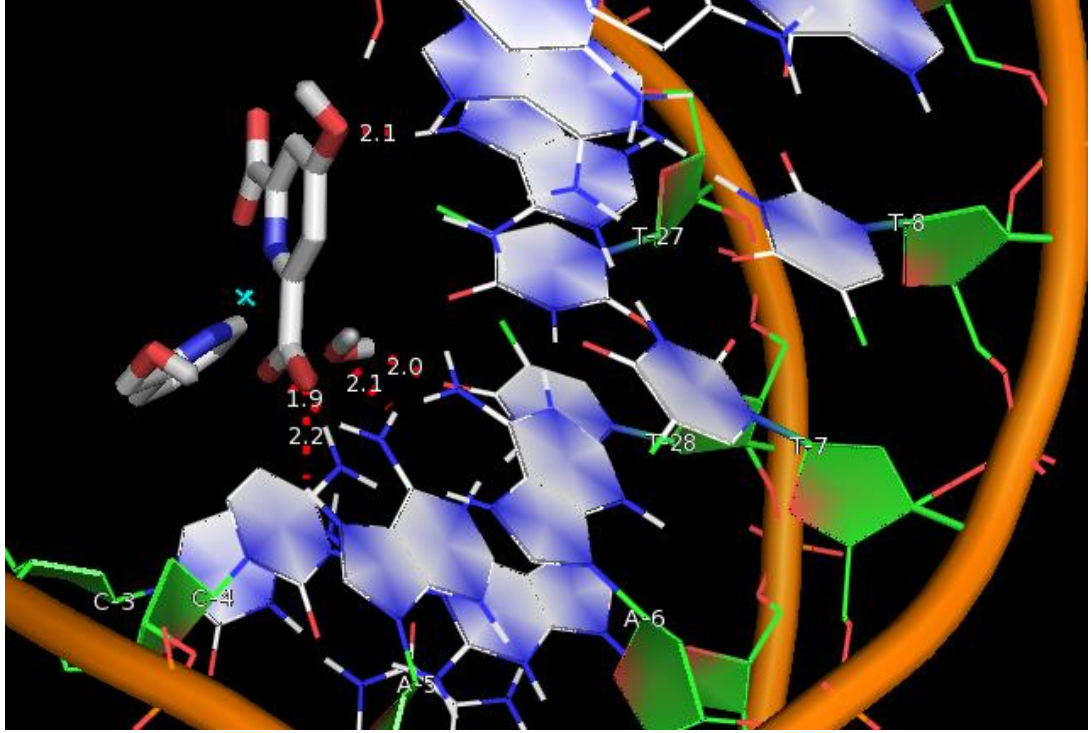
| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N7)A26            | O5(kompleks)   | 2.098      |
| H(N6)A5             | O2(kompleks)   | 1.905      |
| H(N7)A5             | O3(kompleks)   | 2.224      |
| H(N6)A5             | O7(kompleks)   | 2.133      |
| H5(kompleks)        | T28(O4)        | 1.951      |



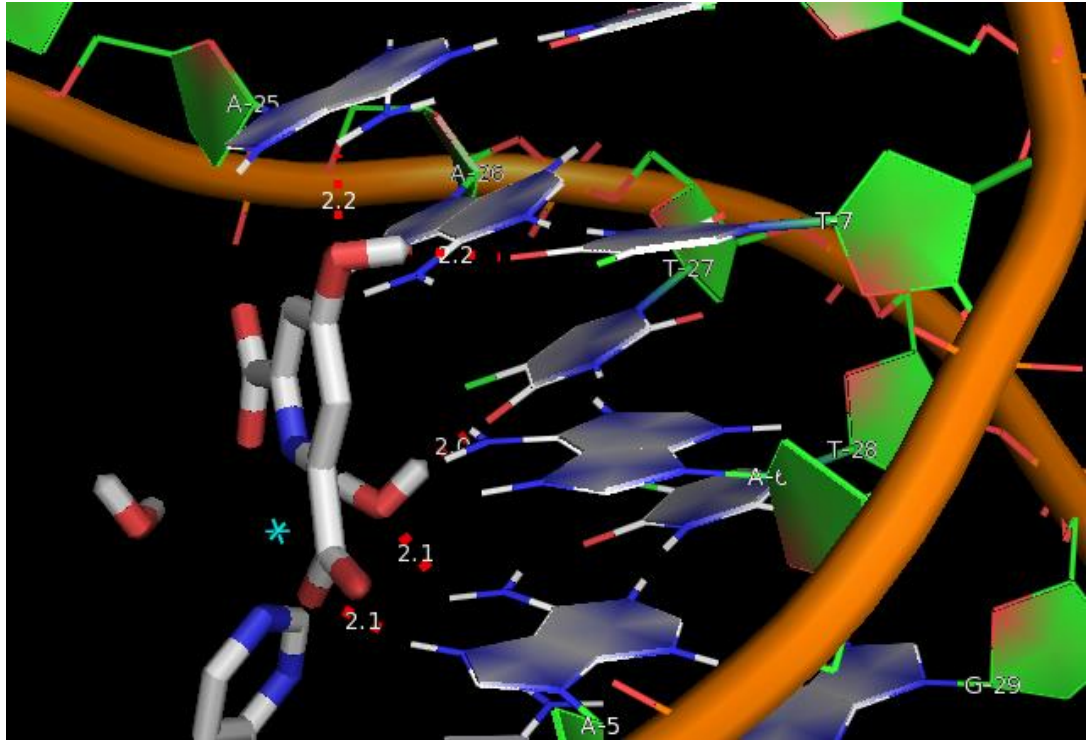
**Şekil 4.69.** B-DNA-[Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu

**Çizelge 4.48.** [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşimleri

| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N6)A25            | O5(kompleks)   | 2.231      |
| H(N6)A5             | O7(kompleks)   | 2.087      |
| H(N7)A5             | O1(kompleks)   | 2.085      |
| H5(kompleks)        | T7(O4)         | 2.161      |
| H7B(kompleks)       | T27(O4)        | 2.009      |

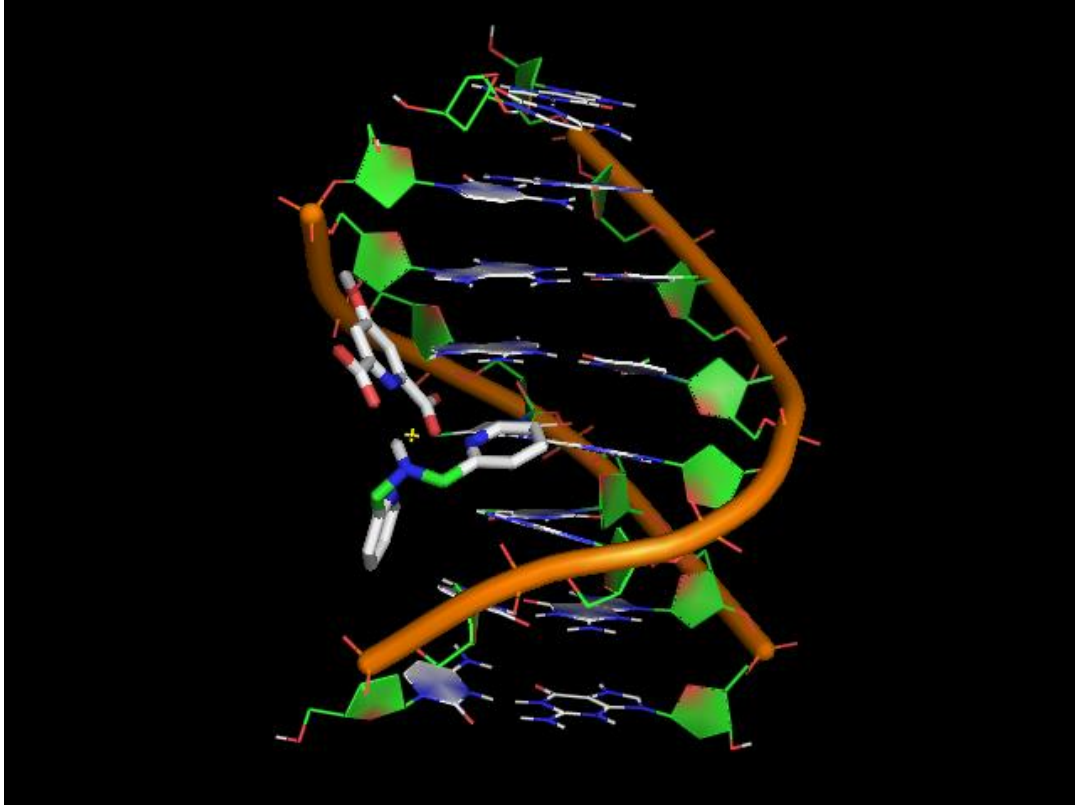


Şekil 4.70. B-DNA  $[Cu(Hchel)H_2O(pym)] \cdot H_2O$  kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları



Şekil 4.71. B-DNA  $[Cu(Hchel)(H_2O)_2(mpd)]$  kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları

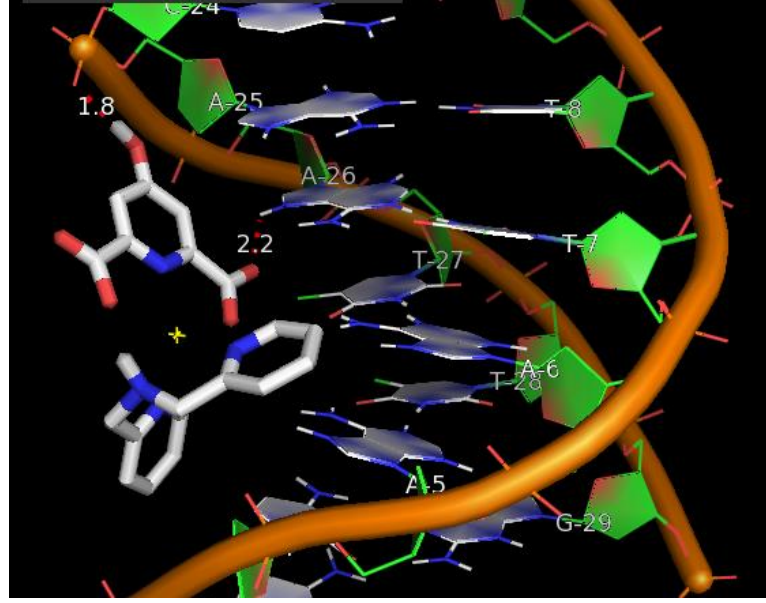
[Cd(dpa)(Hchel)] kompleksinin B-DNA ile minimum enerjili kenetlenmiş yapısı Şekil 4.72’de gösterilmiştir. Kompleksin 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> ile hidrojen bağı etkileşmelerinin (Çizelge 4.49) DNA bazlarından Adenin-N7 atomu ile [Cd(dpa)(Hchel)] kompleksinin hidroksil oksijen atomu ve karboksil oksijen atomu arasında olduğu görülmüştür (Şekil 4.73). Hesaplanan bağlanma enerjisi -5.76 Kcal/mol olup literatürle uyumludur (Mogren ve diğ., 2013).



**Şekil 4.72.** B-DNA-[Cd(Hchel)(dpa)] kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu

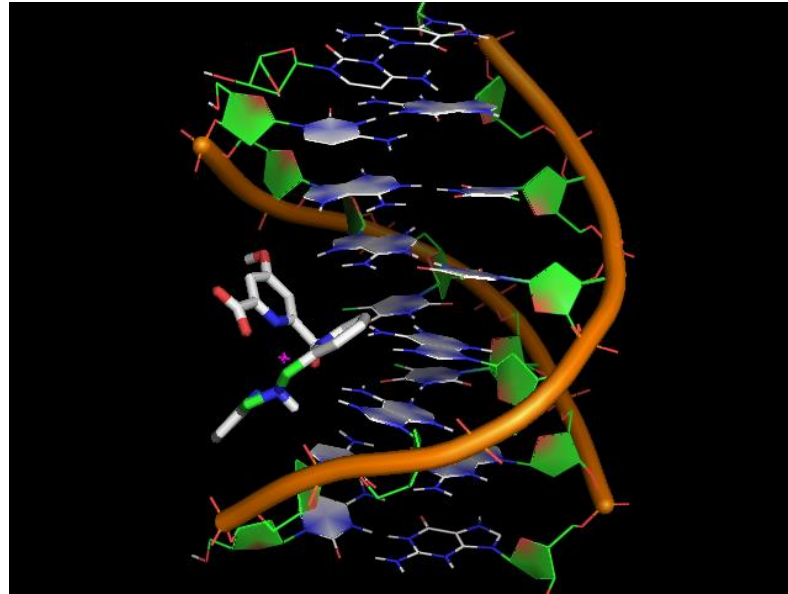
**Çizelge 4.49.** [Cd(Hchel)(dpa)] kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> baz sıralı B-DNA’nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşmeleri

| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N7)A26            | O3(kompleks)   | 2.154      |
| H5(kompleks)        | A25(O2P)       | 1.795      |



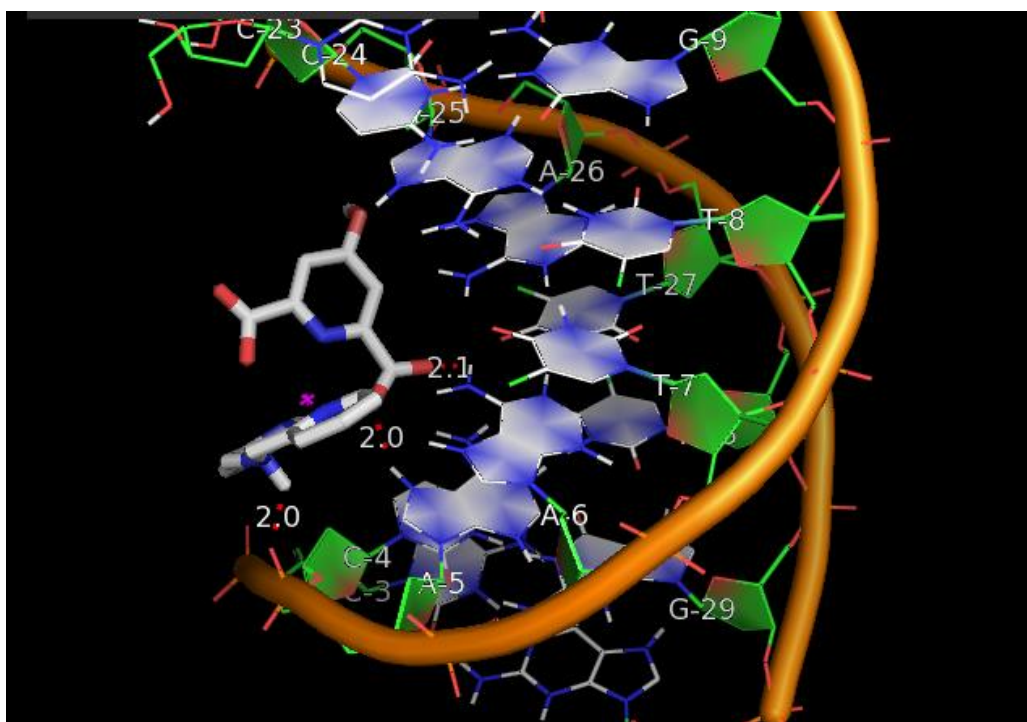
**Şekil 4.73.** B-DNA [Cd(Hchel)(dpa)] kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları

[Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin DNA ile etkileşimi sonucunda oluşan minimum enerjili kenetlenmiş yapısı Şekil 4.74’de görülmektedir. [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> ile hidrojen bağı etkileşmelerinin (Çizelge 4.50) DNA bazlarından Adenin-N6 ve N7 atomları ile [Zn(dpa)(Hchel)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hidroksil ve karboksil oksijen atomları arasında olduğu görülmüştür (Şekil 4.75). Hesaplanan bağlanma enerjisi -6.22 Kcal/mol literatürle uyumludur (Mogren ve diğ., 2013).



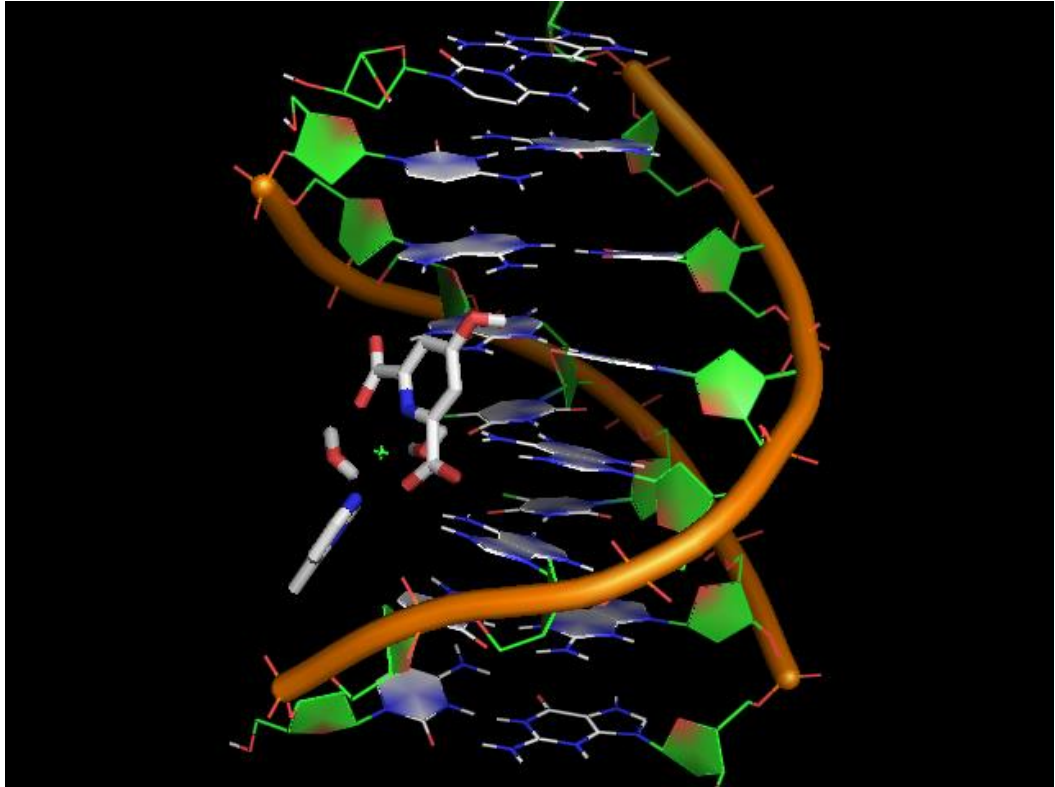
**Şekil 4.74.** B-DNA-[Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu

| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N6)A6             | O3(kompleks)   | 2.067      |
| H(N7)A5             | O2(kompleks)   | 2.027      |
| H20(kompleks)       | A5(O2P)        | 1.971      |

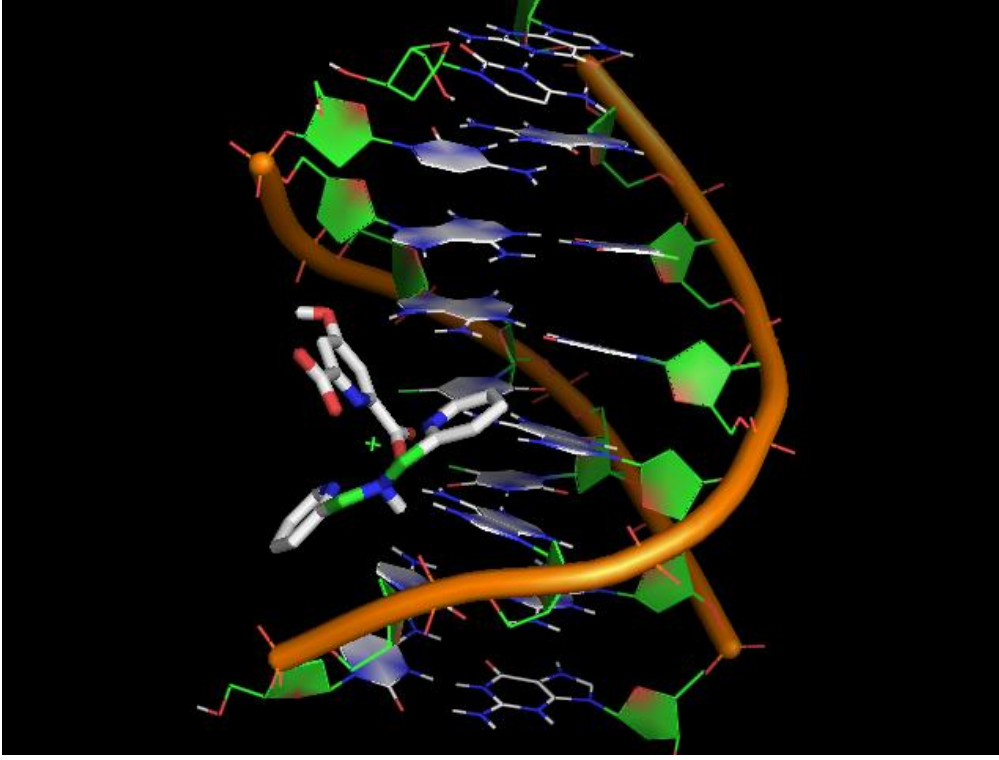


$[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]\cdot 2\text{dipaH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})]\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  komplekslerinin DNA ile etkileşimi sonucunda oluşan minimum enerjili kenetlenmiş yapıları Şekil 4.76, Şekil 4.77, Şekil 4.78 ve Şekil 4.79’de görülmektedir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağı etkileşmelerinin DNA bazlarından Adenin-N6 ve N7 atomları, kompleksin hidroksil ve karboksil oksijen atomu (Çizelge 4.51) ile koordine su molekülünün oksijen atomu arasında olduğu görülmüştür (Şekil 4.80).  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  koordinasyon bileşiği karboksil oksijen atomları üzerinden Adenin-N7 atomu ve Adenin fosfora bağlı oksijen atomu (O2P) ile hidrojen bağı oluşturarak DNA’nın büyük oluk bölgesinden kenetlenmiştir (Çizelge 4.52, Şekil

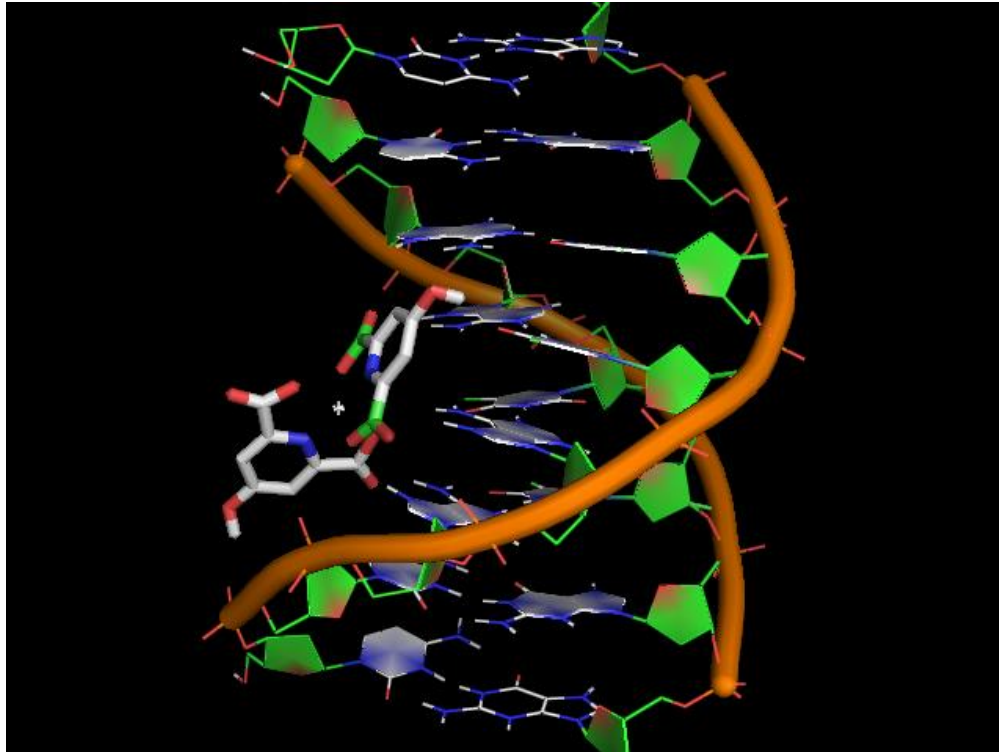
4.81).  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  komplekslerinde hidrojen bağı etkileşimleri Adenin-N6 ve N7 atomları ile hidroksil ve karboksil oksijen atomları arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 4.53 ve Çizelge 4.54). Ayrıca Timin bazının karbonil oksijenleri (O4) ile kompleks arasında da hidrojen bağı görülmektedir (Şekil 4.82 ve Şekil 4.83). Hesaplanan bağlanma enerjisi ilk üç nikel kompleksi için sırasıyla -5.9, -6.2, -5.89 ve -7.01 Kcal/mol olup literatürle uyumludur (Haghighi ve ark., 2013).  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksinde ise -7.01 Kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu enerji diğer Ni(II) komplekslerinden daha düşüktür. Van der Waals-desolvasyon enerjisinin diğer komplekslere nazaran daha düşük olmasından kaynaklandığı söylenebilir.



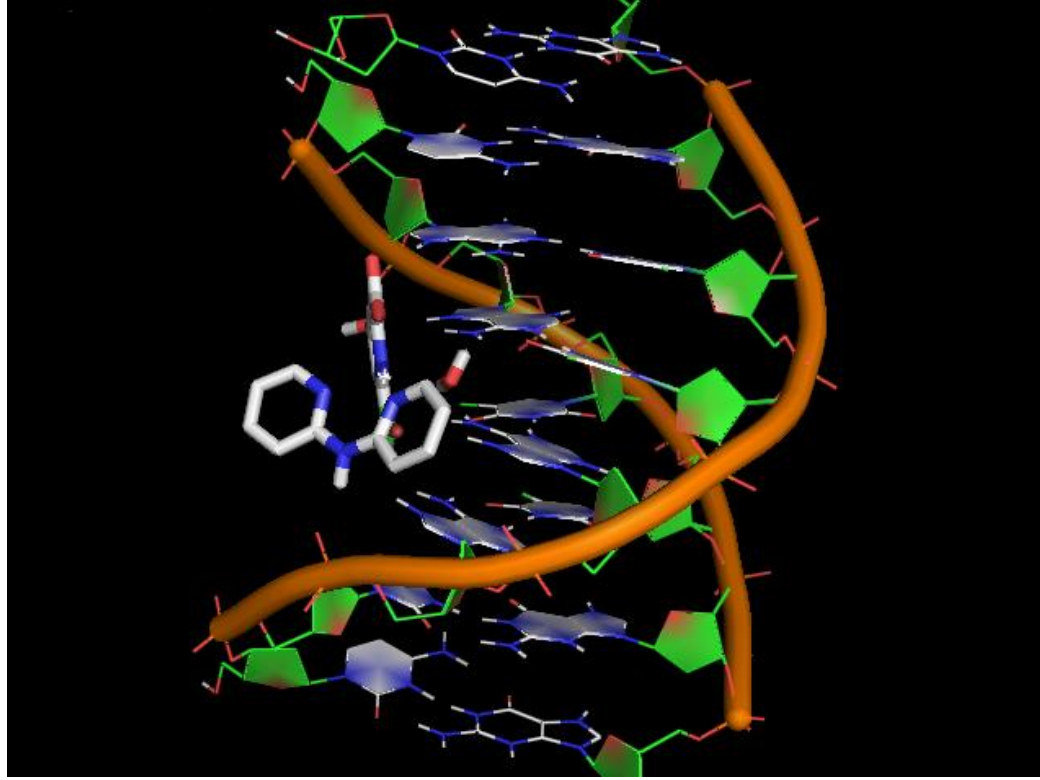
**Şekil 4.76.** B-DNA- $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu. Etkileşimler DNA'nın büyük oluk bölgesinden gerçekleşmektedir



**Şekil 4.77.** B-DNA-[Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu. Etkileşmeler DNA'nın büyük oluk bölgesinden gerçekleşmektedir



**Şekil 4.78:** B-DNA-[Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipaH·5H<sub>2</sub>O kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu



**Şekil 4.79.** B-DNA-[Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin minimum enerjili yapısının kenetlenme pozu

**Çizelge 4.51.** [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşimleri

| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N6)A6             | O6(kompleks)   | 2.162      |
| H(N7)A5             | O2(kompleks)   | 1.976      |
| H(N6)A25            | O5(kompleks)   | 1.832      |
| H(N7)A26            | O4(kompleks)   | 2.088      |

**Çizelge 4.52.** [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O kompleksi ile 8-mer (5'CCAATTGG)<sub>2</sub> baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşimleri

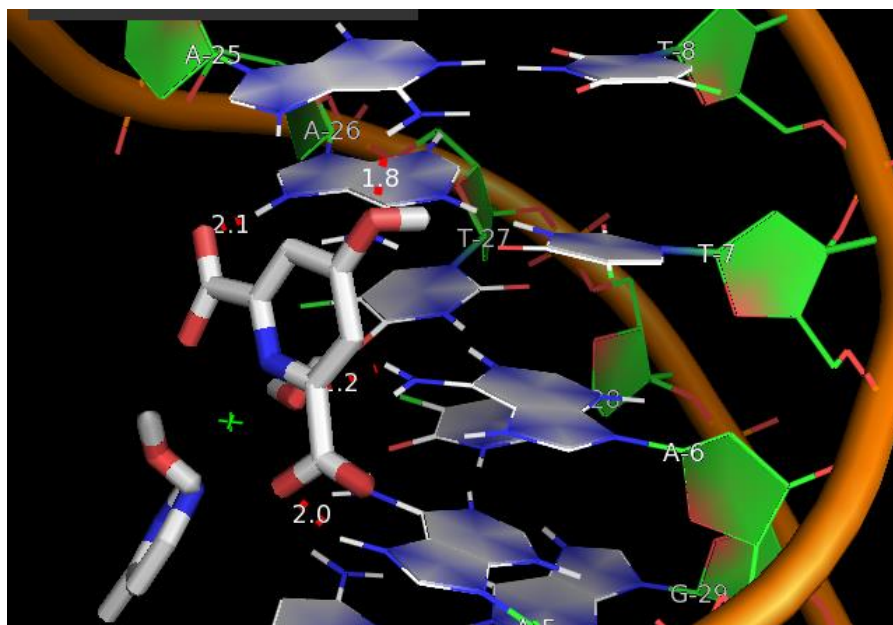
| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N7)A5             | O4(kompleks)   | 2.01       |
| H2A(kompleks)       | A5(O2P)        | 2.01       |

**Çizelge 4.53.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksi ile 8-mer  $(5'\text{CCAATTGG})_2$  baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşimleri

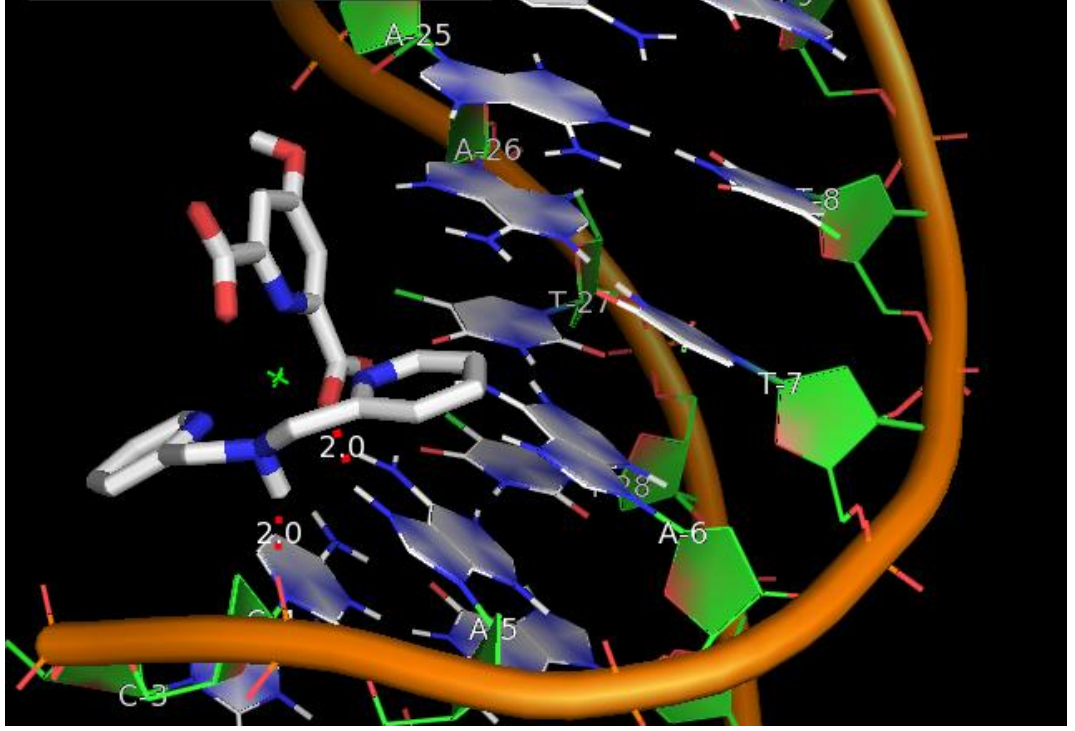
| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N7)A6             | O2(kompleks)   | 2.15       |
| H(N7)A5             | O8(kompleks)   | 2.246      |
| H(N6)A5             | O9(kompleks)   | 1.698      |
| H5(kompleks)        | T7(O4)         | 2.009      |

**Çizelge 4.54.**  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kompleksi ile 8-mer  $(5'\text{CCAATTGG})_2$  baz sıralı B-DNA'nın minimum enerjili kenetlenme pozundaki hidrojen bağı etkileşimleri

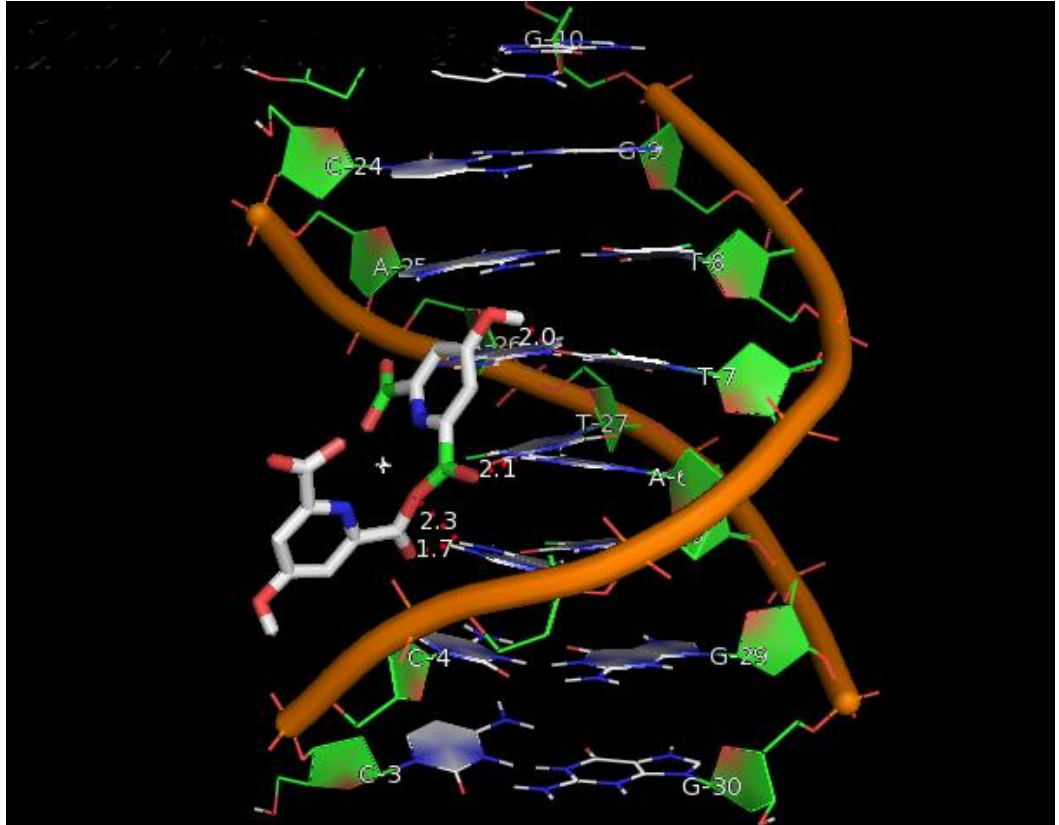
| Akseptör Grup (A-H) | Donör Grup (D) | Uzunluk(Å) |
|---------------------|----------------|------------|
| H(N6)A6             | O6(kompleks)   | 2.1        |
| H(N7)A5             | O4(kompleks)   | 2.052      |
| H(N6)A5             | O1(kompleks)   | 1.942      |
| H(N7)A25            | O3(kompleks)   | 1.915      |
| H(N7)A26            | O5(kompleks)   | 2.051      |
| H6(kompleks)        | T7(O4)         | 2.208      |



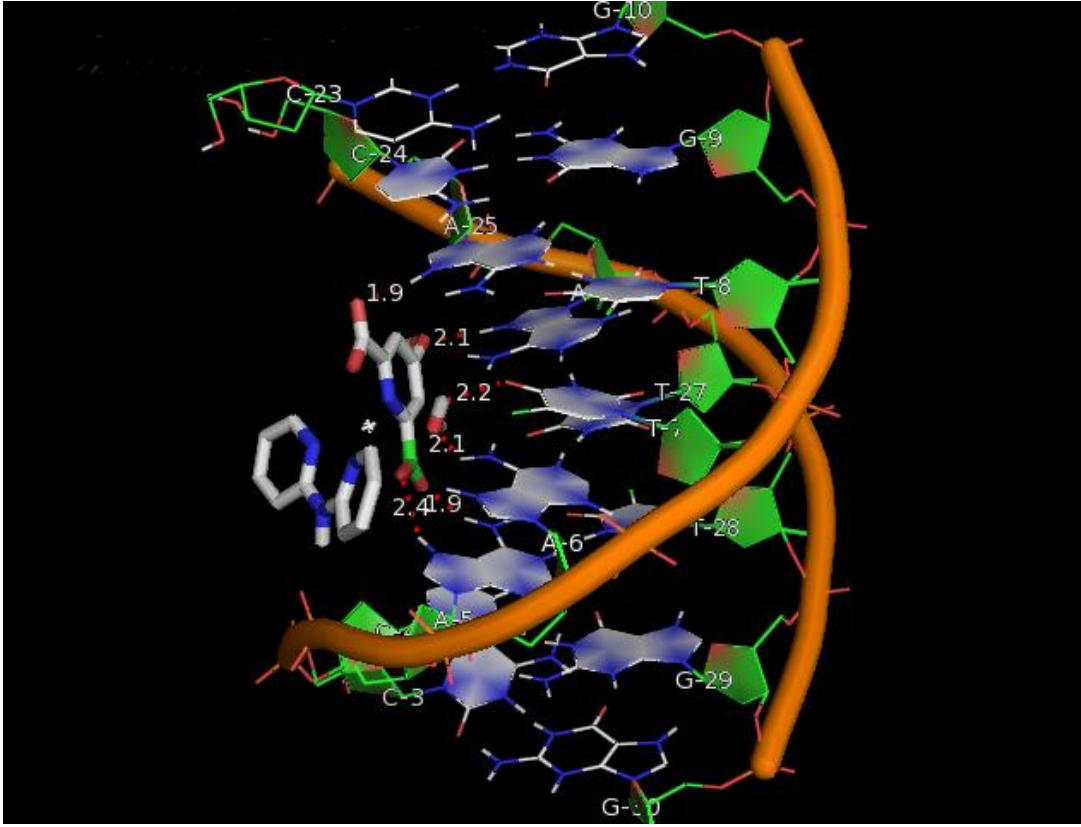
**Şekil 4.80.** B-DNA  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları



Şekil 4.81. B-DNA  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları



Şekil 4.82. B-DNA- $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları



**Şekil 4.83.** B-DNA-[Ni(Hchel)(dipa)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kompleksinin büyük oluk bağlanması ve hidrojen bağları

**Çizelge 4.55.** Cu(Hchel)H<sub>2</sub>O(pym)]·H<sub>2</sub>O (**1**), [Ni(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)]·2H<sub>2</sub>O (**2**), [Cd(dpa)(Hchel)] (**3**), [Zn(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O (**4**), [Ni(Hchel)(dpa)]·H<sub>2</sub>O (**5**), [Cu(Hchel)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mpd)] (**6**), [Ni(Hchel)<sub>2</sub>]·2dipH·5H<sub>2</sub>O (**7**) ve [Ni(Hchel)(dipa)]C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**8**) komplekslerinin moleküler kenetlenme parametreleri

| KOMPLEKS | Bağlanma Enerjisi<br>( $\Delta G_{\text{bağlanma}}$ ) <sup>a</sup><br>(Kcal/mol) | Vdw_hb_desolv<br>Enerji<br>( $\Delta G_{\text{Vdw+hb+desolv}}$ )<br>(Kcal/mol) | Elektrostatik<br>Enerji<br>( $\Delta G_{\text{elek}}$ )<br>(Kcal/mol) | Toplam İç Enerji<br>( $\Delta G_{\text{toplam}}$ )<br>(Kcal/mol) | Torsiyonal Enerji<br>( $\Delta G_{\text{tor}}$ )<br>(Kcal/mol) | Bağ Yapmayan<br>Sistemin Enerjisi<br>( $\Delta G_{\text{unb}}$ )<br>(Kcal/mol) |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1</b> | -5.93                                                                            | -5.48                                                                          | -1.04                                                                 | -0.51                                                            | 0.6                                                            | -0.51                                                                          |
| <b>2</b> | -5.9                                                                             | -6                                                                             | -1.09                                                                 | -0.48                                                            | 1.19                                                           | -0.48                                                                          |
| <b>3</b> | -5.76                                                                            | -3.87                                                                          | -2.19                                                                 | -0.14                                                            | 0.3                                                            | -0.14                                                                          |
| <b>4</b> | -6.22                                                                            | -3.71                                                                          | -2.81                                                                 | -0.15                                                            | 0.3                                                            | -0.15                                                                          |
| <b>5</b> | -6.2                                                                             | -3.66                                                                          | -2.83                                                                 | -0.16                                                            | 0.3                                                            | -0.16                                                                          |
| <b>6</b> | -5.52                                                                            | -5.63                                                                          | -1.08                                                                 | -1.72                                                            | 1.19                                                           | -1.72                                                                          |
| <b>7</b> | -5.89                                                                            | -5.78                                                                          | -1.36                                                                 | -0.27                                                            | 1.19                                                           | -0.27                                                                          |
| <b>8</b> | -7.01                                                                            | -6.23                                                                          | -1.37                                                                 | -0.6                                                             | 0.6                                                            | -0.6                                                                           |

$$^a \Delta G_{\text{bağlanma}} = \Delta G_{\text{Vdw+hb+desolv}} + \Delta G_{\text{elek}} + \Delta G_{\text{toplam}} + \Delta G_{\text{tor}} - \Delta G_{\text{unb}}$$



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında sekiz adet karışık ligantlı çelidamat kompleksi sentezlenmiş, yapıları spektroskopik yöntemler (XRD, IR ve UV-Vis) ile aydınlatılmıştır. Deneysel çalışmaları desteklemek ve elde edilen verilerin teorik sonuçlarla ne kadar uyumlu olduğunu görmek amacıyla hesaplamalı yöntemler kullanılmıştır. Tüm kompleksler için HF ve DFT metodu kullanılarak hesaplamaları yapılmıştır. Sentezlenen komplekslerin DNA üzerindeki etkisini incelemek amacıyla DNA kırma çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca komplekslerin DNA ile etkileşimini anlamak ve bağlanmanın ne kadar etkili olduğunu test etmek amacıyla moleküler kenetlenme çalışmalarına yer verilmiştir. Moleküler kenetlenme çalışmaları sonucunda kompleks-DNA bağlanma enerjileri teorik olarak hesaplanmış ve etkileşme türleri tespit edilmiştir.

#### *X-Işını Kırınımı ve Geometrik Optimizasyon*

Sentezlenen karışık ligantlı çelidamat komplekslerinin X-ışını kırınım çalışmalarında Hchel ligantının metal atomlarına üç dişli koordine olduğu görülmüştür.  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksi simetri ilişkili olmayan iki monomerik ve bir dimerik birimden oluşmaktadır. Dimerik birimde Cd(II) iyonlarının koordinasyon çevreleri tek şapkalı üçgen prizma geometrisine sahipken, monomerik birimlerde metal(II) iyonu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksi bir  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2]^{2-}$  anyonu ve iki  $(\text{dipaH})^{+1}$  kationundan meydana gelir. Komplekste iki çelidamato ligantının metale koordine olmasıyla metalin koordinasyon küresi bozulmuş oktahedral geometride yaplanır. Ayrıca dipa ligantı protonlanarak tamamlayıcı kation olarak yapıya katılmıştır.  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  tek kristalleri monomerik yapıda olup çelidamato ligantı ve pym-mpd-dpa-dipa ligantları metal atomuna üç dişli koordine olmuştur. Metal(II) iyonlarının koordinasyon

küreleri bozulmuş oktahedral geometri sergiler. Sentezlenen komplekslerin bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürle uyumludur.

Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen sonuçlar XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında genel olarak her iki teorinin birbirlerine karşı üstün olmadığı görülmüştür. Hesaplamalarda moleküller arası etkileşmeler dikkate alınmadığı için teorik ve deneysel veriler arasında azda olsa farklılıklar gözlenebilir. DFT ve HF yöntemi ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerle genellikle uyumludur. Molekül geometrileri arasındaki uyumu görmek için DFT ve HF yöntemiyle elde edilen yapı XRD yöntemi ile elde edilen yapı ile üstüste bindirilerek K.O.K. değerleri hesaplandı. Elde edilen K.O.K. değerlerinin sıfıra yakın olması deneysel ve hesaplamalı sonuçların birbiri ile uyumunun göstergesidir.

### ***IR Spektroskopisi ve Hesaplamalı Çalışmalar***

Deneysel IR çalışmalarında çelidamat komplekslerinin karakteristik titreşim pikleri değerlendirilmiştir. Çelidamato ligantında özellikle C=O gerilme ve halka soluklanma titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalar ligantın metale hangi bölgesinden koordine olduğunu belirlememizde yardımcı olmaktadır. Çelidamik asit referans alındığında komplekslere ait IR spektrumlarında hem C=O hem de halka soluklanma piklerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu frekans kaymaları sentezlenen tüm komplekslerde çelidamato ligantının piridin halkası ile karboksilat oksijenleri üzerinden metal(II) iyonuna koordine olduğunu göstermektedir.

Titreşim frekansları düşünüldüğünde DFT ve HF metodunun deneysel değerlere yakın sonuçlar verdiği ve çoğu kristalde DFT metodunun HF sonuçlarına göre daha uyumlu olduğu görülmüştür. Sadece  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot 2\text{dipaH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dipa})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  komplekslerinin hesaplamalı IR çalışmasında DFT ve HF yönteminin bazı titreşim piklerini hesaplamada yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Deneysel ve hesaplamalı IR pikleri karşılaştırıldığında bütün komplekslerde  $3000 \text{ cm}^{-1}$  değerinin altında uyumlu veriler elde edilirken  $3100 \text{ cm}^{-1}$  değerinin üzerinde bu uyum kaybolmaktadır. Çünkü bu bölgede hidrojen bağları frekans değerlerinde kaymalara neden olmaktadır. Bu nedenle HF ve DFT metodlarının her ikisinde  $3100 \text{ cm}^{-1}$  üzerinde teorik titreşim piklerini deneysel değerlerden bir miktar farklı öngörmüşlerdir.  $3000 \text{ cm}^{-1}$  değerinin altında özellikle  $\nu(\text{CH})_{(\text{HChel})}$ ,  $\nu(\text{C=O})_{(\text{HChel})}$ , halka gerilme ve halka soluklanma titreşim frekanslarını DFT metodu deneysel değerlere çok yakın hesaplamıştır.

### ***UV-Vis Spektroskopisi ve Hesaplamalı Çalışmalar***

Sentezlenen tek kristallerin üç farklı çözücünde yapılan UV-Vis çalışmalarında Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde yüksek dalga boylarında(400-800 nm) *d-d* geçişleri, 200-350 nm aralığında ise ligant içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri tespit edilmiştir.  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde sadece ligant içi geçişler görülmüştür.

Hesaplamalı UV-Vis çalışmalarında DFT yöntemi deneysel sonuçlarla uyumlu iken HF metodu özellikle d-d geçişlerinin gerçekleştiği dalga boylarını hesaplamada yetersiz kalmıştır. Hesaplamalı UV-Vis çalışmalarında moleküler yörüngemsi enerji düzeyleri incelenmiş ve düzeyler arası elektronik geçişler hakkında bilgi verilmiştir. Metal iyonu ve ligantlardan moleküler yörüngemsilere olan katkılar yüzde olarak hesaplanmıştır. Bakır komplekslerinde HOMO'ya bakır iyonlarından önemli katkılar gelirken, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde ise HOMO'ya çelidamato ligantından büyük katkılar gelmiştir. Hchel-Ni(II)-dipa komplekslerinde HOMO büyük oranda (%89-99) dipa ligantı moleküler yörüngemsilere oluşmuştur. Hesaplamalı UV-Vis çalışmalarında çözücü etkisi dikkate alınarak PCM metot kullanılmıştır. Böylece deneysel verilerle daha uyumlu teorik sonuçlar elde edilmiştir.

### ***DNA Kırma Çalışmaları***

Cis-platin gibi antikanser ajanları süperkoil DNA'da bulunan guanin bazlarını etkileyerek DNA'daki Form I yapının Form II yapısına dönüşmesini sağlamaktadır. Demir veya bakır bağlı metallonükleoajanları kapsayan aktif kemoterapi ajanları DNA'ya sıkıca bağlanarak deoksiriboz halkasının kırar. Çift iplik kırılmalarında ise Form I yapı Form II'ye dönüşür ve bu durumun hücre çoğalmasını engellediği düşünülmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{Hchel})\text{H}_2\text{O}(\text{pym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}_2(\text{dpa})_2(\text{Hchel})_2] \cdot 2[\text{Cd}(\text{dpa})(\text{Hchel})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})]$  komplekslerinin plazmid DNA'yı Form I'den Form II'ye dönüştürdüğü görülmektedir. Bu komplekslerin tek iplik kırılmasına yol açan topoizomeraza aktifleştirmesine sahip oldukları düşünülmektedir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{Hchel})(\text{dpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde hem Form II hemde Form III yapının görülmesi DNA üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. DNA'nın süper sarmal yapısını bozarak lineer ve gevşek sarmal formun artması bu komplekslerin antikanser ajanları olarak kullanılabilineceği

düşündürmektedir.  $[\text{Ni}(\text{Hchel})_2] \cdot (\text{dipaH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde sadece Form I yapının görülmesi bu kompleksin plazmid DNA üzerinde etkisinin olmadığını göstermektedir.

### ***Moleküler Kenetlenme Hesaplamaları***

Ligantların DNA ile olan etkileşmelerinde kovalent olmayan etkileşmeler oldukça önemlidir. DNA ile kovalent etkileşime giren antikanser ajanlarının (cis-platin) sitotoksiteleri oldukça yüksektir, bu yüzden çok farklı yan etkileri vardır. DNA ile kovalent olmayan şiddetli etkileşmelere giren kompleksler sentezlenirse yan etkileri azaltılacağı düşünülmektedir. Moleküler kenetleme çalışmaları sonucunda tüm komplekslerin B-DNA'ya bağlanmasının DNA'nın büyük oluk bölgesi üzerinden gerçekleştiği görülmüştür. Hidrojen bağı etkileşmeleri Adenin (N6, N7) ve Timin (O4) bazı, kompleksteki karboksil- hidroksil oksijen atomları ve su molekülleri arasında gerçekleşmektedir. Bağlanma enerjileri her bir kompleks için hesaplanmış ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Serbest bağlanma enerjisi ne kadar büyükse ligantla DNA arasındaki etkileşim o kadar şiddetli olacaktır. Kadmium kompleksinin bağlanma enerjisi aynı ligatlarla elde edilen çinko ve nikel komplekslerine göre biraz daha küçük hesaplanmıştır.

## **5.2 Öneriler**

Bu tez çalışmasında çelidamik asitin karışık ligantlarla metal kompleksleri sentezlenmeye çalışıldı. Çelidamik asitin çeşitli koordinasyon modlarına sahip olması bir avantaj gibi düşünülse de koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi oldukça zahmetli olmuştur. Bu nedenle kristal yapısı ancak 2000 yıllarında aydınlatılmış, şimdiye kadar koordinasyon kimyası ile ilgili yaklaşık 60 makale rapor edilmiştir. Doktora öğrenimi boyunca farklı nötral ligantlar kullanılarak yapılan sentez çalışmaları sonucunda oldukça az sayıda çelidamik asit komplekslerine ait tek kristaller elde edilmiştir. Sentezlenebilen diğer tek kristallerde ise öngörülen yapı oluşmamıştır. Farklı sentez yöntemleri, farklı ortam şartları ve farklı çözücüler kullanılarak sentez çalışmaları tekrarlanabilir ve daha verimli ürünler elde edilebilir. Ayrıca çelidamik asitin koordinasyon bileşiklerinin az çalışılması bir avantaj olarak kullanılabilir ve özellikle literatürde az rastlanan karışık ligantlı Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenebilir.

Çelidamik asitin tıpta özellikle de HIV araştırmalarında kullanılması sebebiyle çalışma alanları genişletilebilir. Tez çalışmamızda karışık ligantlı çelidamat komplekslerinin DNA üzerinde etkileri deneysel ve teorik olarak incelendi ancak antitümör çalışmaları yapılamadı. Farklı kanser kültürleri üzerinde sentezlenen komplekslerin sitotoksisite çalışmaları ayrı bir tez konusu olabilir. Yapılan DNA kırma çalışmaları özellikle iki kompleksin DNA üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu göstermiştir. Bu komplekslerin potansiyel antikanser ajanı olarak kanser kültürleri üzerindeki etkileri araştırılabilir. Çelidamik asitin antimikrobiyal ve antifungal gibi farklı biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir. Sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal çalışmaları başka bir tez konusu olabilir.

Sentezlenen moleküllerin modellemesi yapılmış ve hesaplamalı çalışmalarına yer verilmiştir. Literatürde çelidamik asit komplekslerinin hesaplamalı yöntemler kullanılarak yapılan çalışmaları oldukça sınırlıdır. Sistematik olarak farklı çelidamat kompleksleri sentezlenip hesaplamalı çalışmaları yapılabilir ve deneysel değerlerle uyumu incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- Adar V., Algül O., 2010. *İlaç kimyasına giriş*, Patrcik. G. Oxford University Press.
- Aghabozorg H., Motyeian E., Soleimannejad J., Ghadermazic M., Gharamalekia J.A., 2008a. Aqua(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)(1,10-phenanthroline) copper(II) 4.5-hydrate, *Acta Cryst.*, E64, m252–m253.
- Aghabozorg H., Bagheri S., Heidari M., Ghadermazic M., Gharamalekia J.A., 2008b. Propane-1,3-diammonium bis[aquachlorido(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\lambda^3$ O<sup>2</sup>,N,O<sup>6</sup>)mercurate(II)]tetrahydrate, *Acta Cryst.*, E64, m1065–m1066.
- Aghabozorg H., Motyeian E., Gharamaleki J.A., Soleimannejad J., Ghadermazic M., Sharond E.S., 2008c. Bis(guanidinium) bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\lambda^3$ O<sup>2</sup>,N,O<sup>6</sup>)nickelate(II) dihydrate, *Acta Cryst.*, E64, m144–m145.
- Akbaş H., Okumuş O., Kılıç Z., Hökelek T., Süzen Y., Koç L.Y., Açık L., Çelik B., 2013. Phosphorus-nitrogen compounds part 27. Syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of new phosphazenes bearing secondary amino and pendant (4-fluorobenzyl)spiro groups, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 70,294-307.
- Alizadeh R., Afzal M., Arjmand F., 2014. In vitro DNA binding, pBR322 plasmid cleavage and molecular modeling study of chiral benzothiazole Schiff-base-valine Cu(II) and Zn(II) complexes to evaluate their enantiomeric biological disposition for molecular target DNA, *Spectrochim. Acta Part A*, 131, 645-632.
- Aygün E., Zengin M., 1998. *Atom ve Molekül Fiziği*, 5. Baskı, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Arslan T., 2010. *X-ışınları ve kullanım alanları*, Bitirme Tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Ankara.
- Bag S.P., Fernando Q., Freiser H., 2000. 3-D Hydrogen-bonded frameworks of two metal complexes with chelidamic acid: syntheses, structures and magnetism, *Acta Crystallogr.C*, 56, 407-411.
- Berl V., Huc I., Khoury G.R., Lehn J.M., 2001. Helical molecular programming: folding of oligopyridine-dicarboxamides into molecular single helices, *Chem. Eur. J.*, 7, 2798-2809.
- Boger D.L., Hong J., Hikota M., Ishida M., 1999. Total synthesis of phomazarin, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 2471-2477.
- Bombicz P., Forizs E., Madarasz J., Deak A., Kalman A., 2001. Inclusion compounds containing a drug: Structure and thermal stability of the first clathrates of nitrazepam and isothiocyanato ethanol complexes of Co(II) and Ni(II), *Inorg. Chim. Acta*, 315, 229-235.

- Bonner L.G., Hofstadter R., 1938. Vibration spectra and molecular structure iv. The infra-red absorption spectra of the double and single molecules of formic acid, *Chem. Phys.*, 6, 531.
- Borone G., Terenzi A., Lauria A., Almerico A.M., Leal J.M., Garcia B., 2013. DNA-binding of nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes: Structure-affinity relationships, *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2848-2862.
- Brandenburg, K., 2005. DIAMOND, Demonstrated Version (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany).
- Cui J.Z., Zhang H., Shi Y.Q., Chen B., Gao H.L., 2006. Triqua(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)-nickel(II) sesquihydrate, *Acta Cryst.*, E62, m2057–m2058.
- Cline S.J., Kallesqe S., Pedersen E., Hodgson D.J., 1979. Structural and magnetic characterization of the chromium(III) dimers di- $\mu$ -hydroxo-bis[(4-hydroxo-2,6-dicarboxylatopyridine)aquachromium(III)]tetrahydrate,  $[\text{Cr}(\text{Chel})(\text{OH}_2)\text{OH}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  and di- $\mu$ -hydroxo-bis[(4-chloro-2,6-dicarboxylatopyridine)aquachromium(III)]dihydrate,  $[\text{Cr}(\text{Cl-dipic})(\text{OH}_2)\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Inorganic Chemistry*, 18, 796-801.
- Chen Z., Fang M., Ren P., Li H-X., Zhao B., Wei S., Cheng P., 2008. Synthesis, structure and luminescent property of two new 2D metal-organic frameworks containing lanthanide ions, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634, 382–386.
- Chen S.L., Liu Z., Liu J., Han G.C., Li Y.H., 2012. Synthesis, characterization, crystal structure and theoretical approach of Cu(II) complex with 4-[(Z)-[(2-hydroxybenzoyl)hydrazono]methyl]benzoic acid, *Journal of Molecular Structure*, 1014, 110–118.
- Chakraborty J., Samanta B., Pilet G., Mitra S., 2007. Tris(l-phenoxo) bridged Cd(II) polymer synthesised from a symmetrical tripodal ligand: A novel observation for heptadentate monocapped trigonal antiprismatic schiff base complex, *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 40-44.
- Choi K.Y., Ryu H., Lim Y.M., Sung N.D., Shin U.S., Suh M., 2003. Self –assembly of one-dimensional coordination polymer from nickel(II) macrocyclic complex and 2,6-pyridinedicarboxylate ligand, *Inorg. Chem. Comm.*, 6, 412-415.
- Clegg W., Cressey J.T., McCamley A., Straughan B.P., 1995. The polymeric structure of aquacadmium bisnicotinate, *Acta Cryst. C*, 51, 234-235.
- Crans D.C., 2000. Chemistry and insulin-like properties of vanadium(IV) compounds, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 123-131.
- Çalışır Z., 2008. Piridin-3,5-dikarboksilik asit molekülünün bazı metal halojen bileşiklerinin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, 215913.
- Çelik V., 2003. Nükleik asitlerin elektrofrezisi, Yüksek Lisans Semineri, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Das M.C, Ghosh S.K., Sanudo E.C., Bharadwaj P.K., 2009. Coordination polymers with pyridine-2,4,6-tricarboxylic acid and alkaline-earth/lanthanide/transition metals: synthesis and X-ray structures, *Dalton Trans.*, 1644–1658.
- Debbie C.C., Luqin Y., Josephine A.A., Chi L.H., Wenzheng J., Mohammad M.T., Karen R., Masoud M.T., Leong K.C., Andrew J. P., Rebecca Z.G., Gail R.W.,

2003. (4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)oxovanadate(V) a new insulin-like compound: Chemistry, effects on myoblast and yeast cell growth and effects on hyperglycemia in rats with STZ-induced diabetes, *Coordination Chemistry Reviews*, 237, 13-22.
- Dennington R., Keith, T., Millam J., 2007. *Gauss View*, Version 4.1.2, Semichem, Inc. Shawnee Mission, KS.
- Derakhshandeh M., Derikvand Z., Nematic A., Stoeckli H., 2010. 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium(6-carboxy-4-hydroxypyridine-2-carboxylato- $\kappa^3\text{O}^2$ , N,  $\text{O}^6$ )(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3\text{O}^2$ , N,  $\text{O}^6$ )-nickelate(II) 2.35-hydrate: a proton transfer compound, *Acta Cryst.*, E66, m1084–m1085.
- Derikvand Z., Talei G.R., Aghabozorg H., Olmstead M.M., Azadbakht A., Nemati A., Gharamaleki J.A., 2010. Synthesis, crystal structure, spectroscopic, electrochemical and antimicrobial properties of Cu(II) complex with the mixed ligands of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid, *Chin. J. Chem.*, 28, 2167-2173.
- Derikvand Z., Olmstead M.M., Mercado B.Q., 2011. Synthesis, characterization and crystal structures of supramolecular complexes of Zn(II), Ni(II) and  $\text{UO}_2(\text{II})$  with chelidamic acid in the presence of acridine and 9-aminoacridine as secondary ligands, *Inorganic chemistry*, 288.
- Derikvand Z., Evans H.S., Nematic A., 2012a. 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium(6-carboxy-4-hydroxypyridine-2-carboxylato- $\kappa^3\text{O}^2$ , N,  $\text{O}^6$ )(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3\text{O}^2$ , N,  $\text{O}^6$ )-zincate(II) 2.35-hydrate: a protontransfer compound, *Acta Cryst.*, E68, m31-m32.
- Derikvand Z., Andya Nemati A., Shokrollahi A., Zarghampour F., 2012b. Synthesis, characterization, spectroscopic, crystal structures and solution studies of two coordination compounds of zinc(II) and iron(III) based on chelidamic acid and acridine, *Inorg. Chim. Acta.*, 392, 362–373.
- Derikvand Z., Olmstead M., Mercado B.Q., Shokrollahi A., Shahriyari M., 2013. Solution and solid state studies of three new supramolecular compounds of zinc(II), nickel(II) and uranium(VI) with chelidamic acid and 9-aminoacridine, *Inorg. Chim. Acta*, 406, 256-265.
- Devereux M., McCann M., Leon V., McKee V., Ball J.R., 2002. Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of  $[\text{Mn}(\text{pyr})_2]_n$ ,  $[\text{Mn}(\text{dipic})(\text{bipy})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pyr:2-pyrazinecarboxylic acid; dipic:pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam:chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy:2,2'-bipyridine), *Polyhedron*, 21, 1063-1071.
- Erdik E., 1993. *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, 4. Baskı, Gazi kitap evi, Ankara.
- Fang M., Chang L., Liu X., Zhao B., Zuo Y., Chen Z., 2009. Fabrication and properties of eight novel lanthanide-organic frameworks based on 4-hydroxypyran-2,6-dicarboxylate and 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate, *Crystal Growth and Design*, 9, 4006-4016.
- Farrell N., 2003. *Comprehensive coordination chemistry II*, Pergamon, Oxford.

- Farrugia L.J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- Feng X., Meng Q.L., Shi X.G., Sun Q., Wang L.Y., Li Z., 2009. Crystal structure of 4-hydroxypyridinium triaqua-bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato) neodymium(III) dihydrate,  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}][\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Z. Kristallogr.*, NCS 224, 658-660.
- Feng X., Sun Q.Q., Shi X.G., Wang L.Y., Zhao J. S., 2011a. Hydrothermal synthesis and properties of a new 3D lanthanum supramolecule based on the 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate and water ligands, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 37, 57-63.
- Feng X., Liu J., Li T.L., Lei P.P., 2011b. Crystal structure of dimethylammonium triaquabis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)samarium(III) dihydrate,  $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Z. Kristallogr.*, NCS 226, 80-82.
- Fiessman T., Kilburn D.J., 1999. Identification of sequence-selective receptors for peptides with a carboxylic acid terminus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1993-1996.
- Foresman J.B., Frisch A., 1996. *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA.
- Fuson N., Josien M.L., Jones E.A., Lawson J.R., 1952. Infrared and raman spectroscopy studies of light and heavy trifluoroacetic acids, *J. Chem. Phys.*, 20, 1627-1630.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen, W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., 2004. *Gaussian 03W*, Revision E.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT.
- Gorelsky S.I., 2010. SWizard Program Revision 4.5., <http://www.sg.chem.net/>, University of Ottawa, Ottawa, Canada.
- Ghadermazi M., Faranak Manteghi F., Aghabozorg H., 2009. (Propane-1,3-diammonium) bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3\text{O}^2, \text{N}, \text{O}^6$ )zinc(II) 3.5-hydrate, *Acta Cryst.*, E65, m1374-m1375.
- Gao H.L., Yi L., Zhao B., Zhao X.Q., Cheng P., Liao D.Z., Yan S.P., 2006. Synthesis and characterization of metal-organic frameworks based on 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid and pyridine-2,6-dicarboxylic acid ligands, *Inorg. Chem.*, 45, 5980-5988.

- Ghosh S.K., Neogi S., Sanudo E.C., Bharadwaj P.K., 2008. Water dimers connect [Cu(cda)(py)<sub>3</sub>] (cda=pyridine-4-hydroxy-2,6-dicarboxylate, py=pyridine) complex units to left- and right-handed helices that form a tubular coordination polymer through supramolecular bonding, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 56–62.
- Goodford P.A., 1985. Computational procedure for determining energetically favorable binding sites on biologically important macromolecules, *J. Med. Chem.*, 28, 849–857.
- Giacovazzo C., Monaco H.L., Artioli G., Viterbo D., Ferraris G., Gilli G., Zanotti G., Catti M., 2002. *Fundamentals of crystallography*. 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, UK.
- Gündüz T., 2004. *İnstrümental analiz*. 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.
- Haghighi F.H., Hadadzadeh H., Darabi F., Jannesari Z., Ebrahimi M., Khayamian T., Salimi M., Rudbari H.A., 2013. Polypyridyl Ni(II) complex, [Ni(tppz)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>: structure, DNA- and BSA binding and molecular modeling, *Polyhedron*, 65, 16–30.
- Hannon M.J., Moreno V., Prieto M.J., Moldrheim E., Sletten E., Meistermann I., Isaac C.J., Sanders K.J., Rodger A., 2001. Intramolecular DNA coiling mediated by a metallo-supramolecular cylinder, *Angew. Chem.*, Int. Ed. 40, 880–884.
- Hosseini I., Mirzaei M., Mahjoobizadeh M., 2011. Two new complexes of V(V) and Fe(III) atoms containing 4-hydroxy-pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2-aminopyrimidine ligands: Synthesis, X-ray crystal structure, and thermal property, *Inorganic chemistry*, 302.
- Hotze A.C.G., Kariuki B.M., Hannon M.J., 2006. Dinuclear double-stranded metallosupramolecular ruthenium complexes: Potential anticancer drugs, *Angew. Chem.*, Int. Ed. 45, 4839–4842.
- Ishikawa N., Otsuka S., Kaizu Y., 2005. The effect of the f-f interaction on the Dynamic Magnetism of a coupled 4f<sup>8</sup> system in a dinuclear terbium complex with phthalocyanines, *Angew. Chem.*, Int. Ed. 44, 731.
- Kaştas G., 2010. Histamin içeren karışık liganlı metal bileşiklerin spektroskopik, yapısal ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 103209.
- Kittel C., 2004. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 704 s.
- Koczon P., Dobrowolski J.C., Lewandowski W., Mazurek A.P., 2003. Experimental and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids, *Journal of Molecular Structure*, 655, 89–95.
- Kuntz, I., 1992. Structure-based strategies for drug design and discovery, *Science*, 257, 1078–1082.
- Küçük E., 2013. Çelidamik Asit Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapısal Ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel Ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 348438.
- Levine I.N., 1995. *Physical chemistry*. 4th int. Ed., Inc., Mc Graw-Hill, 363– 368.

- Li H.H., Aubrecht J., Fornace A.J., 2007. Toxicogenomics: Overview and potential applications for study of non-covalent DNA interacting chemicals, *Mut. Res.*, 623, 98-108.
- Liu Z.-C., Wang B.-D., Li B., Wang Q., Yang Z.-Y., Li T.-R., Li Y., 2010. Crystal structures, DNA-binding and cytotoxic activities studies of Cu(II) complexes with 2-oxo-quinoline-3 carbaldehyde Schiff-bases, *Eur. J. Med. Chem.*, 45, 5353–5361.
- Mirzaei M., Lippolis V., Hosseini H.E., Mahjoobizadeh M., 2012. Decaaquabis( $\mu^3$ -4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato) tetramanganese(II) 3.34-hydrate: a new three-dimensional open metal–organic framework based on a tetranuclear Mn(II) complex of chelidamic acid and undecameric stitching water clusters, *Acta Cryst.*, C68, m7-m11.
- Mirzaei M., Lippolis V., Argoni M.C., Ghanbari M., Shamsipur M., Meyer F., Demeshiko S., Pourmortazavi M.S., 2014. Extended structures in copper(II) complexes with 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate and pyrimidine derivative ligands: X-ray crystal structure, solution and magnetic studies, *Inorganica Chimica Acta*, 418, 126-135.
- Mogren M.M., Alaghaz A.-N M.A., Ebrahim A.E., 2013. Synthesis, spectroscopic, molecular orbital calculation, cytotoxic, molecular docking of DNA binding and DNA cleavage studies of transition metal complexes with N-benzylidene-N'-salicylidene-1, 1-diaminopropane, *Spectrochim. Acta Part A*, 114, 695-707.
- Morris G.M., Goodsell D.S., Halliday R.S., Huey R., Hart W.E., Belew R.K., Olson A.J., 1998. Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function. *J. Comput. Chem.*, 19, 1639–1662.
- Mueller M.R., 2001. *Fundamentals of quantum chemistry-molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA, p265.
- Murphy B., Aljabri M., Mohamed Ahmed A., Murphy G., Hathaway B.J., Light M.E., Geilbrich T., Hursthouse M., 2006. Structural systematics of the [Cu(chelate)<sub>3</sub>][Y]<sub>2</sub> series. An interesting crystallographic structural insight involving vibronic coupling and the Jahn-Teller effect (JTE). The syntheses and low temperature crystal structures of tris(2,2'-bipyridyl)copper(II) tetraphenylborate and tris(2,2'-bipyridyl)zinc(II) tetraphenylborate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 357, 1477-9226.
- Nakamoto K., 1978. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York, p. 197.
- Nakatsuji Y., Brandshaw J.S., Tse P.K., Arena G., Wilson B.E., Wilson N.K., Dalley N.K., Izatt R.M., 1985. New proton-ionizable macrocyclic ligands. synthesis, basicity, reactions, and structures of two aza crown ethers containing the 4-hydroxypyridine unit, *Chem. Commun.*, 12, 749-751.
- Ng S.W., 1998a. Dibutyltin derivatives of 4-hydroxy-2,6-pyridine-dicarboxylic (chelidamic) acid. Crystal structures of bis[aquadibutyl(4-hydroxy-2,6-pyridinedicarboxylato)tin]-2[bis(dicyclohexylammonium)2,6 pyridinedicarboxylate] and dibutyl(4-hydroxy-2,6-pyridinedicarboxylato)tin, *Z. Kristallog.*, 213, 421-426.

- Ng S.W., 1998b. Bis [2,2'-iminodipyridinium(I+)] Bis[ $\mu$ -4-hydroxy-2,6-pyridinedicarboxylato(3-)]bis-[aquadibutyltin(IV)] Dihydrate, *Acta Cryst.*, C54, 914-916.
- Norkus E., Stalnionien I., Debbie C.C., 2003. Interaction of pyridine- and 4-hydroxypyridine -2,6-dicarboxylic acids with heavy metal Ions in aqueous solutions, *Heteroatom Chemistry Volume*, 14, 625-632.
- Oleksi A., Blanco A.G., Boer R., Usón I., Aymami J., Rodger A., Hannon M.J., Coll M., 2006. Molecular recognition of a three-way DNA junction by a metallosupramolecular helicate, *Angew. Chem.*, Int. Ed. 45, 1227-1231.
- Orvig C., Abrams M.J., 1999. Medicinal inorganic chemistry, *Chem. Rev.*, 99, 2201-2204.
- Ölmez H., Yılmaz V.T., 2004. *Anorganik kimya, temel kavramalar*, 3. Baskı, Otak Form-Ofset, Samsun.
- Özkar S., Tunalı N.K., 1999. *Anorganik kimya*, Gazi Kitabevi, 4. Baskı, Ankara.
- Polcar C., Lambert F., Cesario M., Morgenstern-Badarau I., 1999. An inorganic helix [Mn(IPG)(MeOH)] $n$ [PF<sub>6</sub>] $n^{[*]}$ : Structural and magnetic properties of a syn-anticarboxylate-bridged manganese(II) chain involving a tetradentate ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 12, 2201-2207.
- Rafizadeh M., Derikvand Z., Nemati A., 2008. 2,6-Diaminopyridinium bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $j^3O^2, N, O^6$ )-ferrate(III) dihydrate, *Acta Cryst.*, E64, m1300–m1301.
- Ramic E., Eichel R.A., Dinse K.P., Titz A., Schmidt B., 2006. Complexation of copper(II)-chelidamate: A Multifrequency-pulsed electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance analysis, *J. Phys. Chem.*, 110, 20655-20663.
- Riegel E.R., Reinhard M.C., 1926. Ultraviolet absorption of a series of eight organic substances of the gamma-pyridone type, in water solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1334-1345.
- Sheldrick G.M., 1997. SHLEXS-97 and SHELXL-97. *Programs for crystal structure analysis*, University of Göttingen, Germany.
- Sholl D.S., Steckel, J.A., 2009. *Density functional theory, a practical introduction* (Çeviri: S. Aydın, N. Körözlü), John Wiley & Sons.
- Silva M.R., Motyeian E., Aghabozorg H., Ghadermazi M., 2008. Bis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium)bis(4-hydroxypyridine-2,6-carboxylato)-cuprate(II) hexahydrate, *Acta Cryst.*, E64, m1173–m1174.
- Stryer L., Berg J.M., Tymoczko J.L., 2002. *Biochemistry*, 5th ed., W.H. Freeman, New York.
- Soleimannejad J., Aghabozorg H., Manteghi F., Najafia S., 2009. (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline)(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)-copper(II) trihydrate, *Acta Cryst.*, E65, m761–m762.
- Soleimannejad J., Aghabozorg H., Nasibipour M., Najafi S., Manteghi F., Shokrollahi A., Karami E., Shamsipur M., 2012. Synthesis, characterization, solution study and crystal structure of complexes of Cr(III), Co(II), Ni(II) and

- Cu(II) with chelidamic acid and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *J. Iran Chem. Soc.*, 9, 415-430.
- Somma M., Querci M., 2006. *Gıda örneklerinde genetiği değiştirilmiş organizma analizleri*, Bölüm Beş, Kurs Elkitabı, European Commission, İtalya.
- Sun Y.G., Rong S.T., Yu W., Wu Y.L., Ding F., Gao E.J., Zhang W.Z., Verpoort F., 2009. Two-dimensional and three-dimensional lanthanide coordination polymers built from 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid ligand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635, 2585–2591.
- Sutton D., 1968. *Electronic spectra of transition metal complexes*, 1st ed., McGraw-Hill, London, 208p.
- Tamer Ö., 2011. Bazı dipikolinik asit komplekslerinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 103236.
- Tanak H., 2010. Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 276514.
- Thich J.A., Ou C.C., Powers D., Vasiliou B., Mastropaolo D., Potenza J.A., Schugar H.J., 1976. Molecular structure and magnetic properties of  $\mu$ -dihydroxo-bis[2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] and  $\mu$ -dihydroxo-bis[4-hydroxo-2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] tetrahydrate, *Journal of the American Chemical Society*, 1425-1433.
- Tomasi J., Mennuci B., Cammi R., 2005. Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.*, 105, 2999-3093.
- Topaçlı A., Bayarı S., 1999. Urey-Bradley force field of 4-ethylpyridine, *Spectrochim. Acta Part A*, 55, 1389-1394.
- Topaçlı A., Akyüz S., 1995. 4,4'-Bipyridyl: Vibrational assignments and force field, *Spectrochim. Acta Part A*, 51, 633-641.
- Uçar İ., Yeşilel O.Z., Bulut A., İçbudak H., Ölmez H., Kazak C., 2004. A capped trigonal prismatic cadmium complex with tetra- and tridentate ligands: bis(triethanolamine)- $\mu^3$ N,O,O'; $\mu^4$ N,O,O',O"-cadmium(II) squarate monohydrate, *Acta Cryst.*, 60, m392-m394.
- Uçar İ., Bulut A., Büyükgüngör O., 2007. Synthesis, crystal structure, EPR and electrochemical studies of copper(II) dipicolinate complex with 2,2'-dipyridylamine ligand, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 2271–2277.
- Ülger H., Coşkun A., 2003. Çinko: Temel fonksiyonları ve metabolizması, *Düzce Tıp Fakültesi Dergisi.*, 5, 38-44.
- Wang L-D., Zheng K., Li Y-T., Wu Z-Y., Yan C-W., 2013. Synthesis and crystal structure of a new copper(II) complex with N,Nprime-(4,4prime-bithiazole-2,2prime-diyl)diacetimidamide as ligand: Molecular docking, DNA-binding and cytotoxicity activity studies, *Journal of Molecular Structure*, 1037, 15-22.

- Wu L.S., Zou P.J., Chen H.M., Yang H.B., Li J.M., Lou B.X., Lou F., Wu F.M., Guo G.C., 2012. Effect of synthetic conditions on the structures and properties of metal complex with chelidamic acid and 4,4'-bipyridyl, *Polyhedron*, 48, 58-67.
- Xing Q.J., Chen M.H., Xie Y., Dai S.C., Zhang L.Z., Zou J.P., 2010. Crystal structure of tetraaqua(4-oxo-pyridine-2,6-dicarboxylato-N,O,O')lanthanum(III) monohydrate,  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_7\text{H}_2\text{NO}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Z. Kristallogr.*, NCS 225, 671-672.
- Yang G., Zhu H.G., Liang B.H., Chen X.M., 2001. Syntheses and crystal structures of four metal-organic co-ordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds, *J.Chem Soc.-Dalton Trans.*, 5, 580-585.
- Yang L., Crans D.C., Miller S. M., la Cour A., Anderson O.P., Kaszynski P.M., Godzala M.E., Austin L.D., Willsky G.R., 2002. Cobalt(II) and cobalt(III) dipicolinate complexes: solid state, solution, and in vivo insulin-like properties, *Inorg Chem.*, 41, 4859-4871.
- Yang J., Zhang X., Yu W., Liu W., Bian F., 2013. Chelidamic acid functionalized stimuli-responsive hydrogel supported-palladium catalyst for copper free Sonogashira reaction in aqueous media, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 710-718.
- Young D.C., 2009. *Computational Drug Design, Docking*, Jhon Wiley & Sons, New Jersey, 12, 133-158.
- Zhao B., Gao H.L., Chen X.Y., Cheng P., Shi W., Liao D.Z., Yan S.P., Jiang Z.H., 2006. A Promising Mg(II)-ion-selective luminescent probe: Structures and properties of Dy-Mn polymers with high symmetry, *Chem. Eur. J.*, 12, 149-158.
- Zhao X.Q., Zhao B., Wei S., Cheng P., 2009. Synthesis, structures, and luminescent and magnetic properties of Ln-ag heterometal-organic frameworks, *Inorg. Chem.*, 48, 11048-11057.
- Zhou G.W., Guo G.C., Liu B., Wang M.S., Cai L.Z., Guoa G.H., Huang J.S., 2003. Triqua(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato- $\text{j}^3\text{N},\text{O},\text{O}'$ )zinc(II)-acetonitrile-water(1/0.25/1), *Acta Cryst.*, E59, m926-m928.
- Zhou G.W., Guo G.C., Liu B., Wang M.S., Cai L.Z., Huang J.S., 2004. 3-D hydrogen-bonded frameworks of two metal complexes with chelidamic acid: Syntheses, structures and magnetism, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25, 676-680.
- Zhou Y., Hong M., Wu X., 2006. Lanthanide-transition metal coordination polymers based on multiple N and O-donor ligands, *Chem. Commun.*, 135-143.
- Zhou G.W., Wu A.Q., Wang M.S., Guo G.C., Huang J.S., 2007. Diaquachlorido(4-hydroxypyridine-2,6-carboxylato- $\text{k}^3\text{N},\text{O},\text{O}'$ )iron(III)18-crown-6 dihydrate, *Acta Cryst.*, E63, m2463-m2464.
- Zou J.P., Zeng G.S., Wena Z.H., Peng Q., Xing Q.J., Chen M.C., Guo G.C., Huang J.S., 2009. Synthesis, crystal and band structures, and optical and magnetic properties of a 1D copper coordination polymer with chelidamic acid ligand, *Inorganica Chimica Acta.*, 362, 4843-4848.
- Zou J.P., Luo S.L., Li M.J., Tang X.H., Xing Q.J., Peng Q., Guo G.C., 2010a. Syntheses, crystal structures, and magnetic and luminescent properties of a series of lanthanide coordination polymers with chelidamic acid ligand, *Polyhedron*, 29, 2674-2679.

Zou J.P., Liu X.M., Yan L.S., Deng A.M., Xing Q.J., Chen M.H., 2010b. Syntheses, structures, and optical properties of two cadmium complexes with chelidamic acid, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 56–66.

Zou J.P., Chenc M.H., Lic M.J., Xingc Q.J., Zhangc A.Q., Pengc Q., 2010c. 3-D Hydrogen-bonded networks of metal complexes with chelidamic acid and 1,10-phenanthroline: syntheses, structures, and optical properties, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 3576–3588.

Zou J.P., Peng Q., Wen Z., Zeng G.S., Xing Q.J., Guo G.C., 2010d. Two novel metal-organic frameworks (MOFs) with (3,6)-connected net topologies: syntheses, crystal structures, third-order nonlinear optical and luminescent properties, *Crystal Growth & Design*, 10, 2613–2619.

Zou J.P., Chen M.H., Luo S.L., Tang X.H., Xiong Z.Q., Peng Q., 2011a. Two heterometal–organic coordination polymers with chelidamic acid: Syntheses, structures and optical properties, *Inorganica Chimica Acta.*, 373, 243–248.

Zou J.P., Chen M.H., Zhang L.Z., Xing Q.J., Xiong Z.Q., 2011b. Syntheses, structures and optical properties of a series of lanthanide complexes with chelidamic acid and 4,4'-bFipyridyl, *J. Chem Crystallogr.*, 1820-1833.

URL-1: [www.pdb.org](http://www.pdb.org) (Ziyaret tarihi: 12 Ekim 2014)

URL-2: <http://pymol.sourceforge.net> (Ziyaret tarihi: 10 Ekim 2014)

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Hatice VURAL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Kaman / 08.08.1982

**E-Posta:** hatice.vural@amasya.edu.tr

**Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi

**Yüksek Lisans:** Kırıkkale Üniversitesi

**Doktora:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR / SUNUMLAR

- Vural H., Uçar İ., Soylu M. S., 2014. An Experimental and Theoretical Approach of Spectroscopic and Structural Properties of A New Chelidamate Copper (II) Complex, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 122, 758-766.
- Vural H., Uçar İ., 2014. A Combined Theoretical and Experimental Study of Chelidamate Cadmium (II) Complex,  $[Cd_2(dpa)_2(chel)_2] \cdot 2[Cd(dpa)(chel)] \cdot 6H_2O$ , *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, DOI Information: 10.1016/j.saa.2014.10.017.
- Vural H., Uçar İ., Küçük E., 2013. A Combined Theoretical and Experimental Study of Chelidamate Cadmium (II) Complex,  $[Cd_2(dpa)_2(chel)_2] \cdot 2[Cd(dpa)(chel)] \cdot 6H_2O$ , *TFD-30 (Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi)*, September 2-5, 2013, İstanbul, Turkey
- Vural H., Uçar İ., Soylu M. S., 2013. Combined Experimental-Theoretical Characterization of Chelidamate Nickel Complex with 4-Methylpyrimidine, *TURCMOS 2013 (International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy)*, September 16-20, 2013, İstanbul, Turkey.
- Vural H., Uçar İ., 2014. Quantum Chemical Calculations and Experimental Investigations on Chelidamate Complexes with Di-(2-picolyl)amine, *MES 2014 (Molecular Electronic Structure)*, September 1-5, 2014, Amasya, Turkey.
- Vural H., Uçar İ., Küçük E., 2014. A Mixed Experimental and Theoretical Study on Chelidamate Copper (II) Complexes, *International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)-2014*, October 25-29, 2014 Antalya, Turkey.