

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERKAN SERTTAŞ

DENİZLİ, OCAK - 2021

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA



OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK HESAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERKAN SERTTAŞ

DENİZLİ, OCAK - 2021

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

SERKAN SERTTAŞ

ÖZET

**OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK
HESAPLANMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SERKAN SERTTAŞ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. EMİN KARAPINAR)

DENİZLİ, OCAK - 2021

Yapılan bu çalışmada [4,5-Dimetil 1,2-fenilendiamin-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)] ve [4,5-Dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(İzonitroso-p-Kloroasetofenon)] fiziksel ve teorik yöntemlerle ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çalışılan ligantların Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)'ye dayalı ab-initio hesaplamaları, 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak moleküler yapısal özellikleri, FT-IR ve NMR spektrumları belirlenmiştir. Potansiyel enerji dağılımı (PED) bazında titreşim mod belirlemeleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel yapı parametreleri ile teorik veriler kıyaslanmış, elde edilen sonuçlarla deneysel verilerin uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: Oksim, Spektroskopi, Yoğunluk Fonksiyonel Teoremi, ¹H NMR, ¹³C NMR

ABSTRACT

**OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK
HESAPLANMASI
MSC THESIS
SERKAN SERTTAŞ
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. EMIN KARAPINAR)
(CO-SUPERVISOR:)
DENİZLİ, JANUARY 2021**

In this study, [4,5-Dimethyl 1,2-phenylenediamine-bis (Isonitrosomethyl-p-Tolyl Ketone)] and [4,5-Dimethyl 1,2-phenylenediamine-bis (Isonitrosomethyl-p-Chloroacetophenone)], physical and It has been studied in detail by theoretical methods. Ab-initio calculations based on Density Functional Theory (DFT) of the studied ligands were determined using 6-31G (d, p) base set, molecular structural properties, FT-IR and NMR spectra. Vibration mode determinations were made on the basis of potential energy distribution (PED). Experimental structure parameters and theoretical data were compared and it was observed that the obtained results were in agreement with the experimental data.

KEYWORDS: Oxime, Spectroscopy, Density Functional Theorem, ¹H NMR, ¹³C NMR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	viHata! Yer işareti tanımlanmamış.
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Oksimlerin Genel Özellikleri	1
1.2 Karakterizasyon yöntemleri	1
1.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları	1
1.2.2 İnfrared (IR) Spektrumları	2
1.2.3 Raman Spektroskopisi.....	4
2. HESAPLAMALI KİMYA	5
3. LİTERATÜR TARAMA.....	7
4. METERYAL METOD.....	59
4.1 Çalışmada İncelenen Moleküller	59
4.2 Çalışmada Kullanılan Hesaplama yöntemleri.....	61
4.3 Optimize Edilmiş Yapının Analizi.....	61
4.4 FT-IR Spektroskopi Analizi	68
4.5 NMR Spektroskopisi Analizi	81
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	88
6. KAYNAKLAR.....	90
7. ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Cu(II) kompleks bileşiğinin UHSEh1PBE / LanL2DZ seviyesi ile optimize edilmiş moleküler yapısı.	7
Şekil 3.2: İnapNH ₂ sentezi.	10
Şekil 3.3: Monoksim ve dioksim ligandının ve kobaloksim komplekslerinin (3-9) sentezi;Reaktifler ve koşullar:(i)n-C ₄ H ₉ ONO, C ₂ H ₅ ONa,-5 °C (ii) CH ₃ COONa, NH ₂ OH, HCl, EtOH, geri akış; (iii) CoCl ₂ ·6H ₂ O EtOH, geri akış, B (piridin türevleri), O ₂	12
Şekil 3.4: : (1E) – N -hidroksi-3- (1H-imidazol-1-yl)-1- fenilpropan-1-imin sentezi.....	13
Şekil 3.5: BPHEO sentezi	15
Şekil 3.6: Cu(II) kompleksinin yapısı.	15
Şekil 3.7: (DPAH) Ni'nin kimyasal diyagramı	16
Şekil 3.8: Bis (salamo) tipi tetraoksim ligand H ₄ L'ye sentetik yol	18
Şekil 3.9: I-Trans , I-Cis, II, III bileşiklerinin optimize edilmiş moleküler yapıları	19
Şekil 3.10: Oksim ligandının sentezi ve kompleksleri	20
Şekil 3.11: OTAÖ, MHKO, HOİM ve OTHA'nın moleköl, izomerler ve iyon türlerinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.12: 2-(4-asetilfenil) izoindolin-1,3-dion (1-9) ve 2-(4-(1-(hidroksiimino) etil) fenil) izoindolin-1, 3-dion (10-18) sentezi	23
Şekil 3.13: Benzenülfonamid 20-28içeren izoindolinl,3-dion bazlı hidrazonların sentezi	24
Şekil 3.14: 4-[2-(5-Etilpiridin-2-il)etoksi] benzaldehit oksimin optimize edilmiş geometrisi	25
Şekil 3.15: I (a) ve II (b) 'nin görünüşü, %50 olasılıkta çizilen yer değiştirme elipsoitleri	27
Şekil 3.16: ninapH atomlarının en kararlı optimize moleküler yapı ve sayısı .	28
Şekil 3.17: MTCP için top ve çubuk modelinin DFT optimizasyonu	29
Şekil 3.18: 1-(2-(hidroksiimino)-2-feniletıl)-3-fenıl-1 H-pirazol -5 - karboksilat sentezi	30
Şekil 3.19: Başlık bileşiğinin Z ve E konfigürasyonlarının çizimleri	31
Şekil 3.20: Başlıktaki bileşiğin TS konfigürasyonunun grafiği	32
Şekil 3.21: 2-okso-4,6-difenil-1,2-diropiridin-3-karbonitril sentezi (L).....	33
Şekil 3.22: M'nin L ile koordinasyonu	33
Şekil 3.23: Zr (IV) 'ün L ile koordinasyonu	33
Şekil 3.24: Ligand (a) ve kompleksinin (b) optimize edilmiş geometrisi	35
Şekil 3.25: AAFOX-1,AAFOX-7 ve AAFOX-8 bileşiklerin Optimize edilmiş moleküler yapıları	37
Şekil 3.26: Mono-N-arıl-3-aminodihidropirrol-2-on-4-karboksilat oluşumu için, ρ-TsOH.H ₂ O varlığında dimetil asetilendikarboksilat DMAD) 2, anilin 1 ve formaldehit 4 arasında önerilen mekanizma	39
Şekil 3.27: İncelenen komplekslerin gaz fazında optimize edilmiş geometrileri teorisi ve metal (II) için SDD temeli	41
Şekil 3.28: M(II) kompleksleri M= Mn, Zn	42
Şekil 3.29: Benzil dioksimin optimize yapısı	44

Şekil 3.30: Başlık bileşiğinin sentezi	45
Şekil 3.31: Atomun atomik etiketlemesi ile başlık molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı	45
Şekil 3.32: DFT optimize moleküler yapıları 1 (yukarı) ve 1a (aşağı)	47
Şekil 3.33: Ligand ve Ni (II) komplekslerinin hazırlanması	49
Şekil 3.34: Ligand ve Ni (II) komplekslerinin optimize edilmiş yapıları	51
Şekil 3.35: Ligandın HOMO-LUMO diyagramları	51
Şekil 3.36: 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4 triazol-5-on	53
Şekil 3.37: 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4 triazol-5-on'un üç boyutlu geometrisi	53
Şekil 3.38: (a) 5Br1HB ve (b) 2Br1HB ün geometrik yapıları	55
Şekil 3.39: 9-CPBAPE'nin teorik olarak optimize edilmiş geometrik yapısı ..	57
Şekil 4.1: Ligantların genel gösterimi	59
Şekil 4.2: [H ₂ L ¹] bileşiğinin genel gösterimi	60
Şekil 4.3: [H ₂ L ²] bileşiğinin genel gösterimi	60
Şekil 4.4: [H ₂ L ¹] ve [H ₂ L ²] bileşiklerinin Gaussian 09W prgramından elde edilen optimizasyon değerlerinin özeti	62
Şekil 4.5: [H ₂ L ¹] ligandının DFT/B3LYP/6-31 G (d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı	63
Şekil 4.6: [H ₂ L ²] ligandının DFT/B3LYP/G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı	63
Şekil 4.7: [H ₂ L ¹] bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 4.8: [H ₂ L ²] bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 4.9: a) [H ₂ L ¹] ve b) [H ₂ L ²] moleküllerinin teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının teorik ve deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	73
Şekil 4.10: [H ₂ L ¹] ve [H ₂ L ²] bileşikleri için deneysel ve teorik ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	83
Şekil 4.11 [H ₂ L ¹] ve [H ₂ L ²] bileşikleri için deneysel ve teorik ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri	84
Şekil 4.12: [H ₂ L ¹] bileşiğinin a) ¹ H-NMR spektrumu b) ¹³ C-NMR spektrumu.86	
Şekil 4.13: [H ₂ L ²] bileşiğinin a) ¹ H-NMR spektrumu b) ¹³ C-NMR spektrumu..87	

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve sayıları. ...3	
Tablo 3.1: İnnapNH ₂ 'nin seçilmiş deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreleri8	8
Tablo 3.2: İnnapNH ₂ 'nin B3LYP/6-311++G(d,p)'de farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri9	9
Tablo 3.3: Her bir adım için 298,15 °K 'de ΔG^* , ΔH^* ve ΔS^* (kcal mol ⁻¹) parametreleri38	38
Tablo 3.4: Her bir adım için 298,15 °K $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ ve $\Delta_r S^\circ$ (kcal mol ⁻¹) parametreleri Örnek tablo ekleme38	38
Tablo 3.5: Seçilen bağ uzunlukları ve dihedarl açılar 1a48	48
Tablo 3.6: Kompleks (2) için seçilen atomlar arası mesafe Å ve açılar (°)50	50
Tablo 4.1: [H ₂ L ¹] molekülünün DFT/B3LYP metoduyla 6-31G(d,p) baz setini kullanarak teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açıları (°) ve dihedarl açısı (°)64	64
Tablo 4.2: [H ₂ L ²] molekülünün DFT/B3LYP metoduyla 6-31G(d,p) baz setini kullanarak teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açıları (°) ve dihedarl açısı (°)66	66
Tablo 4.3: : [H ₂ L ¹] molekülünün deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla 6-31G (d,p) baz setini kullanarak hesaplanmış teorik FT-IR (cm ⁻¹), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP le elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....74	74
Tablo 4.4: [H ₂ L ²] molekülünün deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla 6-31G (d,p) baz setini kullanarak hesaplanmış teorik FT-IR (cm ⁻¹), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....78	78
Tablo 4.5: [H ₂ L ¹] (a) ve [H ₂ L ²] (b) bileşikleri için deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan ¹ H ve ¹³ C-NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm).....82	82

SEMBOL LİSTESİ

δ	:	Açı bükülme titreşim hareketi
ν	:	Gerilme titreşimleri
γ	:	Düzlem Dışı Açı Bükülme hareketi
τ	:	Burulma titreşimi hareketi
$^1\text{H-NMR}$:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
$^{13}\text{C-NMR}$:	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
HF	:	Hartree-Fock
FT-IR	:	Fourier Dönüslü İnfrared Spektrofotometre
OTAO	:	Oktanaldoxime
MHKO	:	Metil n-heptil ketoksim
HOIM	:	N-hidroksikotanimidamid
OTHA	:	N-oktanohidroksamik asit
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
UV-vis	:	UV spektrumu
HOMO	:	Elektronlar tarafından doldurulmuş en üst orbital
LUMO	:	Elektronlar tarafından doldurulmamış en alt orbital
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

ÖNSÖZ

Çalışmam esnasında bilgi ve tecrübesiyle destek veren, beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emin KARAPINAR'a, tez çalışmam sırasında zamanının geniş bir bölümü bana ayırarak öneri ve yardımlarını hiç esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Tufan TOPAL'a, teorik hesaplamalarda destek sağlayan Öğr. Gör. Süleyman Şahin ÇELİK'e, beni hiç yalnız bırakmayan her zaman desteği ile arkamda duran kıymetli eşim Öznur SERTTAŞ'a, ve de neşe kaynaklarım çocuklarım Yunus Emre ve Ecem Sena'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Oksimler, yapısında karbon-azot çift bağı bulunduran, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonucunda oluşan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksi ve imin kelimelerinin bir araya gelip kısaltılmasıyla oluşmuştur. Genel formülleri $C=NOH$ 'dir. Aldehitlerden elde edilenlere aldoksim, ketonlardan elde edilenlere ketoksim adı verilir (Singh ve diğ. 1979).

1.1 Oksimlerin Genel Özellikleri

Suda çok az çözünebilen, düşük erime noktasına sahip, genellikle renksiz organik bileşiklerdir (Singh ve diğ. 1979). Oksimler azometin grubundan ($C=N$) dolayı zayıf bazik, hidroksil grubu (OH) bulundurması nedeni ile zayıf asidik özellik gösteren amfoter bileşiklerdir (Chakravorty 1974).

1.2 Karakterizasyon Yöntemleri

1.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), maddede bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metottur. Ancak bu metotta

ölçülen enerji farkı diğer metotlarla ölçülen enerji farkından binlerce defa daha küçüktür. Bu kadar küçük enerji farkını ölçmek güç olduğundan NMR spektroskopisi cihazları, diğer spektroskopik cihazlardan daha ayrıntılı ve karmaşıktır. Bu metodun iki temel farkı şöyledir:

1)Işın enerjisinin, öteki metotlarda olduğu gibi elektronlar tarafından değil çekirdekler tarafından absorplanması.

2)Aralarındaki enerji farkı, ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılması.

NMR spektroskopisi çalışmalarında iki türlü spektrometre kullanılır. Bunlar devamlı dalga (CW) veya frekans taramalı, Pulslu veya Fourier dönüşümlü (FT NMR) dür. Devamlı dalga taramalı NMR spektroskopisinin prensibi, ışın kaynağının frekansı yavaş yavaş değiştirilirken hangi frekanslarda absorpsiyon olduğu bir monitöre kaydedilir. Buna karşılık pulslu cihazlarda numune, sabit radyo frekanslı ışın bantlarıyla periyodik olarak ışınlanır. Işınlamada, ışınların yönü uygulanan alana dik tutulur. Pulsar zamana bağımlı bir sinyal meydana getirir. Böyle bir sinyal iki puls arasında meydana gelir ve kaybolur. Bu sinyal Fourier dönüşümüyle frekansa bağımlı hale getirilir. Böylece devamlı dalga taramalı cihazlardakinin aynı olan spektrumlar elde edilir (Gündüz 2012). Bazı ^1H NMR değerleri OH için 8.45-8.17 ppm, C-H_{aromatik} 7.72-7.16 ppm arasında değişirken, ^{13}C NMR C-H_{aromatik} 146.65-121.49 ppm'dir (Dede ve diğ. 2009^a). ^{13}C NMR C=N_{oksim} ve C=N_{imin} değerleri ise sırasıyla 142.20 ve 169.53'tür (Dede ve diğ. 2009^b).

1.2.2 İnfrared (IR) Spektrumları

İnfrared absorpsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Titreşim spektroskopisi denmesinin nedeni, infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den

1000000 nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan, dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

- 1)Yakın infrared absorpsiyon bölgesi
- 2)Orta infrared absorpsiyon bölgesi
- 3)Uzak infrared absorpsiyon bölgesi
- 4)En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi

dir. Bu bölgelerde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve sayıları (Gündüz 2012).

Bölge	Dalga boyu (nm)	Dalga sayısı (cm⁻¹)
Yakın	780-2500	12800-4000
Orta	2500-50000	4000-200
Uzak	50000-1000000	200-10
Çok kullanılan	2500-15000	4000-670

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi daha çok araştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Bunun nedeni infrared spektrumlarının birçok maksimum ve minimum ihtiva etmesidir. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. İnfrared spektroskopisinin çok önemli bir başka yanı, kromatografi çalışmalarında dedektör olarak kullanılmasıdır. Bu sayede kompleks karışımların ayrılmaları ve bileşenlerin tanınmaları mümkün olabilmektedir (Gündüz 2012). Bazı oksimlerin IR spektrumlarında gözlenen titreşim değerleri incelendiğinde O-H gerilme titreşiminin 3500-2500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, C=N_{imin} gerilme titreşiminin 1672-1619 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, C=N_{oksim} gerilme titreşiminin 1695-1428 cm⁻¹ dalga sayısı

aralığında ve N-O gerilme titreşiminin $1450-948 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında olduğu görülmektedir (Topal 2016).

1.2.3 Raman Spektroskopisi

Raman spektrumları, bir numuneyi görünür alan veya yakın-infrared monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlama yoluyla elde edilir. Işınlama süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir spektrometre ile belirli bir açıdan (genellikle 90 derece) ölçülür. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin %0,001'i kadardır. Bu yüzden bunların belirtilmesi ve ölçümü infrared spektrumlarından biraz daha güçtür (Skoog ve diğ. 1998). Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi titreşim enerjisi üzerine kurulmuştur. Gelen ışının dalga boyuyla madde tarafından dağıtılan ışının dalga boyu arasındaki farklar orta infrared bölgesinde görülen dalga boylarının aynıdır. Bu bakımdan, iki spektroskopi metodu arasında benzerlikler vardır. Fakat bu iki spektroskopi metodunun dayandığı temel olaylar birbirinden çok farklıdır. Buna rağmen, bunlar birbirini tamamlayan iki ayrı bilim dalıdır.

Raman spektroskopisinin infrared spektroskopiye göre bazı üstün yanları vardır. Bunlar başlıca:

1) Infrared spektroskopisinde zararlı olan su buharı, raman spektroskopisinde zararlı değildir. Hatta raman spektroskopisinde su, çözücü olarak bile kullanılır.

2) Infrared spektroskopisinde çok kullanılan ve hava şartlarına dayanıksız olan NaCl, KBr gibi maddelerden yapılan hücreler raman spektroskopisinde kullanılmaz. Bunların yerine cam ve kuvars hücreler (kaplar) kullanılır (Gündüz 2012).

2. HESAPLAMALI KİMYA

Moleküler yapının geometrisine bağı olarak titreşim modlarını karakterize etme işlemi titreşim analizinin temel amacıdır. Atomların konumlarıyla ilgili taban durum geometrisi enerjinin birinci türevine bağılyken, atomik yapıya bağı olarak titreşim frekansları enerjinin ikinci türevine göre hesaplanır (Foresman ve Frisch 1996; Bayrakdar 2015).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) Ab-initio hesaplama yönteminde en çok kullanılan yöntemlerdir. Hesaplamaların tamamı, kuantum mekaniği yasaları ve ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi fiziksel sabitler kullanılarak yapılır. Hartree-Fock (HF) modeli elektron-elektron etkileşimlerini ortalama bir potansiyele göre alır, moleküllerin frekanslarını ve geometrisini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Moleküler dalga fonksiyonları yerine "p" elektron yoğunluğunun kullanıldığı hesaplama yöntemi ise yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) dir (Akçay 2019).

Ab-initio hesaplama metodunda dikkat edilmesi gereken en önemli husus Schrödinger denkleminde uygun olması ve temel setin doğru seçilmesidir. Bozulmuş, uyarılmış ve geniş aralıklı sistemlerde kolayca uygulanabilmesinin yanında deneysel verilere dayanması ve enerji için en iyi sonucu vermesi yöntemin en büyük avantajlarından. Yarı deneysel yöntemlere kıyasla hesaplamaların daha uzun sürmesi ise yöntemin dezavantajıdır. Bir atomun sahip olduğu orbitallerinin matematiksel olarak tanımlanması sonucu temel setler oluşur. Benzer türdeki atomların farklı moleküllerde aynı özelliği göstermesiyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları molekül orbitaller olarak adlandırılır (Akçay 2019).

Temel setler Gaussian tipi orbitallerin (GTO) veya Slater tipi orbitallerin (STO) lineer bileşiminden elde edilirler ve 3-21G, 6-311+G(d,p), STO-3G, 6-31G* kullanılan bazı semboller arasındadır. Başlıca temel setler minimal, split valans, polarize ve difüze olmak üzere dört türdür.

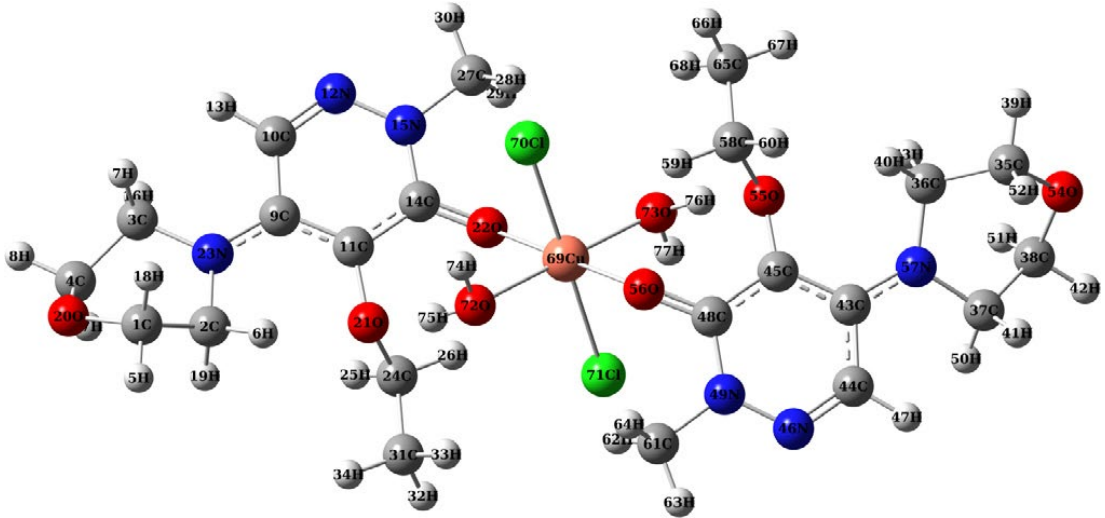
Temel setlerden ilki olan minimal temel setler bir moleküldeki her atom için gerekli olan asgari temel fonksiyonlarının sayısı olarak ifade edilir (Erdoğan 2012).

Minimal temel setlerden daha büyük olan split (bölünmüş) temel setlerde atom başına düşen baz fonksiyon sayısı daha fazladır. Bunlardan en basit olanları 6-31G ve 3-21G dir (Akçay 2019).

Atomların birbirleriyle etkileşimi sonucu elektronik yoğunluklarında düzensizlikler oluşur. Bu da kutuplanmaya sebep olur. Bu kutuplanmayı ortadan kaldırmak için eklenen fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bir molekülün temel durumuna göre, iyonik ve uyarılmış moleküllerinin elektron yoğunluğu daha dağınıktır. Bu şekildeki molekülleri modelleyebilmek için kullanılan fonksiyona difüze fonksiyonlar denir (Tezer 2011).

3. LİTERATÜR TARAMA

(Cu(C₁₁H₁₇N₃O₃)₂C₁₂(H₂O)₂), bakır(II) klorür dihidrat ile 4-etoksi-2-metil-5-(4-morfolinil)-3(2H)-piridazinon, oktahedral geometride Cu(II) kompleks bileşiği (Şekil 3.1) Gökçe ve diğ. (2018) tarafından elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Cu(II) kompleksinin molar iletkenliği ve manyetik duyarlılığı, oktahedral geometriyi doğrulamak için deneysel olarak araştırılmıştır. Teorik analizler, deneysel, yapısal, spektral ve elektronik özellikleri desteklemek için UHSEh1PBE / LanL2DZ hesaplama düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel analizler sonucunda Cu(II) kompleks bileşiğinin oktahedral bir geometriye sahip olduğu saptanmıştır. Elementel analiz sonuçları 2:1 (L:M) koordinasyonunda gösterilmiştir. Manyetik duyarlılık ölçümü, 1.73 B M'lik bir dönüş değerine sahip kompleks için bir oktahedral geometri olarak belirtilmiştir. Ek olarak, Cu(II) kompleks bileşiğinin oktahedral geometrisi $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ (veya d-d geçişi) elektronik geçişinden dolayı deneysel UV-Vis'te 695 nm'de kaydedilen elektronik soğurma dalga boyu ile doğrulanmıştır. Deneysel FT-IR spektrumunda 1558 cm⁻¹'de gözlenen titreşim bandının ligand moleküllerinde koordinasyonun =O grupları olabileceği gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Cu(II) kompleks bileşiğinin UHSEh1PBE / LanL2DZ seviyesi ile optimize edilmiş moleküler yapısı (Gökçe ve diğ. 2018).

Yeni bir hidrazon oksim bileşiği olan izonitrosoasetofenon nikotinoil hidrazon (İnapNH₂) (Şekil 3.2) Zülfikaroğlu ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada sentezlenmiş, spektroskopik tekniklerle (FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR) ve tekli kristal X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. İnapNH₂'nin zemin durumunda moleküler geometrisi, NMR kimyasal kayma değerleri ve titreşim frekansları 6-31G(d) ve 6-311++G (d,p) baz kümeleriyle Yoğunluk Fonksiyonel Metodu (DFT / B3LYP) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.1). Elde edilen hesaplama sonuçları deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 3.1: İnapNH₂'nin seçilmiş deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreleri (Zülfikaroğlu ve diğ. 2018).

Parametre	Deneysel	DFT/B3LYP /6-31G(d)	DFT/B3LYP /6-311 ++G(d,p)
N1-C1	1,269(2)	1,2892	1,2836
N1-O2	1,377(2)	1,3954	1,3962
O1-C9	1,209(2)	1,2171	1,2116
N2-C2	1,297(2)	1,3022	1,2976
N2-N3	1,364(17)	1,3432	1,3423
C9-N3	1,364(2)	1,3945	1,3933
C9-C10	1,499(2)	1,4995	1,5003
C3-C2	1,493(2)	1,4890	1,4891
N4-C13	1,327(3)	1,3401	1,3357
N4-C14	1,332(2)	1,3955	1,3327
RMSE		0,0253	0,0143
Maksimum Fark		0,0635	0,0293
Bağ Açıları			
C1-N1-O2	113,65(14)	111,14	111,45
C2-N2-N3	117,31(15)	119,98	120,16
O1-C9-N3	123,11(15)	123,49	123,69
O1-C9-C10	122,46(15)	122,62	122,52
N3-C9-C10	114,42(15)	113,89	113,78
C9-N3-N2	119,42(15)	119,63	119,76
N1-C1-C2	121,59(15)	121,99	121,87
N2-C2-C1	126,62(14)	127,08	126,93
N2-C2-C3	115,30(15)	115,53	115,73
C1-C2-C3	117,84(14)	117,31	117,28

Tablo 3.1 (devam)

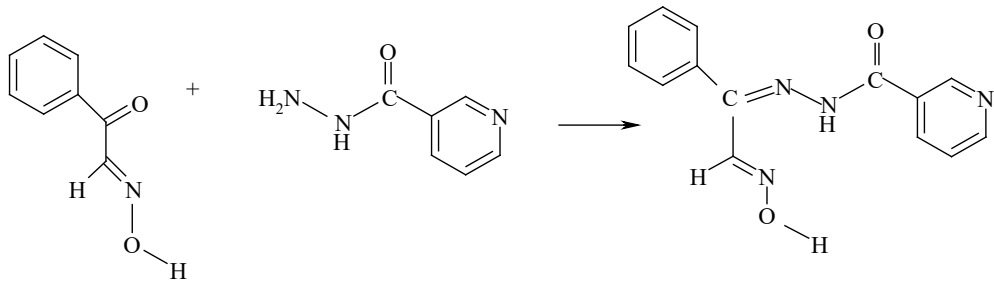
RMSE		1209	1204
Maksimum Fark		2,67	2,85
Burulma Açılıarı			173,2
C2-N2-N3-C9	174,83(17)	173,61	
O2-N1-C1-C2	-177,60(17)	-176,81	-177,33
N3-N2-C2-C3	-174,26(15)	179,37	179,12
O1-C9-N3-N2	-0,8 (3)	-5,28	-5,81
C10-C9-N3-N2	178,64(15)	175,47	174,96
C14-C10-C9-O1	-9,1 (3)	-22,28	-26,61
C11-C12-C13-N4	-0,3 (4)	0,52	-0,25
C4-C3-C2-N2	-162,61(18)	-151,16	-149,93
N3-C9-C10-C11	-10,5 (3)	-24,77	-29,56
N3-C9-C10-C14	171,46(18)	156,97	152,64
C8-C3-C2-N2	20,1(3)	27,61	28,73
C14-N4-C13-C12	0,8(4)	-0,115	0,065

İnapNH₂'nin termodinamik özellikleri, farklı sıcaklıklarda hesaplanmış ve bu özelliklerdeki değişimler, artan sıcaklıklarla incelenmiştir. Termodinamik özellikler (ısı kapasitesi, entropi, entalpi) ve sıcaklıklar arasındaki korelasyonlar, termodinamik parametrelerin artan sıcaklıkla arttığı Tablo 3.2’de görülmektedir.

Tablo 3.2: İnapNH₂'nin B3LYP/6-311++G (d,p)'de farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri (Zülfikaroğlu ve diğ. 2018)

Sıcaklık (K)	Entalpi (kcal mol ⁻¹)	Isı Kapasitesi (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	Entropi (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
200,00	7,170	56,040	131,997
250,00	10,327	66,294	146,045
298,15	13,853	76,168	158,918
300,00	13,998	76,543	159,400
350,00	18,175	86,458	172,261
400,00	22,832	95,753	184,684
450,00	27,935	104,268	196,694
500,00	33,444	111,957	208,296

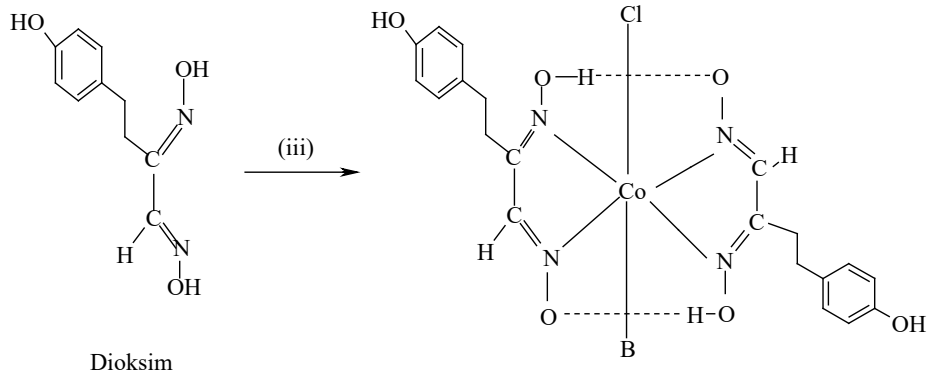
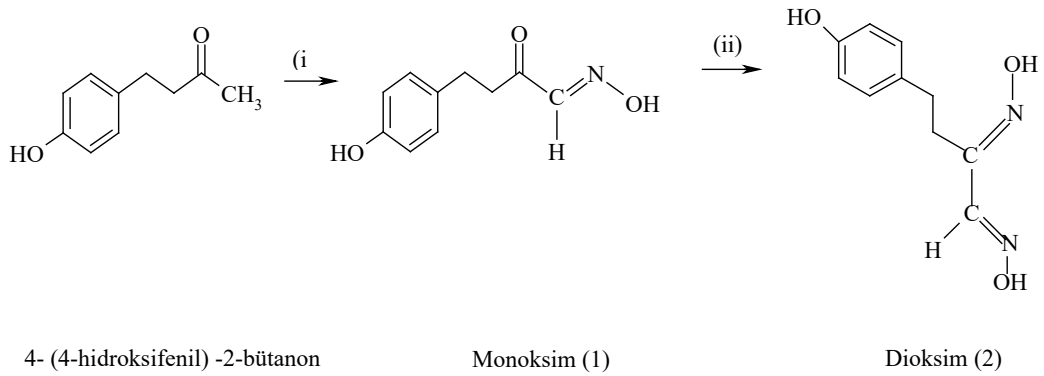
Yük transferinden ve başlık bileşiğindeki hiper-konjüгатif etkileşimlerden kaynaklanan moleküler stabilite, Doğal Bond Orbital (NBO) ve Doğal Yerelleştirilmiş Moleküler Orbital (NLMO) analizleri kullanılarak analiz edilmiştir. İnapNH₂ bileşiğinin metal iyonlarıyla olası koordinasyon modlarını bulmak için NBO analizinden elde edilen Doğal Nüfus Analizi (NPA) kullanılmıştır. NBO / NPA atomik yükleri, inapNH₂ üzerindeki metal iyonlarıyla etkileşime girebilecek muhtemel elektron donör merkezlerini tahmin etmek için belirlenmiştir. Sonuçlar, inapNH₂'nin, metalillerin çok uçlu bir ligand olarak karbonil, oksim grubu oksijeni, azometin oksim ve amid azot atomları ile koordine edebileceğini göstermiştir. Molekülün kimyasal reaktivitesini tahmin etmek için, inapNH₂'nin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası araştırılmış ve bazı küresel reaktivite tanımlayıcılarının (kimyasal potansiyel m, elektronegatiflik c, sertlik h ve elektrofiliklik indeksi u) DFT kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca hem su hem de etanol fazlarında Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve inapNH₂ klorürleri arasındaki metal ligand etkileşiminin gücü, Şarj Aktarımı (ΔN) ve Enerji Düşürme (ΔE) değerleri kullanılarak açıklanmıştır. Etanol fazında bileşiğin reaktivitesinin su fazından biraz daha yüksek olduğunu görülmektedir. İnapNH₂ ve CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ ve ZnCl₂ arasındaki etkileşim için ΔE ve ΔN parametrelerinin değerleri, inapNH₂'nin bu metal (II) klorürlerle kompleksler oluşturabildiğini ve en stabil kompleks oluşumunun inapNH₂ ve Cu(II) arasında olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak, inapNH₂'nin hem su hem de etanol fazlarında metal iyonlarının, özellikle Cu(II) iyonlarının tespitinde ve ekstraksiyonunda bir kenetleyici ligand olarak kullanılabilmesi göstermiştir.

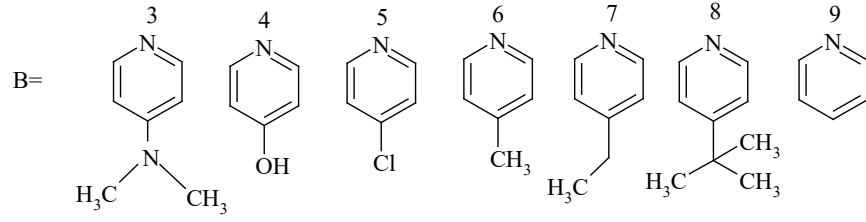


Şekil 3.2: İnapNH₂ sentezi (Zülfikaroğlu ve diğ. 2018).

Kılıç ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, ilk önce keton olarak 4-(4-hidroksifenil)-2-bütanon'dan sentezlenmiş yeni bir monoksim ve asimetric dioksim ligand (LH₂) optimum koşullar altında hazırlanmıştır. Daha sonra kobaloksim

kompleksleri $[(LH)_2ClCoB]$ (B= nötr baz: 4-DAP = 4-(dimetilamino) piridin, 4-HP = 4-hidroksipiridin, 4-CP = 4-kloropiridin, 4-MP = 4-metilpiridin, 4-EP = 4-etilpiridin, 4-TBP = 4-tert-butilpiridin ve P-piridin) (3-9), dioksimin doğrudan temasıyla iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir reaksiyon şişesinde ligand (2) ve çeşitli aksenal gruplara göre herhangi bir ek kimyasal işlem gerektirmeyen özel nötr baz HF:Hartree-Fock sentezlenmiştir (Şekil 3.3). Hazırlanan dioksim ligand (2) ve kobaloksim kompleksleri (3-9) NMR, FT-IR, UV-Vis ve LC-MS spektroskopisi, erime noktası, manyetik duyarlılık ölçümleri ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Tüm spektroskopik sonuçlar, monoksim (1) ve dioksim (2) ligandının ve onun kobaloksim komplekslerinin (3-9) önerilen moleküler yapılar ile tam uyum içinde olduğunu göstermektedir. Bu kobaloksim komplekslerinin koordinasyon kimyasının, 4-(4-hidroksifenil)-2-bütanonadan sentezlenen, simetrik dioksim ligandının (2) doğası ile yakından ilişkili olan spektroskopik çalışmalar dikkat çekicidir. Kobaloksim komplekslerinin (3-9) manyetik momentleri, kobalt merkezli olduklarını, d^6 konfigürasyonunda ve aynı zamanda sp^3d^2 hibridizasyonlu oktahedral geometrinin +3 oksidasyon durumlarında olduklarını göstermektedir. Ayrıca, spektroskopik sonuçlar, önerilen kobaloksim komplekslerinin altı-koordine edilmiş bir tür ve oktahedral geometri olduğunu göstermiştir.

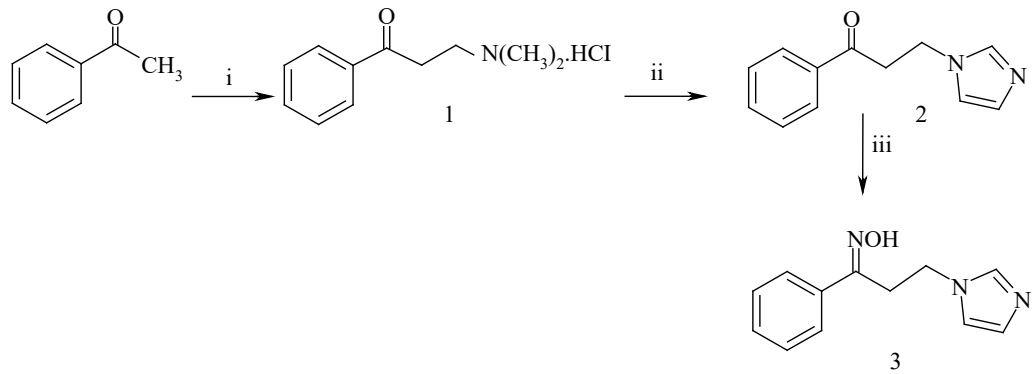




Şekil 3.3: Monoksim (1) ve dioksim ligandının (2) ve kobaloksim komplekslerinin (3-9) sentezi; Reaktifler ve koşullar: (i) n-C₄H₉ONO, C₂H₅ONa, -5 °C; (ii) CH₃COONa, NH₂OH, HCl, EtOH, geri akış; (iii) CoCl₂·6H₂O EtOH, geri akış, B (piridin türevleri), O₂ (Kılıç ve diğ. 2018).

Al-Wabli ve diğ (2018) tarafından yapılan çalışmada, potansiyel antifungal ajanların öncüsü olan (1E)-N-Hidroksi-3-(1H-imidazol-1-yl)-1-fenilpropan-1-imin (H3IPI) (Şekil 3.4), deneysel ve benzer spektroskopik (UV, FT-IR, FT-Raman'ın yanı sıra ¹H ve ¹³C NMR) karakterizasyonuna tabi tutulmuştur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Hartree-Fock temel dalga boyları ve modların yoğunluğu yapı optimizasyonları normal kuvvet alanı hesaplamaları yardımıyla yorumlanmıştır. H3IPI'nin tüm dalgakıran atamaları, her titreşim modunun potansiyel enerji dağılımına dayanarak yapılmıştır. Elektronik ve uyarılmış durum özellikleri zamana bağlı yoğunluğa sahip fonksiyonel teori metodu ile belirlenmiştir. Duyarlılık, kimyasal potansiyel, küresel sertlik ve elektrofilite indeksi gibi parametreler de hesaplanmıştır. Ölçekli B3LYP/6-311++G (d,p) hesaplamaları, H3IPI'nin deneysel bulguları ile diğer hesaplama yöntemlerine göre daha iyi bir uyum göstermiştir. Ayrıca, başlıktaki bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyeli ve termodinamik özellikleri de incelenmiştir. H3IPI'nin elektron yoğunluğu (ED) değerinin -0,01766 ile +0,01766'a.u aralığında olduğu bulunmuştur. Bileşikte negatif potansiyele sahip bölgeler azot ve oksijen atomları üzerinde iken, pozitif potansiyele sahip bölgeler tüm hidrojen atomlarının üzerinde olduğu tespit edilmiştir. H3IPI'nin yapı optimizasyonu için 6-311++G (d, p) temeli ile simetrik kısıtlamalar olmadan B3LYP ve HF yöntemlerini kullanarak elde edilen minimum enerjiler yaklaşık 704.68625 a.u. ve 700.1511 a.u'dur. İki hesaplama yöntemi arasındaki ortalama enerji farkı yaklaşık 4 a.u.'dur. Termal enerjiler de H3IPI molekülünün küresel minimum enerjileriyle aynı eğilimdedir. Mulliken ve doğal yüklerin dağılımı, lineer olmayan optik özellikler ve başlık molekülünün doğal bağ orbital analizi hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Bileşik

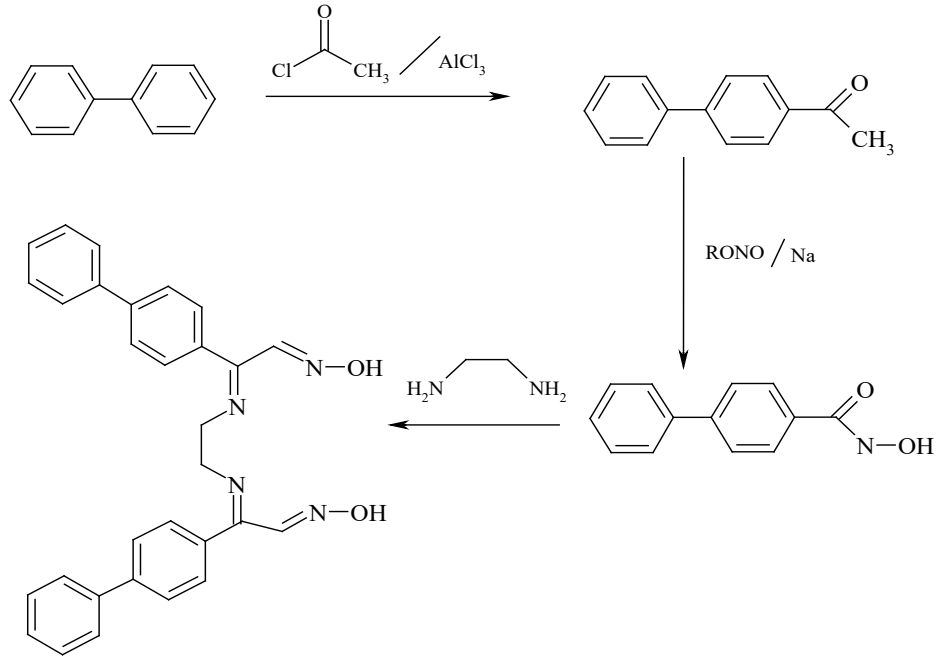
üzerindeki Mulliken yükleri dağılımı, hidrojen atomlarına bağlı tüm karbon atomlarının negatif olarak yüklendiğini, sırasıyla HF ve B3LYP'de yaklaşık 0.275722 ve 0.119624'te ortaya çıkan C7'yi beklediklerini göstermiştir. Tüm hidrojen atomlarının doğal yükleri Mulliken yüklerinden daha yüksek değerlerle pozitifdir. H3IPI'nin NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları GIAO yöntemiyle B3LYP/6-311++G (d,p) düzeyinde yapılmış ve sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. H3IPI'nin B3LYP/6-311++G (d,p) yöntemi ile hesaplanan frekansları, deneysel değerlerle uyumludur. Deneysel X-ışını kırınım verileri, optimize edilmiş değerlere oldukça yakındır. H3IPI'nin hesaplanan bağ açıları değerleri, sterik ve elektronik faktörlere bağlı olabilecek molekül halkasının deforme olduğunu göstermektedir. H3IPI'nin tüm hidrojen atomları, karşılık gelen Mulliken yüklerinden daha büyük değerler olan pozitif doğal yükleri göstermiştir.



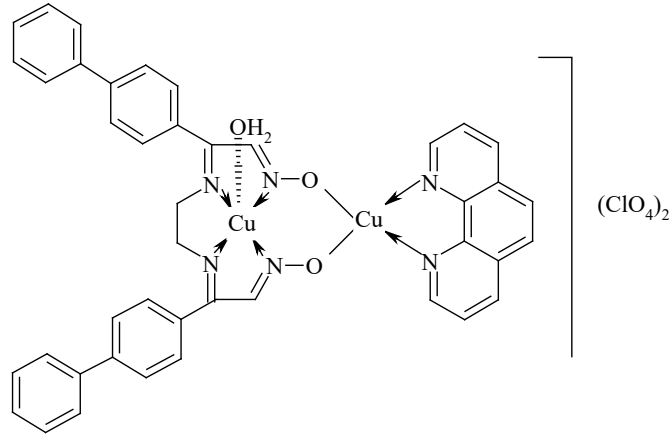
Şekil 3.4: (1E)-N-hidroksi-3- (1H-imidazol-1-yl) -1-fenilpropan-1-imin sentezi (Al-Wabli ve diğ 2018).

Yeni bir ligand [2-(bifenil-4-yl)-2-(2-(1-(bifenil-4-yl)-2-(hidroksiimino) etilidenamino) etilimino) asetaldehit oksim] (BPHEO) (Şekil 3.5) ve homodinükleer Cu(II) kompleks $[Cu_2(L)(H_2O)(fen)](ClO_4)_2$ (Şekil 3.6), Dede ve diğ. (2018) tarafından bifenilden başlayarak hazırlanmış ve farklı fiziksel tekniklerle karakterize edilmiştir. Komplekslerin karakterizasyonunda element analizi, ICP-OES, FT-IR, UV-vis molar iletkenlik, manyetik moment ölçümleri ve termal analiz çalışmaları kullanılmıştır. Kompleksin molar iletkenlik değeri 157'dir. Homodinükleer Cu(II) kompleksi için manyetik duyarlılık değeri 2.53 BM'dir. Bu değer d^9 elektronik konfigürasyona sahip Cu(II) iyonundan daha yüksektir ve yine de dinükleer Cu(II) kompleksleri için beklenen değerden daha düşüktür. Serbest ligand ayrıca 1H ve ^{13}C NMR spektrumları ile de tanımlanmıştır. Deneysel 1H NMR spektrumuna göre,

bileşikler simetrik konformasyonda olduğundan, 8.60 ppm'de bir tekli tepe noktası oksim gruplarının protonuna karşılık gelmektedir. Oksim protonları (H47 ve H58) için hesaplanan değer 7.98 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik ligand gruplarında C-H protonlarına karşılık gelen multipler pikleri, 7.25 ila 8.05 ppm aralığında gözlenmiştir. Ligand molekülündeki tüm aromatik protonlar için kimyasal kaymalar teorik olarak 7.12–7.78 ppm aralığında sinyaller olarak hesaplanmıştır. ¹H NMR sonuçları, BPHEO için ¹³C NMR spektral verileri ile doğrulanmıştır. 163.75 ppm'de gözlemlenen en düşük bölge imin karbonu gösterirken, karşılık gelen oksim karbonu 155.59 ppm'de gözlenmiştir. Karşılık gelen sinyaller sırasıyla 154.06 ve 142.46 ppm'de hesaplanmıştır. İmin karbona tekabül eden 163.75 ppm'de gözlenen kimyasal kayma ketoksim arasındaki yoğunlaşma reaksiyonunun olduğunu ortaya koymaktadır. İmin karbona tekabül eden 163.75 ppm'de gözlenen kimyasal kayma, ketoksim ile etilendiamin arasındaki yoğunlaşma reaksiyonunun sentez sırasında meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Element analizleri, metal kompleksinin stokiometrik ve spektroskopik verileri, homodinükleer Cu(II) kompleksinin metal: ligand oranının 2:1 olduğunu göstermiştir. BPHEO ve homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısal ve titreşimsel spektroskopik verileri, DFT yöntemiyle hesaplanmış ve doğrulanmıştır. Ligandın kimyasal kaymaları (¹H ve ¹³C NMR), göstergeden bağımsız atomik orbital (GIAO) yöntemi kullanılarak da hesaplanmıştır. Ayrıca sentezlenen kompleks, aerobik ortamda (katekolaz benzeri aktivite) 3,5-di-tert-bütilkatekolün 3,5-di-tert-bütilkininonun katalitik oksidasyonu ve hidrojen peroksitin su ve moleküler oksijene farklı oranları için katalizör olarak test edilmiştir. 1-metilimidazol (katalaz benzeri aktivite) varlığında kompleksin orta derecede katalitik aktivite gösterdiği ve seçilen enzimatik reaksiyonlar için katalizör olarak uygun olduğu bulunmuştur.



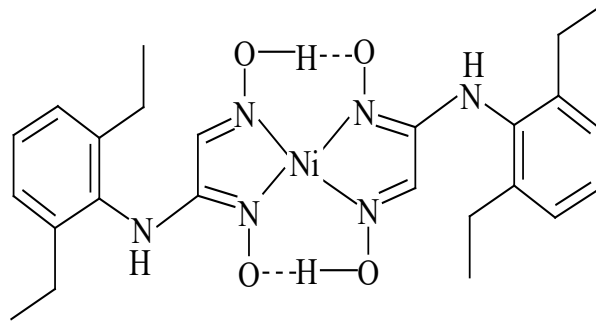
Şekil 3.5: BPHEO sentezi (Dede ve diğ. 2018).



Şekil 3.6: Cu(II) kompleksinin yapısı (Dede ve diğ. 2018).

Bis [(1Z,2E)-N-(2,6-dietilfenil)-N'-hidroksi-2-(hidroksiimino) asetildamidato] nikel(II) (Şekil 3.7) Macit ve diğ. (2017) tarafından sentezlenmiş ve IR, UV-Vis ve X-ışını difraksiyon tekniği ile karakterize edilmiştir. Kompleksin moleküler geometrisi ve titreşimsel dalga sayıları, LanL2DZ baz seti ile yoğunluk fonksiyonel yöntemi (B3LYP) kullanılarak hesaplanmıştır. Kompleks molekül kristal halde merkezi simetriktir. Ni(II) iyonu, kare planlı bir ortamda bulunur ve dört oksim N atomu ile bağlanmıştır Moleküler yapı, dört molekül içi hidrojen bağı ile stabilize edilmiştir. Fenil halkası ve koordinasyon düzlemi birbirine neredeyse diktir [dihedral açısı 85,18]. Optimize edilmiş geometrik parametreler ve titreşim frekansları, deneysel verilerle iyi

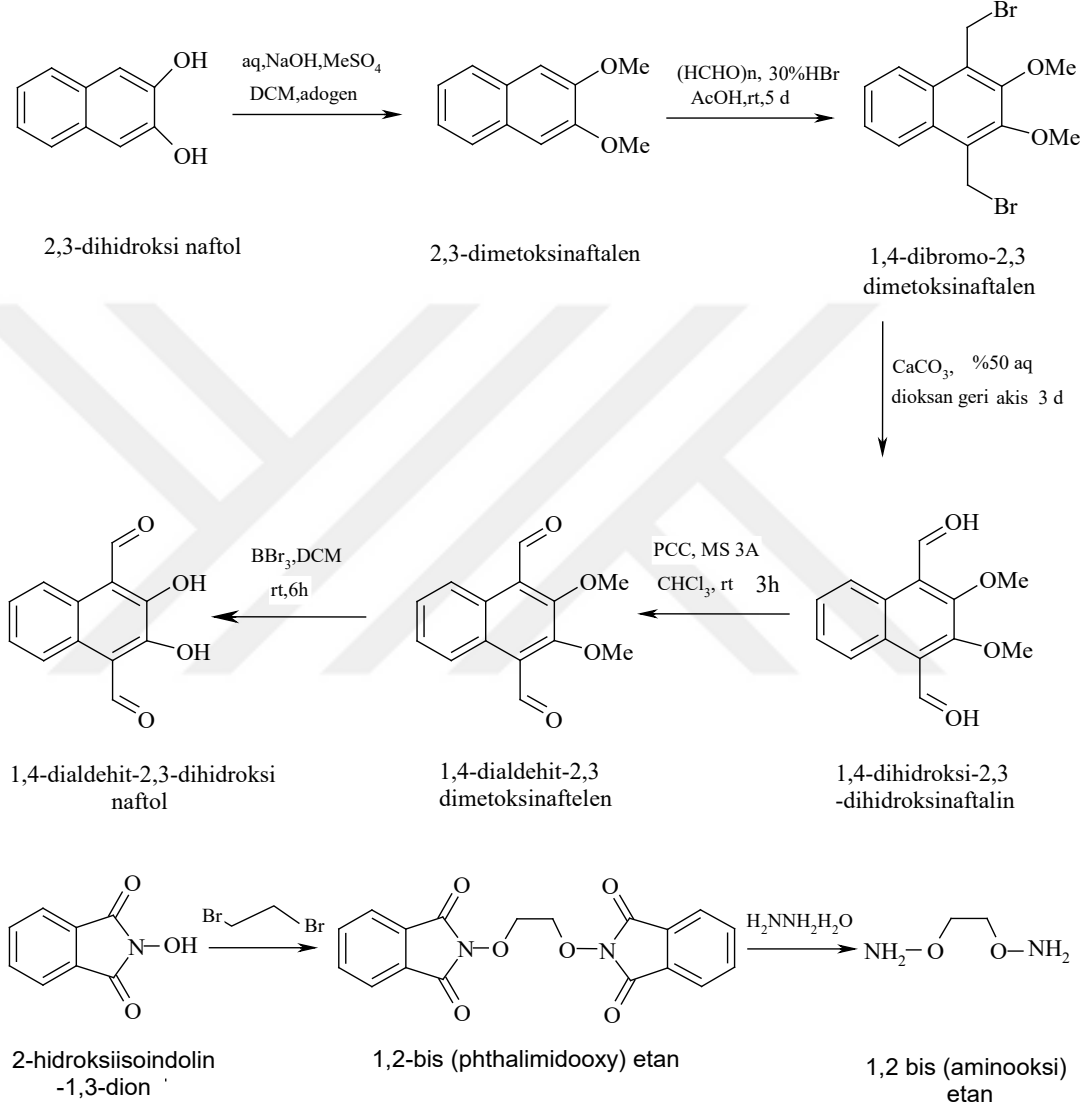
bir tutarlılık göstermektedir. Ek olarak, polarize edilebilir süreklilik modelinin integral denklem formalizmini kullanarak, solvent etkileri hesaplanmış ve deneysel olanla karşılaştırılmıştır. Toplam moleküler enerjilerinin, ΔE , sertlik ve elektronegatifliğin çözücü polaritesinin artmasıyla büyüdüğü, yumuşaklığın da solvent polaritesinin artmasıyla azaldığı sonucuna varılmıştır. (DPAH) Ni'nin kararlılığı gaz fazından çözelti fazına geçerken artmıştır. Literatürdeki benzer oksim-nikel kompleksi ile karşılaştırıldığında, (DPAH) Ni'nin ΔE değeri, hesaplanan bis [bis (2-furil) glyoximato] nikel(II) ($\Delta E = 2.884$ eV) değerinden daha büyüktür. (DPAH) Ni'nin bis [bis (2-furil) glyoximato] nikel(II) 'den daha stabil ve daha az reaktif olduğu sonucuna varılmıştır.

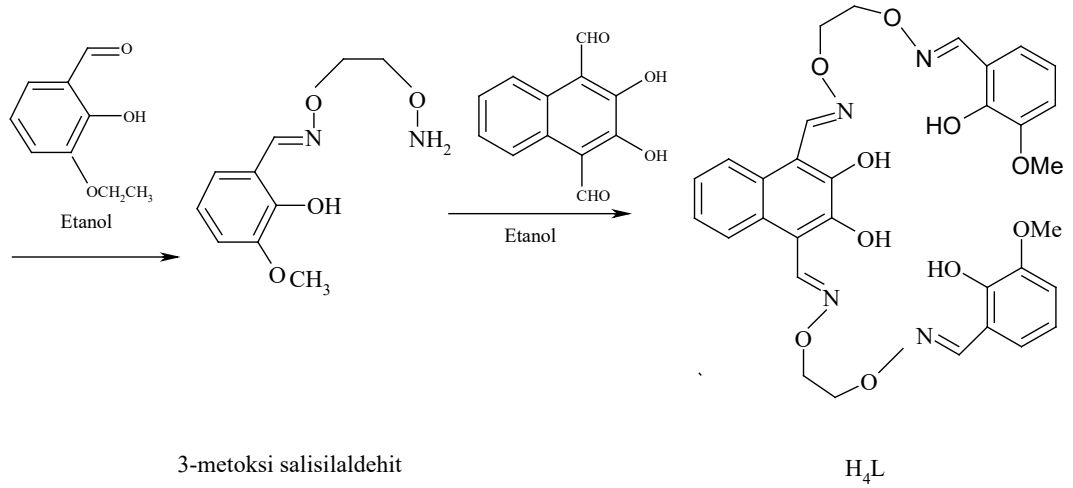


Şekil 3.7: (DPAH) Ni'nin kimyasal diyagramı (Macit ve diğ. 2017).

Homo / heterotrinükler metal (II), $[Zn_3(L)(OAc)_2(CH_3OH)_2]$ $3CHCl_3$ (1), $[Zn_2(L)Ca(OAc)_2]CHCl_3$ (2), $[Zn_2(L)Sr(OAc)_2]$ (3) ve $[Zn_2Ba(L)(OAc)_2(CH_3OH)]$. $CH_3OH.CHCl_3$ (4), yeni bir asiklik bis (salamo) tipi tetraoksim ligand H_4L (Şekil 3.8), Hao ve diğ. (2017) tarafından sentezlenmiş, elementel analizlerle, IR, UV-vis ve floresan spektrumları ile karakterize edilmiştir. H_4L 'nin Zn(II) iyonları ile kompleksleşmesinin 3:1 (M:L) bir şekilde stokiyometrik bir oran verdiğini açıkça göstermektedir. Kompleks 2, 3 ve 4 kompleks l'in 1 eşdeğer $M(OAc)_2$ ($M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} veya Ba^{2+}) ile ikame reaksiyonları ile elde edilmektedir. UV-vis ve floresans yoğunluğu spektral titrasyonları ve X ışını kristalografisi, homotrinükler Zn(II) kompleksinin stokiyometrisinin 3: 1 (Zn^{2+} / ligand) ve heterotrinükler komplekslerin hepsinin 2: 1: 1 (Zn^{2+} / M^{2+} / ligand) olduğunu göstermektedir. Bu komplekslerin yapılarının analiz edilmesiyle, fenoksi oksijen atomlarının M^{2+} iyonu ile metal şelat fonksiyonu, elektrostatik etkileşimden etkilenebilecek metoksi gruplarının oksijen

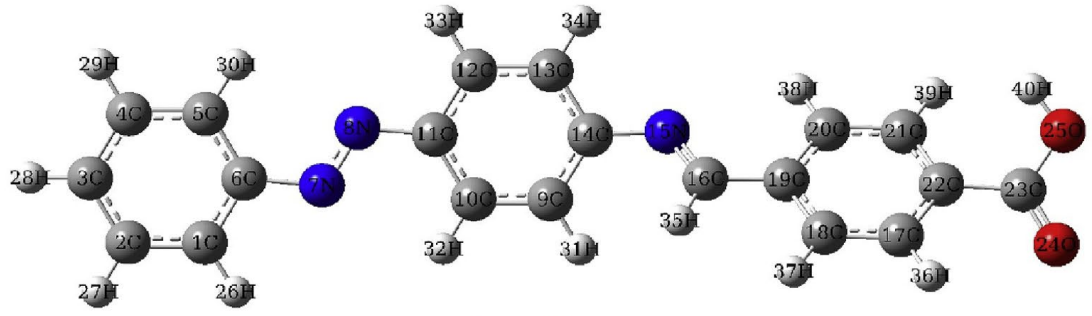
atomlarından daha güçlü bir koordinasyona sahip olduğu anlaşılmıştır. Kompleksin $[Zn_3(L)]^{2+}$ 'nın merkezi Zn^{2+} iyonu, oyuk için uygun büyüklükte bir metal katyon ile değiştirilebilmektedir. Elektrostatik etkileşimleri ve büyüklük uyum ilkeleri nedeniyle, nadir toprak (III) iyonlarına sahip hetero nükleer kompleksler ikame reaksiyonları ile hazırlanabilmektedir.



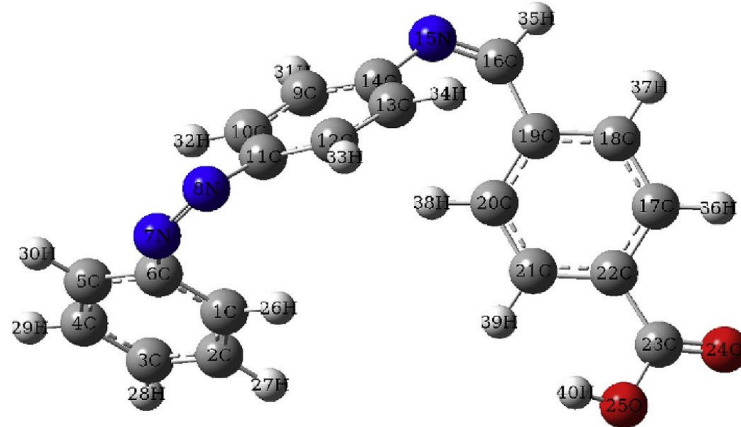


Şekil 3.8: Bis (salamo) tipi tetraoksim ligand H₄L'ye sentetik yol (Hao ve diğ. 2017).

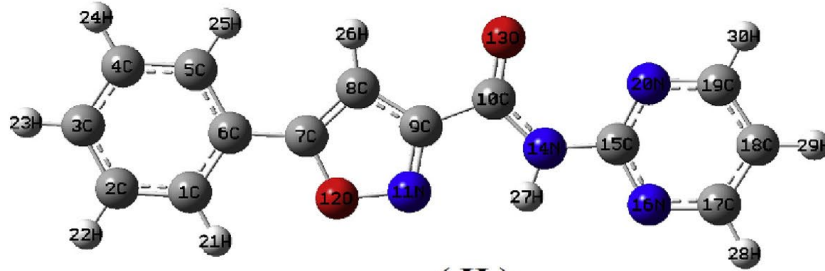
Sheikhi ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, polarizasyon, uyarılmış durumlar, FT-IR, ¹H, ¹³C NMR, Trans-Cis (E→Z) izomerizasyon özellikleri ve üç yeni azomin boyasının termal ve elektriksel iletkenlik anizotropisi: 4-((E)-((4-((E)-fenildiazenil)fenil)imino)metil)benzoikasit (I), 5-fenil-N-(pirimidin-2-yl)izoksazol-3-karboksamid (II) ve (Z)-1-Polivinil alkol (PVA) matrisi varlığında (4-((E)-((4-fenilsiklopenta-1,4-dien-1-yl)metilen)amino)fenil)etanonoksim (III) incelenmiştir (Şekil 3.9). Dimetilformamid (DMF) çözeltisindeki I, II ve III'ün absorpsiyon spektrumu hesaplanmıştır. I, II ve III'ün E ve Z izomerleri için moleküler HOMO-LUMO, uyarma enerjileri ve osilatör kuvvetleri de hesaplanmıştır. Bileşik I-cis'in HOMO'dan LUMO'ya [(H → L)] elektronun uyarılmış duruma S₀ → S₂ yüklenmesi λ_{max} = 402 nm, osilatör kuvveti f = 1.45 dir. Bileşik II'nin elektronik absorpsiyon spektrumunda λ_{max} = 265 nm, osilatör kuvvetide f = 0.47, bileşik III'ün elektronik absorpsiyon spektrumunda λ_{max} = 283 nm, osilatör kuvvetide f = 0,59 olarak hesaplanmıştır. Bu yeni sentezlenmiş boyaları içeren PVA filmlerinin optik özellikleri araştırılmıştır. PVA ve sentezlenmiş azometin boyaları temelinde, UV ve görünür spektrum bölgelerinde çalışan polarize filmler geliştirilmiştir. Renkli gerilmiş PVA filmlerin polarize edici etkinliği, enjekte edilen boya konsantrasyonuna bağlıdır ve filmlerin gerilme derecesi bulunmuştur (R_s %97-98). Gelişmiş PVA filmler yüksek geçirgenliğe sahiptir (T max ≥ %52). Oryantasyon yönündeki (λ_{||}, δ_{||}) ısı ve elektrik iletkenliği, dikey yönlerden (λ_⊥, δ_⊥) olduğundan daha yüksektir.



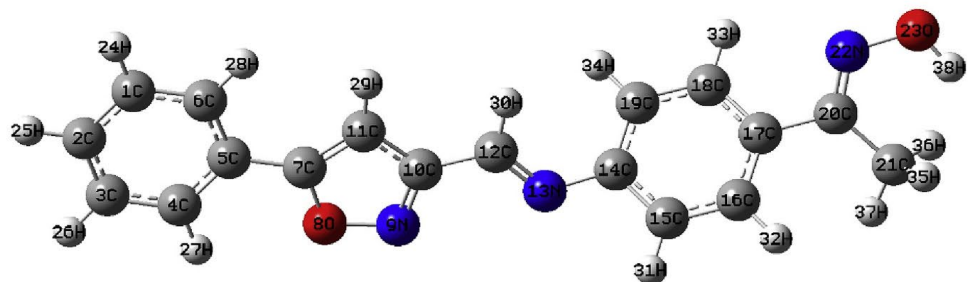
(I) - Trans



(I) - Cis



(II)

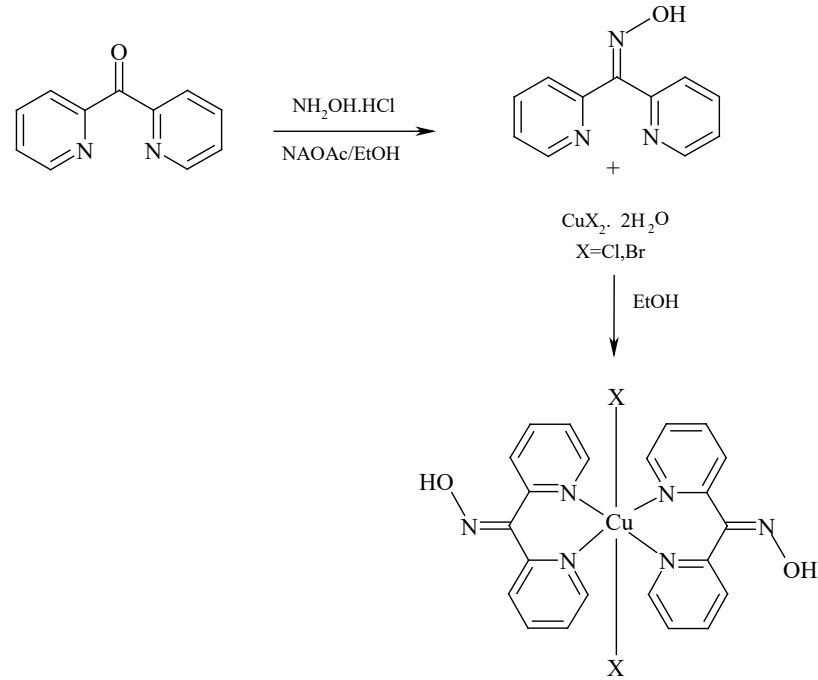


(III)

Şekil 3.9: I-Trans, I-Cis, II, III bileşiklerinin optimize edilmiş moleküler yapıları (Sheikhi ve diğ. 2018).

Dipiridin-2-ilmetanon oksim ($C_{11}H_9N_3O$) (Şekil 3.10), Warad ve diğ. (2018) tarafından di-2-piridil keton kullanılarak hazırlanmıştır. Oksim ligand ve nötr CuX_2

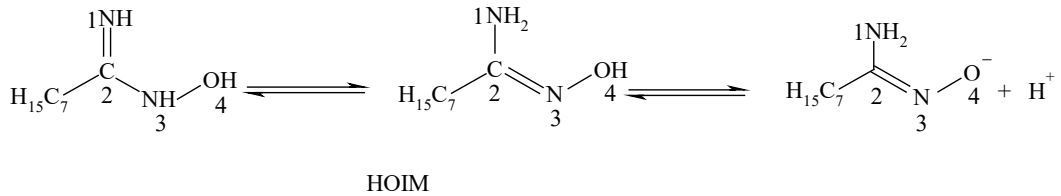
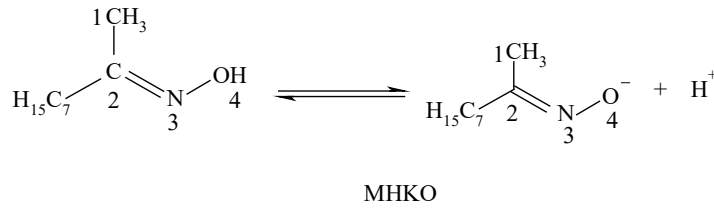
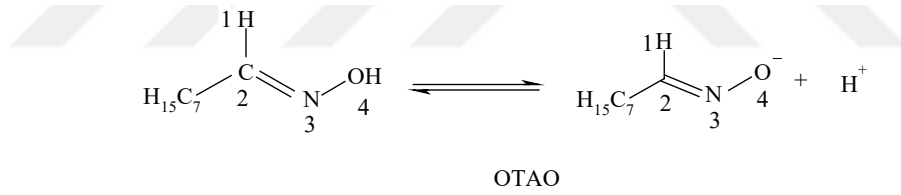
(oksim)₂ (X = Cl veya Br) kompleksleri, IR, EI-MS, EA, UV-visible, TG, ¹H-NMR ve çeşitli spektroskopik tekniklerin yardımı ile tanımlanmış, serbest oksim ligandının yapısı X-ışını difraksiyon çalışmaları ile doğrulanmıştır. Molekül düzlemsel değildir; iki aromatik halka, oksim ligandının N-piridini ile köprülenmektedir. Bağ uzunlukları ve açıları, değerleri bakımından normaldir, moleküler konformasyon, birbirine göre neredeyse dik olduklarını gösteren iki aromatik halkanın ortalama düzlemleri arasında 83.06° bir dihedral açı ile karakterize edilmiştir. Moleküler yapı, oksim grubunun hidroksil grubu ve piridin halkasının azotu arasında güçlü bir ana molekül içi O-H...N hidrojen bağı ile stabilize edilmiştir. Kristal yapının ¹H NMR spektrumu çok basittir ve sadece iki tür sinyal kaydedilmiştir. ¹H NMR spektrumu, =NOH protonları nedeniyle 9.7 ppm'de keskin singlet göstermiştir. Dört piridin protonu, 7.3–8.6 ppm bölgesinde bir multipl olarak rezonansa girmiştir. Oksim temel olarak tek bir geniş adımda ayrılmıştır, tipik bir ayrışma ~ 105 °C'den başlamış ve ~ 180 °C'de sona ermiştir. Moleküler yapı, oksim grubunun hidroksil grubu ile piridin halkasının azotu arasında güçlü bir molekül içi O-H...N hidrojen bağı ile stabilize edilmiştir.

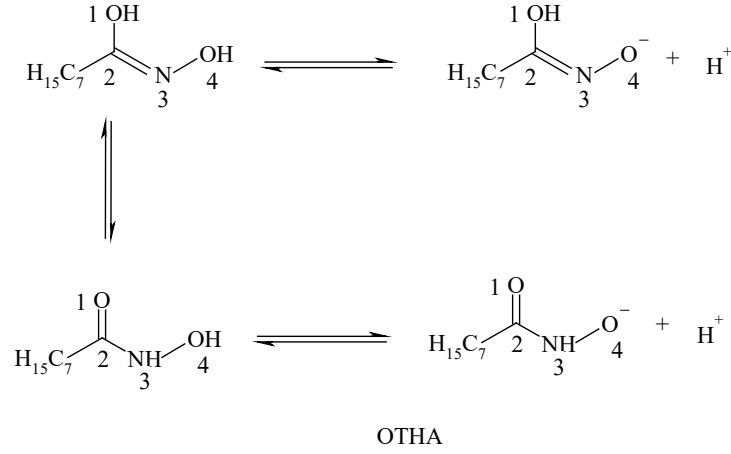


Şekil 3.10: Oksim ligandının sentezi ve kompleksleri (Warad ve diğ. 2018).

Yang ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, alifatik oksim türevleri $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CX}=\text{NOH}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$ veya OH) (Şekil 3.11) ticari olarak bakır (II) özütleyicileri veya yüzdürme toplayıcıları olarak kullanılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel

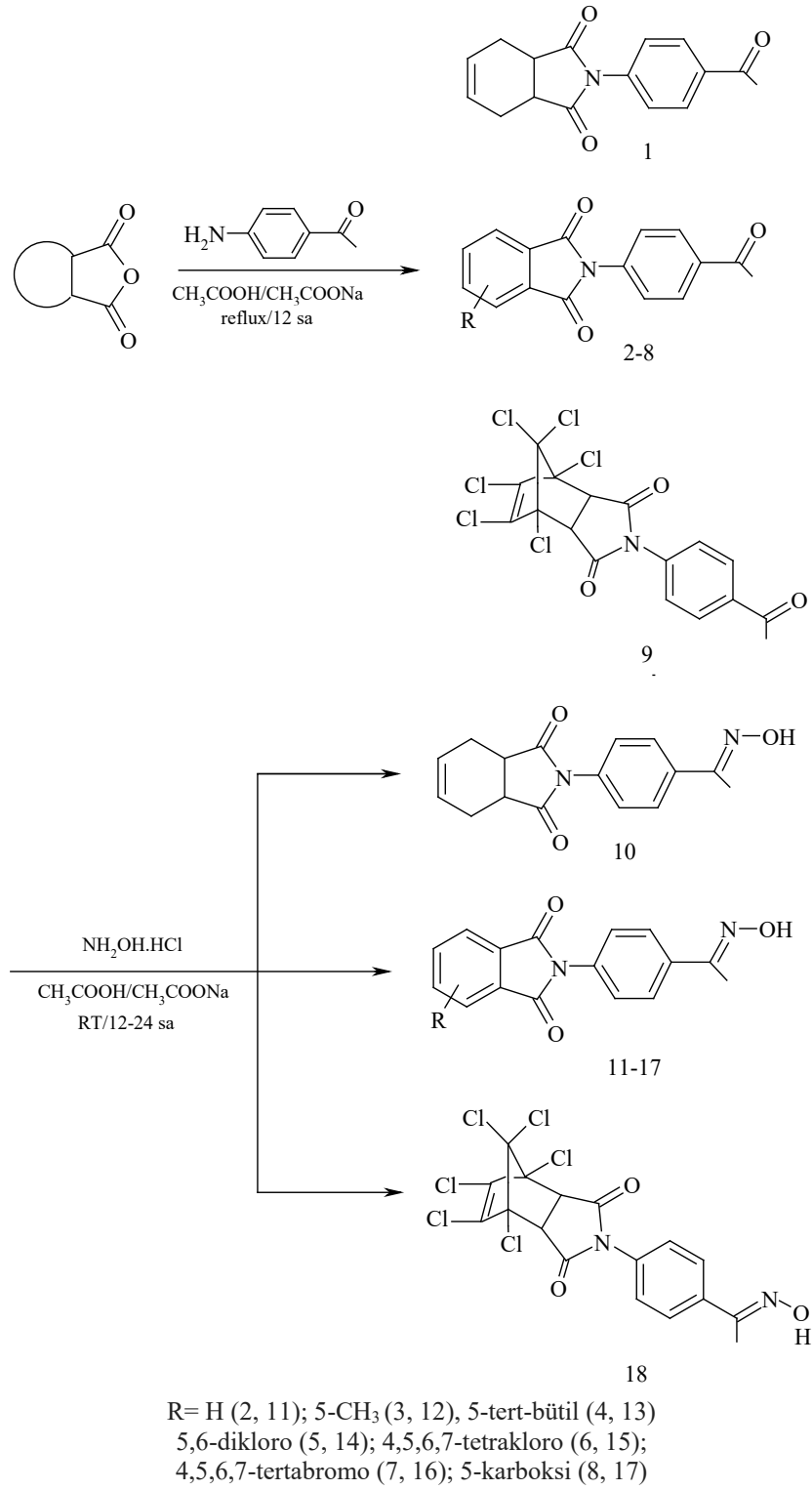
teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak, bu alifatik oksim türevlerinin yapı-reaktivite ilişkisi B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde değerlendirilmiştir. Oktanaldoxime (OTAO), metil n-heptil ketoksim (MHKO), N-hidroksikotanimidamid (HOIM) ve n-oktanohidroksamik asidin (OTHA) baş grubundaki O veya N atomlarının kimyasal reaksiyon merkezi olduğu gösterilmiştir. Baş grubundaki O veya N heteroatomları elektron oluşturma merkezidir, yani kimyasal reaksiyon merkezidir (bağa katılabilen kimyasal reaksiyon merkezi OTAO ve MHKO N3 ve O4 atomları, HOIM için N1 ve O4 atomları, OTHA için O1 ve O4 atomları). Alifatik oksim türevlerinin reaktivite ve hidrofobikliklerinin bir araya geldiği etkiyle paralel olan malaite doğru yüzdürme performansı şu sırayı takip etmektedir: OTHA> OTAO> HOIM> MHKO. Alifatik oksim iyonik türlerin reaktivitesi, hidrojen atomunun metil, amino ve hidroksil ile değiştirilmesiyle art arda artar; bu, bunların bakır türlerine afinitesinin aşağıdaki gibi olduğunu gösterir: OTHA> HOIM> OTAO> MHKO; (Cu^{2+} 'ya karşı bağlanma enerjileri). Oluşturulan yapı-reaktivite ilişkisi, alifatik oksimlerin bakır iyonları veya bakır oksit minerallerini geri kazanmaları için yapısal gereksinimlerin anlaşılmasını sağlamıştır.



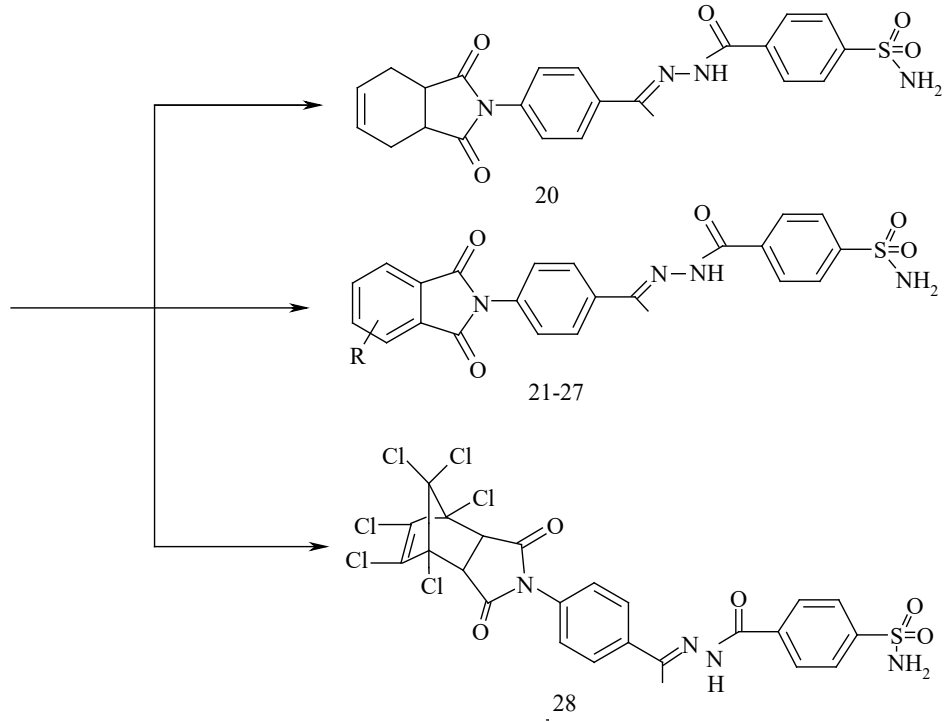
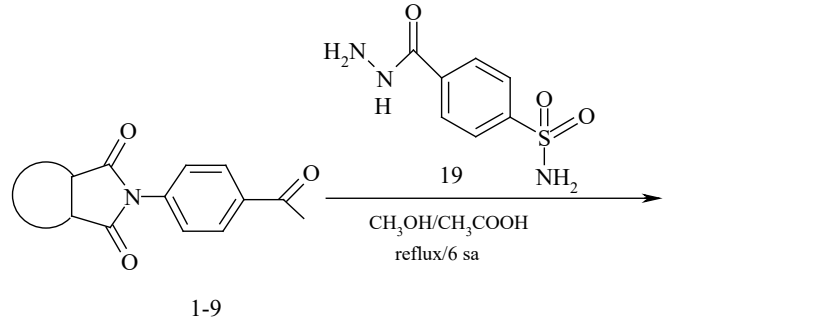


Şekil 3.11: OTAO, MHKO, HOIM ve OTHA'nın molekül, izomerler ve iyon türlerinin şematik gösterimi (Yang ve diğ. 2017).

Abdel-Aziz ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, bir izoindolin-1, 3-dion bazlı oksimler (Şekil 3.12) ve benzensülfonamid hidrazonların (Şekil 3.13) sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik değerlendirmesi açıklanmaktadır. Hidroksiiminoetil aromatik türevlerin 10-18 grubu, karbonik anhidraz (CA) inhibisyonu alanında az çalışılmış bir fonksiyonel grup için çinko bağlayıcı potansiyelini değerlendirmek üzere tasarlanmıştır. Analog fenilftalimitler, 20-30 türevlerinin ikinci alt kümesindeki hidrazon aralayıcılar tarafından benzensülfonamid grubuna bağlanmış ve CA seçici inhibisyon profilleri elde etmek için "kuyruk yaklaşımı"nın uygulanmasının daha fazla araştırılması için türevlerin 20-28. bileşikler, insan karbonik anhidrazlarının (hCA), sitozolik CA I ve II ve zara bağlı CA IV ve tümör ile ilişkili CA IX'in fizyolojik olarak alakalı izoformlarının inhibisyonu için test edilmiştir. Hem oksim hem de sülfonamid tiplerinin yeni çinko bağlayıcıları, farklı inhibitör aralıkları ve her iki alt grubu farklı oranlarda, her yerde bulunan hCA I ve II'ye göre hedef hCA IX'e karşı çarpıcı bir seçici aktivite göstermiştir. CA IX güçlü bir akım antitümör / antimetastatik ilaç hedefi olduğu için, bu bileşikler dizisi, minimum ubikitozlu CA'larla ilişkili tarafla CA IX gibi yeni hem konvansiyonel hem de geleneksel olmayan anti kanser ilaçların geliştirilmesi için ilgi çekici olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.12: 2-(4-asetilfenil) izoindolin-1, 3-dion (1-9) ve 2-(4-(1-(hidroksiimino) etil) fenil) izoindolin-1, 3-dion (10-18) sentezi (Abdel-Aziz ve diğ. 2018).

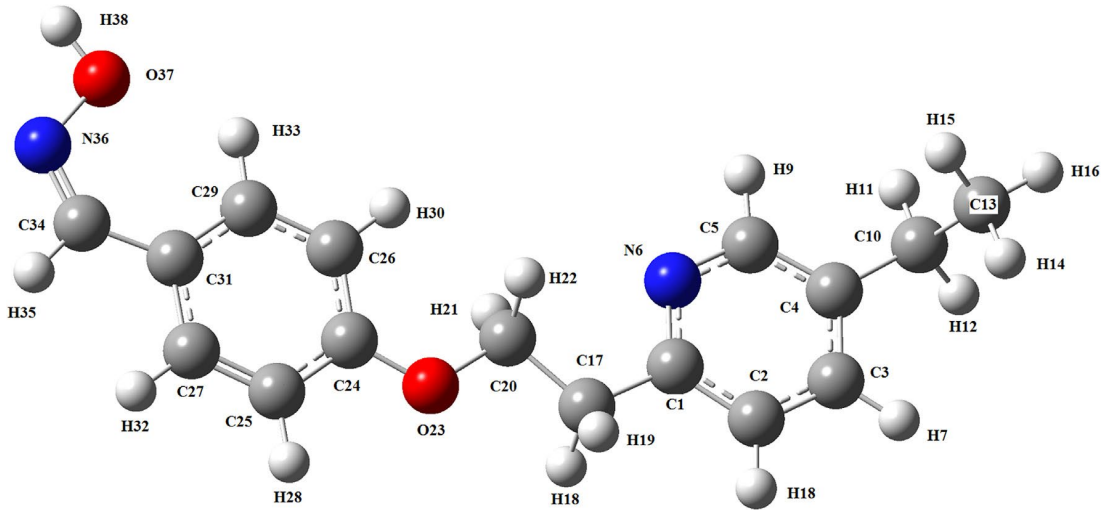


R= H(21); 5-CH₃ (22), 5-tert-bütil (43)
5,6-dikloro (24); 4,5,6,7-tetrakloro (25);
4,5,6,7-tertabromo (26); 5-karboksi (27)

Şekil 3.13: Benzenülfonamid 20-28 içeren izoindolin-1, 3-dion bazlı hidrazonların sentezi (Abdel-Aziz ve diğ. 2018).

Jalaja ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, 4-[2-(5-Etilpiridin-2-yl) etoksi] benzaldehit oksimin (Şekil 3.14) moleküler yapı, titreşim dalga sayıları, NLO, NBO, MEP HOMO ve LUMO analizi rapor edilmiştir. Teorik olarak öngörülen geometrik parametreler, XRD verileriyle uyumludur. NBO analizini kullanarak, bağlanma karşıtı orbital ve stabilizasyon enerjilerindeki elektron yoğunluğundaki değişiklik, hidrojen bağlı etkileşimlerin hiper konjugasyonunda açık bir stabilizasyon kanıtı vermek için hesaplanmıştır. Hesaplanan ilk hiperpolarize edilebilirlik, standart NLO materyali ürenin 46.761 katı olarak hesaplanmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel grafiğinden, fenil halkası, piridin halkası ve oksijen atomları en elektronegatif bölgelerdir ve OH grubundaki hidrojen atomu en elektropozitif

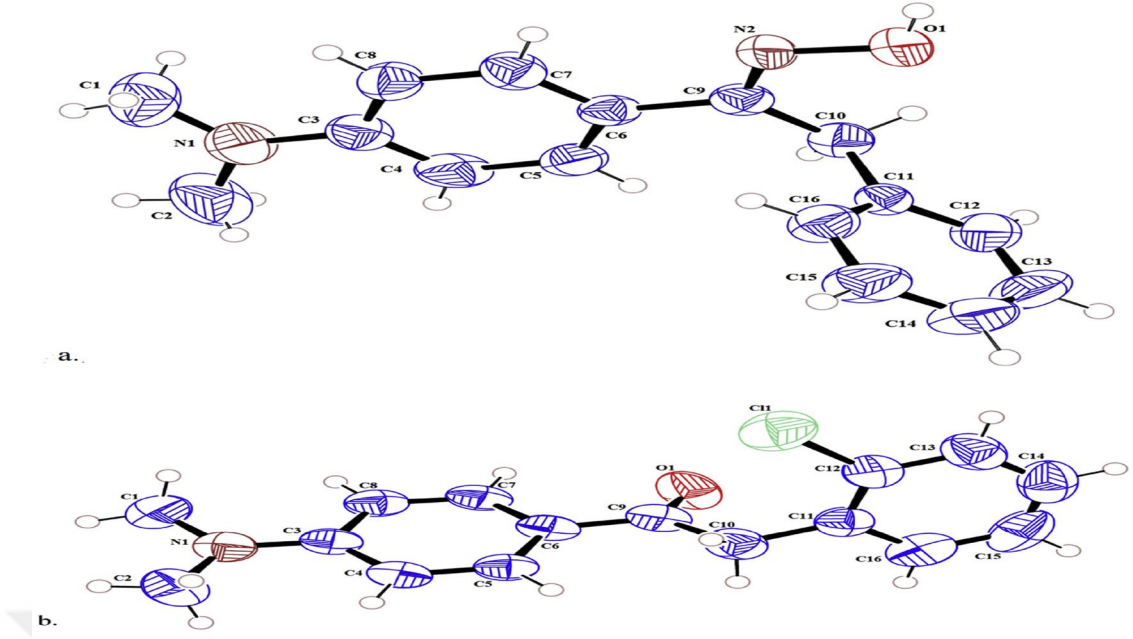
bölgedir. ALIE yüzeyleri ve Fukui fonksiyonları, başlık molekülünün lokal reaktivite özellikleri ile ilgili bilgi elde etmek için hesaplanmıştır. Başlık bileşiğinin ALIE yüzeyi, elektrofilik ataklar açısından ilginç üç konum olduğunu göstermektedir. Bu yerler, yaklaşık 195 kcal/mol'e karşılık gelen ALIE değerleri ile azot atomlarına ve benzen halkasına karşılık gelmektedir. Diğer tarafta elektronlar, su molekülleriyle etkileşimi için önemli olduğu ortaya çıkan O37 oksijen atomunun yakın çevresinde en sıkı şekilde bağlanmıştır. Oksijen atomu O34 ve hidrojen atomu H33'ü içeren sadece bir moleküler-kovalent olmayan etkileşimi tespit edilmiştir. Başlık molekülünün Fukui işlevinin pozitif değerlerine göre üç reaksiyon merkezi olduğu görülmüştür; karbon atomları C31 ve C34 arasındaki alan, azot atomu N36 ve yakınlardaki karbon atomu C29 civarındadır. Moleküler içi kovalent olmayan etkileşimler de aranmıştır. Substratın aktif bölgesine zayıf kovalent olmayan etkileşimler ve amino asit Phe270 ile bağlanmıştır. π -sigma ve Ala264, CH₃ grubu ile alkil etkileşimi, 346 formları π - π T-şekilli ve Arg343 formları, π -alkil etkileşimlerini oluşturmuştur. Fenil halkası ve ligand, bağlanma afinite değeri -8.3 kcal/mol olan dioksijenaz inhibitörü ile stabil bir kompleks oluşturmuştur. Dolayısıyla başlık bileşiği, yeni anti-kanserli ilacın geliştirilmesine uygundur.



Şekil 3.14: 4- [2- (5-Etilpiridin-2-il) etoksi] benzaldehit oksimin optimize edilmiş geometrisi (Jalaja ve diğ. 2017).

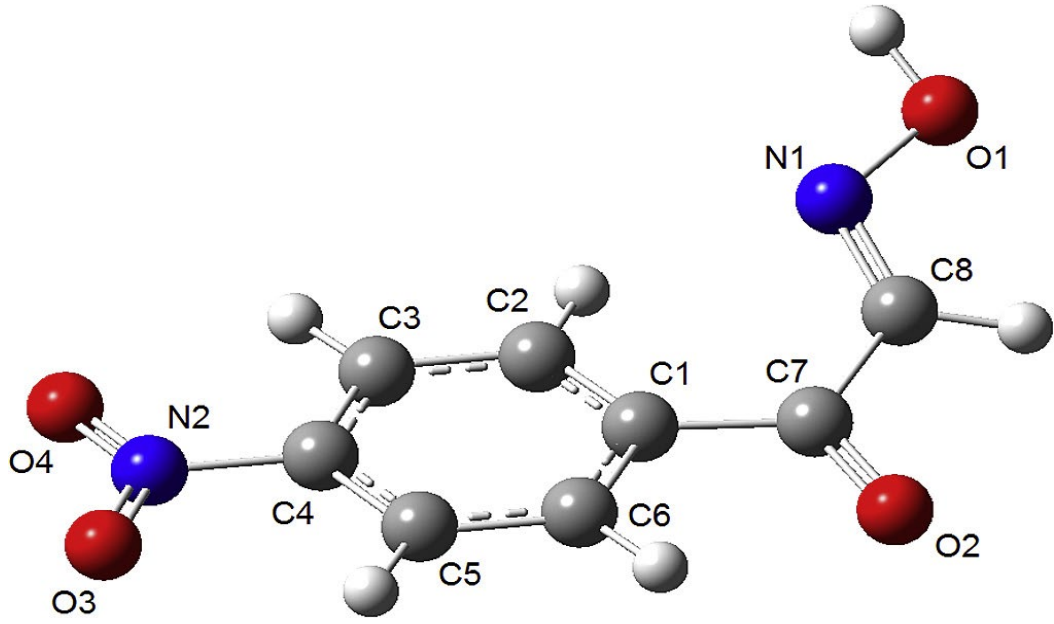
Purushothaman ve Thiruvekatam (2017) tarafından yapılan çalışmada, oksim türevi Beta-p-Dimetilaminodeksibenzionoksim (I) ve o-Kloro-p-dimetilamino deksibenzionun (II) (Şekil 3.15) kristal yapılarını, o-Kloro-p-dimetilamino deksibenzionoksim'in öncü molekülü ve bunların intermoleküler etkileşimi ile

yapılan araştırmaları, PIXELC ve DFT hesaplamaları ile birlikte Hirshfeld yüzeyi ve parmak izi grafiği analizi 2D'si ile rapor edilmiştir. I ve II'deki paketleme düzenlemeleri, sırasıyla O-H...N ve O-H...C etkileşimleri ile gerçekteşirilmiiştir. I'deki O-H...N hidrojen bağlanması, R'nin ($R^2(6)$) motifi ile dimer oluşumunu kolaylaştırırken, II'de oksim kısmı olmaması (=NOH) dimer oluşumunu kısıtlamıştır. 2D parmak izi grafiği, I & II'deki moleküller arası etkileşimler için yakın temasları göstermektedir. II'nin PIXELC hesaplaması, O-H...C'nin 60.4 kcal/mol toplam enerji değerleriyle sabitleyen moleküller arası etkileşime katkıda bulunduğunu göstermektedir. Her iki türev için ayarlanan 6-311G (d,p) fonksiyonel setiyle B3LYP kullanılarak yapılan DFT hesaplaması, benzen halkasında (I) ve klorobenzen halkasında (II) sırasıyla RMSD değerleri 0.5095 Å ve 0.8472 Å olan küçük bir sapma göstermiştir. Sonuç olarak I'deki kristal paketlemenin O-H...N hidrojen bağı ile kuvvetli bir şekilde sürüldüğünü ve $R^2(6)$ motifi ile dimer oluşumuna izin verdiğini, II'de ise =NHO 'yu öneren dimer oluşumunun olmadığını göstermektedir. Oksim, molekülündeki dimer oluşumu için kilit kısımdır. Ayrıca analizler, zayıf C-H...O etkileşimlerinin II'deki kristal dolguyu sürdüğünü ve PIXELC hesaplamasının bu grubun etkileşimler için -60.2 kcal/mol enerji sağladığını öne sürdüğünü göstermektedir. I ve II'nin 2B parmak izi, H-H temaslarının da genel moleküller arası etkileşimlere katkıda bulunduğunu göstermektedir. BLYP/6-311G(d,p) hesaplamasının DFT teorisinden elde edilen optimize edilmiş geometrik yapısı, sırasıyla I ve II'deki benzen ve klorobenzen ikamesinin düzlemselliği haricindeki deneysel yapı ile uyum içinde olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.15: I (a) ve II (b) 'nin görünüşü, %50 olasılıkla çizilen yer değiştirme elipsoidleri (Purushothaman ve Thiruvankatam 2017).

(4-Nitro-fenil)-okzo-asetaldehit oksim (ninapH) (Şekil 3.16) Küçük ve diğ. (2017) tarafından, literatür prosedüründen sentezlenmiştir. Yapısal özellikler ve konformasyonel davranışlar, 6-311++G(d,p) temel seti ile birleştirilen B3LYP yöntemi ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Molekül üzerine kapsamlı teorik ve deneysel yapısal çalışmalar FT-IR, NMR ve UV-vis spektrometresi ile yapılmıştır. Başlıktaki bileşik, deney spektrumunda 225 ve 296 nm'de merkezlenmiş iki ana emme bandını göstermiştir. Bununla birlikte, hesaplanan spektrum 229, 278 ve 297 nm'de üç emme bandını göstermektedir. ninapH'nin en önemli bağları karbonil ve imin bağlarıdır. Bu bağ uzunlukları sırasıyla 1.219 ve 1.276 Å olarak hesaplanmış, imin CN bağ uzunluğu 1.267 Å olarak ölçülmüştür. Ek olarak, N1–O1 ve O1–H bağ uzunlukları sırasıyla 1.384 ve 0.965 Å olarak gerçekleştirilirken, bu bağ mesafesi 1.391 ve 0.913 Å olarak elde edilmiştir. Deneysel ve teorik değerler arasındaki en büyük fark, O–H bağ uzunluğunda 0.052 Å olarak ölçülmüştür. Hesaplanan C8–N1–O1 ve N1–O1–H bağ açıları 111.7 ve 103.8 iken bu bağ açıları 112.0 ve 104.8 olarak ölçülmüştür. ninapH'nin termodinamik özellikleri (ısı kapasitesi, entropi ve entalpi) farklı sıcaklıklarda, (100–1000 K) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, moleküler yerleştirme çalışmaları, DNA ve protein yapıları (Protein Data Bank'tan indirilen) ile yapılmıştır.

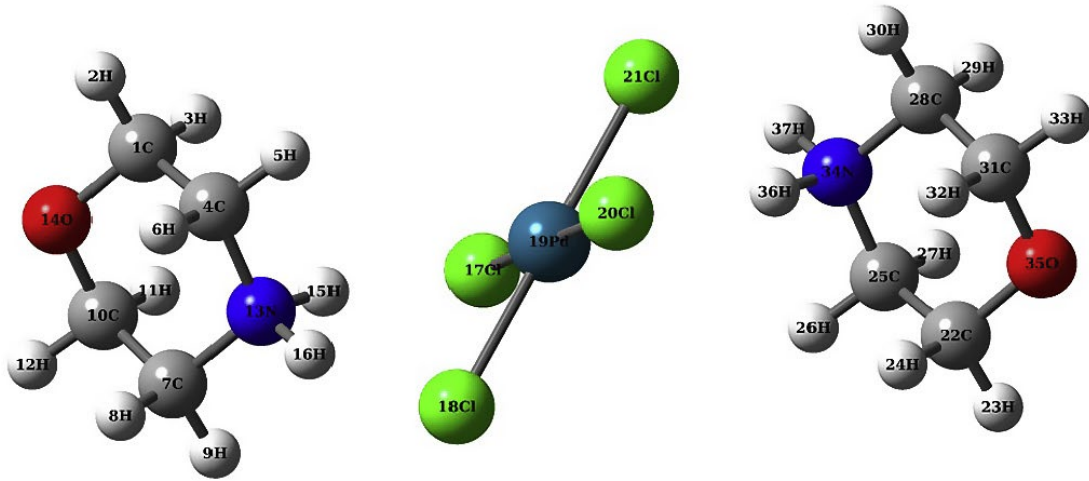


Şekil 3.16: ninapH atomlarının en kararlı optimize moleküler yapı ve sayısı (Küçük ve diğ. 2017).

Sınır molekülü orbitalleri, kimyasal reaktivite, doğrusal olmayan optik özellikler ve termodinamik özellikler gibi bazı fizikokimyasal özellikler teorik olarak incelenmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) seviyeli ninapH için β (C7-C8) ve α (C4-N2) olan serbest dönme bağları çevresinde konformasyonel analiz yapılmış, sonra kararlı uygunluk belirlenmiştir. En stabil konformerin dihedral açıları $\beta = 15.3^\circ$ ve $\alpha = -179.6^\circ$ hesaplanmıştır. NinapH moleküllerinin toksisite [$\log 1/IC_{50}$] değeri, -1.53 mmol / L olarak hesaplanmıştır. Doğrusal olmayan optik özellikler ayrıca ninapH için hesaplanmış ve sonuçlar iyi bir doğrusal olmayan optik özellik göstermiştir. Bağlanma işleminde, DNA bağlanma ve HSA bağlanma serbest enerjileri sırasıyla -27.196 ve $30.962 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Umadevi ve Muthuraj (2017) tarafından yapılan çalışmada, FT-IR, UV-Vis ve tek kristal X-ışını difraksiyon çalışmaları ile, sentezlenen ve karakterize edilen yeni bileşik morfolinyum tetrakloropalladat(II) (MTCP) 'nin (Şekil 3.17) deneysel ve hesaplamalı bir çalışması yapılmıştır. Kompleks tuzun katı faz FT-IR spektrumları $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde kaydedilmiştir. X-ışını kırınımı çalışmaları, bileşiğin uzay grubu olarak Pcab ile ortofobik kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Kompleks için standart seviye teoride DFT/LAND2DZ hesaplamaları, optimize edilmiş geometrinin kristal yapı ile aynı olduğunu göstermiştir. Hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel IR spektrumları arasındaki karşılaştırma, birbirlerini

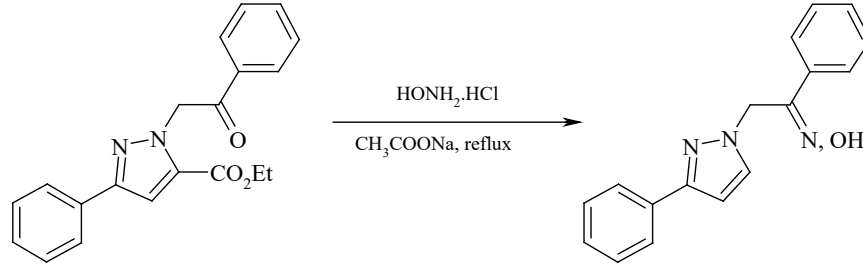
desteklediklerini göstermektedir. Pd²⁺ kompleksinin elektronik spektrumunda, bir adet (252 nm) şarj aktarma bandının yanı sıra 403.539 cm⁻¹ bölgede iki dönüş izin veren d-d bandları gösterilmektedir. Yük transfer bantları sırasıyla ¹A_{1g} → ¹A_{2u}, ¹A_{1g} → a¹E_u ve ¹A_{1g} → b¹E_u geçişlerinin bir kombinasyonu olarak gözlenmiştir. B3LYP/LAND2DZ tarafından hesaplanan frekanslar ve deneysel sonuçlar arasındaki uyum yoğunluğun fonksiyonel yöntemlerinin güvenilir olduğunu ve kompleksin titreşim spektrumunun anlaşılmasında değerli bilgiler sağladığını göstermektedir. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, yük transferinin molekül içinde gerçekleştiğini göstermektedir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanmış absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması, her iki veri setinin de bant konumları açısından iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir.



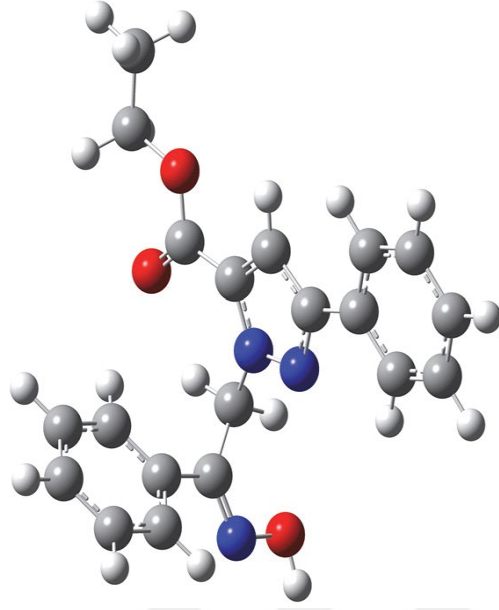
Şekil 3.17: MTCP için top ve çubuk modelinin DFT optimizasyonu (Umadevi ve Muthuraj 2017).

Etil 1-(2-(hidroksiimino)-2-feniletıl)-3-fenil-1 H-pirazol-5-karboksilat (Şekil 3.18) Zhou ve diğ. (2017) tarafından sentezlenmiş ve NMR, IR, MS ve X-ışını tekli kristal difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Başlık bileşiğinin kristali, $a = 8.634 \text{ \AA}$, $b = 9.616 \text{ \AA}$, $c = 22.190 \text{ \AA}$, $\beta = 99.265^\circ$, $V = 1818.3 \text{ \AA}^3$ ve $Z = 4$ birim hücre parametrelerine sahiptir ve mono klinik uzay grubu P2/c'dir. Geçiş durumu (TS) (Şekil 3.20) ve ayrıca Z izomer dimer, def-TZVP üçlü-zeta polarize baz seti ile birleştirilmiş Z ve E izomerlerinin (Şekil 3.19) geometrileri ve karşılık gelen B3LYP hibrit fonksiyonel kullanılarak optimize edilmiştir. Z dimerin optimize edilmiş yapısının bağ açıları ve bağ uzunlukları neredeyse kristal yapısal parametrelerle tam uyum içindedir. Zayıf moleküller arası C-H...O ve N-H...O hidrojen bağlanma etkileşimlerinin

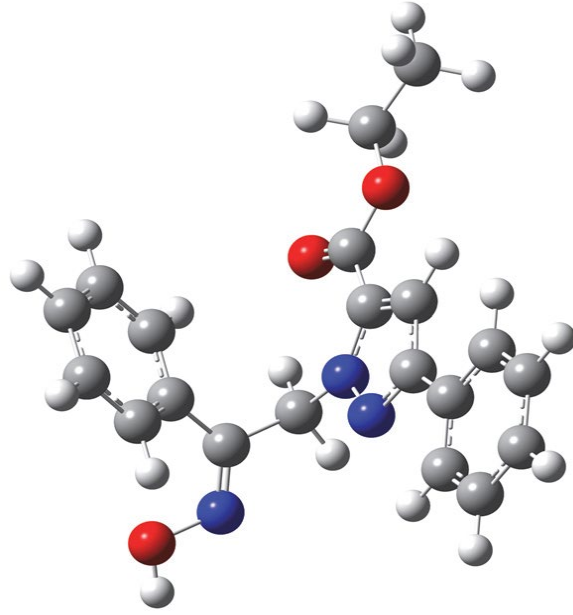
birleşimi kristal yapıyı dengeler. Molekülün detaylı analizi, tüm bağ uzunluklarının ve bağ açılarının normal aralıklar içinde olduğunu göstermektedir. Molekül düzlemsel değildir. Merkezi pirazol halkasının ve onun bitişik benzen halkalarının düzlemi tarafından yapılan dihedral açıları sırasıyla 73,60° ve 3,55° 'dir. N1-C1 ve N1-O1'in bağ uzunlukları sırasıyla 1.298 Å ve 1.382 Å' dur ve buda, N1 ve O1 atomları arasındaki bağı oksim bağı olduğunu doğrulamaktadır. Hesaplanan hidrojen bağı uzunluğu ve bağ açısı, sırasıyla tek kristalin karşılık gelen yapısal parametreleri ile çok tutarlı olan sırasıyla 2,82429 Å ve 170,793° 'dir. Kristal yapısına göre H1-O1-N1-C1'in burulma açısı 161° olup, çift bağı baskın yapılandırmasının Z yapılandırması olduğunu ortaya koymaktadır. Z ve E izomerlerinin tek noktalı enerjileri, yüksek hassasiyetli PWPB95-D3/def2-QZVP teori düzeyinde sırasıyla 16163.366685225933 Hartree ve 161163.365234699443 Hartree'dir. Bu nedenle, E izomerinin konformasyon enerjisi, Z izomerinden 3.81 kJ/mol daha yüksektir. Yukarıdaki yöntemle Gibbs enerji düzeltmesine dayanarak, Z ve E izomerleri arasındaki Gibbs enerji farkı 3.61 kJ/mol'dür. Bu nedenle, Z ve E izomerleri arasındaki denge sabiti, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilmektedir: $\Delta G = -RT \ln K$. 298.15 K'da denge sabiti, 4.29'un $[Z]/[E]$ oranına karşılık gelen 0.2331 olarak hesaplanır. Deneysel NMR spektrumlarına göre tahmin edilen 3.7 değerine yakındır.



Şekil 3.18: Etil 1-(2-(hidroksiimino)-2-feniletıl)-3-fenıl-1 H-pirazol-5-karboksilat sentezi. (Zhou ve diğ. 2017).

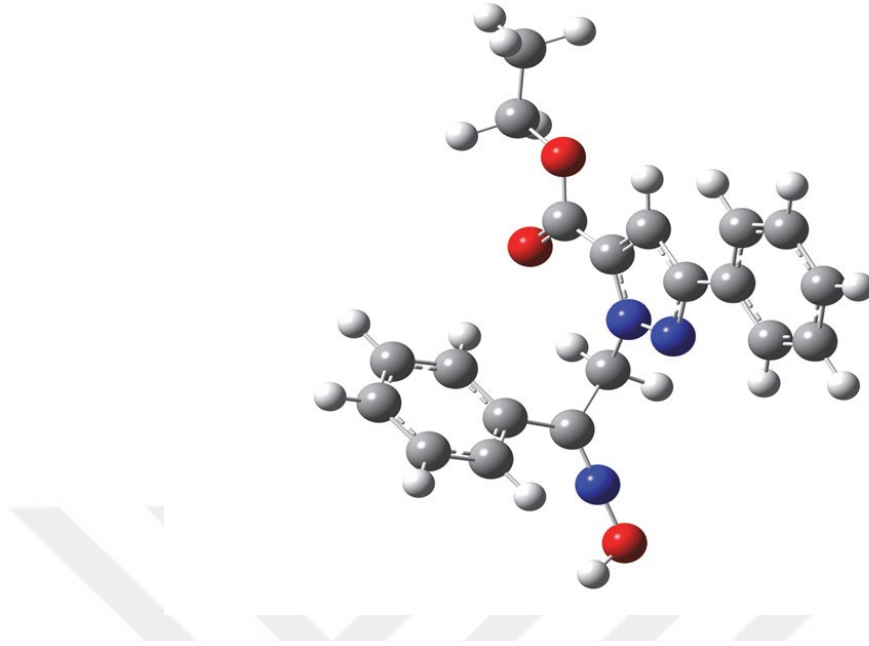


Z İzomeri



E İzomeri

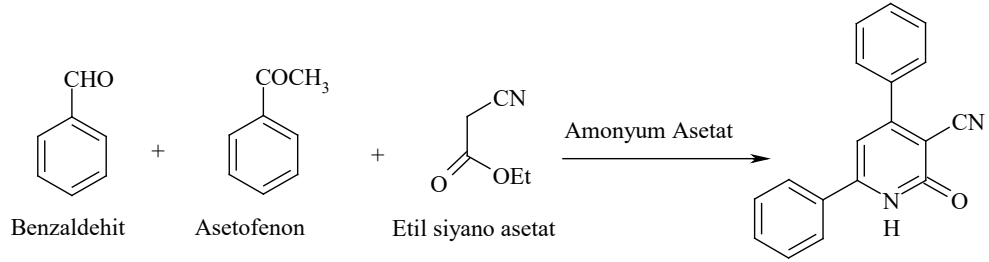
Şekil 3.19: Başlık bileşiğinin Z ve E konfigürasyonlarının çizimleri (Zhou ve diğ. 2017).



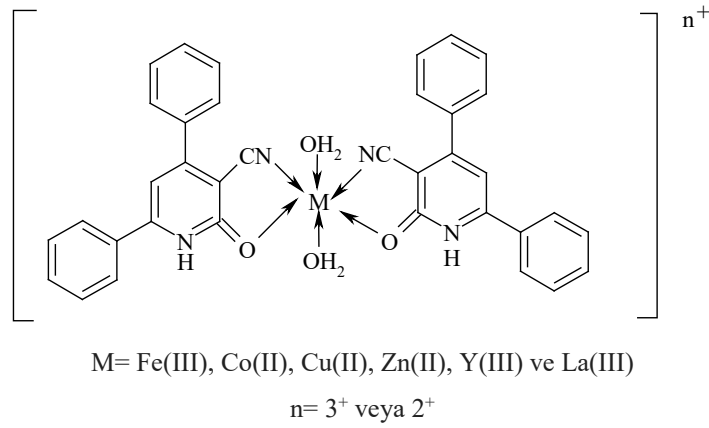
Şekil 3.20: Başlıktaki bileşiğin TS konfigürasyonunun grafiği. (Zhou ve diğ. 2017).

Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Y(III) Zr(IV) ve La(III) ile yedi yeni 2-okso-4,6-difenil-1,2-diopiridin-3-karbonitril (L) kompleksleri (Şekil 3.21) Zordok ve Sadeek (2018) tarafından sentezlenmiştir. İzole edilmiş katı bileşikler, mikro analitik, IR, elektronik, kütle, ^1H NMR, manyetik duyarlılık ölçümleri ve TG/DTG, DTA ile analiz edilmiştir. ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) yoğunluğu güçlü bir şekilde değiştirilmiş ve yaklaşık 2200 cm^{-1} 'e kaydırılmıştır. Ayrıca, ν ($\text{C}=\text{O}$) daha yüksek frekans değerine (1644 cm^{-1}) kaydırılmıştır. Komplekslerin spektrumu serbest ligandın, karbonitril grubunun azotu ve keto grubunun oksijeni yoluyla metal iyonlarına koordine olduğunu göstermiştir. Ligand, iki donör merkezi, piridin grubunun O11'i ve lineer siyano grubunun N21'i yoluyla iki dişli ligand gibi davranmaktadır. DFT hesaplamalarından Cu(II) ve Fe(III) kompleksleri normal oktahedral olarak davranırken, diğer komplekslerde oktahedralın bozulduğu görülmüştür. Çalışılan tüm kompleksler, normal oktahedral olarak davranan Cu(II) ve Fe(III) kompleksleri hariç, bozuk oktahedral kompleksler olarak muamele edilmiştir. Serbest ligandın (0.3343 eV) enerji boşluğunun değeri tüm yeni komplekslerden daha büyüktür, ayrıca Fe(III) kompleksinin (0.0985 eV) enerji boşluğunun değeri diğer komplekslerden daha küçüktür, bu yüzden Fe(III) kompleksi en reaktif kompleks, Cu(II) (0.3219 eV) en az reaktif kompleks olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, metal kompleksleri gram pozitif, gram negatif ve antifungal aktivite için

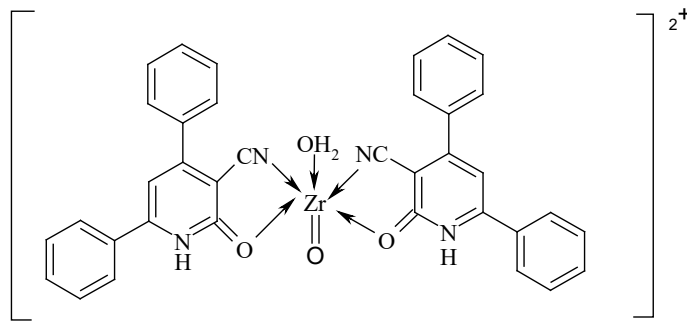
antibakteriyel aktivite sergilemişlerdir. Y(III) ve Cu(II) kompleksleri, Escherichia coli ve salmonella typhimurium için oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.21: 2-okso-4,6-difenil-1,2-dipiridin-3-karbonitril sentezi (L) (Zordok ve Sadeek 2018).



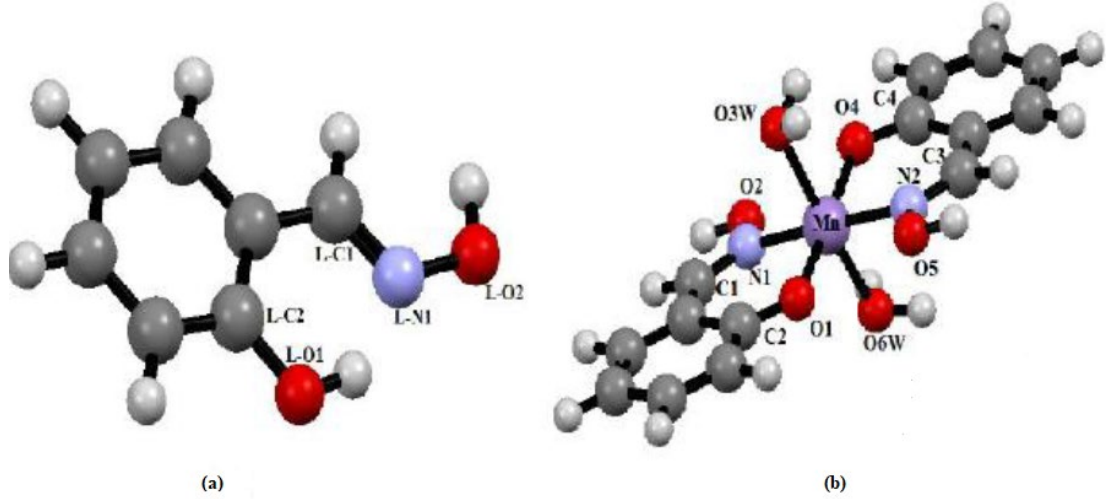
Şekil 3.22: M'nin L ile koordinasyonu (Zordok ve Sadeek 2018).



Şekil 3.23: Zr (IV) 'ün L ile koordinasyonu (Zordok ve Sadeek 2018).

$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{sal-oksım})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi (Şekil 3.24) Deb ve diğ. (2018) tarafından sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik tekniklerle (IR, UV-vis, ESI-MS ve

EPR çalışmaları) karakterize edilmiştir. Kompleksin DNA bağlama aktivitesi, UV-vis spektroskopisi ve viskozite ölçümleri gibi çeşitli fizikokimyasal araçlar ile incelenmiştir. CT-DNA çözeltisinin nispi viskozitesinin, substratların interkalatif bağlanmalarında arttığı bilinmektedir, çünkü birleştiricilerin yerleştirilmesi, DNA'nın baz çiftlerinin ayrılmasına ve dolayısıyla DNA sarmalının uzamasına neden olarak DNA'nın viskozitesinde bir artışa yol açmaktadır. Oluklar içinden DNA'ya bağlanan moleküller DNA'nın bağıl viskozitesini değiştirmemektedir. Kompleksin CT-DNA solüsyonuna eklenmesinin, CT-DNA'nın viskozitesinde önemli bir artış göstermediği, bu durumun, CT-DNA'nın mevcut kompleks tarafından oluk bağlanmasında ipuçlarını açıkça belirttiği görülmüştür. Komplekste hesaplanan tüm Mn-N mesafeleri 1.996-2.022 Å aralığında ve Mn-O mesafeleri 1.928-2.162 Å aralığındadır. Bu nedenle, tüm DFT hesaplamaları kesin olarak Mn bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Kompleksin hesaplanan IR germe frekansları, deneysel bulgularla karşılaştırılmış ve değerlerin iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. Metal kompleksinin bazı önemli kızılötesi soğurma frekansları analiz edilmiştir. Serbest Schiff bazının azometin grubu frekansları yaklaşık 1618 cm⁻¹ ila 1587 cm⁻¹ arasında değişir, metal merkezle koordineli olarak -C=N- grubunun N atomunun dahil edilmesinden dolayı kompleksin alt frekans bölgesine doğru kaymıştır. 463 ve 539 cm⁻¹'deki bantlar, koordineli sal-oksim ligandının sırasıyla $\nu(\text{Mn-N1})$, $\nu(\text{Mn-N2})$ ve $\nu(\text{Mn-O1})$, $\nu(\text{Mn-O4})$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kompleks, görünür bölge boyunca geniş bir absorbans göstermiştir; bu, metal içindeki Mn(II) 'nin d-d geçişi nedeniyle olabilir. Kompleks, oda sıcaklığında sulu çözelti içerisinde 216 ve 253 nm'de iki emme bandı göstermektedir. TD-DFT'den hesaplanan spektrumlar kompleks için 239 ve 255 nm'de bantları göstermektedir. Kompleksin oda sıcaklığı (298 K) manyetik momenti, 5.89 BM olarak ölçülmüştür. CT-DNA içeren kompleksin iç bağlama sabiti (K_b) $(2.40 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.24: Ligand (a) ve kompleksinin (b) optimize edilmiş geometrisi (Deb ve diğ. 2018).

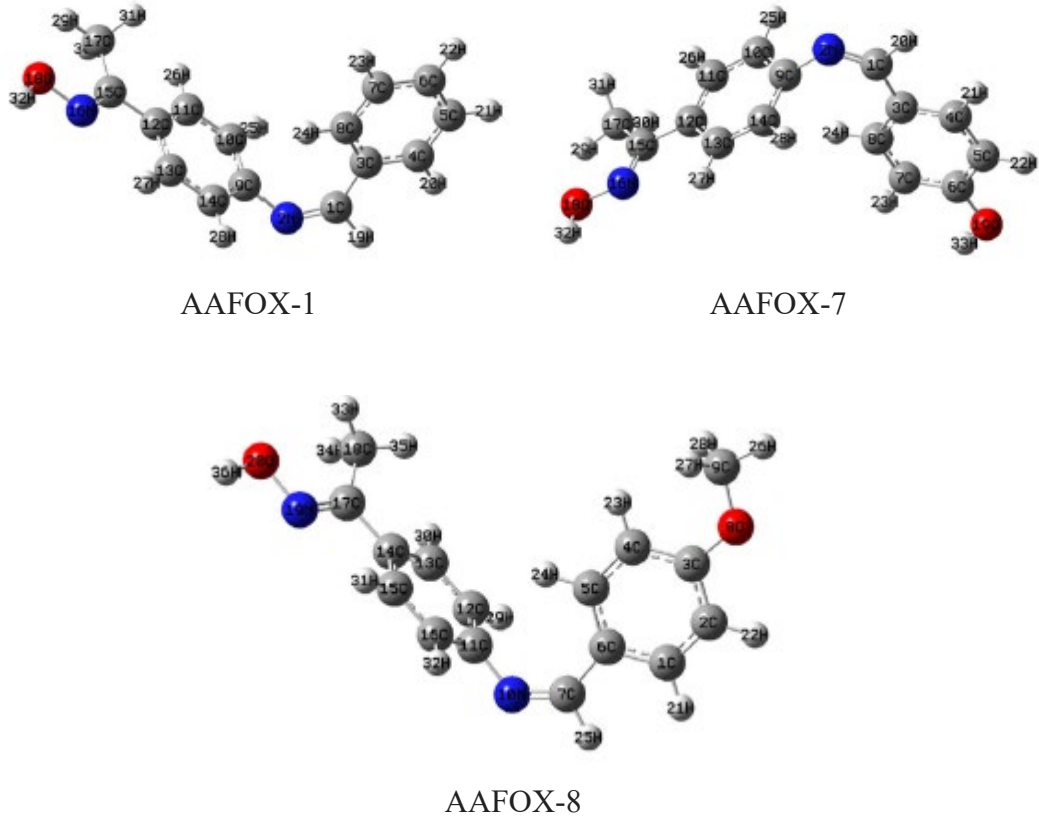
DNA bağlanma deneylerinin sonuçları, kompleksin moleküler yerleştirme ile de desteklenen CT-DNA oluşuna bağlandığını göstermektedir. Kompleks, süper sargılı plazmid (pUC19) DNA'sının NC formuna bölünmesiyle H_2O_2 varlığında etkin konsantrasyona bağlı nükleaz aktivitesi sergilemektedir. Bu nedenle, bu çalışma potansiyel bir yapay nükleaz olarak yeni bir nükleaz sınıfına dayanan, platin bazlı olmayan manganez sunmaktadır.

Duz ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan toplam enerji hesaplamaları, ortam ve basınç kaynaklı fazlarda HgSe için gerçekleştirilmiştir. Elektronik değişim ve korelasyon etkileri, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile birlikte projektör ile güçlendirilmiş dalga potansiyelleri kullanılarak açıklanmaktadır. Durum parametrelerinin denklemi ve faz geçiş yolları, enerji-hacimli peyzajdan ve entalpiye karşılık basınç verilerinden elde edilmiştir. HgSe'nin ZB \rightarrow Cinnabar \rightarrow RS \rightarrow Cmcm olarak gözlenen faz geçiş sekansı ve diğer teorik çalışma tarafından tahmin edilen Cmcm'den CsCl yapısına nihai geçiş, hesaplamalarla doğrulanmıştır. HgSe'nin uygulanan basınç altındaki beş yapıdaki faz stabilitesini araştırmak için DFT'ye dayalı ab-initio toplam enerji hesaplamaları yapmışlardır. Toplam enerji alanından elde edilen sonuçlar, kübik ZB, trigonal zinober, kübik RS, ortorombik Cmcm ve kübik CsCl yapısının en az $a = 6.276 \text{ \AA}$; $c/a = 2.209$, $a = 4.514 \text{ \AA}$; $a = 5.808 \text{ \AA}$; $b/a = 1.721$, $c/a = 1.411$, $a = 4.635 \text{ \AA}$ ve $a = 3.613 \text{ \AA}$ değerinde enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Kafes sabiti, kütle modülü ve bu beş yapı için basınç türevi gibi hesaplanan yapısal özellikler, mevcut deneysel ve

diğer teorik hesaplamalar ile uyumludur. HgSe'nin ZB aşamasında kristalleştiğini ve sırasıyla 1.92 GPa, 16.89 GPa, 32.49 GPa'da sırasıyla B3 → B9 → B1 → B33'e, ardından diğer abitelik hesaplamalarına uygun olan çok sayıda ardışık faz geçişine uğradığı tespit edilmiştir. Dahası, HgSe'nin CsCl yapısı gözlemlenmemiş olmasına rağmen, önceki ab-initio hesaplaması ile teyit edilen 110.60 GPa'da B33'ten B2 yapısına ekstra faz geçişi değerlendirilmiştir. Bu çalışma, HgSe'nin yüksek basınç fazları için elastik sabitleri ve ayrıca ilk kez basınç ile olan değişikliklerini ele almaktadır. Ortam koşullarında CsCl yapısındaki C_{44} ve Cs elastik sabitlerinin negatif değerleri, bu fazın mekanik olarak uygulanan deformasyonlara karşı kararsız olduğunu göstermektedir. Ana fazın dörtgen kayma sabiti Cs için küçük değer, müteakip yüksek basınç yapısına faz geçişinin lehine yol açmaktadır. HgSe'nin diğer yapılarına kıyasla cinnabar fazının tüm elastik sabitlerinin küçük değerlerini almak, bu yapının deformasyonlara karşı daha düşük dirençli olacağını göstermektedir. Ana fazın saf kayma sabitleri (C_{44} ve/veya C_{66}), bir sonraki daha yüksek basınç yapısına girmeyi sürdürebilen müteakip yüksek basınç yapısının değerlerinden daha yüksektir. Ayrıca, bilindiği kadarıyla, bu çalışma, basınç kaynaklı fazlarda izotropik elastik modülü, Young modülü, Poisson oranı ve HgSe'nin Debye sıcaklığını tahmin eden ilk çalışmadır. B/G oranı ve Poisson oranının hesaplanan değerleri, faz zinabar'dan RS'e, sonra Cmcm'ye geçtiğinde malzemenin esneklik davranışını geliştirdiğini göstermektedir. Basınç arttıkça, semi metal ZB fazı, zinober yapısında yarı iletken davranış gösterirken, HgSe, RS, CmCm ve CsCl'nin daha yüksek fazlarında metalik yapı haline gelir.

Shahab ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, yeni sentezlenen azometin boyalarının moleküler yapıları: Dimetilformamid (DMF) içindeki, (1Z)-N-benziliden-4-((E)-1-(oksim)etil) benzenamin (AAFOX-1), 4-((1Z)-(4-((E)-1-(oksim)etil)fenilimino)metil)fenol (AAFOX-7), (Z)-1-(4-((Z)-(4-metoksibenziliden)amino)fenil)etanon oksim (AAFOX-8), (Şekil 3.25) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Bileşiklerinin FT-IR spektrumları kaydedilmiş ve tartışılmıştır. Azometin boyalarının hesaplanmış absorpsiyon spektral verileri, deneysel verilerle iyi bir uyum içindedir, böylece UV spektrumlarının atanmasına izin vermektedir. Boyaların E ve Z izomerleri için moleküler HOMO-LUMO, uyarma enerjileri de hesaplanmıştır. AAFOX-1, AAFOX-7, AAFOX8 bileşiklerinin HOMO'nun enerji değerleri -5.68 eV, -5.64 eV ve -6.01 eV,

LUMO'nun enerji değerleri sırasıyla -1.61 eV, -1.4 eV -1.7 eV 'dir. DOS analizi, AAFOX-1, AAFOX-7, AAFOX8 bileşiklerinin LUMO ve HOMO değerleri arasındaki enerji farkının sırasıyla yaklaşık 4.07 eV, 4.24 eV ve 4.31 eV olduğunu göstermektedir. AAFOX-8 bileşiği daha yüksek enerji aralığı değerine (4.31 eV) sahiptir, bu nedenle AAFOX-1 ve AAFOX-7 bileşikleri ile karşılaştırıldığında daha sert elektronik transferlerle daha az reaktiftir. Yeni maddeler içeren PVA filmlerin optik özellikleri de incelenmiştir. Elde edilen PVA filmin polarizasyon verimi (PE), germe derecesinde (Rs) %70-80'dir. İlk kez, boyaların E ve Z izomerleri içeren PVA filmlerinin termal ve elektriksel iletkenlik anizotropisi de ölçülmüş ve tartışılmıştır. PVA-(Z) izomer sisteminde, elektriksel ve termal iletkenliğin anizotropisi PVA-(E) izomer sisteminden daha güçlüdür. Daha az kararlı olan PVA-(Z) izomeri, daha stabil PVA-(E) izomerine kıyasla daha büyük bir elektriksel ve termal iletkenlik anizotropisine sahiptir. PVA filmlerinin optik ve elektrik anizotropisi ile ısıl iletkenlik anizotropisi arasında ilişki vardır. Optik, elektriksel ve termal iletkenliğin anizotropisi, yalnızca gerilmiş PVA filmlerinde meydana gelmiştir.



Şekil 3.25: AAFOX-1, AAFOX-7 ve AAFOX-8 bileşiklerin Optimize edilmiş moleküler yapıları (Shahab ve diğ. 2018).

Reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için 4-metilanilin (1), dimetil asetilendikarboksilat (2) ve formaldehit (4) arasındaki reaksiyon kinetiği (Şekil 3.26) Habibi-Khorassani ve diğ. (2017) tarafından teorik olarak incelenmiştir. Teorik hesaplamaların sonuçları, gaz fazında HF/6-311G(d,p) teori seviyesindeki ab initio yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu reaksiyonun mekanizması 5 basamaklıdır. Teorik kinetik veriler (k ve E_a), aktivasyon parametreleri (ΔG^* , ΔS^* ve ΔH^*) ve termodinamik parametreler (ΔG° , (ΔS° ve ΔH°)) her adım ve genel reaksiyon için hesaplanmıştır (Tablo 3.3, Tablo 3.4). Mekanizmanın 2. adımı, oran belirleme adımı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, hesaplama yöntemi B3LYP/6-311G(d,p) teori seviyesine yükseltilmiş ve reaksiyon mekanizması bu reaksiyonun tüm aşamaları için araştırılmış, yine kinetik veriler ve termodinamik parametreler teorinin bu seviyesinde yeniden hesaplanmıştır. Bu seviyedeki geliştirilmiş veri HF/6-311G (d,p) teori seviyesi ile iyi bir uyum içindedir. Teorik sonuçlar, tamamen literatür sonuçları ile uyumludur. Beklendiği gibi, adım 1 ve adım 3 diğer adımların arasında en hızlı adım olarak kabul edilmiştir. Ek olarak, adım 4 nispeten yavaş olarak kabul edilmiştir, çünkü bu adımdaki beş üyeli halka oluşumu doğal olarak enerji açısından olumsuz bir işlemdir.

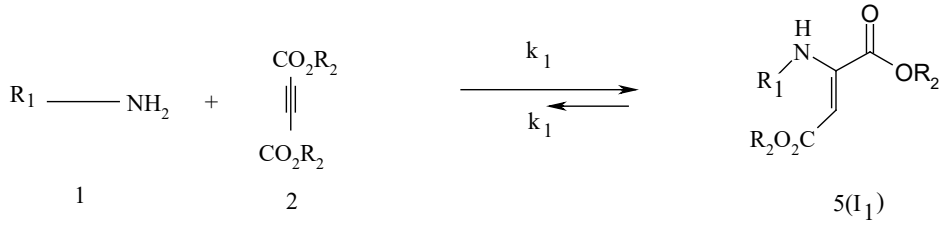
Tablo 3.3: Her bir adım için 298,15 °K 'de ΔG^* , ΔH^* ve ΔS^* (kcal mol⁻¹) parametreleri (Habibi-Khorassani ve diğ. 2017).

Adım		HF	B3LYP		HF	B3LYP		HF	B3LYP
1	ΔG^*_1	19,333	10,35	ΔH^*_1	19,59	9,94	ΔS^*_1	-0,86	-1,37
	ΔG^*_{-1}	71,38	61,45	ΔH^*_{-1}	71,18	61,72	ΔS^*_{-1}	0,67	-9
2	ΔG^*_2	50,07	40,48	ΔH^*_2	45,31	36,32	ΔS^*_2	-18	-13,9
3	ΔG^*_3	19,3	7,94	ΔH^*_3	15,96	5,65	ΔS^*_3	-10,6	7,6
4	ΔG^*_4	46,14	25,11	ΔH^*_4	44,43	22,55	ΔS^*_4	21,6	75,6
5	ΔG^*_5	42,56	23,48	ΔH^*_5	38,92	19,56	ΔS^*_5	-12,2	-13

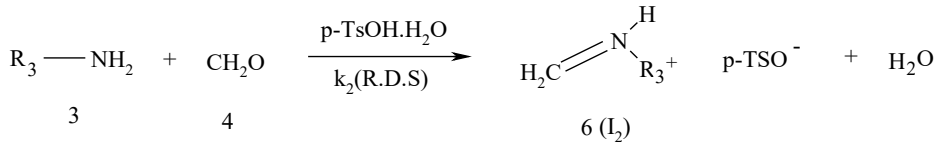
Tablo 3.4: Her bir adım için 298,15 °K $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ ve $\Delta_r S^\circ$ (kcal mol⁻¹) parametreleri Habibi-Khorassani ve diğ. (2017).

Adım		HF	B3LYP		HF	B3LYP		HF	B3LYP
1	$\Delta_r H^\circ_1$	-51,58	-51,78	$\Delta_r G^\circ_1$	-52,043	-51,1	$\Delta_r S^\circ_1$	-1,53	-2,3
2	$\Delta_r H^\circ_2$	-8,283	-5,517	$\Delta_r G^\circ_2$	-3,419	-1,854	$\Delta_r S^\circ_2$	-16,3	-12,3
3	$\Delta_r H^\circ_3$	0,1619	-1,714	$\Delta_r G^\circ_3$	2,915	2,855	$\Delta_r S^\circ_3$	-9,2	-15,3
4	$\Delta_r H^\circ_4$	6,68	5,68	$\Delta_r G^\circ_4$	5,0195	4,344	$\Delta_r S^\circ_4$	6,1	4,5
5	$\Delta_r H^\circ_5$	-7,605	-6,344	$\Delta_r G^\circ_5$	-3,018	-7,735	$\Delta_r S^\circ_5$	-26	4,6

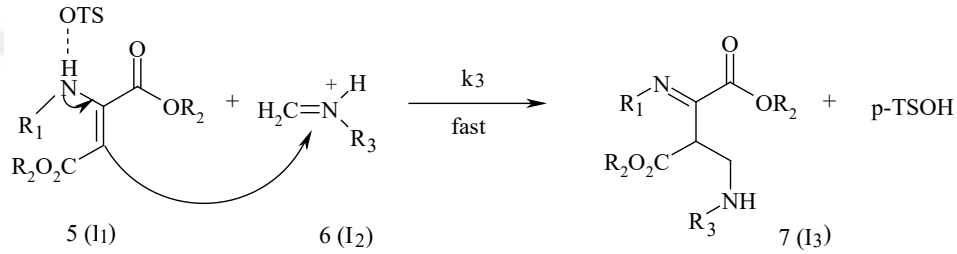
1. Adım



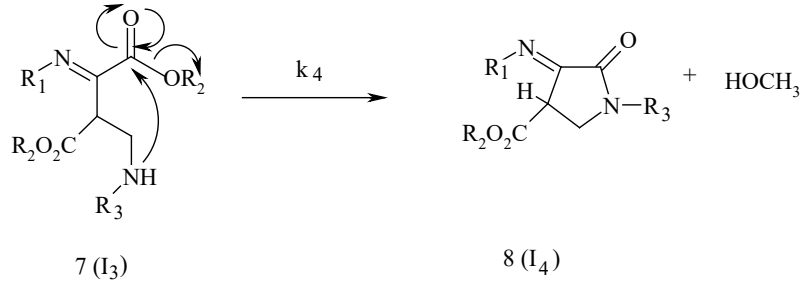
2. Adım



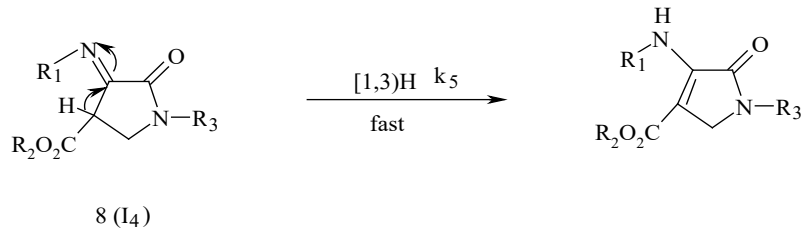
3. Adım



4. Adım

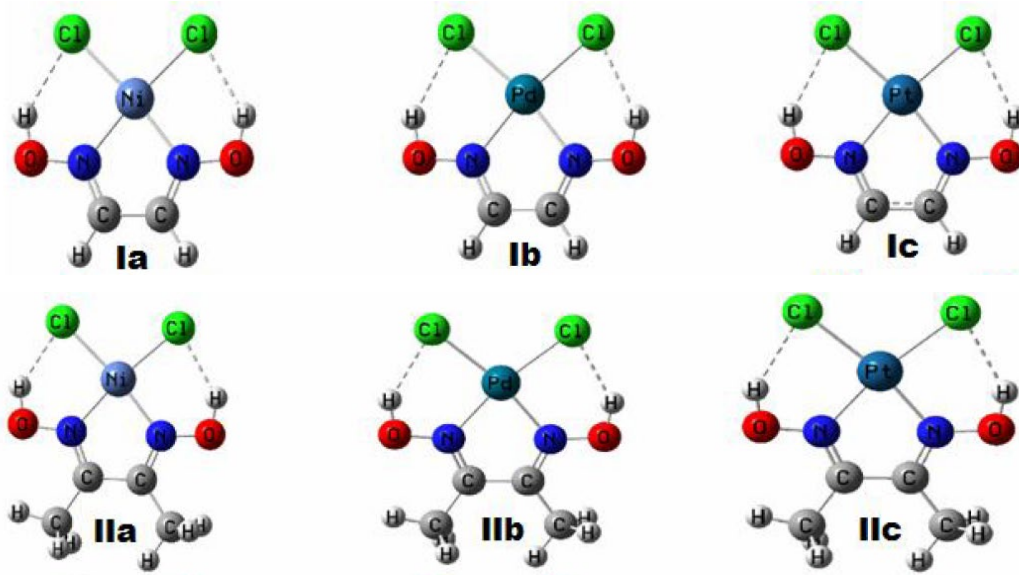


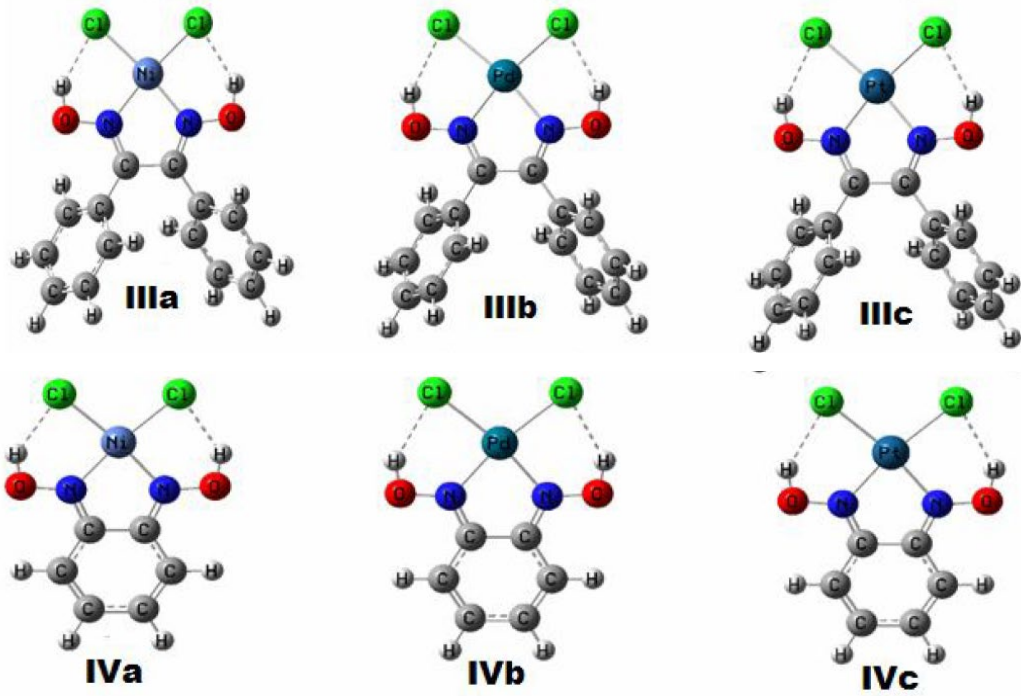
5. Adım



Şekil 3.26: Mono-N-aril-3-aminodihidropirrol-2-on-4-karboksilat oluşumu için, p-TsOH.H₂O varlığında dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) 2, anilin 1 ve formaldehit 4 arasında önerilen mekanizma (Habibi-Khorassani ve diğ. 2017).

Nogheu ve diğ. (2017) tarafından Ni (II), Pd (II) ve Pt (II) 'nin bazı vic-dioksim komplekslerinin (Şekil 3.27) gaz ve sulu fazlardaki stabilitesi üzerine teorik bir çalışma yapılmıştır. Metal iyonları ve diğer elementler için sırasıyla DFT/M06/SDD ve DFT/M06/6-31G + (d,p) teori düzeyleri kabul edilmiştir. Tüm kompleksleşme reaksiyonlarının termodinamik açıdan uygun ve ekzotermik olduğu tespit edilmiştir. İncelenen komplekslerin yapısal analizleri, iki O-H...Cl hidrojen bağı ile stabilize edilmiş kare düzlemsel geometrileri ortaya koymuştur. Moleküllerdeki atomların kuantum teorisi (QTAİM) ve hesaplanan kimyasal sertlik değerleri ile hesaplanan hidrojen bağı enerjilerinin analizi, komplekslerin kararlılığının hidrojen bağı gücüyle belirlendiğini göstermiştir. Doğal popülasyon analizi, incelenen komplekslerde ligand-metal yük transferini göstermiştir. Hesaplanan ve deneysel IR titreşim frekansları arasında korelasyon katsayısı 0.992 olan iyi bir doğrusal uyum, burada kullanılan teorik yöntemin geçerliliğini göstermektedir. Elde edilen negatif bağlanma enerjileri, çözelti içinde potansiyel d⁸ geçiş metali ortadan kaldırııcı ajanlar olarak vic-dioksim ligandlarının kullanımını teyit eden komplekslerin stabilitesinin göstergesidir.

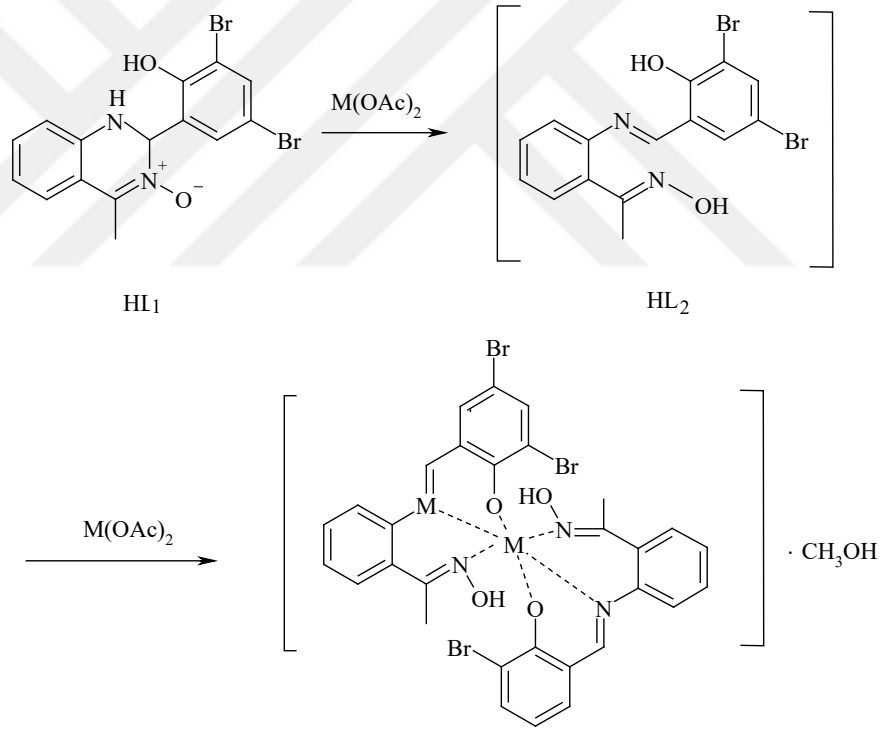




Şekil 3.27: İncelenen komplekslerin gaz fazında optimize edilmiş geometrileri teorisi ve metal (II) için SDD temeli (Nogheu ve diğ. 2017).

Chai ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, İki mononükleer M(II) kompleksi, $[M(L_2)_2].CH_3OH$ ($M=Mn(1)$ ve $Zn(2)$, $HL_2=1-(2-\{(E)-3,5\text{-dibromo-2-hidroksibenziliden}\}fenil)etanon oksim)$, karşılık gelen M(II) asetatın HL_1 ($2-(3,5\text{-dibromo-2-hidroksifenil})-4\text{-metil-1,2-dihidrokinazolin-3-oksit}$) ile kompleksleştirilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 3.28). H başlangıçta hidrotona edilebilir hidrojenidir. Reaksiyon sırasında, HL_1 ligandındaki C-N bağı, HL_2 'deki C=N-OH grubuna dönüştürülmüştür. Her iki kompleksin spektral verileri ligand HL_1 ile karşılaştırılmıştır. Her iki kompleks, tek kristal X ışını kırınımı ile belirlenmiş, benzer koordinasyon geometrisini sergilemiş ve 2:1 bir ligand-metal oranına sahiptir. Kristal yapıda, 1 ve 2 kompleksleri sonsuz bir 1-D zinciri ve 2 ila 3-D supramoleküler çerçeveler oluşturmuştur. HL_1 ve her iki kompleksin elektronik geçişleri ve spektral özellikleri DFT ve TD-DFT hesaplamaları ile tartışılmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumundaki elektronik geçişlerini daha iyi anlamak için optimize edilmiş geometri üzerinde zamana bağlı DFT hesaplamaları yapılmıştır. TD-DFT hesaplamaları, ligand HL_1 'in optimize edilmiş geometrileri ve CH_2Cl_2 'deki her iki kompleks üzerinde de elde edilmiş ve deneysel olarak gözlemlenen emme bantları ile karşılaştırılmıştır. Ligand HL_1 'in ve her iki kompleksin UV-Vis spektral analizi, TD-DFT/B3LYP yöntemi ile hesaplanmış ve yeterli emme genişliğini sağlamak için 50 geçiş

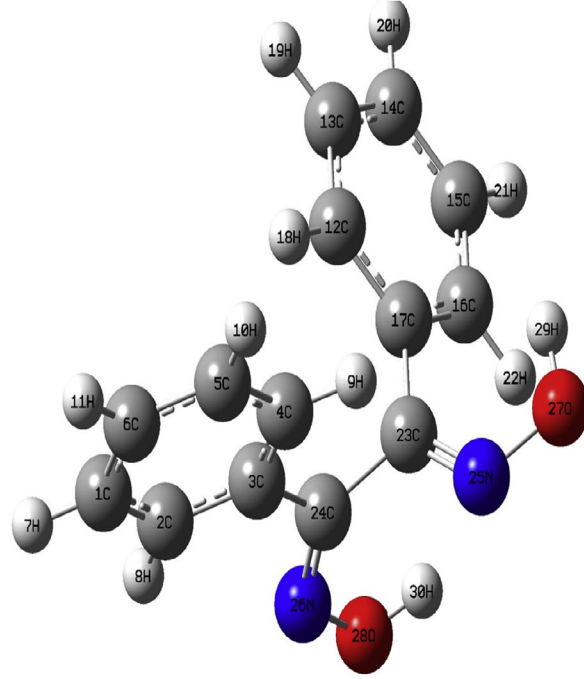
kullanılmıştır. 363, 305 ve 240 nm'deki ligandın yoğun bantları HL₁'deki ligand içi yük transferi (ILCT) karakterleridir. Karşılık gelen teorik zirveler 374, 298 ve 233 nm'dedir ve deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Mn (II) kompleksinde ise, 269 ve 231 nm'de gözlenen absorpsiyonun tepe noktası aynı zamanda ILCT karakterleridir. 438.32 nm'de hesaplanan geçiş Kompleks 1'deki α -HOMO \rightarrow α -LUMO'ya karşılık gelen metal-ligand yük transferi (MLCT) karakteridir. Bu arada, hesaplanan UV-Vis spektrumu, kompleks 1'in deneysel UV-Vis spektrumu (231 ve 269 nm) ile karşılaştırıldığında, kısa dalga bölgesinde benzer bölünmeyi (237.85 ve 260.61 nm) göstermektedir. Bahsedilen başka bir özdeş tepe noktası, üç molekül için 305 nm'dedir, teorik simülasyon ayrıca HL₁, sırasıyla 1 ve 2 için, 298 ve 314 nm'de de benzer tepeyi gösterir. Sonuç olarak, teorik simülasyon deneysel ile iyi bir uyum göstermektedir.



Şekil 3.28: M(II) kompleksleri M= Mn, Zn (Chai ve diğ. 2017).

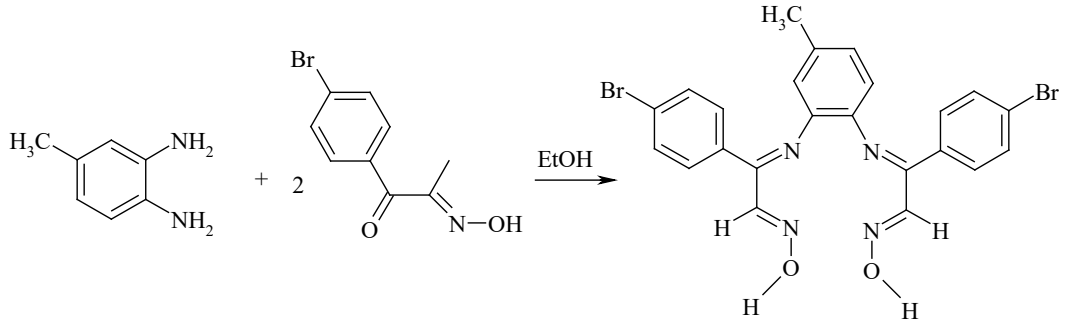
Benzil dioksimin (Şekil.3.29) Bakkiyaraj ve diğ. (2016) tarafından spektral analizi, yoğunluğun fonksiyonel teorileri ile kuantum hesaplamaları yardımıyla, bileşiğin FTIR, FT Raman, FT NMR ve UV-Vis spektrumları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR (4000-400 cm⁻¹) ve FT-Raman (4000-100 cm⁻¹)

spektrumları katı fazda, DMSO fazındaki ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ve etanol fazındaki UV spektrumunda (200-400 nm) kaydedilmiştir. Bileşiğin farklı şekilleri ve minimum enerjileri yarı deneysel yöntem PM6 kullanılarak potansiyel enerji yüzey taraması ile incelenmiş ve $59.98 \text{ Kcal/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Farklı yöntemlerden hesaplanan dalgakıranlar, deneysel değerlerle uyuşacak şekilde ölçeklendirilmiş ve ölçeklendirme faktörleri bildirilmiştir. Potansiyel enerji dağılımı (PED) değerlerine dayalı olarak tüm temel modlar atanmış ve molekülün analiz edildiği yapı, cc-pVDZ baz kümeleri ile B3LYP ve CAM-B3LYP yöntemleri ile tahmin edilen bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi parametrelerin aralıkları analiz edilmiştir. Aromatik halkadaki C-C bağ uzunlukları, bütün yöntemlerde 1.39 \AA ila 1.40 \AA arasında değişmektedir. C-H bağ uzunluklarının, aynı bağ uzunluklarının herhangi bir dış etkiye maruz kalmadığını gösteren deneysel olarak hesaplanan 1.08 \AA değerine, neredeyse aynı 1.092 \AA değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Her iki oksim grubundaki O-H bağ uzunluk değerlerinin 0.97 ile 0.99 \AA arasında olduğu bulunmuştur. Benzen halkasındaki her karbon atomundaki bağ açısının her iki yöntemde de yaklaşık 120 olduğunu, değerlerin teorik olarak (B3LYP) $118,79$ ila $120,55$ arasında, deneysel $118,79$ ila $119,5$ arasında bulunduğunu göstermektedir. Molekülün doğrusal olmayan optik özelliğinin tartışıldığı, dipol momenti (μ) 4.99559 Debye, polarizasyon kabiliyeti (α) -15×10^{-24} esu ve molekülün hiperpolarizasyon kabiliyeti (β) 571.0309×10^{-33} esu olarak hesaplanmıştır.



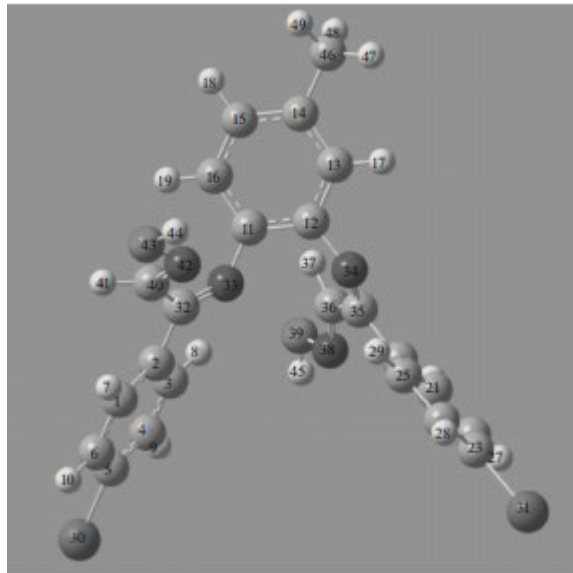
Şekil 3.29: Benzil dioksimin optimize yapısı (Bakkiyaraj ve diğ. 2016).

Tetradentat (1E,2E,1'E,2'E)-3,3'-bis[(4-bromofenil)-3,3'-(4-metil-1,2-fenilen diimin)] asetaldehit dioksim içeren İzonitroso-p-bromoasetofenon ve 3,4-diaminotoluenin yoğunlaşmasından elde edilen N₄ donör setleri (Şekil 3.30) Topal (2016) tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tetradentat schiff baz ligandının karakterizasyonu LC-MS, FTIR, ¹³C ve ¹H NMR spektrumları ve elementel analizden çıkarılmıştır. Ayrıca, temel durumdaki başlık molekülünün moleküler geometrisi, kızılötesi ve NMR spektrumu, temel durumdaki yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve ab initio Hartree-Fock (HF) 6-31G (d) ve 6-311G (d) baz kümeleri yöntemleri gibi kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki metodu kullanarak hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları birbirleriyle iyi bir uyum göstermektedir.



Şekil 3.30: Başlık bileşiğinin sentezi (Topal 2016).

Ayrıca, titreşim frekansları hesaplanmış ve ölçeklendirilmiş değerler deneysel FTIR spektroskopik verileri ile karşılaştırılmıştır. Titreşim modlarının atamaları, VEDA programı kullanılarak hesaplanan potansiyel enerji dağılımı (PED) esas alınarak yapılmıştır. DFT/B3LYP/6-31G (d) yönteminden elde edilen başlık bileşiğinin optimize edilmiş geometrik yapısı, (Şekil 3.31) bileşiğin geometrisinin C_1 nokta grubu simetrisine sahip olduğunu göstermiştir. Bu bileşik 49 atomludur ve bu nedenle içinde 141 temel titreşim modu bulunmaktadır.



Şekil 3.31: Atomun atomik etiketlemesi ile başlık molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (Topal 2016).

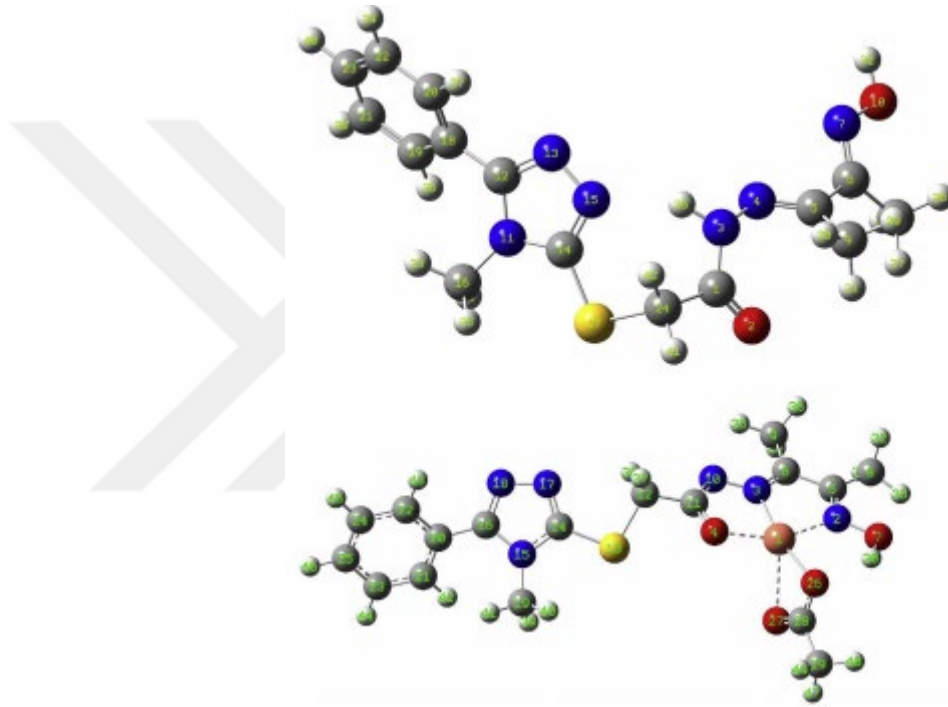
Bu çalışmada incelenen materyalde gözlemlenen bazı temel titreşim modlarını irdelemek önemlidir. Genellikle oksimler, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ ve $\nu(\text{N-O})$

germe titreşimleri gibi üç IR absorpsiyon bandı ile karakterize edilmiştir. Ligandın IR spektrumu, oksimetrik grubun $\nu(\text{O-H})$ 'ye atanan, 3233 cm^{-1} civarında geniş bir orta yoğunluklu bant sergilerken, O-H titreşimlerinin teorik ölçek değerleri DFT/B3LYP/6-31G (d) ve HF/6-31G (d), kullanarak sırasıyla 3601 cm^{-1} ve 3691 cm^{-1} olarak tahmin edilmiştir. $1044\text{--}864 \text{ cm}^{-1}$ ve $1790\text{--}1599 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki bantlar sırasıyla $\nu(\text{N-O})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmelerine aittir. $\nu(\text{N-O})$ için çok kuvvetli bant, 989 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumu, 1674 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C=N})$ pik göstermektedir ve yaklaşık 1675 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C=O})$ pikinin olmaması Schiff baz yoğunlaşmasının göstergesidir. DFT/B3LYP/6-31G (d) 'de $\nu(\text{CN})$ titreşiminin değerleri oksim grupları için 1603 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} , imin grupları için 1633 cm^{-1} ve 1646 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aynı titreşim, oksim grupları için 1705 cm^{-1} ve 1716 cm^{-1} , HF/6-31G (d) seviyesi ile imin grubu için 1748 cm^{-1} ve 1760 cm^{-1} olarak tahmin edilmiştir. Ligandın IR spektrumunda, O-H germe titreşimleri 3233 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C = N ve N-O gruplarına ait germe titreşimleri sırasıyla 1674 cm^{-1} ve 1044 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler daha önce bildirilen oksim türevleriyle uyumludur.

Germe, düzlemde bükülme, düzlem dışı bükülme ve burulma olarak adlandırılan esas olarak karbon-karbon titreşim modları, $1584\text{--}306 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelmiştir. 6-31G (d) temelli DFT ve HF yöntemlerinden hesaplanan ölçeklendirilmiş titreşim verileri, başlık molekülü için FTIR'ın gözlenen değerleri ile tutarlıdır.

İmino-oksime türevlerinin tüm ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, DMSO ortamında alınmıştır. H44 ve H45 atomları için 12.75 ppm 'de kimyasal kaymalar gözlenmiş, ligandın oksime grubunun (N-OH) protonuna, bir tekli tepe noktası olarak atanmıştır. $7.99\text{--}7.70 \text{ ppm}$ aralığında gözlemlenen zirveler, aromatik halkaların protonlarına çoklu tepeler olarak atanabilir. Hem DFT hem de HF'den hesaplanan aromatik halkanın protonlarının değerleri sırasıyla $6.12\text{--}7.74 \text{ ppm}$ ve $5.94\text{--}7.84 \text{ ppm}$ aralığında bulunmuştur. Başlıktaki molekülün imin grubunda CH_3 (H47, H48 ve H49 için) olarak adlandırılan diğer önemli tepe, 2.49 ppm 'de gözlenmiştir. İmin grubunda CH_3 'ün öngörülen değerleri DFT seviyesinde 1.69 ppm 'den 2.18 ppm 'ye değişmektedir. Bu değerler HF seviyesi ile $1.07\text{--}1.52 \text{ ppm}$ aralığında bulunur. Azometin karbon atomları için ligandın proton ile ayrılan ^{13}C NMR spektrumunda 187.97 ppm (C35 için) ve 150.81 ppm (C32 için) rezonansları gözlenmiştir. Bu veriler bu çalışmada çalışılan ligandın yapısını doğrulamıştır.

Yeni bir oksim türevi N-heterosiklik hidrazid ligandı, N'-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-1)tiyo] asetohidrazid (1) ve mononükleer bakır (II) kompleksi (1a) (Şekil 3.32), Zengin ve diğ. (2019) tarafından sentezlenmiş IR, UV-Vis, NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin DFT bazlı moleküler orbital enerji hesaplamaları ve elektrokimyasal davranışları da bileşiklerin redoks potansiyelini açıklamak için incelenmiştir.



Şekil 3.32: DFT optimize moleküler yapıları 1 (yukarı) ve 1a (aşağı) (Zengin ve diğ. 2019).

İncelenen bileşiklerin yapısal parametrelerini üretmek için GAMESS yazılımı kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır. Çünkü X ışını kırınımına uygun kristaller elde edilmiştir. DFT optimizasyonlu moleküler yapılar Şekil 3.32 de gösterilmektedir. DFT hesaplamaları serbest ligandın (1) oksim gurubunun E-izomer formuna sahip olduğunu ve gurubun verici atomlarının koordinasyonunun beklendiği gibi Z formuna dönüşümüne yol açtığını göstermiştir. DFT hesaplamalarına göre, Cu(II) kompleksi asetat iyonundan gelen oksijen atomlarından birinin kare düzlemde ve diğer oksijenin apikal pozisyonda olduğu çarpık bir kare piramidal geometriyi tercih ettiği ifade

edilmiştir. Cu(II) merkezi etrafında seçilmiş bazı bağ uzunluğu (Å) dihedral açıları (°) Tablo 3.5’te verilmiştir.

Tablo 3.5 Seçilen bağ uzunlukları ve dihedral açıları 1a.

Bağ	Uzunluk (Å)	Dihedral Açı (°)	Derece (°)
O ₁ -Cu	2.019	O ₁ -Cu-N ₃ -N ₂	0.432
O ₂ -Cu	1.999	O ₄ -N ₁ -Cu-O ₂	1.661
O ₃ -Cu	2.450	O ₄ -N ₁ -Cu-O ₃	55.701
N ₁ -Cu	2.031	N ₂ -C ₂ -C ₃ -N ₁	1.454
N ₂ -Cu	1.923		

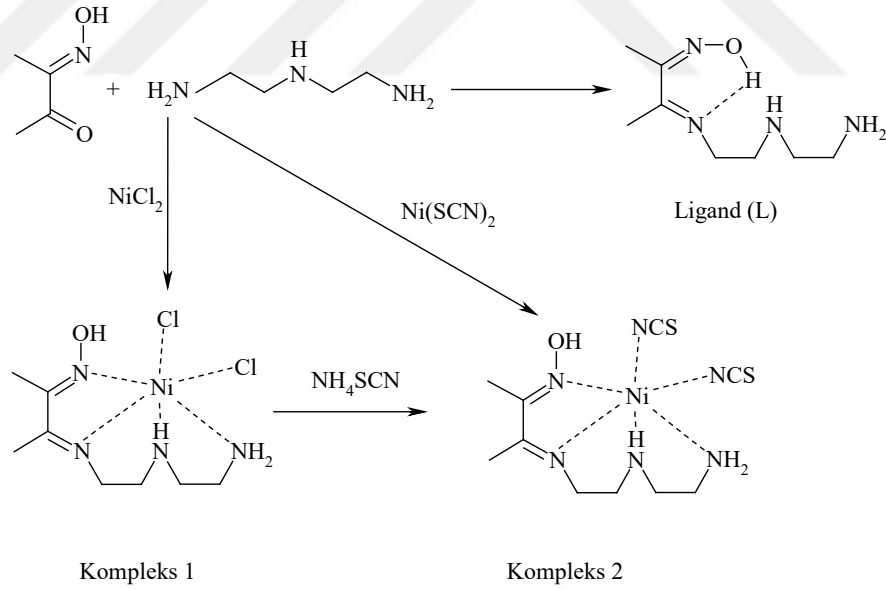
Ligandın (1) ¹H NMR spektrumları, d₆-dimetilsülfoksit (DMSO) içine alınmış ve elde edilen veriler, çözelti içindeki serbest ligandın totomerizasyona girdiğini göstermiştir. NH ve OH proton sinyali totomerizm nedeniyle ayrılmış ve sırasıyla 11.607, 11.564, 10.878 ve 10813 ppm’de gözlenmiştir. Totomerik etki S-CH₂ protonları üzerinde daha güçlüdür ve tekli olarak 4.36 ve 4.09 ppm’de gözlenmiştir. Bütün entegre sinyal yoğunlukları ligandın yapısına uygundur.

Ligand (1) ve Cu(II) (1a) komplekslerinin deneysel FT-IR spektrumları teorik hesaplamalar yoluyla açıklanmıştır. Teorik titreşim analizi 6-631G(d,p) temel seti ve 0,9688 faktörü ile ölçeklendirilmiş harmonik titreşim frekansları yapılmıştır. Ligandın (1) deneysel spektrumlarında, karakteristik O-H, N-H, C=O ve C=N bantları sırasıyla 3242, 3164, 1663 ve 1606 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Cu (II) kompleksi için zayıf ve keskin NH ve çok güçlü C=O bantları kaybolduğu için O-H ve C-N bantları sırasıyla 3408 ve 1580 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Cu(II) kompleksinin katekolaz-mimetik aktivitesi, 3,5-di-tert-bütilkatekolden 3,5-di-tert-bütil-benzokinon oluşumu izlenerek araştırılmıştır. Ligandın oksidasyon ile geri dönüşümsüz elektrokimyasal halka kapanması önerilmektedir. Elektrokimyasal halka kapama reaksiyonu, Cu(II)’nin ligandın oksim yardımı ile koordinasyonu korunmuş ve başlık kompleksi çok değerli oksidasyona ve geri dönüşümsüz bir indirgenmeye uğramıştır. Aerobik koşullar altında Cu(II) kompleksi 3,5-di-tert-bütilkatekolün MeOH içindeki karşılık gelen kinon türevinin oksidasyonuna karşı etkili bir katalizör görevi görür. Katalitik aktivite çalışmalarının sonuçları Cu(II)

kompleksinin 100.1 h^{-1} devir sayısına (kcat) sahip etkili bir katalizör olduğunu göstermektedir.

İki yeni Nikel(II) kompleksi $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{L})(\text{NCS})_2]$ (2), nötr tetradentat mono-yoğunlaştırılmış schiff bazı ligandı 3-(2-(2-aminoetilamino)etilimino)butan-2-on oksim (L) (Şekil 3.33) Sarkar ve diğ. (2018) tarafından sentezlenmiş ve farklı fizikokimyasal teknikler, elementel analizler, spektroskopik (IR, Elektronik, NMR) yöntemler, iletkenlik ve moleküler ölçümler kullanılarak karakterize edilmiştir. Kompleksin (2) kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir ve NiN_6 koordinasyon atmosferine sahip Nikel(II) etrafında çarpık bir oktahedral geometri önermektedir. X-ışını yapı tayini için uygun tekli kristaller, kompleksin ana çözeltisinin yavaş yavaş buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Seçilen atomlar arası mesafeler ve açılar Tablo 3.6 da gösterilmiştir. Kompleks 2, ligand L ve iki N-bağlı tiyosiyanat ligandı tarafından sağlanan oktahedral koordinasyon küresi olan nötr bir Nikel(II) monomeridir.



Şekil 3.33: Ligand ve Ni(II) komplekslerinin hazırlanması (Sarkar ve diğ. 2018).

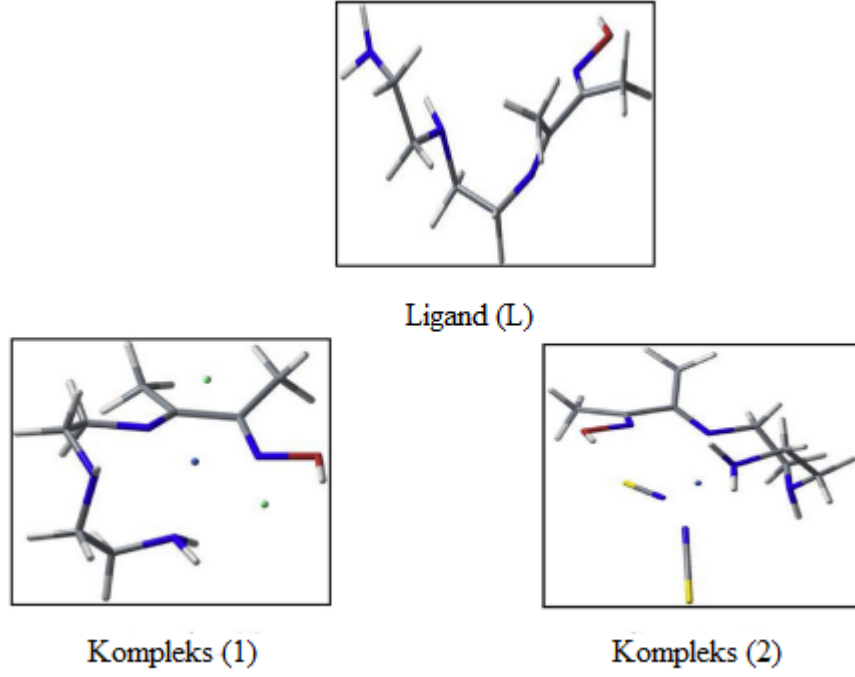
Tablo 3.6: Kompleks (2) için seçilen atomlar arası mesafe (Å) ve açılar (°)

Atom	Mesafe (Å)	Atom	Mesafe (Å)
Ni1-N6	2.025(4)	Ni1-N2	2.131(4)
Ni1-N3	2.038(4)	Ni1-N4	2,101(4)
Ni1-N5	2.071(4)	Ni1-N1	2,112(4)

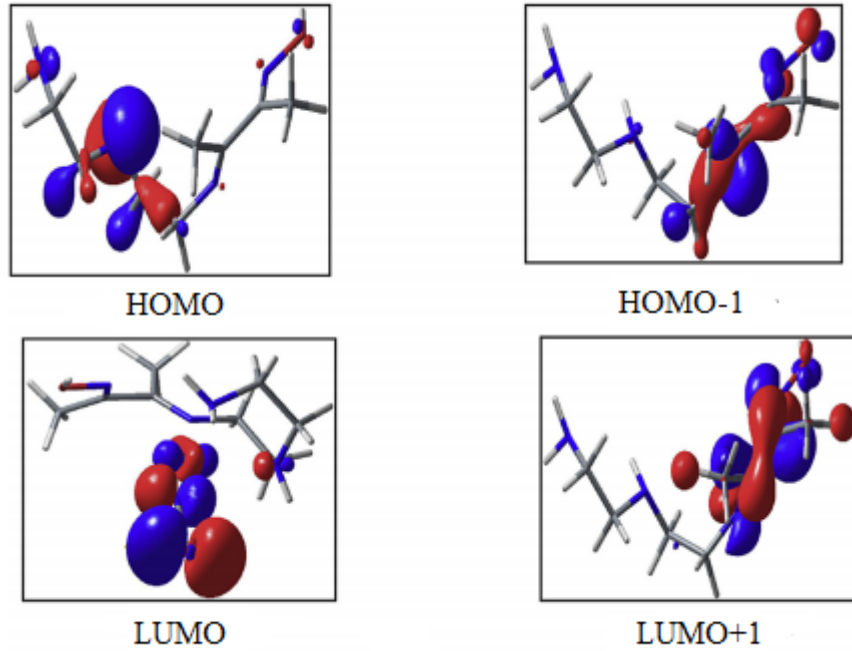
Atom	Açı (°)	Atom	Açı (°)
N6-Ni1-N3	173,64(16)	N5-Ni1-N4	92.62(15)
N6-Ni1-N5	93.32(16)	N6-Ni1-N1	87.21(16)
N3-Ni1-N5	88,23(16)	N3-Ni1-N1	91.91(15)
N6-Ni1-N4	97,74(16)	N5-Ni1-N1	173.87(15)
N3-Ni1-N4	76,01(15)	O4-Zn2-O5	101.10(2)
N4-Ni1-N1	93,36(14)	N5-Ni1-N2	91.59(15)
N6-Ni1-N2	104,47(17)	N4-Ni1-N2	157.10(15)
N3-Ni1-N2	81,63(15)	N1-Ni1-N2	82.37(15)

L ligandı üzerindeki koordine edilmemiş O-H grubu, koordine edilmiş tiyosiyanat kısmının S ucu ile H-bağlanma etkileşimlerinde kalır. Bu H-bağlanma etkileşimleri 3.132 (Å)'luk O-S ayrımlarına yol açar ve kristal paketlemede önemli rol oynar. Mononükleer ünitelerin bu tür O-H...S etkileşimleri ile birlikte olduğu ve son olarak 1D supramoleküler tabaka benzeri bir düzenlemeye yol açtığı gözlenmiştir.

Ligandın ve tüm komplekslerin yapıları 6-31G(d) baz seti ve B3LYP metodu ile DFT seviyesinde optimize edilmiştir. Ligandın (L) ve her iki nikel kompleksinin DFT ile optimize edilmiş yapıları Şekil 3.34 ve MO'ları Şekil 3.35 da gösterilmiştir.



Şekil 3.34: Ligand ve Ni(II) komplekslerinin optimize edilmiş yapıları (Sarkar ve diğ. 2018)



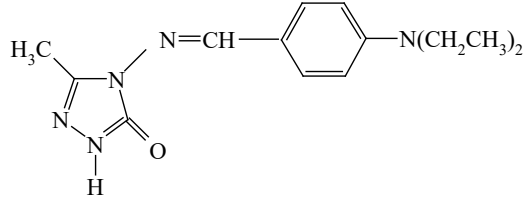
Şekil 3.35: Ligandın HOMO-LUMO diyagramları (Sarkar ve diğ. 2018)

Çözücü etkisi, sıcaklık ve zamanın etkisiyle substratın oksidan oranının etkisi gibi çeşitli reaksiyon koşulları Ni(II) koordinasyon varlığının katalitik etkinliğini değerlendirmek için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çözücünün etkisini incelemek için, stirenin (5 mmol) TBHP (10 mmol) ile 60 °C'de oksidasyonunda, diğer parametreleri sabit tutarak birkaç çözücü kullanılmıştır. Stirenin her iki katalizör üzerinde dötr çözücü içinde dönüşümü asetonitril > metanol > diklorometan > H₂O sırasıyla azalmıştır. Stirenin oksidasyonu, diğer parametreleri sabit tutan 5 mg katalizör ile 30-70 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda incelenmiştir. Reaksiyonlar 6 saat sürdürülmüştür. Sonuç olarak oda sıcaklığında (30 °C'de) az miktarda stiren dönüşümünün gerçekleştiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm artmış ve 60 °C'de en yüksek stiren dönüşümü bulunmuş, bu nedenle 60 °C optimum reaksiyon sıcaklığıdır. Zamanın etkisini incelemek için, reaksiyon 7 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 1 saatten 7 saate yükseldikçe, stirenin dönüşümü kademeli olarak artar ve sonra neredeyse sabit kalır.

Ligandın (L) ¹H NMR spektrumu DMSO-d₆ içinde dahili referans olarak TMS ile ölçülmüştür. 1.96 ve 1.69 ppm'de iki keskin singlet gözlenmiştir ve iki eşdeğer olmayan metil (-CH₃) protonuna atanabilir. Etilen protonları (-CH₂-CH₂-) 3,1-3,5 ppm bölgesinde geniş sinyallere yol açar. 9.8 ve 6.9 ppm'deki geniş sinyal, sırasıyla oksim (-N=OH) ve -NH protonları nedeniyle düşünülebilir. Benzer şekilde iki metil grubunun (-CH₃) iki karbonunun manyetik denkliği de 10.2 ve 12.4 ppm'de ¹³C NMR spektrumunda gözlenmiştir. Azota bağlı diğer iki karbon atomu (C=N) sırasıyla 155.1 ve 169.7 ppm'de rezonat eder. Etilen karbonları (-CH₂-CH₂-) 42.3, 49.8, 50,2 ve 52.6 ppm'de gözlenmiştir. Yukarıdaki veriler izole edilmiş tek-yoğunlaştırılmış schiff bazı ligandının formülasyonunu desteklemektedir.

Medetalibeyoğlu ve Yüksek (2019) tarafından yapılan çalışmada, öncelikle 3-metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği (Şekil 3.36) DFT (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize edilen yapıdan geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, dihedral açıları ve bağ açıları), doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO), titreşim frekansları, UV-vis, ¹H ve ¹³C-NMR spektral değerleri üzerine deneysel ve teorik çalışmalar yürütülmüştür. ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri, GIAO ve CSGT metotlarına göre optimize edilen

yapı üzerinden başlanarak gaz ve çözücü (CCl₄/DMSO) fazında Gaussian09W programı kullanılarak hesaplanmıştır. B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91 yöntemlerinde elde edilen titreşim frekansları deneysel frekanslarla mukayese edilmiştir.



Şekil 3.36: 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4- triazol-5-on (Medetalibeyoğlu ve Yüksek 2019)

Bileşiğin yaklaşık üç boyutlu geometrisi Dennington ve arkadaşları tarafından geliştirilen GaussView 5.0 programında görselleştirildiği Medetalibeyoğlu ve Yüksek (2019) da bildirilmiştir. Çizilen bu geometriden (Şekil 3.37) Gaussian09W programı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi metotları (B3PW91, mPW1PW91 ve B3LYP), difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti ile gaz fazında optimize edilerek minimum enerjili, en kararlı uzay geometrisi tespit edilmiştir.



Şekil 3.37: 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4- triazol-5-on'un üç boyutlu geometrisi (Medetalibeyoğlu ve Yüksek 2019).

3-Metil-4-[4-(dimetilamino)- benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinde C2-O39 bağ uzunluğu sırasıyla 1.22 Å (B3LYP), 1.22 Å (B3PW91) ve 1.22 Å (mPW1PW91) olarak gözlenmiştir. Literatürde kayıtlı aromatik halka için C-C bağ uzunlukları 1.40 Å ve C-H bağ uzunlukları 1.08 Å olarak ölçülmüştür. Bileşik için aromatik halkadaki C-C ve C-H bağ uzunluklarının ortalama değerleri alındığında

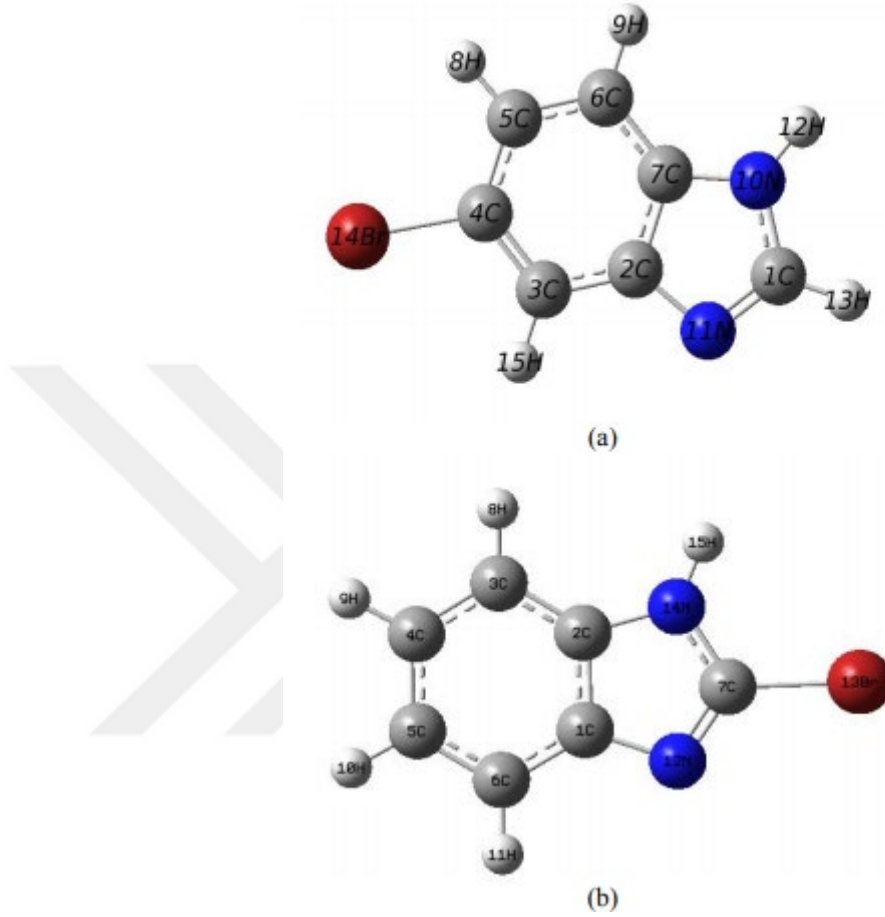
ise 1.41 Å (B3LYP), 1.40 Å (B3PW91) ve 1.40 Å (mPW1PW91) değerlerine sahip olduğu kaydedilmiştir. Bileşiğin teorik bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumu için R² sonuçları değerlendirildiğinde; 0.9844 (B3LYP), 0.9776 (B3PW91) ve 0.9855 (mPW1PW91) olarak tespit edilmiştir. Literatüre kayıtlı deneysel değerlerle teorik değerler arasında az da olsa farklılıkların olduğu gözlenirken en iyi değerlerin B3LYP ve mPW1PW91 baz setiyle elde edilen değerler olduğu gözlenmiştir.

UV-vis absorpsiyon spektroskopisinin absorpsiyon dalga boyları (λ), osilatör gücü (f), uyarılma enerjileri TD-SCF (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metotlarına göre çözücülü ortamda hesaplanmış ve deneysel verilerle teorik veriler arasında Pearson korelasyon sonuçları değerlendirilmiştir. Korelasyon değerleri; B3LYP (Etanol); 0.9963, B3LYP (Asetonitril); 0.9966, B3PW91 (Etanol); 0.9985, B3PW91 (Asetonitril); 0.9871, mPW1PW91 (Etanol); 0.9871 ve mPW1PW91 (Asetonitril); 0.9985 olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerler incelendiğinde sonuçların birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Bileşiğin optimize yapısından yola çıkarak termodinamik, elektronik ve spektroskopik tüm özellikler incelenmiştir. Molekülün titreşim frekansları hesaplanmış ve her bir değer uygun ölçeklendirme faktörü ile çarpılmıştır. Elde edilen değerlerde negatif frekansa rastlanmaması yapının kararlı olduğunu göstermiştir. Teorik ve deneysel spektrumlar üst üste çakıştırılmış ve sonuçların deneysel olarak elde edilen sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, 3-metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin teorik olarak çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmış ve referans olarak kabul edilen ürenin hiperpolarizabilite değerinden yüksek değerler elde edilmiş ve en yaklaşık sonucun ise mPW1PW91 metoduna ait olduğu tespit edilmiştir Medetalibeyoğlu ve Yüksek (2019).

Şaş ve Kurt (2017) tarafından yapılan çalışmada 5-bromo-1h benzimidazolun (5Br1HB) (Şekil 3.38.(a)) spektroskopik özellikleri FT-Raman ve FT-IR spektral teknikleriyle incelenmiştir. Optimize yapının titreşim spektrumlarının, Mulliken ve NMR analizinin tablosunu oluşturmak için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) hesaplamaları B3LYP/6-311+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Başlıktaki molekül için elektronik yapı özellikleri (HOMO-LUMO ve moleküler elektrostatik potansiyel

yüzey (MEP)) TDDFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.38: (a) 5Br1HB ve (b) 2Br1HB ün Geometrik yapıları (Şaş ve Kurt 2017).

5-bromo-1h benzimidazolün (5Br1HB) optimize edilmiş yapısı DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) seviyesi ile hesaplanmıştır. Geometrik parametreler benzer bir molekül olan 2-bromo 1-h benzimidazol (2Br1HB) (Şekil 3.38 (b)) ile karşılaştırılmıştır. Başlık bileşiğinde C2-C7 ve C4-C5 (1.41 Å) bağ uzunluğu halkadaki diğer C-C bağlarından (1.39, 1.40) daha büyüktür. 2-bromo 1-h benzimidazol (2Br1HB) molekülündeki C-C bağ uzunluğu 1.414-1.391 arasında hesaplanmış ve 1H4TPHB molekülünün X-ışını verilerinde 1.400-1.368 aralığında kaydedilmiştir.

5Br1HB'nin bazı iç bağ açıları C2-C3-C4 ve C5-C6-C7 (117°) olarak bir altıgenin bağ açısından daha küçük C3-C4-C5 ve C2-C7-C6 (122°) bağ açıları normal bağ açısından daha büyüktür. Fenil halkasındaki C-H bağ uzunlukları DFT/B3LYP yöntemi ile 1.08 Å'da sabittir. XRD ile bu değer 0.930 Å olarak gözlenmiş ve 2Br1HB'de C-H bağ uzunluğu 1.08 Å olarak hesaplanmıştır. 5Br1HB'nin N10-H12 bağ uzunluğu 1.01 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğu 2-bromo 1-h benzimidazol, 5-benzimidazol karboksilik asit ve 2-(4-bromofenil)-1Hbenzimidazol moleküllerinde de 1.01 Å olarak hesaplanmıştır. 1H4TPHB molekülünün X-ışını verilerinde N-H bağ uzunluğu 0.86 Å olarak gözlenmiştir.

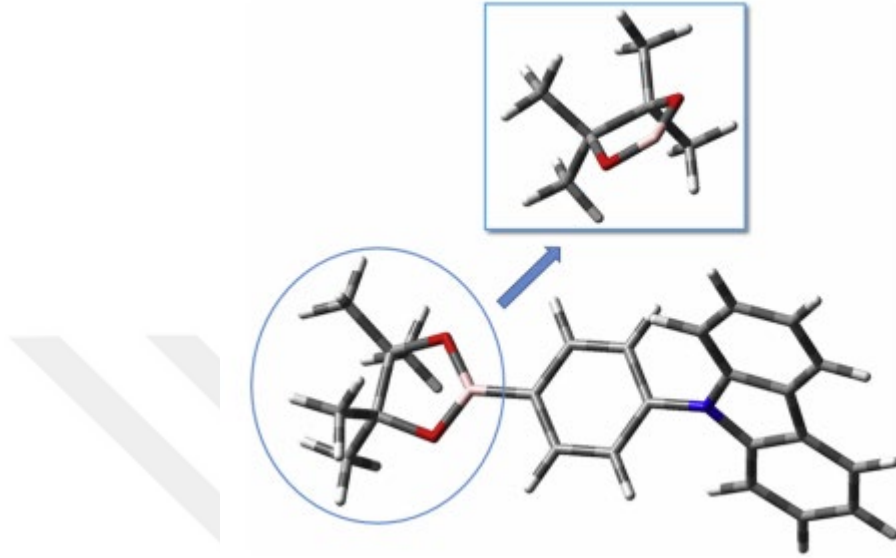
GIAO yöntemi ile ¹³C ve ¹H NMR değerlerine göre halkadaki karbonlar 100-200 ppm arasında sinyaller vermiştir. 5Br1HB halka karbonlarının deneysel kayma değerleri 114.53-143.80 ppm arasında gözlemlenmiştir ve teorik olarak DMSO'da 115.83-150.22 ppm aralığında tahmin edilmiştir. Bu çalışmada, ¹H kimyasal kaymalar 7,45-8.85 ppm aralığında hesaplanırken deneysel kaymalar DMSO solüsyonunda 8.34-7.34 ppm aralığında kaydedilmiştir.

Moleküllerin Mulliken yük dağılımları, halka karbon atomları arasındaki bu iki bileşikte C1/C2/C7, 5Br1HB için 0.238e/0.808e/0.461e ve 2Br1HB için 0.241e/0.912e/0.505e pozitif yüklere sahipken diğerleri negatif yüklere sahiptir. 5Br1HB molekülünün C4 yükü birbirine farklı bir yük verir ve pozitifdir.

DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) seviyesi kullanarak 5Br1HB'nin moleküler yapısı ve titreşim dalga numaraları incelenmiştir. X-ışını verileri benzer yapılarla karşılaştırıldığında bağ açıları, bağ uzunlukları, FT-IR spektrumları ve molekülün kimyasal kayma değerleri deneysel veriler ile karşılaştırılmış ve çok iyi bir uyum göstermiştir.

Şaş ve diğ. (2016) tarafından 9H-Karbazol-9-(4-fenil) boronik asit pinakol ester (9-CPBAPE) molekülü (Şekil 3.39) FT-IR, FT-Raman ve Disperif Raman spektrumları katı fazda kaydedilmiştir. ¹H, ¹³C NMR ve UV-vis spektrumları dimetil sülfoksit (DMSO) solüsyonunda kaydedilmiştir. Başlık molekülünün (9-CPBAPE) spektrumları için teorik hesaplamaların sonuçları deneysel spektrumlarla karşılaştırılmıştır. En yüksek işgal edilen moleküler orbital (HOMO), en düşük

moleküler orbital (LUMO) ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizleri yapılmıştır. Moleküler yapı ve spektroskopik çalışmalar için teorik hesaplamalar Gaussian 09 programı kullanılarak DFT B3LYP ve 6-311G(d,p) temel set hesaplamaları ile yapılmıştır.



Şekil 3.39: 9-CPBAPE'nin teorik olarak optimize edilmiş geometrik yapısı (Şaş ve diğ. 2016)

Karbazol-9-(4-fenil) boronik asit pinakol ester molekülünün moleküler yapısı DFT B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile optimize edilmiştir. Başlık bileşiğinin moleküler yapısı, boronik asit pinakol ester ve karbazol halkalarını içeren benzen halkasını oluşturur. Azota bağlı bağ açıları C3-N11-C22 ve C12-N11-C22 125.8°, C3-N11-C12'nin bağ açısı 9-CPBAPE için 108.4° dir. 9-(4-etinilfenil)-9h-karbazol molekülünün bağ açıları C-N-C sırasıyla 124.9°, 126.1° ve 108.3° olarak gözlenmiştir. Benzer moleküldeki bağ açıları 125.6°, 125.8° ve 108.6° olarak hesaplanmış ve 126°, 126.9° ve 106.8° olarak gözlenmiştir. Molekül C1 simetrisine ve 150 adet temel titreşim moduna sahiptir. Titreşim frekansları B3LYP/6-311G(d,p) temel setiyle hesaplanmış ve 6-311G(d,p) için ölçeklendirme faktörü 0.967 olarak alınmıştır.

Molekülün ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma hesaplamaları, GIAO yöntemi ile 6-311G(d,p) temel setli B3LYP fonksiyoneli kullanılarak DMSO, etanol ve gaz fazında yapılmıştır. Molekül içindeki karbazol halkasının ¹H NMR kimyasal kayma sinyali (TMS'ye göre) 7.48-8.40 ppm aralığında hesaplanmış ve DMSO'da 7.31-8.25 ppm aralığında gözlenmiştir. Başlık bileşiğinin kimyasal kaymaları aromatik

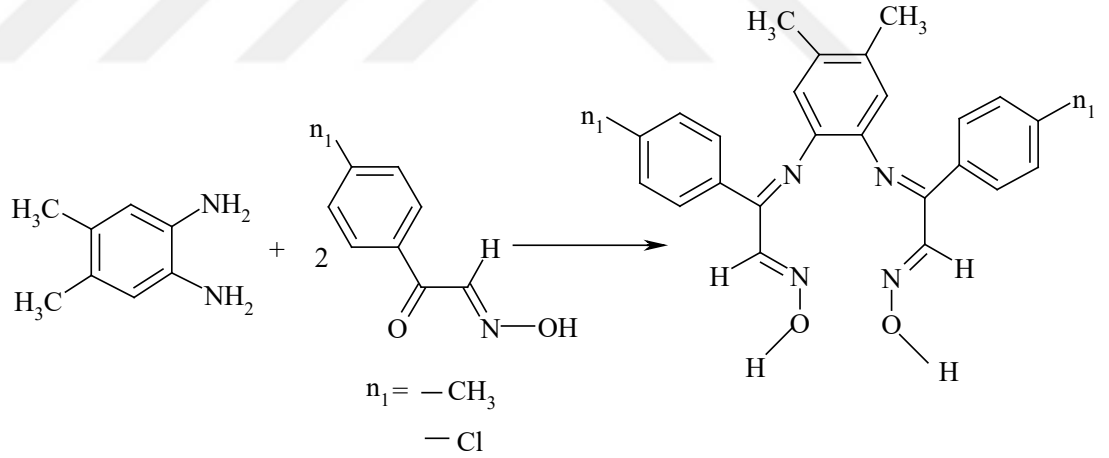
protonları 7.68-8.21 ppm aralıklarında hesaplanmış ve DMSO içinde hazırlanan çözeltilerin deneysel kaymaları 7.65-7.95 ppm aralığında gözlenmiştir. Hesaplanan proton NMR kimyasal kaymaları deneysel değerlerle uyumludur. Aromatik karbonların kimyasal kaymaları, spektrumun üst üste binen alanlarında 100-150 ppm aralığında sinyaller verir. Bu çalışmada fenil halka karbonlarının kimyasal kayma değerleri 146.66-130.50 ppm aralığında hesaplanmış ve DMSO'da 140.19-126.79 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Karbazol halkasının proton kimyasal kayma değerleri deneysel verilerle uyum içindedir.

Bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumları DMSO, etanol ve gaz fazında TD-DFT-B3LYP/6-311G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. 9-CPBAPE için absorpsiyon dalga boyları DMSO'da 322.66, 314.41 ve 286.65 nm'de, etanolde 322.64, 314.28 ve 286.83 nm'de hesaplanmıştır. Deneysel elektronik absorpsiyon spektrumları DMSO'da 294, 324 nm'de ve etanolde 292, 324 nm'de iki bant göstermiştir.

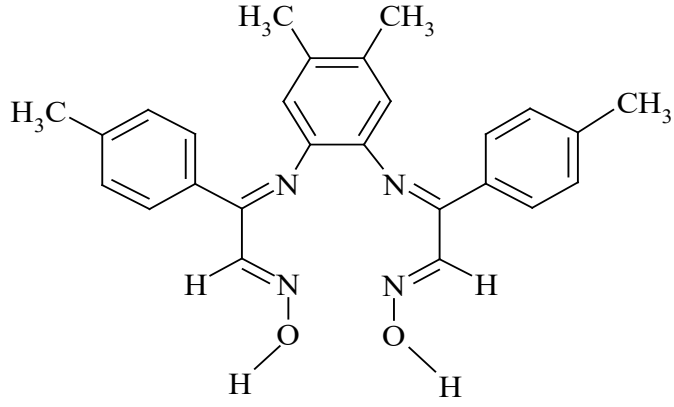
4. MATERYAL METOD

4.1 Çalışmada İncelenen Moleküller

Yapılan bu çalışmada Topal (2016), tarafından sentezlenen genel reaksiyon mekanizması Şekil 4.1’de gösterilen, [4,5-Dimetil 1,2-fenilendiamin-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)] $[H_2L^1]$ (Şekil 4.2) ve [4,5-Dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(İzonitroso-p-Kloroasetofenon)] $[H_2L^2]$ (Şekil 4.2) fiziksel ve teorik yöntemlerle incelenmiştir.

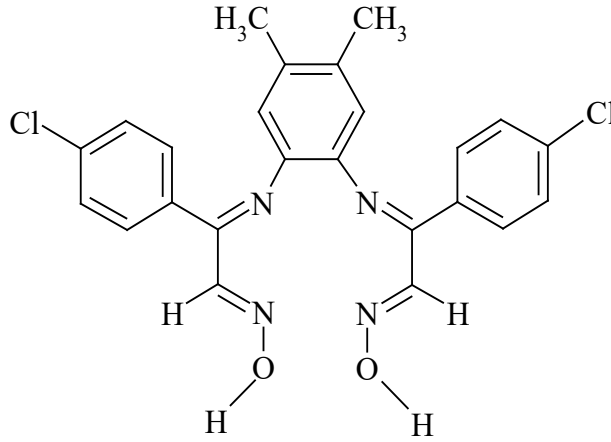


Şekil 4.1: Ligantların genel gösterimi (Topal 2016).



Şekil 4.2: $[H_2L^1]$ bileşiğinin genel gösterimi (Topal 2016).

$C_{26}H_{26}N_4O_2$ $[H_2L^1]$; E.N.: 138 °C, Verim: %85, Renk: Hardal Sarısı, Kütle: 426,51[M-1]⁺ ¹H-NMR (δ , ppm): O-H(oksım) 9,20 (s,2H), C-H(aromatik) 8,07-7,34 (m,10H), (H-C=N) 7,88 (s,2H), (-CH₃) 2,50 (s,6H) (Ar-CH₃) 2,44 (s,6H) (Ar_{amin}-CH₃), ¹³C-NMR (δ , ppm): C=N(imin) 149,61, C=N(oksım) 141,83, C(aromatik) 141,08, 140,97, 140,59, 136,09, 135,47, 129,22, 128,55, 128,51, 128,13, (-CH₃) Ar-CH₃ 20,36, Ar_{imin}-CH₃ 20,35 FT-IR (cm⁻¹): (O-H) 3148,9y, (C=N) (imin) 1689,4o (C=N)(oksım) 1627,9z (=N-O) 990,5o (Topal 2016).



Şekil 4.3: $[H_2L^2]$ bileşiğinin genel gösterimi (Topal 2016).

$C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_2$ $[H_2L^2]$; E.N.: 167 °C, Verim: %59, Renk: Koyu Sarı, Kütle: 467,34[M]⁺, ¹H-NMR (δ , ppm): O-H(oksım) 9,16 (s,2H), C-H(aromatik) 8,10-7,49

(m,10H), (H-C=N) 7,51 (s,2H), (-CH₃) 2,49 (s,6H) (Ar_{amin}-CH₃), ¹³C-NMR (δ, ppm): C=N_(imin) 149,63, C=N_(oksim), 141,76, C_(aromatik) 141,07, 140,60, 140,40, 135,88, 132,17, 128,74, 128,54, 128,12, 124,48, (-CH₃) Ar_{imin}-CH₃ 20,38 FT-IR (cm⁻¹): (O-H) 3172,2z, (C=N) _(imin) 1627,0z, (C=N) _(oksim) 1592,8o, (=N-O) 1000,6ş, (C_{Ar}-Cl) 675,0z (Topal 2016).

4.2 Çalışmada Kullanılan Hesaplama Yöntemleri

Yapılan bu çalışmada Gaussian 09w paket programı kullanılarak, (Topal 2016) tarafından sentezlenen [H₂L¹] ve [H₂L²] ligantlarının spektroskopik ve yapısal değerleri DFT/B3LYP (Yoğunluk Fonksiyoneli Metodu) kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile teorik verileri hesaplanmıştır (Foresman ve Frisch 1996).

Elde edilen titreşim frekanslarını VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis, Titreşim Enerji Dağılım Analizi) hazır paket programı (Jamroz 2004) kullanılarak Potansiyel Enerji Dağılımı (Potential Energy Distribution, PED) elde edilmiştir. PED hesaplamaları, iç koordinatların molekülün herbir titreşim moduna göre göreceli katkısını gösterir. Böylece herbir mod karakterinin sayısal olarak belirlenmesi mümkün olur (Korkmaz 2015).

4.3 Optimize Edilmiş Yapının Analizi

Molekülün en düşük enerjili ve en kararlı konformasyonunu belirlemek için optimizasyon işlemi uygulanır. Optimizasyon şartları Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Optimize edilen bileşiklerin elde edilen optimizasyon değerlerinin özeti Şekil 4.4'te görülmektedir. [H₂L¹] ve [H₂L²] ligantlarının optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Moleküllerin optimizasyonlarının yapılması bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve enerjilerini belirleyerek yapıyı karakterize

etmemize imkân tanır. DFT/B3LYP metodu 6-31G(d,p) baz seti ile karakterize edilen $[H_2L^1]$ molekülü 58 atomdan oluşur ve C1 nokta gurubu simetrisine sahiptir. Molekül 60 adet bağ uzunluğuna, 96 adet bağ açısına ve 96 adet dihedral açığa sahiptir (Tablo 4.1). En belirgin uzunluklardan olan O-H 0,9676 Å ve C-N 1.2784 Å'dur.

52 atomlu $[H_2L^2]$ molekülü C1 nokta gurubu simetrisine sahiptir ve 54 adet bağ uzunluğu, 84 adet bağ açısı ve 84 adet dihedral açısı Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Yapıya ait en karakteristik bağ uzunlukları O-H 0,9678 Å ve C-N 1.2808 Å olarak gözlemlenmiştir.

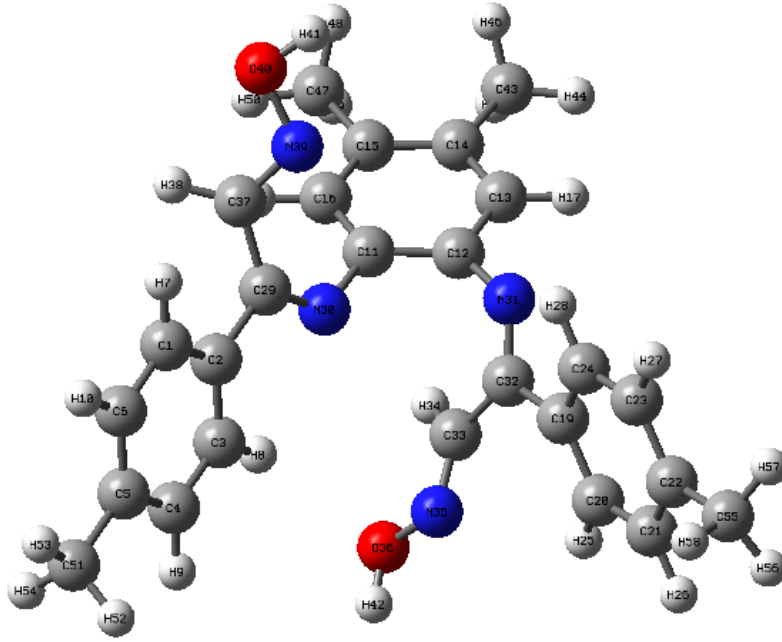
File Type	.log	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RB3LYP	
Basis Set	6-31G(d,p)	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Solvation	None	
E(RB3LYP)	-1375.791940	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000001	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	2.102112	Debye
Polarizability (α)	349.649000	a.u.
Point Group	C1	

a)

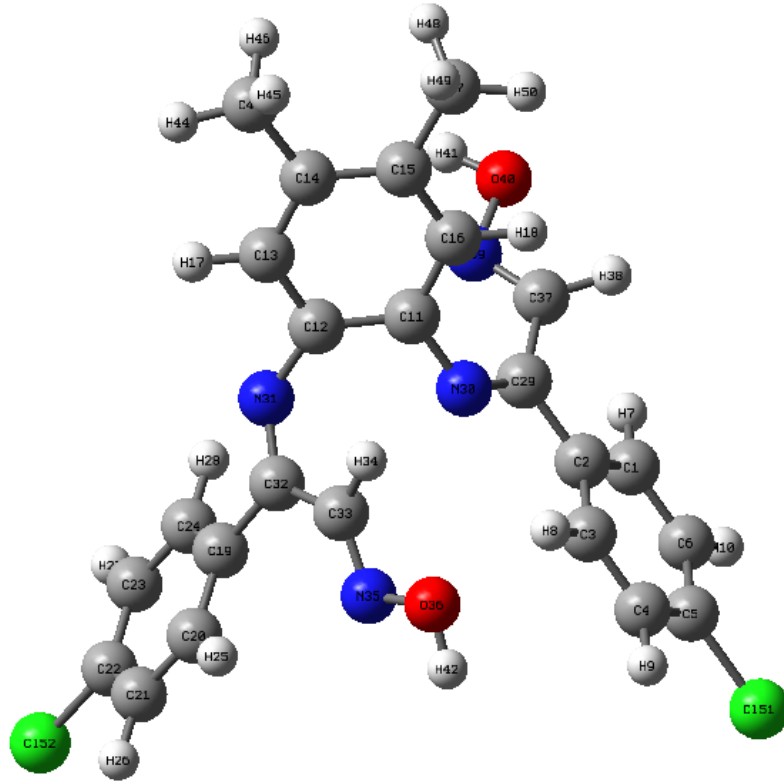
File Type	.log	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RB3LYP	
Basis Set	6-31G(d,p)	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Solvation	None	
E(RB3LYP)	-2216.339548	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000002	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	3.563786	Debye
Polarizability (α)	351.010000	a.u.
Point Group	C1	

b)

Şekil 4.4: a) $[H_2L^1]$ ve b) $[H_2L^2]$ bileşiklerinin Gaussian 09W programından elde edilen optimizasyon değerlerinin özeti.



Şekil 4.5: $[H_2L^1]$ ligandının DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı.



Şekil 4.6: $[H_2L^2]$ ligandının DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı.

Tablo 4.1: [H₂L¹] molekülünün DFT/B3LYP metoduyla 6-31G(d,p) baz setini kullanarak teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açı (°).

Atom	Bağ Uzunluğu	Atom	Bağ Açısı	Atom	Dihedral Açı
C1-C2	1,4026	C2-C1-C6	120,7977	C6-C1-C2-C3	-0,1557
C1-C6	1,3945	C2-C1-H7	120,2068	C6-C1-C2-C29	-179,7462
C1-H7	1,0857	C6-C1-H7	118,9817	H7-C1-C2-C3	178,4754
C2-C3	1,4073	C1-C2-C3	118,2785	H7-C1-C2-C29	-1,1150
C2-C29	1,4867	C1-C2-C29	121,5133	C2-C1-C6-C5	-0,1965
C3-C4	1,3878	C3-C2-C29	120,2070	C2-C1-C6-H10	179,5750
C3-H8	1,0842	C2-C3-C4	120,4939	H7-C1-C6-C5	-178,8442
C4-C5	1,4051	C2-C3-H8	118,9848	H7-C1-C6-H10	0,9273
C4-H9	1,0876	C4-C3-C8	120,5208	C1-C2-C3-C4	0,2761
C5-C6	1,3982	C3-C4-C5	121,4345	C1-C2-C3-H8	-179,4835
C5-C51	1,5092	C3-C4-H9	119,3152	C29-C2-C3-C4	179,8721
C6-H10	1,0868	C5-C4-H9	119,2499	C29-C2-C3-H8	0,1125
C11-C12	1,4146	C4-C5-C6	117,8981	C1-C2-C29-N30	163,7512
C11-C16	1,4045	C4-C5-C51	120,6919	C1-C2-C29-C37	-16,6663
C11-N30	1,4036	C6-C5-C51	121,4097	C3-C2-C29-N30	-15,8314
C12-C13	1,4038	C1-C6-C5	121,0958	C3-C2-C29-C37	163,7510
C12-N31	1,4066	C1-C6-H10	119,3907	C2-C3-C4-C5	-0,0489
C13-C14	1,3935	C5-C6-H10	119,5131	C2-C3-C4-H9	179,7242
C13-H17	1,0863	C12-C11-C16	118,5227	H8-C3-C4-C5	179,7070
C14-C15	1,4125	C12-C11-N30	119,6256	H8-C3-C4-H9	-0,5199
C14-C43	1,5098	C16-C11-N30	121,4970	C3-C4-C5-C6	-0,2973
C15-C16	1,3936	C11-C12-C13	118,2878	C3-C4-C5-C51	179,5484
C15-C47	1,5100	C11-C12-N31	124,0666	H9-C4-C5-C6	179,9294
C16-H18	1,0866	C13-C12-N31	117,1554	H9-C4-C5-C51	-0,2249
C19-C20	1,4027	C12-C13-C14	122,8774	C4-C5-C6-C1	0,4184
C19-C24	1,4054	C12-C13-H17	117,2150	C4-C5-C6-H10	-179,3529
C19-C32	1,4898	C14-C13-H17	119,8991	C51-C5-C6-C1	-179,4261
C20-C21	1,3939	C13-C14-C15	118,6836	C51-C5-C6-H10	0,8026
C20-H25	1,0824	C13-C14-C43	120,2391	C4-C5-C51-H52	56,7688
C21-C22	1,3992	C15-C14-C43	121,0766	C4-C5-C51-H53	177,2811
C21-H26	1,0873	C14-C15-C16	118,7471	C4-C5-C51-H54	-62,3759
C22-C23	1,4031	C14-C15-C47	121,0929	C6-C5-C51-H52	-123,3910
C22-C55	1,5095	C16-C15-C47	120,1596	C6-C5-C51-H53	-2,8787
C23-C24	1,3892	C11-C16-C15	122,7416	C6-C5-C51-H54	117,4643
C23-H27	1,0875	C11-C16-H18	118,0167	C16-C11-C12-C13	3,5523
C24-H28	1,0843	C15-C16-H18	119,2215	C16-C11-C12-N31	175,2770
C29-N30	1,2855	C20-C19-C24	118,1662	N30-C11-C12-C13	176,8181
C29-C37	1,4946	C20-C19-C32	123,0906	N30-C11-C12-N31	-11,4571
N31-C32	1,2905	C24-C19-C32	118,6865	C12-C11-C16-C15	-0,7337
C32-C33	1,4798	C19-C20-C21	120,5874	C12-C11-C16-H18	177,6152

Tablo 4.1 (devam)

C33-H34	1,0895	C19-C20-H25	119,9369	N30-C11-C16-C15	-173,8678
C33-N35	1,2806	C21-C20-H25	119,4735	N30-C11-C16-H18	4,4812
N35-O36	1,4033	C20-C21-C22	121,3763	C12-C11-N30-C29	129,9725
O36-H42	0,9674	C20-C21-H26	119,2203	C16-C11-N30-C29	-56,9677
C37-H38	1,0928	C22-C21-H26	119,4030	C11-C12-C13-C14	-4,5478
C37-N39	1,2784	C21-C22-C23	117,8400	C11-C12-C13-H17	176,5129
N39-O40	1,3955	C21-C22-C55	121,2384	N31-C12-C13-C14	-176,8470
O40-H41	0,9676	C23-C22-C55	120,9125	N31-C12-C13-H17	4,2137
C43-H44	1,0930	C22-C23-C24	121,1529	C11-C12-N31-C32	62,4704
C43-H45	1,0972	C22-C23-H27	119,4185	C13-C12-N31-C32	-125,7187
C43-H46	1,0970	C24-C23-H27	119,4287	C12-C13-C14-C15	2,5072
C47-H48	1,0971	C19-C24-C23	120,8722	C12-C13-C14-C43	-177,7913
C47-H49	1,0970	C19-C24-H28	118,4363	H17-C13-C14-C15	-178,5809
C47-H50	1,0931	C23-C24-H28	120,6913	H17-C13-C14-C43	1,1206
C51-H52	1,0959	C2-C29-N30	118,5297	C13-C14-C15-C16	0,4728
C51-H53	1,0932	C2-C29-C37	116,0863	C13-C14-C15-C47	-179,7612
C51-H54	1,0963	N30-C29-C37	125,3825	C43-C14-C15-C16	-179,2260
C55-H56	1,0938	C11-N30-C29	125,1035	C43-C14-C15-C47	0,5399
C55-H57	1,0946	C12-N31-C32	124,6583	C13-C14-C43-H44	-0,5528
C55-H58	1,0974	C19-C32-N31	117,2574	C13-C14-C43-H45	119,7187
		C19-C32-C33	121,4356	C13-C14-C43-H46	-120,9203
		N31-C32-C33	121,3036	C15-C14-C43-H44	179,1414
		C32-C33-H34	117,3538	C15-C14-C43-H45	-60,5871
		C32-C33-N35	121,8364	C15-C14-C43-H46	58,7739
		H34-C33-N35	120,7469	C14-C15-C16-C11	-1,3234
		C33-N35-O36	110,4378	C14-C15-C16-H18	-179,6534
		N35-O36-H42	102,3411	C47-C15-C16-C11	178,9084
		C29-C37-H38	119,2772	C47-C15-C16-H18	0,5785
		C29-C37-N39	119,8084	C14-C15-C47-H48	-59,9677
		H38-C37-N39	120,8865	C14-C15-C47-H49	59,3933
		C37-N39-O40	111,0972	C14-C15-C47-H50	179,7581
		N39-O40-H41	102,4512	C16-C15-C47-H48	119,7949
		C14-C43-H44	111,0996	C16-C15-C47-H49	-120,8440
		C14-C43-H45	111,7490	C16-C15-C47-H50	-0,4793
		C14-C43-H46	111,7839	C24-C19-C20-C21	0,1573
		H44-C43-H45	107,6639	C24-C19-C20-H25	-179,3018
		H44-C43-H46	107,7206	C32-C19-C20-C21	177,3809
		H45-C43-H46	106,5814	C32-C19-C20-H25	-2,0782
		C15-C47-H48	111,7565	C20-C19-C24-C23	-0,6156
		C15-C47-H49	111,7614	C20-C19-C24-H28	179,2162
		C15-C47-H50	111,1664	C32-C19-C24-C23	-177,9641
		H48-C47-H49	106,5895	C32-C19-C24-H28	1,8677
		H48-C47-H50	107,6259	C20-C19-C32-N31	-151,1908

Tablo 4.1 (devam)

H49-C47-H50	107,6943	C20-C19-C32-C33	28,1510
C5-C51-H52	111,2635	C24-C19-C32-N31	26,0191
C5-C51-H53	111,5345	C24-C19-C32-C33	-154,6391
C5-C51-H54	111,2205	C19-C20-C21-C22	0,4994
H52-C51-H53	107,8793	C19-C20-C21-H26	-179,2706
H52-C51-H54	106,9670	H25-C20-C21-C22	179,9610
H53-C51-H54	107,7695	H25-C20-C21-H26	0,1909
C22-C55-H56	111,5009	C20-C21-C22-C23	-0,6826
C22-C55-H57	111,4585	C20-C21-C22-C55	178,2299
C22-C55-H58	111,1405	H26-C21-C22-C23	179,0870
H56-C55-H57	108,1076	H26-C21-C22-C55	-2,0005
H56-C55-H58	107,3330	C21-C22-C23-C24	0,2201
H57-C55-H58	107,0875	C21-C22-C23-H27	-179,7965

Tablo 4.2: $[H_2L^2]$ molekülünün DFT/B3LYP metoduyla 6-31G(d,p) baz setini kullanarak teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve dihedral açı ($^\circ$).

Atom	Bağ Uzunluğu	Atom	Bağ Açısı	Atom	Dihedral Açı
C1-C2	1,4038	C2-C1-C6	121,1335	C6-C1-C2-C3	-0,0892
C1-C6	1,3936	C2-C1-H7	120,1877	C6-C1-C2-C29	-179,6012
C1-H7	1,0852	C6-C1-H7	118,6652	H7-C1-C2-C3	178,5524
C2-C3	1,4060	C1-C2-C3	118,5967	H7-C1-C2-C29	-0,9596
C2-C29	1,4882	C1-C2-C29	121,3176	C2-C1-C6-C5	-0,1760
C3-C4	1,3896	C3-C2-C29	120,0839	C2-C1-C6-H10	179,5610
C3-H8	1,0840	C2-C3-C4	120,7969	H7-C1-C6-C5	-178,8378
C4-C5	1,3966	C2-C3-H8	119,1159	H7-C1-C6-H10	0,8992
C4-H9	1,0842	C4-C3-H8	120,0869	C1-C2-C3-C4	0,1998
C5-C6	1,3929	C3-C4-C5	119,3899	C1-C2-C3-H8	-179,5923
C5-C151	1,7564	C3-C4-H9	120,7174	C29-C2-C3-C4	179,7181
C6-H10	1,0840	C5-C4-H9	119,8920	C29-C2-C3-H8	-0,0740
C11-C12	1,4183	C4-C5-C6	121,0741	C1-C2-C29-N30	163,1337
C11-C16	1,4046	C4-C5-C151	119,4293	C1-C2-C29-C37	-17,0325
C11-N30	1,4039	C6-C5-C151	119,4965	C3-C2-C29-N30	-16,3712
C12-C13	1,4037	C1-C6-C5	119,0080	C3-C2-C29-C37	163,4626
C12-N31	1,4067	C1-C6-H10	120,7658	C2-C3-C4-C5	-0,0428
C13-C14	1,3933	C5-C6-H10	120,2257	C2-C3-C4-H9	179,6569
C13-H17	1,0862	C12-C11-C16	118,5433	H8-C3-C4-C5	179,7472
C14-C15	1,4131	C12-C11-N30	119,5060	H8-C3-C4-H9	-0,5531
C14-C43	1,5096	C16-C11-N30	121,6141	C3-C4-C5-C6	-0,2316
C15-C16	1,3933	C11-C12-C13	118,3427	C3-C4-C5-C151	179,7137

Tablo 4.2 (devam)

C15-H47	1,5097	C11-C12-N31	124,0002	H9-C4-C5-C6	-179,9337
C16-H18	1,0864	C13-C12-N31	117,1537	H9-C4-C5-C151	0,0115
C19-C20	1,4033	C12-C13-C14	122,7963	C4-C5-C6-C1	0,3391
C19-C24	1,4051	C12-C13-H17	117,2820	C4-C5-C6-H10	-179,3993
C19-C32	1,4913	C14-C13-H17	119,9120	C151-C5-C6-C1	-179,6062
C20-C21	1,3938	C13-C14-C15	118,7205	C151-C5-C6-H10	0,6554
C20-H25	1,0819	C13-C14-C43	120,2328	C16-C11-C12-C13	3,6263
C21-C22	1,3927	C15-C14-C43	121,0458	C16-C11-C12-N31	175,2415
C21-H26	1,0842	C14-C15-C16	118,7575	N30-C11-C12-C13	177,0743
C22-C23	1,3953	C14-C15-C47	121,0508	N30-C11-C12-N31	-11,3104
C22-C152	1,7589	C16-C15-C47	120,1913	C12-C11-C16-C15	-0,6810
C23-C24	1,3902	C11-C16-C15	122,6909	C12-C11-C16-H18	177,6364
C23-H27	1,0842	C11-C16-H18	118,0469	N30-C11-C16-C15	-173,9845
C24-H28	1,0840	C15-C16-H18	119,2412	N30-C11-C16-H18	4,3330
C29-N30	1,2851	C20-C19-C24	118,4371	C12-C11-N30-C29	131,0679
C29-C37	1,4942	C20-C19-C32	123,0995	C16-C11-N30-C29	-55,6917
C31-C32	1,2899	C24-C19-C32	118,4190	C11-C12-C13-C14	-4,6836
C32-C33	1,4790	C19-C20-C21	120,9176	C11-C12-C13-H17	176,4526
C33-H34	1,0894	C19-C20-H25	120,0444	N31-C12-C13-C14	-176,8750
C33-N35	1,2808	C21-C20-H25	119,0377	N31-C12-C13-H17	4,2612
N35-O36	1,4014	C20-C21-C22	119,3053	C11-C12-N31-C32	62,3824
O36-H42	0,9676	C20-C21-H26	120,5760	C13-C12-N31-C32	-125,9107
C37-H38	1,0929	C22-C21-H26	120,1185	C12-C13-C14-C15	2,5808
C37-H39	1,2787	C21-C22-C23	121,0445	C12-C13-C14-C43	-177,7538
N39-O40	1,3934	C21-C22-C152	119,4945	H17-C13-C14-C15	-178,5842
O40-H41	0,9678	C23-C22-C152	119,4610	H17-C13-C14-C43	1,0812
C43-H44	1,0929	C22-C23-C24	119,0562	C13-C14-C15-C16	0,5223
C43-H45	1,0970	C22-C23-H27	120,1388	C13-C14-C15-C47	-179,7299
C43-H46	1,0969	C24-C23-H27	120,8048	C43-C14-C15-C16	-179,1403
C47-H48	1,0969	C19-C24-C23	121,2368	C43-C14-C15-C47	0,6075
C47-H49	1,0969	C19-C24-H28	118,5106	C13-C14-C43-H44	0,0297
C47-H50	1,0931	C23-C24-H28	120,2526	C13-C14-C43-H45	120,3358
		C2-C29-N30	118,2735	C13-C14-C43-H46	-120,3374
		C2-C29-C37	116,0620	C15-C14-C43-H44	179,6872
		N30-C29-C37	125,6643	C15-C14-C43-H45	-60,0067
		C11-N30-C29	125,0775	C15-C14-C43-H46	59,3201
		C12-N31-C32	124,7092	C14-C15-C16-C11	-1,4373
		C19-C32-N31	116,9864	C14-C15-C16-H18	-179,7355
		C19-C32-C33	121,5735	C47-C15-C16-C11	178,8126
		N31-C32-C33	121,4367	C47-C15-C16-H18	0,5145
		C32-C33-H34	117,2956	C14-C15-C47-H48	-59,9061
		C32-C33-N35	121,8465	C14-C15-C47-H49	59,4047
		H34-C33-N35	120,7984	C14-C15-C47-H50	179,7711

Tablo 4.2 (devam)

C33-N35-O36	110,4919	C16-C15-C47-H48	119,8381
N35-O36-H42	102,5003	C16-C15-C47-H49	-120,8511
C29-C37-H38	119,3492	C16-C15-C47-H50	-0,4846
C29-C37-N39	119,6706	C24-C19-C20-C21	0,1088
H38-C37-N39	120,9492	C24-C19-C20-H25	-179,6929
C37-N39-O40	111,1324	C32-C19-C20-C21	177,6470
N39-O40-H41	102,5818	C32-C19-C20-H25	-2,1547
C14-C43-H44	111,1179	C20-C19-C24-C23	-0,4972
C14-C43-H45	111,7151	C20-C19-C24-H28	179,4657
C14-C43-H46	111,7515	C32-C19-C24-C23	-178,1524
H44-C43-H45	107,6993	C32-C19-C24-H28	1,8105
H44-C43-H46	107,7277	C20-C19-C32-N31	-152,5484
H45-C43-H46	106,5900	C20-C19-C32-C33	26,7915
C15-C47-H48	111,7545	C24-C19-C32-N31	24,9903
C15-C47-H49	111,7088	C24-C19-C32-C33	-155,6699
C15-C47-H50	111,2223	C19-C20-C21-C22	0,3017
H48-C47-H49	106,6006	C19-C20-C21-H26	-179,5209
H48-C47-H50	107,6563	H25-C20-C21-C22	-179,8947
H49-C47-H50	107,6936	H25-C20-C21-H26	0,2827

4.4 FT-IR Spektroskopi Analizi

DeneySEL bantların işaretlenebilmesi için, temel titreşim modları kendi potansiyel enerji diyagramları ile detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. DeneySEL frekanslarla *Ab-initio* metoduyla elde edilen harmonik frekansların karşılaştırılabilmesi için uygun düzeltme faktörüyle çarpılmıştır. Kullanılan bu *Ab-initio* hesaplamalarında korelasyon uyumsuzluğu ve sonlu baz setinin kullanımı sistematik hatalara yol açabilmektedir. Elde edilen deneySEL verilerle ve teorik hesaplamaların birbirleri ile uyumunu arttırmak ve karşılaştırılabilir hale getirmek için DFT/B3LYP metodu ile elde edilen simule edilmiş titreşim frekansları 0,9614 düzeltme faktörü ile çarpılmıştır.

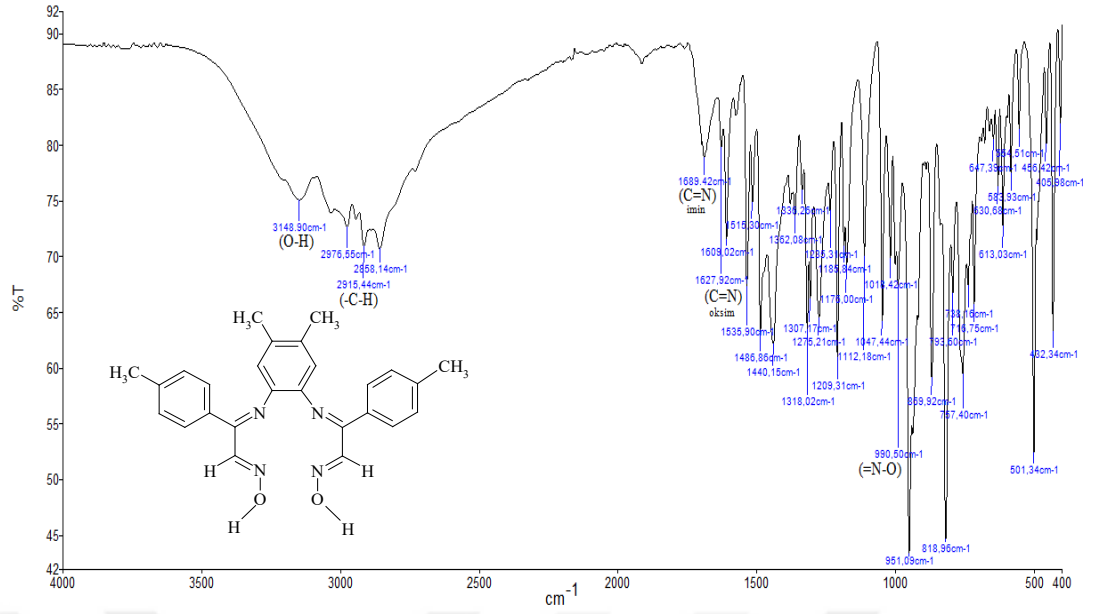
Çıkış maddelerine ait (O-H) gerilmesine ait pikler 3232-3225 cm^{-1} 'de görülmektedir (Uçan, 2002). Moleküler yapı fenol grupları ve hidrojen bağı içeriyorsa

O-H gerilme titreşim bandı 3200-3550 cm^{-1} bölgesine doğru azalır (Dabbagh ve diğ. 2008; Mahadevan ve diğ. 2012; Bayrakdar 2015) . HBOX bileşiğinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, oksim grubunun (O-H) gerilme titreşimine ait 3231 cm^{-1} 'de geniş bir bant görülmüştür (Görgülü ve Dede 2019). Diğer bir çalışmada ise $[\text{H}_2\text{L}^1]$ ve $[\text{H}_2\text{L}^2]$ bileşiklerinde O-H titreşim bandları 3221 ve 3217 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Topal 2016).

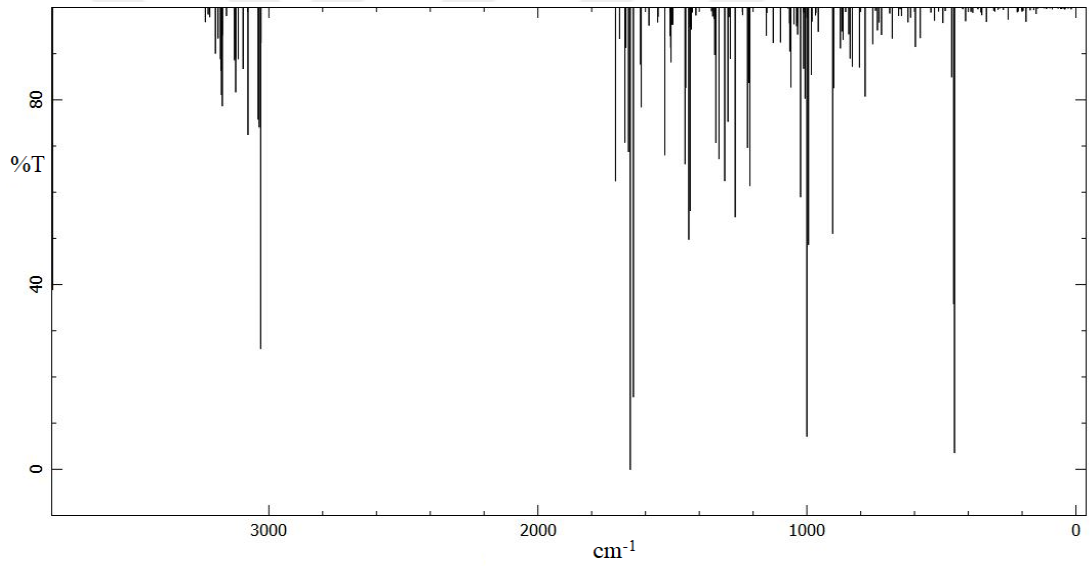
Çıkış maddelerine diamin katılmasıyla karbonil pikleri kaybolmuş ve bu piklerin yerine ligantlarda 1689-1627 cm^{-1} aralığında ($\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$) gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Topal, 2016). Karaoğlu ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmada C-N gerilmesine ait karakteristik piki 1603 cm^{-1} ve 1607 cm^{-1} de gözlemlemişlerdir. Hao ve diğ. (2017) de aynı piki 1607 cm^{-1} de gözlemlemişlerdir.

$[\text{H}_2\text{L}^1]$ ligandı 57 adet stretching, 56 adet bending ve 55 adet torsion olmak üzere toplam 168 adet titreşim moduna sahiptir. $[\text{H}_2\text{L}^1]$ bileşiğine ait pikler incelendiğinde (O-H) gerilmesine ait pikin 3658 cm^{-1} 'de geldiği, stretching titreşim moduna sahip olduğu ve (O-H) titreşiminin PED analizine bakıldığında katkısının %100 olduğu görülmüştür. $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ gerilmesine ait pik 1645 cm^{-1} 'de stretching titreşim moduna sahip olduğu, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ piki 1631 cm^{-1} 'de stretching titreşim moduna sahip olduğu ve $=\text{N}-\text{O}$ piki ise 968 cm^{-1} 'de stretching titreşim moduna sahip olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 4.3). Deneysel verilerde $=\text{N}-\text{O}$ piki 990-1000 cm^{-1} 'de verilmiştir. Bu verilere göre $=\text{N}-\text{O}$ piki benzer bölgede çıkmıştır.

$[\text{H}_2\text{L}^2]$ ligandı 51 adet stretching, 50 adet bending ve 49 adet torsion olmak üzere toplam 150 adet titreşim moduna sahiptir. $[\text{H}_2\text{L}^2]$ bileşiğine ait pikler incelendiğinde ise (O-H) gerilmesine ait pikin 3657 cm^{-1} geldiği, stretching titreşim moduna sahip olduğu ve (O-H) titreşiminin PED analizine bakıldığında katkısının %97 olduğu görülmüştür. ($\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$) gerilmesine ait pik 1644 cm^{-1} te stretching titreşim moduna sahip olduğu, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ piki 1602 cm^{-1} 'de stretching titreşim moduna sahip olduğu ve $=\text{N}-\text{O}$ piki ise 968 cm^{-1} 'de stretching titreşim moduna sahip olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 4.4). Deneysel verilerde $=\text{N}-\text{O}$ piki 990-1000 cm^{-1} 'de verilmiştir. Bu verilere göre $=\text{N}-\text{O}$ piki benzer bölgede çıkmıştır.

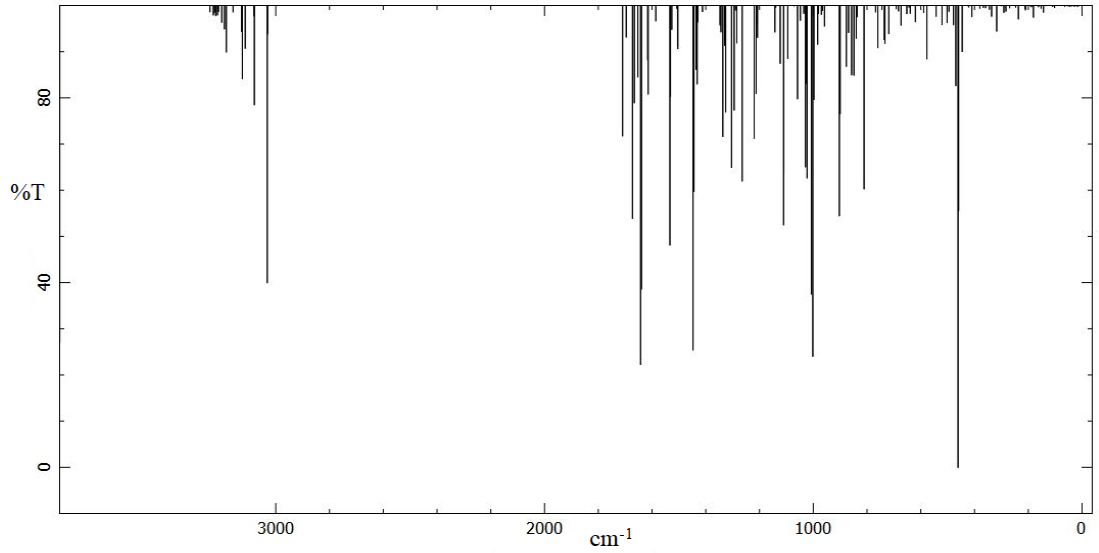
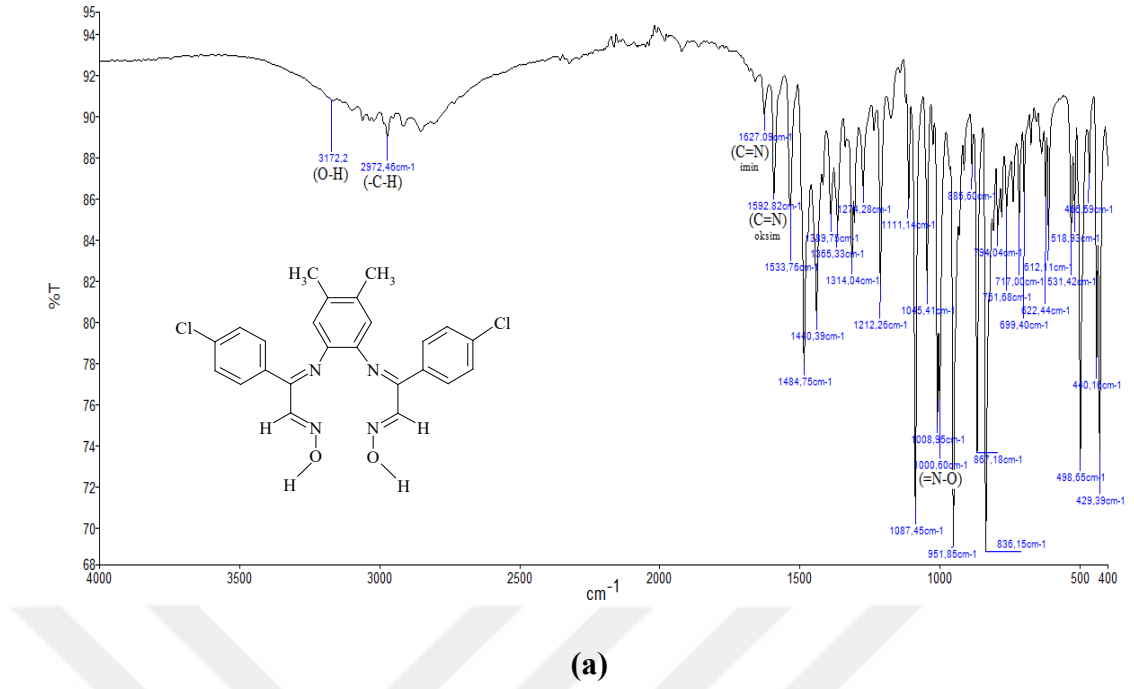


(a)



(b)

Şekil 4.7: [H₂L¹] bileşiminin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları.



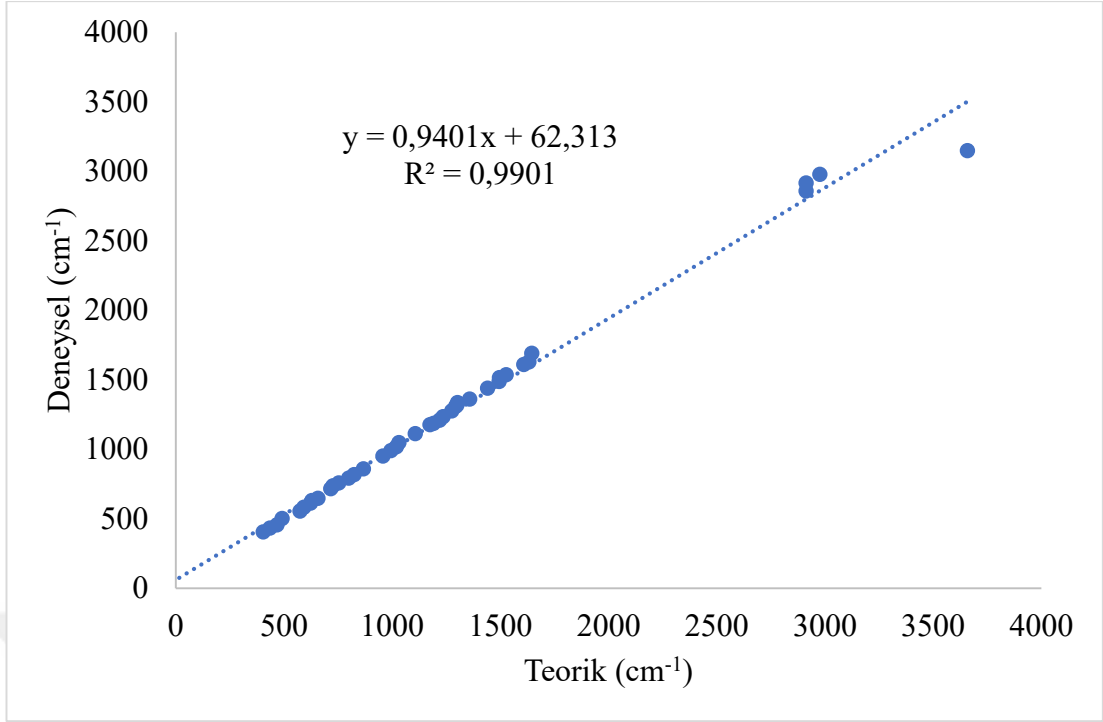
Şekil 4.8: $[H_2L^2]$ bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları.

$[H_2L^1]$ ve $[H_2L^2]$ moleküllerinin geometrik yapıları DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi ve ab-initio metodu ile optimize edilmiş, yapısal parametreleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. $[H_2L^1]$ ve $[H_2L^2]$ moleküllerinin DFT/B3LYP yöntemi ile 6-31G(d,p)

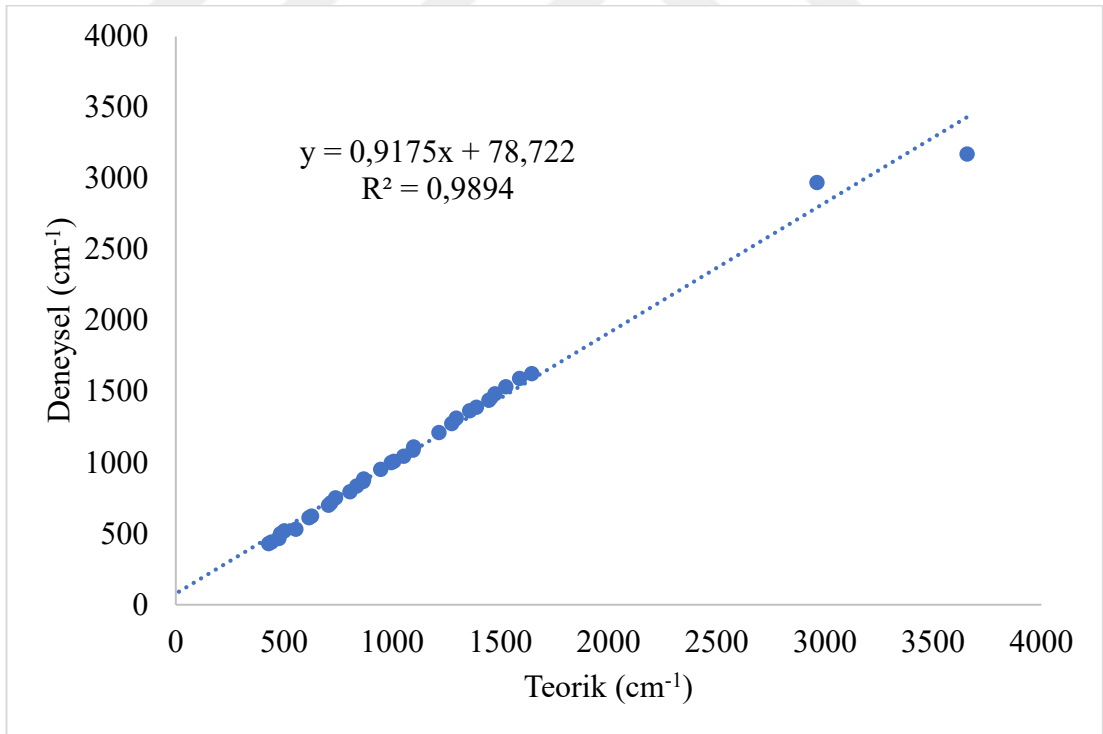
baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları ve deneysel FT-IR spektrumları Şekil 4.7 (a), 4.7 (b) ve Şekil 4.8 (a), 4.8 (b)'de gösterilmiştir.

DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi kullanılarak ulaşılan sonuçlara göre $[H_2L^1]$ bileşiği için korelasyon değerinin $R^2=0.9901$, $[H_2L^2]$ bileşiği için ise $R^2=0.9894$ olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen ligantlara ait titreşim frekanslarının deneysel ve teorik verilerinin birbirleri ile uyum içerisinde oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

DFT/B3LYP metodu kullanılarak hesaplanan $[H_2L^1]$ ve $[H_2L^2]$ moleküllerinin titreşim frekansları deneysel verilere göre korelasyon grafikleri Şekil 4.9 (a) ve Şekil 4,9 (b)'de gösterilmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde teorik frekanslar ile deneysel frekanslar arasındaki korelasyonun doğrusal olduğu gözlemlenmiştir. $[H_2L^1]$ bileşiği için eşitlikler $y=0,9401 x + 62,313$ ($R^2=0,9901$) ve $[H_2L^2]$ bileşiği için eşitlikler $y=0,9175 x + 78,722$ ($R^2=0,9894$) olarak elde edilmiştir. Ulaşılan bu değerlere göre ligantlara ait korelasyon değerlerinin oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir. DFT/B3LYP yöntemi 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim verileri FT-IR ile gözlemlenen değerler ile benzerlik göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.9: a) $[H_2L^1]$ ve b) $[H_2L^2]$ moleküllerinin teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının teorik ve deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.

Tablo 4.3: [H₂L¹] molekülünün deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla 6-31G(d,p) baz setini kullanarak hesaplanmış teorik FT-IR (cm⁻¹), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. (Ölçekleme faktörü 0,9614 olarak alınmıştır.)

DFT/B3LYP 6-31G(d,p)	FT-IR	IR Yoğunluğu	İşaretleme (%PED)
3660		78,94	v OH(100)
3658	3148,9	87,42	v OH(100)
3111		4,39	v CH(98)
3101		2,00	v CH(98)
3096		2,84	v CH(97)
3075		14,14	v CH(79)+v CH(20)
3066		9,44	v CH(98)
3057		15,9	v CH(98)
3055		19,38	v CH(-20)+v CH(79)
3054		26,98	v CH(93)
3051		30,43	v CH(-12)+v CH(81)
3051		8,48	v CH(85)+v CH(12)
3036		2,48	v CH(100)
3007		16,21	v CH(80)+v CH(-19)
3005		9,4	v CH(78)+v CH(-12)
3004		15,56	v CH(-97)
3003		26,15	v CH(11)+v CH(78)
2993		15,86	v CH(99)
2976	2976,55	18,9	v CH(-95)
2976		18,85	v CH(-98)
2960		1,18	v CH(96)
2959		39,37	v CH(96)
2922		34,56	v CH(19)+v CH(81)
2919		36,99	v CH(98)
2913	2915,44	105,72	v CH(83)+v CH(10)
2912	2858,14	10,84	v CH(84)
1645	1689,42	53,68	v NC(-73)
1631	1627,92	9,58	v NC(78)
1612		41,73	v NC(60)
1608	1609,02	12,34	v NC(-10)+v CC(-42)+δ HCC(11)
1599		44,63	v CC(-43)
1593		143,13	v NC(39)
1582		120,63	v NC(47)
1556		17,51	v CC(-58)+δ HCC(-11)
1553		30,77	v CC(55)
1526	1535,9	5,47	v CC(41)+δ CCC(-11)

Tablo 4.3 (devam)

1495	1515,3	4,47	ν CC(-10)+ δ HCC(47)+ δ CCC(17)
1493	1486,86	2,69	δ HCC(50) + δ CCC(-13)
1469		45,63	δ HCC(23)+ δ HCC(18)+ δ CCN(10)+ δ CCN(10)
1450		1,35	δ HCH(-52)+ δ HCH(-12)+ τ HCCC(-15)
1450		8,72	δ HCH(13)+ δ HCH(-53)+ τ HCCC(16)
1448		12,3	δ HCH(70)
1448		8,45	δ HCH(-66)+ τ HCCC(20)
1447		16,84	δ HCH(-69)+ τ HCCC(10)
1443		5,21	δ HCH(72)+ τ HCCC(-12)
1441	1440,15	5,11	δ HCH(-77)+ τ HCCC(13)
1433		0,02	δ HCH(-77)+ τ HCCC(19)
1397		48,42	ν CC(14)+ δ HCC(20)
1395		24,79	ν CC(-36)+ δ HCC(22)
1383		71,83	δ HON(41)+ δ HCN(-26)
1379		5,86	δ HCH(92)
1379		62,91	δ HON(35)+ δ HCN(-27)
1374		6,63	δ HCH(-48)
1372		0,75	δ HCH(93)
1370		1,36	δ HCH(94)
1358	1362,08	2,29	ν CC(-11)+ δ HCH(36)
1302	1336,25	1,02	ν CC(10)+ ν CC(-54)
1298	1318,02	2,61	ν CC(55)
1292	1307,17	3,44	δ HCC(60)
1291		14,58	δ HCC(66)
1287		41,81	ν CC(10)+ ν CC(18)
1275	1275,21	46,84	ν CC(-29)
1255		53,67	ν CC(17)+ δ HON(-19)+ δ HCN(-11)
1243		35,26	ν NC(10)+ δ HON(39)+ δ HCN(42)
1240		2,84	δ HCC(61)
1235	1235,31	15,77	ν CC(18)+ δ HCN(11)
1218	1209,31	64,84	ν CC(18)+ δ HCN(26)
1191		1,19	ν CC(67)+ δ HCC(17)
1191	1185,84	2,22	ν CC(53)+ δ HCC(14)
1174	1176,00	43,34	ν NC(12)+ δ CCC(16)
1169		23,23	ν CC(17)+ δ HCC(68)
1166		14,79	δ HCC(54)
1165		55,2	δ HCC(55)
1106	1112,18	8,59	ν CC(12)+ δ HCC(-54)
1105		1,53	δ HCC(56)
1082		10,87	ν CC(-14)+ ν CC(-10)+ ν CC(10)
1030	1047,44	0,1	δ HCH(-18)+ τ HCCC(59)
1023		4,8	δ HCH(19)+ τ HCCC(-55)+ γ CCCC(14)
1023		13,45	δ HCH(-19)+ τ HCCC(49)

Tablo 4.3 (devam)

1019	1018,42	24,61	ν CC(12)+ ν ON(-18)
1008		5,04	δ HCH(10)+ δ HCH(-13)+ τ HCCC(10)+ τ HCCC(49)
998		5,65	δ CCC(56)
996		4,51	δ CCC(50)+ τ HCCC(16)
994	990,50	8,23	δ CCC(-10)+ τ HCCC(31)
984		58,64	δ HCH(15)+ τ HCCC(58)
973		18,85	δ HCH(16)+ τ HCCC(-52)
973		1,37	δ HCH(17)+ τ HCCC(-49)
968		28,1	ν ON(11)+ τ HCCC(48)+ τ CCCC(11)
961		132,87	ν ON(23)+ ν ON(-13)+ τ HCCC(-20)
956	951,09	73,41	ν ON(59)
945		20,71	τ HCNO(73)
943		4,2	τ HCCC(-79)
930		2,29	τ HCCC(71)
930		1,54	τ HCCC(-76)+ τ CCCC(10)
921		7,37	τ HCCC(-81)
869		69,98	τ HCCC(-10)
866	859,92	24,84	τ HCCC(63)
842		12,52	τ HCCC(62)
836		7,24	τ HCCC(14)
832		9,88	τ HCCC(64)+ τ HCCC(11)
823	818,96	1,25	τ HCCC(87)
812		8,17	ν CC(-15)+ τ HCCC(40)
807		15,68	τ HCCC(77)
799	793,6	18,16	ν CC(33)+ τ HCCC(21)
773		18,43	ν CC(47)+ δ CCC(-11)
753	757,4	27,47	ν CC(-12)
726	738,16	11,23	ν CC(-14)+ δ CCN(11)
716	716,75	0,87	τ CCCC(21)
709		6,93	τ CCCC(-27)
703		4,47	τ CCCC(21)
665		1,7	γ CCNC(-18)+ γ CCNC(10)
656	647,39	9,46	τ CCCC(-10)+ γ CCNC(-26)
634		2,48	δ CCC(-31)
628	630,68	0,37	δ CCC(-64)+ δ CCC(14)
623	613,03	2,48	δ CCC(22)+ γ CCCC(-10)
591	583,93	3,00	δ CCC(17)
574	554,51	12,1	δ CCC(-15)
518		1,41	δ CCC(-10)+ δ CCN(11)
491	501,34	1,08	δ CCC(-11)
476		4,67	τ CCCC(16)+ γ CCCC(-15)
467	456,42	0,91	δ ONC(10)
444		21,46	τ HONC(-12)

Tablo 4.3 (devam)

437		91,77	τ HONC(83)
434	432,34	137,93	τ HONC(91)
404	405,98	0,31	τ CCCC
404		0,37	τ HCCC(-11)+ τ CCCC(60)
394		4,1	γ CCCC(-11)+ γ CCCC(-16)
375		1,17	δ CNO(-10)+ δ CCC(-36)
369		1,48	δ CCC(46)
350		0,39	δ CCC(-13)
339		1,35	δ CNO(-16)
336		2,23	δ CCC(18)
294		0,35	δ CCC(10)+ δ CCC(39)
290		1,09	δ CCC(-14)
278		0,56	δ CCC(-16)
273		0,15	δ CCC(-19)+ γ CCCC(-10)
259		0,59	δ CCC(42)
242		3,6	δ CCC(10)+ τ ONCC(11)
210		1,33	δ CNC(10)
206		1,08	δ NCC(-13)+ τ ONCC(17)
189		0,87	τ ONCC(-15)
178		4,29	δ NCC(-12)+ τ CCCN(39)
163		0,72	τ HCCC(39)
151		0,65	τ CCCN(18)+ τ ONCC(16)
142		1,86	τ HCCC(-16)+ τ ONCC(-11)
137		0,2	τ HCCC(68)
114		0,1	δ NCC(12)+ δ CCC(10)+ τ ONCC(10)+ γ CCNC(-10)
105		0,33	τ CCNC(20)
93		0,11	τ CCCC(-19)+ τ CCCC(-16)
84		0,41	τ CCCN(-10)+ τ CCCC(-13)
64		0,14	τ CCCN(46)
54		0,32	τ CCCN(51)
51		0,28	γ CCCC(23)
47		0,07	δ CNC(11)+ τ HCCC(-10)+ τ CCCC(11)
46		0,09	τ HCCC(31)+ τ CCCN(15)
41		0,36	τ HCCC(65)+ τ HCCC(14)
39		0,07	τ CCCN(44)
39		0,42	δ CNC(14)+ τ HCCC(10)+ τ CCCN(-17)
27		0,14	δ CNC(-12)+ τ CCCN(-47)
18		0,4	τ CCNC(-69)
15		0,05	τ CCNC(51)

PED: Potential Energy Distribution; v; stretching. δ ; in-plane-bending. γ ; out-of plane bending. τ ; torsion.

Tablo 4.4: [H₂L²] molekülünün deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla 6-31G(d,p) baz setini kullanarak hesaplanmış teorik FT-IR (cm⁻¹), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Ölçekleme faktörü 0,9614 olarak alınmıştır.

DFT/B3LYP 6-31G(d,p)	FT-IR	IR Yoğunluğu	İşaretleme (%PED)
3657		62,20	v OH(97)
3657	3172,20	116,47	v OH(97)
3120		2,14	v CH(93)
3107		3,23	v CH(83)+v CH(16)
3103		2,32	v CH(94)
3099		3,50	v CH(11)+v CH(88)
3093		3,23	v CH(92)
3091		1,89	v CH(-16)+v CH(84)
3089		2,04	v CH(94)
3077		5,76	v CH(88)+v CH(-11)
3068		8,07	v CH(97)
3061		16,06	v CH(97)
3037		2,19	v CH(100)
3006		8,98	v CH(78)+v CH(-12)
3004		25,29	v CH(11)+v CH(78)
2993		14,77	v CH(99)
2962	2972,46	3,50	v CH(-20)+v CH(-80)
2961		34,32	v CH(80)+v CH(-20)
2915		95,88	v CH(83)+v CH(10)
2914		9,80	v CH(84)
1644	1627,09	45,07	v NC(-73)
1630		10,88	v NC(78)
1608		73,62	v NC(59)
1602	1592,82	33,63	v NC(54)
1589		24,67	v CC(32)
1579		124,16	v CC(-11)+v CC(30)+δ HCC(10)
1576		98,04	v CC(-30)+v CC(-13)
1554		18,78	v CC(-52)+δ CCC(-11)
1552		30,60	v CC(46)+δ CCC(12)
1525	1533,76	5,29	v CC(-40)+δ CCC(10)+δ CCC(12)+δ CCC(16)
1474	1484,75	82,84	δ HCC(30)+δ HCC(11)+δ HCC(-11)
1472		31,45	δ HCC(11)+δ HCC(41)
1467		8,22	δ HCC(-14)+δ HCC(30)
1449		1,06	δ HCH(-65)+τ HCCC(17)
1447		13,68	δ HCH(-73)+τ HCCC(-10)
1446	1440,39	14,92	δ HCH(-69)+τ HCCC(-11)
1432		0,02	δ HCH(-78)+τ HCCC(-14)
1392		119,14	v CC(-10)+δ HON(27)+δ HCH(-19)

Tablo 4.4 (devam)

1388	1389,76	64,32	v CC(-11)+ δ HON(-17)+ δ HCC(-11)+ δ HCN(12)
1381		22,03	v CC(-14)+ δ HON(-23)+ δ HCC(13)+ δ HCN(13)
1379		2,67	δ HCN(93)
1377		27,10	δ HON(-24)+ δ HCC(12)+ δ HCN(19)
1374		5,63	δ HCH(-44)
1358	1365,33	2,08	v CC(11)+ v CC(-10)+ δ HCH(-39)
1295	1314,04	6,70	v CC(62)
1292		9,08	v CC(56)
1285		45,29	v ON(-48)
1279		13,70	v CC(14)+ δ HCC(59)
1278		1,44	δ HCC(79)
1275	1274,28	36,78	v CC(35)+ δ HCC(-14)
1254		56,04	v CC(-15)+ δ HON(21)+ δ HCN(13)
1244		36,15	v NC(11)+ δ HON(39)+ δ HCN(42)
1240		1,55	v CC(14)+ δ HCC(-61)
1235		12,90	v CC(20)+ δ HCN(10)
1216	1212,26	60,68	v CC(21)+ δ HCN(26)
1173		45,90	v NC(15)+ δ CCC(19)
1166		30,46	v NC(11)+ δ HCC(46)
1163		6,28	δ HCC(75)
1161		10,97	v CC(19)+ δ HCC(-70)
1099	1111,14	9,12	v CC(-15)+ δ HCC(49)
1096	1087,45	0,54	v CC(15)+ δ HCC(56)
1068		75,86	v CC(10)+ v CC(-35)+ δ HCC(15)
1067		57,85	v CC(41)+ v CC(11)+ δ HCC(-13)
1053	1045,41	18,29	v CC(21)+ v CC(-10)
1030		0,10	δ HCH(-20)+ τ HCCC(-53)
1018		32,24	v CC(-13)+ v ON(24)
1007	1008,95	5,07	δ HCH(14)+ τ HCCC(53)
995	1000,60	2,67	δ HCH(11)+ τ HCCC(49)
989		55,81	δ CCC(65)
987		26,83	δ CCC(59)
984		59,64	δ HCH(16)+ τ HCCC(-56)
968		99,78	v ON(22)+ τ HCCC(-33)
963		121,35	v ON(-31)+ τ HCCC(38)
959		32,48	v ON(41)+ τ HCCC(16)
946	951,85	13,37	τ HCNO(-75)
943		2,70	τ HCCC(-67)+ τ CCCC(11)
932		3,06	τ HCNO(-72)+ τ CCCC(10)
928		1,65	τ HCCC(-76)
921		7,07	τ HCCC(80)
868	885,60	72,72	τ HCCC(-11)+ τ HCCC(-10)
865	867,18	37,41	τ HCCC(60)

Tablo 4.4 (devam)

843		21,01	τ HCCC(60)
835	836,15	9,30	τ HCCC(-12)
824		23,94	τ HCCC(69)
816		24,08	τ HCCC(-52)
808		11,26	τ HCCC(81)
804	794,04	3,86	τ HCCC(90)
780		63,41	ν CC(16)+ δ CCC(22)
738	751,68	2,20	δ CCC(16)+ δ CCC(20)
716	717,00	1,32	τ CCCC(17)
707		11,81	τ CCCC(-25)
705	699,40	13,05	τ CCCC(-27)
691		9,72	ν C1C(18)+ δ CCC(11)
665		1,08	τ CCCC(-13)+ γ CCNC(-17)
657		1,84	τ CCCC(-11)+ γ CCNC(-18)
647		6,75	τ CCCC(-10)+ γ CCNC(-14)
627	622,44	2,80	δ CCC(-27)+ γ CCCC(14)
619		0,55	δ CCC(15)+ δ CCC(63)
615	612,11	2,65	δ CCC(25)+ γ CCCC(20)
596		5,59	γ CCCC(-13)
566		2,38	δ CCC(-10)
555	531,42	18,43	δ CNO(12)
501	518,93	6,60	δ CCN(10)
483	498,65	5,89	δ CCN(11)+ δ CNO(11)
476	466,59	1,99	γ C1CCC(46)
451		27,71	ν C1C(14)+ δ CCC(-13)
443		159,77	τ HONC(90)
442	440,16	70,95	τ HONC(85)
429	429,39	15,90	ν CC(-11)+ δ CNO(23)
406		0,36	τ CCCC(-75)
405		0,52	τ HCCC(-10)+ τ CCCC(-77)
394		3,83	γ CCCC(37)
366		0,89	δ CCC(-39)
353		0,65	δ CCC1(-34)+ δ CCC(-17)
345		0,75	δ CCC(21)+ τ CCCC(13)
331		1,28	τ CCCN(13)
288		0,08	δ CCC(-58)
272		1,92	δ CCC(-18)
259		0,77	δ CCC(-15)
238		0,55	δ CCC1(46)
228		4,62	δ CCC(-25)+ τ ONCC(12)
203		0,97	τ CCCN(16)+ τ ONCC(19)
202		1,49	τ CCCN(12)
185		0,10	γ CCNC(10)

Tablo 4.4 (devam)

181	0,42	τ CCCN(19)
174	4,02	δ NCC(-10)+ τ CCCN(39)
156	0,39	τ HCCC(-36)
146	0,90	τ CCCN(44)
138	2,28	δ CCN(-12)+ τ HCCC(-14)+ γ CCCC(-11)
131	0,04	τ HCCC(74)
105	0,31	δ CCC(31)+ τ ONCC(10)
98	0,72	τ CCCC(-12)+ τ CCCN(14)
90	0,03	τ CCCC(-22)+ τ CCCC(-18)
75	0,03	τ CCCC(-10)+ τ CCCC(-10)+ τ CCCN(-21)
62	0,25	τ CCCN(48)+ τ CCCN(10)
52	0,08	τ CCCN(-48)
47	0,04	γ CCNC(10)+ γ CCCC(40)
44	0,23	δ CNC(13)+ τ CCCN(-18)+ τ CCCC(11)
39	0,09	τ CCCN(59)
37	0,10	δ CNC(14)+ τ CCNC(-23)
27	0,27	δ CNC(-16)+ τ CCCN(35)
17	0,30	τ CCNC(-67)
13	0,09	τ CCCN(12)+ τ CCNC(36)

PED: Potential Energy Distribution; v; stretching. δ ; in-plane-bending. γ ; out-of plane bending. τ ; torsion

4.5 NMR Spektroskopi Analizi

[H₂L¹] ve [H₂L²] ligandlarının ¹³C ve ¹H-NMR spektrum verileri kloroformlu/(CDCl₃) ortamda alınmıştır. Yaptığımız bu çalışmada, deneysel çalışmalara teorik hesaplamalar ile eşlik etmek için, kararlı yapının DFT/B3LYP metodu kullanarak kloroform çözeltisinde TMS'ye göre GIAO, ¹H ve ¹³C kimyasal kayma hesaplamaları gerçekleştirilmiştir (Kart ve diğ. 2015). Hesaplanan bu veriler mevcut değerler ile birlikte Tablo 4.5a ve 4.5b'de verilmiştir.

Tablo 4.5: [H₂L¹] (a) ve [H₂L²] (b) bileşikleri için deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan ¹H ve ¹³C-NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm). Kimyasal kayma hesaplamalarındaki işaretleme, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki atom numaralandırılmasına göre yapılmıştır.

(a)

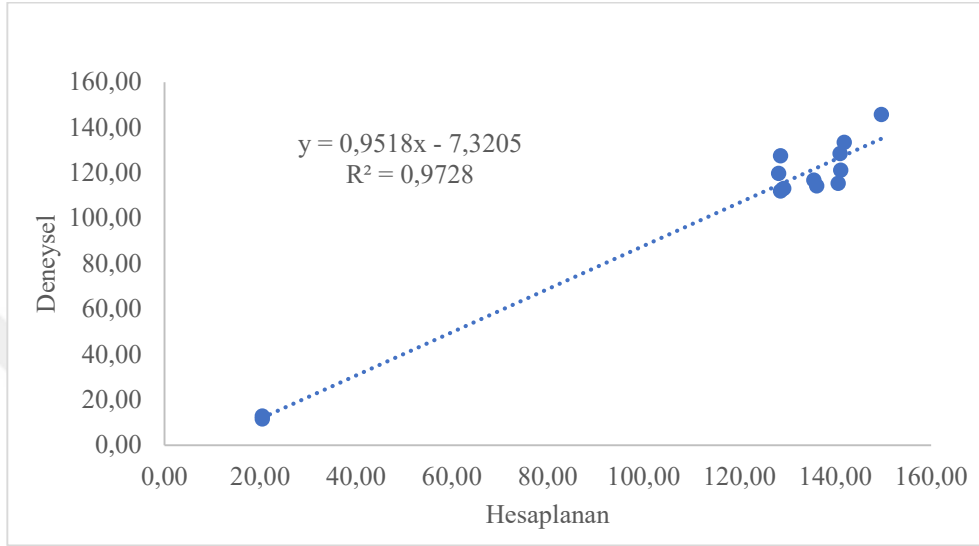
Atom	Deneysel Kloroform ¹ H-NMR	B3LYP/6-311 G(d,p) Kloroform	Atom	Deneysel kloroform ¹³ C-NMR	B3LYP/6-311 G(d,p) Kloroform
H(42)	9,20	7,34	C(32)	149,61	145,65
H(25)	8,07	8,03	C(23)	136,09	114,25
H(28)	8,05	8,14	C(20)	135,47	116,70
H(34)	7,88	8,41	C(33)	141,83	133,38
H(17)	7,83	7,00	C(19)	141,08	121,10
H(26)	7,36	7,30	C(12)	140,97	128,52
H(27)	7,34	7,41	C(24)	140,59	115,33
H(44)	2,50	2,06	C(21)	129,22	113,08
H(45)	2,50	2,36	C(22)	128,55	127,44
H(46)	2,50	2,41	C(13)	128,51	111,97
H(56)	2,44	2,13	C(14)	128,13	119,71
H(57)	2,44	2,36	C(55)	20,36	12,72
H(58)	2,44	2,60	C(43)	20,35	11,51

(b)

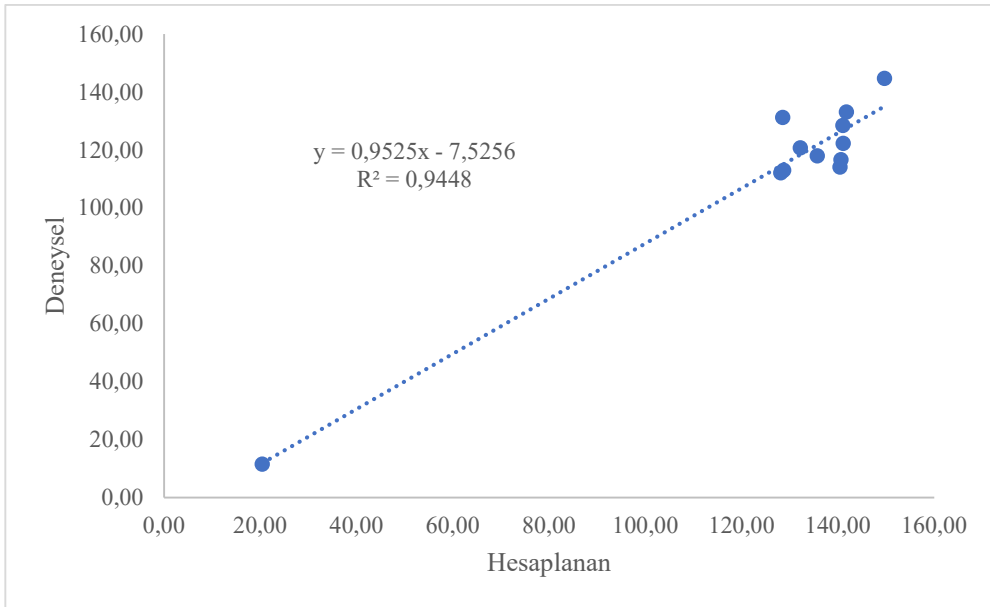
Atom	Deneysel kloroform	B3LYP/6-311 G(d,p) Kloroform	Atom	Deneysel kloroform	B3LYP/6-311 G(d,p) Kloroform
H(42)	9,16	7,41	C(22)	128,54	131,16
H(26)	7,85	7,36	C(23)	140,40	114,04
H(27)	7,83	7,38	C(24)	140,60	116,62
H(34)	7,51	8,38	C(21)	128,74	112,91
H(17)	7,49	7,02	C(20)	135,68	117,85
H(25)	8,10	8,16	C(19)	141,07	122,18
H(28)	8,08	8,19	C(32)	149,63	144,65
H(44)	2,49	2,07	C(33)	141,76	133,06
H(45)	2,49	2,36	C(12)	140,99	128,36
H(46)	2,49	2,41	C(13)	128,12	112,09
			C(14)	132,17	120,72
			C(43)	20,38	11,50

¹H-NMR da singlet pik olarak gözlemlenen pikler yapımızın simetrik özellik göstermesinden dolayı iki adet protona karşılık gelmektedir. Tablo 4.5'deki teorik veriler de bu özelliğe göre sıralanmıştır. Aynı şekilde ¹³C-NMR'da da yapımızın simetrik özelliği göstermesi sonucunda singlet pik olarak gözlemlediğimiz pikler iki

adet protona karşılık gelmektedir ve Tablo 4.5'te yer alan teorik veriler bu özelliğe göre sıralanmıştır. Ligantların kimyasal kayma değerleri DFT/B3LYP metodu ile elde edilmiş teorik verilerin hesaplanan doğrusal korelasyon katsayıları (R^2) ve doğrusal korelasyon grafikleri (Şekil 4.10a, Şekil 4.10b, Şekil 4.11a ve Şekil 4.11b)'de gösterilmiştir.

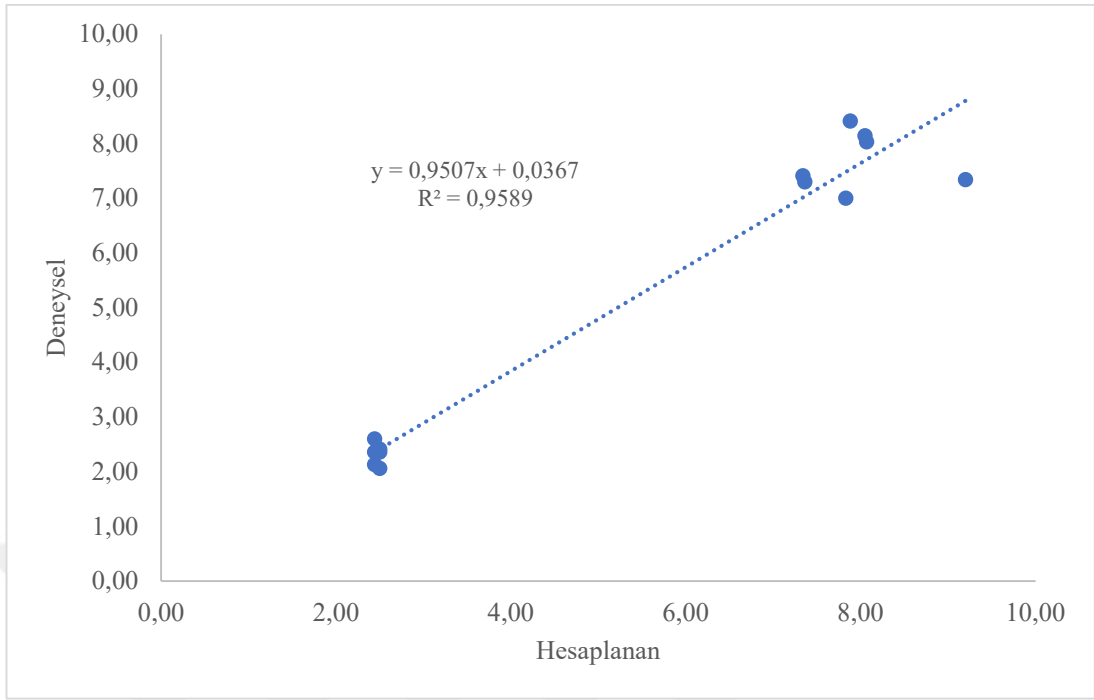


(a)

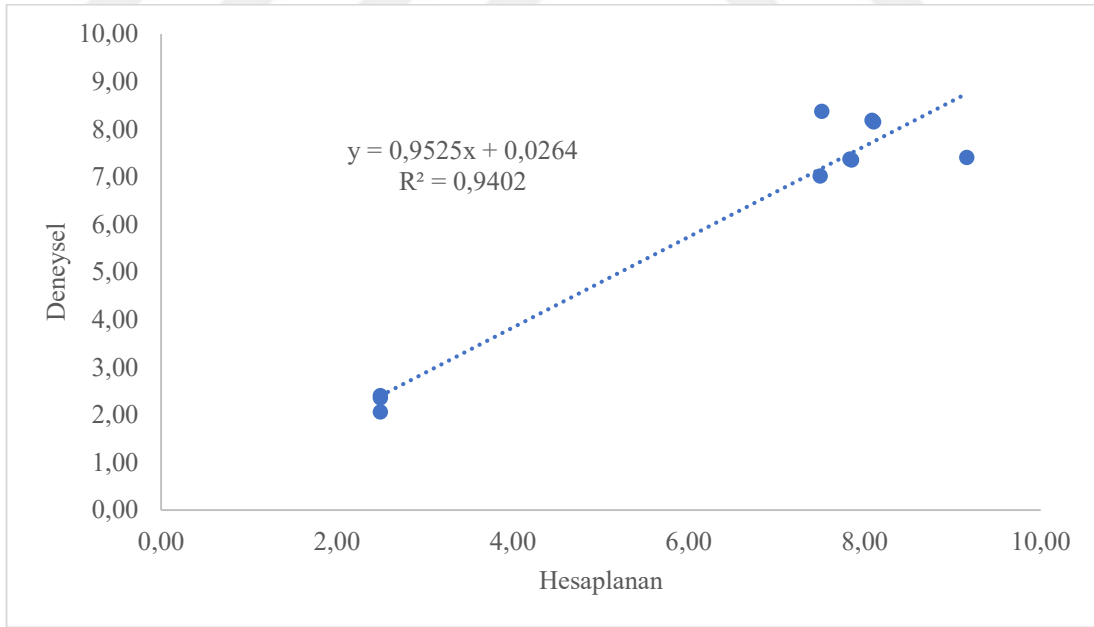


(b)

Şekil 4.10: a) $[\text{H}_2\text{L}^1]$ ve b) $[\text{H}_2\text{L}^2]$ bileşikleri için deneysel ve teorik ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.



(a)



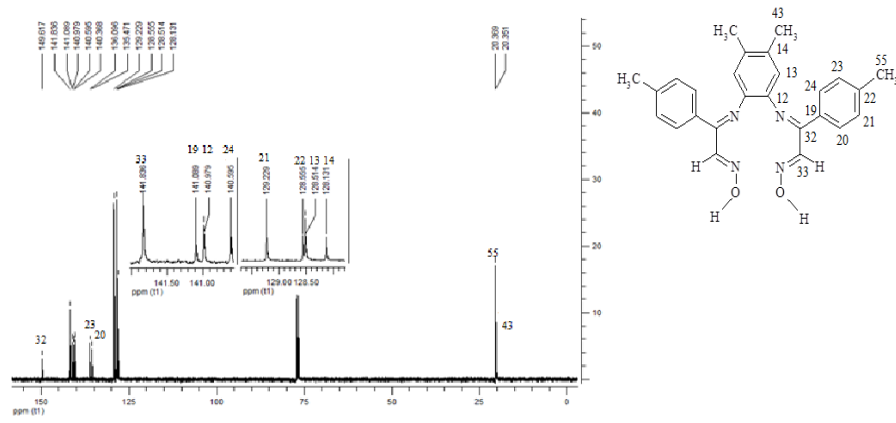
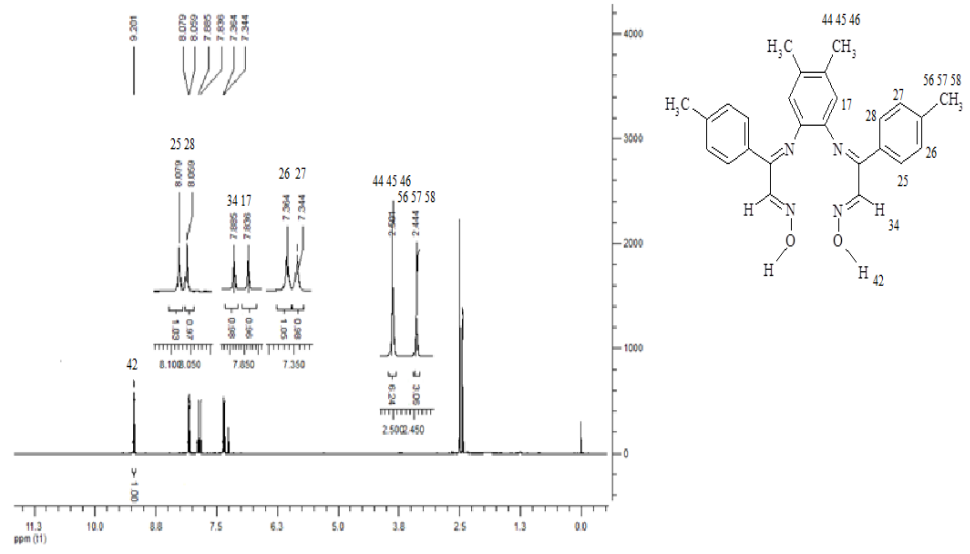
(b)

Şekil 4.11: a) $[\text{H}_2\text{L}^1]$ ve b) $[\text{H}_2\text{L}^2]$ bileşikleri için deneysel ve teorik $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.

^{13}C -NMR için eşitlikler $[\text{H}_2\text{L}^1]$ bileşiği için $y=0,9518x-7,3205$ ($R^2=0.9728$), $[\text{H}_2\text{L}^2]$ bileşiği için $y=0,9525x-7,5256$ ($R^2=0.9448$) değerleri bulunmuştur (Şekil 4.10a ve Şekil 4.10b). ^{13}C -NMR sonuçları karşılaştırıldığında, deneysel ve teorik verilerle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

^1H -NMR için eşitlikler $[\text{H}_2\text{L}^1]$ bileşiği için $y=0,9507x+0,0367$ ($R^2=0.9589$), $[\text{H}_2\text{L}^2]$ bileşiği için $y=0,9525x+0,0264$ ($R^2=0.9402$) değerleri bulunmuştur (Şekil 4.11a ve Şekil 4.11b). ^1H -NMR sonuçları karşılaştırıldığında, deneysel ve teorik verilerle uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri için DFT/B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar ile teorik verilerin birbirleriyle uyum içerisinde oldukları sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.12: [H₂L¹] bileşiğinin a) ¹H-NMR spektrumu b) ¹³C-NMR spektrumu.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada ilk önce $[H_2L^1]$ ve $[H_2L^2]$ ligantlarının optimizasyon işlemi yardımıyla, minimum enerjiye sahip oldukları en kararlı geometrilerini hesaplanmıştır.

$[H_2L^1]$ ve $[H_2L^2]$ ligantlarının yapısal ve spektroskopik özellikleri Gaussian 09w paket programı ile yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde teorik frekanslar ile deneysel frekanslar arasındaki korelasyonun doğrusal olduğu gözlemlenmiştir. $[H_2L^1]$ bileşiği için $R^2=0,9901$ ve $[H_2L^2]$ bileşiği için $R^2=0,9894$ olarak elde edilmiştir. Ulaşılan bu değerlere göre ligantlara ait korelasyon değerlerinin oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir. DFT/B3LYP yöntemi 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim verileri FT-IR ile gözlemlenen değerler ile benzerlik göstermektedir.

$[H_2L^1]$ ve $[H_2L^2]$ ligandlarının ^{13}C ve 1H -NMR spektrum verileri kloroformlu/ $(CDCl_3)$ ortamda alınmıştır. Yaptığımız bu çalışmada deneysel çalışmalara eşlik edebilmesi için, ligantların DFT/B3LYP baz set metodu ile ^{13}C ve 1H kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır (Kart ve diğ. 2015). 1H -NMR da singlet pik olarak gözlemlenen pikler yapımızın simetrik özellik göstermesinden dolayı iki adet protona karşılık gelmektedir. Aynı şekilde ^{13}C -NMR'da da yapımızın simetrik özelliği göstermesi sonucunda singlet pik olarak gözlemlediğimiz pikler de iki adet protona karşılık gelmektedir. 1H -NMR da $[H_2L^1]$ bileşiği için $R^2=0.9589$, $[H_2L^2]$ bileşiği için $R^2=0.9402$ değerleri bulunmuştur. ^{13}C -NMR da $[H_2L^1]$ bileşiği için $R^2=0.9728$, $[H_2L^2]$ bileşiği için $R^2=0.9448$ değerleri bulunmuştur. 1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri için DFT/B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar ile teorik verilerin birbirleriyle uyum içerisinde oldukları sonucuna varılmıştır.

Ligantların deneysel verilerini hesaplamak için, başka teorik hesaplama yöntemleri de kullanılabilirdi. Bize göre yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP)

6-31G(d,p) baz seti bu tür teorik hesaplamalar için en ideal yöntemdir. Bizden sonraki çalışmalara ışık tutabilmesi için teorik çalışmalarda bu yöntemin kullanılmasının faydalı olabileceği kanaatindeyiz.



6. KAYNAKLAR

Abdel-Aziz M., A. A., “Synthesis of novel isoindoline-1,3-dione-based oximes and benzenesulfonamide hydrazones as selective inhibitors of the tumor-associated carbonic anhydrase IX”, *Bioorg. Chem.*, 80, 706-703, (2018).

Al-Wabli, R. I., Gojindarajan, M., Almutairi, M.S., Attia, M. I. “Spectral characterization, computed frequencies analysis and electronic structure calculations on (1E)eN-hydroxy-3-(1H-imidazol1-yl)-1-phenylpropan-1-imine: An oxime-bearing precursor to potential antifungal agents”, *J. Mol. Struct.*, 1168, 264-279, (2018).

Akçay, B. K., “5-Nitro-2-oksindol’ün kristal yapısının yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metodu ve spektroskopik çalışması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2019).

Bakkiyaraj, D., Periandy, S., Xavier, S., “Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, FT-NMR and UVeVis) investigation on benzil dioxime using quantum computational methods”, *J. Mol. Struct.*, 1108, 30-45, (2016).

Bayrakdar, A “Yeni floresan esaslı azokaliks [4]arenlerin sentezi ve Ab-initio yöntemi ile özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2015).

Chakravorty, A., “Structural Chemistry of Transition Oximes”, *Coordin. Chem. Rev.*, 13 (1), 1-46, (1974).

Chai, L., Tang, L., Chen, L., Huang, J., “Structural, spectral, electrochemical and DFT studies of two mononuclear manganese(II) and zinc(II) complexes”, *Plyhde.*, 122, 228-240, (2017).

Dabbagh, H. A., Teimouri, A., Chermahini, A. N., Shahraki, M., “ DFT and ab initio study of structure of dyes derived from 2-hydroxy and 2, 4- dihydroxy benzoic acids”, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(2), 449-459, (2008).

Deb, P., Ghose, M., Sepay, N., Maiti, S., Mukherjea, K. K., “Synthesis, characterization, theoretical simulation and DNA nuclease activity of a newly synthesized Mn-oximate complex”, *J Coord Chem.*, 3250-3265, (2018).

Dede, B., Özen, N., Görgülü, G., “Synthesis, characterization, theoretical calculations and enzymatic activities of novel diimine-dioxime ligand and its homodinuclear Cu(II) complex”, *J. Mol. Struct.*, 1163, 357-367, (2018).

Dede, B., Karipcin, F., Cengiz, M., “Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 1148-1156, (2009^a).

Dede, B., Özmen, I., Karipcin, F., “Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes”, *Polyhedron*, 28 (18), 3967–3974, (2009^b).

Duz, I., Kart, S. O., Erdem, I., Kuzucu, V., “DFT study on phase transition behavior and mechanical properties of HgSe polymorphs under high pressure”, *Curr. Appl. Phys.*, 18, 424-436, (2018).

Erdoğan, Ş., “Urazolün proton transfer tepkimelerinin AB-inito moleküler orbital yöntemleri ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Sivas), 2012.

Foresman, J.B., Frisch, A.E., “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc”, *Pittsburgh, PA*, 2757-2762, (1996).

Gökce, H., Debe, B., Bahçeli, S., “Structural, spectroscopic and quantum chemical studies on copper(II) complex of 4-ethoxy-2-methyl-5-(4-morpholinyl)-3(2H)-pyridazinone”, *J. Mol. Struct.*, 1171, 471-480, (2018).

Görgülü, G., Dede, B., “Synthesis, characterization, theoretical calculations and biochemical evaluation of a new oxime ligand with complexes”, *J. Mol. Liq.*, 284, 473-491, (2019)

Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*, Ankara: Gazi Kitapevi, 101- 1273, (2012).

Habibi-khorassani, S., Shahraki, M., Narouei, S., AnsariFard, M., Hatami, A., “Theoretical Investigation of the Reaction Mechanism for a Type of N-heterocyclic Compound Containing Mono-N-aryl-3-aminodihydropyrole”, *Phys. Chem. Res.*, 5(4), 755-769, (2017).

Hao, J., Li, L., Zhang, J., Akogun, S. F., Wang, L., Dong, W., “Four homo- and hetero-bimetallic 3d/3d-2s complexes constructed from a naphthalenediol-based acyclic bis(salamo)-type tetraoxime ligand”, *Polyhedron*, 134, 1-10, (2017).

Jalaja, K., Mary, Y. S., Panicker, C. Y., Armakovic, S., Armakovic, S. J., Sagar, S. K., Girisha, M., Yathirajan, H. S., Alsenoy, S. V., “Spectroscopic characterization of 4-[2-(5-Ethylpyridin-2-yl)ethoxy] benzaldehyde oxime and investigation of its reactive properties by DFT calculations and molecular dynamics simulations”, *J. Mol. Struct.*, 1128, 245-256, (2017).

Jamroz M.H., *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program*, Warsaw, (2004).

Karaoğlu, K., Emirik, M., Mentese, E., Zengin, A., Serbest, K., "Acetate bridged dinuclear Cu(II) complexes with ferrocene based benzimidazol ligands: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculations and catecholase activity," *Polyhedron* , 111, 109-117, (2016)

Kart, S., Tanboğa, A. E., Söyleyici, H. C. Ak, M. and Kart, H. H., “Theoretical study of the structure-properties relationship in new class of 2,5- di(2-thienyl)pyrrole compounds”, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 137, 1174-1183, (2015).

Kilic, A., Durgun, M., Yorulmaz, N., Yavuz, R., “The synthesis and investigation of different cobaloximines by spectroscopic methods”, *J. Mol. Struct.*, 1-7, (2018).

Korkmaz, E. T., “İletken Polimer Oluşturabilecek Elektroaktif Monomerlerin Molekül Yapılarının ve Spektroskopik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemiyle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Denizli (2015).

Kucuk I., Kaya Y., Kaya, A. A., “Structural, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV-visible), nonlinear optical (NLO), cytotoxic and molecular docking studies of 4-nitroisobutylacetophenone (ninapH) by DFT method”, *J. Mol. Struct.*, 1139, 308-318, (2017).

Macit, M., Tanak H., Orbay, M., Özdemir, N., “Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and DFT studies of bis[(1Z,2E)-N-(2,6-diethylphenyl)-N0 -hydroxy-2- (hydroxyimino)acetimidamido]nickel(II)”, *Inorganica Chim. Acta.*, 459, 36-40, (2017).

Mahadevan, D., Periandy, S., Karabacak, M., Ramalingam, S., Puviarasan, N., “Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and UV–vis) investigation and frontier molecular orbitals analysis on 3-metil-2-nitrophenol using hybrid computational calculations”, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 139-151, (2012).

Medetalibeyoğlu, H., Yüksek, H., “3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on’un Bazı Deneysel Ölçümleri ve Teorik Çalışmaları”, *AKÜ J. Appl. Sci. Eng.*, 19, 556-570, (2019)

Nogheu, L. N., Ghogomu, J. N., Nkungli, N. K., Mama, B. D., Younang, E., A Density Functional Theory Investigation of d8 Transition Metal(II) (Ni, Pd, Pt) Chloride Complexes of Some Vic-dioximes Derivatives”, *Phys. Chem. Res.*, 5, 737-754, (2017).

Purushothaman, G., Thiruvencatam, V., “Role of JNOH intermolecular interactions in oxime derivatives via Crystal structure, Hirshfeld surface, PIXELC and DFT calculations”, *J. Mol. Struct.*, 1148, 371-380, (2017).

Sas Babur, E., Kurt, M., “Ft-Raman, ft-ir, nmr and dft calculations of 5-bromo-1h benzimidazole”, *Sakarya Üniversitesi J. Sci.*, 21(3) 430-441, (2017)

Sas, E. B., Kurt, M., Can, M., Horzum, N., Atac, A., “Spectroscopic studies on 9H-carbazole-9-(4-phenyl) boronic acid pinacol ester by DFT method”, *J. Mol. Struct.*, 1118, 124-138, (2016).

Sarkar, S., Nag, S. K., Chattopadhyay, A. P., Dey, K., Islam, S. M., Sarkar, A., Sarkar, S., “Synthesis, structure and catalytic activities of nickel(II) complexes bearing N4 tetradentate Schiff base ligand”, *J. Mol. Struct.*, 1160, 9-19, (2018).

Shahab, S., Sheikhi, M., Filippovich, L., Khaleghian, M., Dikumar, E., Yahyaei, H., Borzemandai, M. Y., “Spectroscopic Studies (Geometry Optimization, E → Z Isomerization, UV/Vis, Excited States, FT-IR, HOMO-LUMO, FMO, MEP, NBO, Polarization) and Anisotropy of Thermal and Electrical Conductivity of New Azomethine Dyes in Stretched Polymer Matrix”, *MRS*, 10, 2361-2385, (2018).

Singh, R. B., Garg, B. S., Singh, R. P., “Oximes As Spectrophotometric Reagents-a Review”, *Talanta*, 26 (6), 425-444, (1979).

Sheikhi, M., Shabab, S., Filippovich, L., Yahyaei, H., Dikumar, E., Khaleghian, M., “New derivatives of (E,E)-azomethines: Design, quantum chemical modeling, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) studies, synthesis and

their applications: Experimental and theoretical investigations”, *J. Mol. Struct.*, 1152, 368-385, (2018).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Timothy, A. N., *Principles of Instrumental Analysis*, (Çev: E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, Ankara, 299-777, (1998).

Tezer, D. A., “Bazı gerilimli halkalı allenlerin VCD ve NMR spektrumlarının hesapsal yöntemlerle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2011).

Topal, T., “Oksim grubu içeren çok dişli yeni ligantlar ve metal komplekslerinin sentezi”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2016).

Uçan, S. Y., “İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Niğde, (2002).

Umadevi, M., Muthuraj, V., “Molecular characterization, DFT and TD-DFT calculations of morpholinium tetra chloropalladate (II)”, *J. Mol. Struct.*, 1138, 208-214, (2017).

Warad

, I., Abdoh, M., Al Ali, A., Shivalingegowda, N., Kumara, K., Zarrouk, A., Lokanath, N. K., “Synthesis, spectra and X-ray crystallography of dipyridin-2-ylmethanone oxime and its CuX₂(oxime)₂ complexes: Thermal, Hirshfeld surface and DFT analysis”, *J. Mol. Struct.*, 1154, 619-625, (2018).

Yang, X., Liu, S., Liu, G., Zhong, H., “A DFT study on the structure–reactivity relationship of aliphatic oxime derivatives as copper chelating agents and malachite flotation collectors”, *J Ind Eng Chem*, 46, 404-415, (2017).

Zengin, A., Karaoğlu, K., Emirik M., Menteşe, E., Serbest, K., “Mononuclear Cu(II) complex of an oxime ligand derived from NHeterocyclic hydrazide: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculations and catecholase activity”, *J. Mol. Struct.*, 1193, 444-449, (2019).

Zhou, J., Zheng L., Yan, M., Shi, M., Liu, J., Shangguan, G., “Synthesis, Crystal Structure, and DFT Study of Ethyl 1-(2-(Hydroxyimino)-2-phenylethyl)-3-phenyl-1Hpyrazole-5-carboxylate”, *J. Chem.*, 10, 1155, (2017).

Zordok, W. A., Sadeek, S. A., “Synthesis, spectroscopic characterization, biological studies and DFT calculations on some transition metal complexes of NO donor ligand”, *J. Mol. Struct.*, 1158, 205-220, (2018).

Zülfikaroğlu, A., Batı, H., Dege, N., “A theoretical and experimental study on isonitrosoacetophenone nicotinoyl hydrazone: Crystal structure, spectroscopic properties, NBO, NPA and NLMO analyses and the investigation of interaction with some transition metals”, *J. Mol. Struct.*, 1162, 129-139, (2018).

