

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİM GRUBU İÇEREN BAZI LİGANDLARIN VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KUANTUM
KİMYASAL HESAPLAMALARI VE ENZİMATİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Mehmet Bora ÇİÇEK

**Danışman
Prof. Dr. Bülent DEDE**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2022**



© 2022 [Mehmet Bora ÇiÇEK]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	1
1.2. Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	1
1.2.1. Friedel-Crafts halojenleme reaksiyonu	2
1.2.2. Friedel-Crafts alkillenme reaksiyonu	2
1.2.3. Friedel-Crafts açılma reaksiyonu	3
1.2.4. Friedel-Crafts katalizörleri.....	4
1.3. Oksimler	5
1.3.1. Oksimlerin adlandırılması	5
1.3.2. Oksimlerin özellikleri	7
1.3.3. Oksimlerin eldesi	9
1.3.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi.....	9
1.3.3.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi.....	9
1.3.3.3. Nitrosolama yöntemiyle eldesi.....	9
1.3.3.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile eldesi	10
1.3.3.5. Primer aminlerin yükseltgenmesinden eldesi.....	10
1.3.4. Oksimlerin reaksiyonları	11
1.3.4.1. Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları.....	11
1.3.4.2. Asitlerin etkisi	11
1.3.4.3. Oksimlerin yükseltgenmesi.....	12
1.3.4.4. İndirgenme reaksiyonları	12
1.3.4.5. Açılma reaktifleri ile reaksiyonları	12
1.3.4.6. Grignard reaktifleriyle reaksiyonları	13
1.3.4.7. Beckman çevrilme reaksiyonları	14
1.3.4.8. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu	14
1.3.4.9. Halojenlenme reaksiyonları.....	15
1.3.4.10. Hidroliz reaksiyonları.....	16
1.3.5. Oksimlerin spektroskopik özellikleri.....	16
1.3.6. Oksimlerin geometrik izomerleri	18
1.3.7. Çeşitli oksim ligandları	20
1.3.7.1. Monooksimler	20
1.3.7.1.1. Karbonil oksimler	20
1.3.7.1.2. Nitrozofenoller (guinonmonooksimler)	21
1.3.7.1.3. İmin oksimler.....	21
1.3.7.1.4. Piridinooksimler	22
1.3.7.1.5. Hidroksioksimler	22
1.3.7.2. Dioksimler.....	23
1.3.7.2.1. Halkasal dioksimler.....	24
1.3.7.2.2. Halkasal olmayan dioksimler	24

1.3.8. Oksimlerin kompleksleri.....	24
1.3.9. Oksimlerin kullanım alanları.....	27
1.4. Hesaplamalı Kimya.....	29
1.4.1. Kuantum kimyasal hesaplamalar	29
1.4.1.1. Ab-initio yöntemler.....	30
1.4.1.2. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT).....	31
1.5. Katalaz ve Katekolaz Enzim Aktivitesi.....	34
1.5.1. Katalaz enzim aktivitesi.....	34
1.5.2. Katekolaz enzim aktivitesi.....	35
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	38
2.1. Literatür Özeti.....	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	42
3.1. Kullanılan Maddeler.....	42
3.2. Kullanılan Aletler	42
3.3. Deneysel Bölüm	43
3.3.1. Oksimlerin sentezi.....	43
3.3.1.1. 4-(Kloroasetil) bifenilin sentezi	43
3.3.1.2. 4-Bifenilhidroksimoilklorürün (kloroketooksim) sentezi	44
3.3.2. Ligandların sentezi.....	45
3.3.2.1. 2-([1,1'-Bifenil]-4-il)-N-(3,5-diklorofenil)-N'-hidroksi-2-oksoasetimitamitin sentezi (HL ¹) (1).....	45
3.3.2.2. (2-([1,1'-Bifenil]-4-il)-N'-hidroksi-2-oksoasetimidoamido) benzoik asitin sentezi (HL ²) (4).....	45
3.3.2.3. 2-(Bifenil-4-il)-N'-hidroksi-N-(1-hidroksipropan-2-il)-2-oksoetanimitamitin sentezi (HL ³) (7)	46
3.3.3. Komplekslerin sentezi	46
3.3.3.1. HL ¹ ligandının mononükleer Cu(II) (2) ve Mn(II) (3) komplekslerinin sentezi, [M(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	46
3.3.3.2. HL ² ligandının mononükleer Cu(II) (5) ve Mn(II) (6) komplekslerinin sentezi, [M(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	47
3.3.3.3. HL ³ ligandının mononükleer Cu(II) (8) ve Mn(II) (9) komplekslerinin sentezi, [M(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]	47
3.4. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	47
3.5. Enzimatik Aktivite Çalışmaları	48
3.5.1. Katalaz-benzeri aktivite	48
3.5.2. Katekolaz-benzeri aktivite	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	50
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	62
5.1. ¹ H- ve ¹³ C- NMR Spektrumları.....	63
5.2. FT-IR Spektrumları	65
5.3. UV-Vis Spektrumları	67
5.4. Termogravimetrik Analiz	69
5.5. Molar İletkenlik	73
5.6. Manyetik Duyarlılık.....	73
5.7. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	75
5.7.1. Geometri optimizasyonu.....	75
5.7.2. HOMO-LUMO hesaplamaları	89
5.8. Enzimatik Aktivite Çalışmaları	95
5.8.1. Katalaz-benzeri enzimatik aktiviteler.....	95

5.8.2. Katekolaz-benzeri enzimatik aktiviteler.....	98
5.9. Sonuç.....	104
KAYNAKLAR	106
EKLER.....	113
EK A. Ligandların ¹ H-NMR Spektrumları	114
EK B. Ligandların ¹³ C-NMR Spektrumları	117
EK C. Ligandların ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları.....	120
EK D. Ligandların ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları	129
EK E. Ligandların ve Komplekslerin Termogravimetrik Analiz Diyagramları	135
ÖZGEÇMİŞ.....	140



ÖZET

Doktora Tezi

OKSİM GRUBU İÇEREN BAZI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI VE ENZİMATİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Bora ÇİÇEK

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Bülent DEDE

Bu tez çalışmasında 4-(kloroasetil)bifenil molekülü alüminyum klorür katalizörü varlığında bifenil ve kloroasetil klorürün reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Kuru HCl gazı varlığında 4-(kloroasetil)bifenil ile izo-pentilnitritin reaksiyona girmesiyle 4-bifenilhidroksimoilklorür (kloroketooksim) elde edilmiştir. Sentezlenen bu kloroketooksime soğuk ortamda ayrı ayrı 3,5-dikloranilin, 4-aminobenzoik asit ve 2-aminopropanol aminleri eklenerek literatürde kaydına rastlanmayan üç yeni ligand elde edilmiştir.

Bu ligandlara metal tuzları eklenerek her bir ligandın mononükleer Cu(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve elde edilen tüm bileşiklerin yapıları elemental analiz, ICP-OES, ¹H- ve ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis, TG-DTG, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin kuantum kimyasal hesaplamaları da gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşiğin optimize geometrileri, moleküler elektrostatik potansiyel diyagramları, ¹H- ve ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis spektrumları ve HOMO-LUMO'ları metal iyonları dışındaki atomlar için DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde metal atomları için ise LANL2DZ temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçların deneysel olanlarla oldukça uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin imidazol varlığında hidrojen peroksitin disproporsiyonu (katalaz-benzeri aktivite) ve oksijen varlığında 3,5-di-t-bütilkatekolün 3,5-di-t-bütikinona yükseltgenmesi (katekolaz-benzeri aktivite) reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri de incelenmiştir. Yapılan bu enzimatik aktivite çalışmalarının sonucunda tüm komplekslerin iyi düzeyde katalaz ve katekolaz-benzeri aktiviteye sahip oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksim, Kompleks, DFT, Enzim, Katalaz, Katekolaz

2022, 141 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS AND INVESTIGATION OF ENZYMATIC ACTIVITIES OF SOME LIGANDS CONTAINING OXIME GROUP AND THEIR METAL COMPLEXES

Mehmet Bora ÇİÇEK

Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bülent DEDE

In this thesis, 4-(chloroacetyl)biphenyl molecule was synthesized by reaction of biphenyl and chloroacetyl chloride in the presence of aluminum chloride catalyst. 4-Biphenylhydroxymoylchloride (chloroketooxime) was obtained by the reaction of 4-(chloroacetyl)biphenyl with iso-pentyl nitrite in the presence of dry HCl gas. 3,5-dichloroaniline, 4-aminobenzoic acid and 2-aminopropanol amines were added separately to this synthesized chloroketooxime in cold medium and three novel ligands, which were not recorded in the literature, were obtained.

By adding metal salts to these ligands, mononuclear Cu(II) and Mn(II) complexes of each ligand were synthesized and the structures of all compounds obtained were elucidated by elemental analysis, ICP-OES, ^1H - and ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, TG-DTG, magnetic susceptibility has been illuminated and molar conductivity studies.

Quantum chemical calculations of all synthesized ligands and complexes were also performed. Optimized geometries, molecular electrostatic potential diagrams, ^1H - and ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis spectra and HOMO-LUMOs of each compound were calculated at the DFT/B3LYP/6-311G(d,p) level for atoms other than metal ions and LANL2DZ basis set for metal atoms. It has been determined that the obtained theoretical results are in good agreement with the experimental ones.

The catalytic activities of the synthesized complexes in the reactions of hydrogen peroxide disproportionation in the presence of imidazole (catalase-like activity) and the oxidation of the 3,5-di-t-butylcatechol to 3,5-di-t-butylquinone (catecholase-like activity) in the presence of oxygen were also investigated. As a result of these enzymatic activity studies, it was determined that all complexes had good catalase and catecholase-like activity.

Keywords: Oxime, Complex, DFT, Enzyme, Catalase, Catecholase

2022, 141 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırmada benden desteğini hiç esirgemeyen ve beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukları tecrübesi ve bilgisi ile aşmamı sağlayan, her konuda fazlası ile yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Bülent DEDE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her bir aşamasında beni yalnız bırakmayan ve destek olan eşim Dilek ÇİÇEK'e, babam Mustafa ÇİÇEK'e, annem Fazilet ÇİÇEK'e ve tüm aile fertlerime sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Tez dönemim boyunca benden desteklerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYDIN, Doç. Dr. Bülent KIRKAN ve Doç. Dr. Güvenç GÖRGÜLÜ hocalarıma çok teşekkür ederim.

4823-D2-16 numaralı proje ile tezime maddi olarak destek olan Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Mehmet Bora ÇİÇEK
ISPARTA, 2022

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Friedel-Crafts halojenleme reaksiyonu.....	2
Şekil 1.2. Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonu.....	2
Şekil 1.3. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu-1	3
Şekil 1.4. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu-2	3
Şekil 1.5. Lewis asit-baz tepkimesi	4
Şekil 1.6. Oksim molekülünün genel yapısı	5
Şekil 1.7. Monoksim ve <i>vic</i> -dioksimlerin genel yapısı	6
Şekil 1.8. Aldoksimlerin adlandırılması	6
Şekil 1.9. Ketoksimlerin adlandırılması	7
Şekil 1.10. <i>Vic</i> -dioksimlerin izomerler yapıları ($R, R_1 = H, CH_3, C_6H_5...$)	7
Şekil 1.11. Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonları	9
Şekil 1.12. Ketiminlerden oksim eldesi	9
Şekil 1.13. Nitrosolama yöntemiyle oksim eldesi	10
Şekil 1.14. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	10
Şekil 1.15. Primer aminlerden oksim eldeleri	10
Şekil 1.16. Benzofenoksim yapısının ısı etkisi ile değişimi	11
Şekil 1.17. Oksimlerin HCl ile değişimi.....	11
Şekil 1.18. Oksim yapısının yükseltgenme reaksiyonu.....	12
Şekil 1.19. Oksim yapısının indirgenme reaksiyonu.....	12
Şekil 1.20. Oksimlerin açilleme reaktifleriyle reaksiyonu	13
Şekil 1.21. Oksimlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonları.....	13
Şekil 1.22. Beckman çevrilme reaksiyonları	14
Şekil 1.23. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu.....	15
Şekil 1.24. Oksimlerin halojenler ile reaksiyonları.....	15
Şekil 1.25. Oksimlerin hidrolizi	16
Şekil 1.26. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları.....	19
Şekil 1.27. Karbonil oksimler	20
Şekil 1.28. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki metal kompleksleri.....	20
Şekil 1.29. Nitrozofenoller (guinonmonooksimler) ($Y: H, CH_3, ...$)	21
Şekil 1.30. Nitrozofenol (guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi.....	21
Şekil 1.31. İminoksim ligand	22
Şekil 1.32. İminoksim kompleksi.....	22
Şekil 1.33. Piridinoksim kompleksi	22
Şekil 1.34. Hidroksioksim kompleksi.....	23
Şekil 1.35. Nikeldimetilglioksim kompleksleri.....	23
Şekil 1.36. Halkasal dioksim ligandları	24
Şekil 1.37. Oksimlerin metal atomları ile oluşturduğu koordinasyon modları ...	25
Şekil 1.38. <i>Vic</i> -dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi	26
Şekil 1.39. Bis (dimetilglioksimato) Ni(II) kompleksi	27
Şekil 1.40. Oktahedral dimetilglioksim'in Co(II) kompleksi	27
Şekil 5.1. HL^1 ligandının mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin genel yapısı.....	74
Şekil 5.2. HL^2 ligandının mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin genel yapısı.....	74

Şekil 5.3. HL ³ ligandının mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin genel yapısı.....	75
Şekil 5.4. HL ¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	76
Şekil 5.5. HL ² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	77
Şekil 5.6. HL ³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	78
Şekil 5.7. [Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	79
Şekil 5.8. [Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	79
Şekil 5.9. [Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	80
Şekil 5.10. [Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	80
Şekil 5.11. [Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	81
Şekil 5.12. [Mn(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü.....	81
Şekil 5.13. HL ¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı	84
Şekil 5.14. HL ² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı	84
Şekil 5.15. HL ³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı	85
Şekil 5.16. [Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı ..	86
Şekil 5.17. [Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı ..	86
Şekil 5.18. [Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı ..	87
Şekil 5.19. [Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı ..	87
Şekil 5.20. [Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı ..	88

Şekil 5.21. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı..	88
Şekil 5.22. HL^1 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	89
Şekil 5.23. HL^2 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	90
Şekil 5.24. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	90
Şekil 5.25. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	92
Şekil 5.26. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	92
Şekil 5.27. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	93
Şekil 5.28. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	93
Şekil 5.29. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	94
Şekil 5.30. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri	94
Şekil 5.31. Sentezlenen metal komplekslerin disproporsiyona uğrattığı H_2O_2 karşılığı açığa çıkan O_2 hacimleri (mol-eqv).....	97
Şekil 5.32. Kompleks varlığında 3,5-DTBK'ün 3,5-DTBQ'a yükseltgenme reaksiyonu	99
Şekil 5.33. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi.....	100
Şekil 5.34. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi	100
Şekil 5.35. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi.....	101
Şekil 5.36. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi	101
Şekil 5.37. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi.....	102
Şekil 5.38. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi	102
Şekil 5.39. Sentezlenen metal komplekslerin katekolaz-benzeri enzim aktiviteleri	103
Şekil A.1. HL^1 bileşiğinin deneysel ^1H -NMR spektrumu	114
Şekil A.2. HL^1 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumu.....	114
Şekil A.3. HL^2 bileşiğinin deneysel ^1H -NMR spektrumu	115
Şekil A.4. HL^2 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumu.....	115
Şekil A.5. HL^3 bileşiğinin deneysel ^1H -NMR spektrumu	116
Şekil A.6. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumu.....	116
Şekil B.1. HL^1 bileşiğinin deneysel ^{13}C -NMR spektrumu.....	117

Şekil B.2. HL ¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ¹³ C-NMR spektrumu	117
Şekil B.3. HL ² bileşiğinin deneysel ¹³ C -NMR spektrumu.....	118
Şekil B.4. HL ² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ¹³ C-NMR spektrumu	118
Şekil B.5. HL ³ bileşiğinin deneysel ¹³ C -NMR spektrumu.....	119
Şekil B.6. HL ³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ¹³ C-NMR spektrumu	119
Şekil C.1. HL ¹ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu.....	120
Şekil C.2. HL ¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	120
Şekil C.3. [Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu.....	121
Şekil C.4. [Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	121
Şekil C.5. [Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu	122
Şekil C.6. [Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	122
Şekil C.7. HL ² bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu.....	123
Şekil C.8. HL ² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	123
Şekil C.9. [Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu.....	124
Şekil C.10. [Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	124
Şekil C.11. [Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu.....	125
Şekil C.12. [Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	125
Şekil C.13. HL ³ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu.....	126
Şekil C.14. HL ³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	126
Şekil C.15. [Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu.....	127
Şekil C.16. [Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	127
Şekil C.17. [Mn(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu	128
Şekil C.18. [Mn(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu.....	128
Şekil D.1. HL ¹ bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu	129
Şekil D.2. HL ¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Uv-Vis spektrumu.....	129
Şekil D.3. [Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu	130
Şekil D.4. [Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu	130
Şekil D.5. HL ² bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu	131
Şekil D.6. HL ² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Uv-Vis spektrumu	131

Şekil D.7. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu	132
Şekil D.8. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu	132
Şekil D.9. HL^3 bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu.....	133
Şekil D.10. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Uv-Vis spektrumu	133
Şekil D.11. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu.....	134
Şekil D.12. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu	134
Şekil E.1. HL^1 bileşiğinin termogramı.....	135
Şekil E.2. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı	135
Şekil E.3. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı.....	136
Şekil E.4. HL^2 bileşiğinin termogramı.....	136
Şekil E.5. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı.....	137
Şekil E.6. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı.....	137
Şekil E.7. HL^3 bileşiğinin termogramı.....	138
Şekil E.8. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı.....	138
Şekil E.9. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı.....	139

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Ligandların ve bu ligandların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları	50
Çizelge 4.2. Ligandların deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri, δ (ppm)	51
Çizelge 4.3. Ligandların deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^{13}C -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri, δ (ppm)	51
Çizelge 4.4. Ligandların ve metal komplekslerinin deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde hesaplanmış karakteristik IR değerleri (cm^{-1}) ...	52
Çizelge 4.5. Ligandların etanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış elektronik geçişlere ait dalga boyu, osilatör gücü ve molekül orbitallerinin temel katkı oranları	52
Çizelge 4.6. Komplekslerin DMF çözücüsü içerisinde elde edilmiş deneysel elektronik geçişlerine ait dalga boyları (nm)	53
Çizelge 4.7. Ligandların termal analiz (TG-DTG) sonuçları	54
Çizelge 4.8. Ligandların Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin termal analiz (TG-DTG) sonuçları	55
Çizelge 4.9. HL^1 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	57
Çizelge 4.10. HL^2 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	57
Çizelge 4.11. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	58
Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	58
Çizelge 4.13. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	59
Çizelge 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	59
Çizelge 4.15. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	60
Çizelge 4.16. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	61

Çizelge 4.17. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı değerleri ($^\circ$)	61
Çizelge 5.1. Sentezlenen metal komplekslerin disproporsiyona uğrattığı H_2O_2 miktarı (mol-eqv)	98



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
Å	Angstrom
BM	Bohr magnetonu
CAT	Katalaz
CHCl ₃	Kloroform
cm ⁻¹	Dalga sayısı birimi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
dk	Dakika
DMF	N,N-Dimetilformamit
eV	Elektronvolt
E.N	Erime Noktası
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
HL ¹	2-([1,1'-bifenil]-4-il)-N-(3,5-diklorofenil)-N'-hidroksi-2-oksoasetimitamit
HL ²	2-([1,1'-bifenil]-4-il)-N'-hidroksi-2-oksoasetimidoamido)benzoikasit
HL ³	2-(bifenil-4-il)-N'-hidroksi-N-(1-hidroksipropan-2-il)-2-oksoetanimitamit
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optiksel emisyon spektrometre
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
TG-DTG	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri
UV	Ultraviyole
3,5-DTBK	3,5-di-t-bütilkatekol
3,5-DTBQ	3,5-di-t-bütilkinon
μ _{eff}	Deneyisel manyetik moment

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Metal katyonlarının inorganik ya da organik moleküller ile verdiği katılma ürünlerinin neler olduğuna bakılarak koordinasyon bileşiği tanımlanır. Koordinasyon bileşiklerinde yapıların bağlanmalarının sistematik araştırılması Tassaert (1798) tarafından yapılmıştır. 19. yüzyılın son zamanlarına kadar Blomstrand, Jorgensen, Wilhelm ve Alfred Werner gibi ayrı ayrı diğer kimyagerler tarafından daha da fazla şekillerde incelenmiştir. 1893 yılında Werner'in koordinasyon teorisiyle beraber modern koordinasyon kimyasının temeli oluşturulmuştur. Bir metal iyonun veya atomun elektron verici (donör) bir grupla bağlanmasıyla beraber oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks denir (Bekaroğlu, 1972).

Günlük hayatta ve aynı zamanda kimya endüstrisinde de önemli bir rol oynayan koordinasyon bileşiklerinin önemi oldukça fazladır. Farklı metal iyonlarını ayırt etmenin bir yolu olarak ve aynı zamanda kalitatif analizlerde bilinmeyen bazı iyonları da tanımlamak için koordinasyon bileşikleri oldukça sık kullanılırlar (Basolo, 1998).

Polimer teknolojisinde ve boyar madde endüstrisinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlık aşamasında, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidanlarda, ilaç sanayisinde, dezenfektan, stabilizatör maddelerin sentezinde ve bunlardan farklı daha birçok alanda koordinasyon bileşiklerinden fazlası ile yararlanılmakta, yeni sentezlerle ilgili çalışmalar oldukça yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen, 1987).

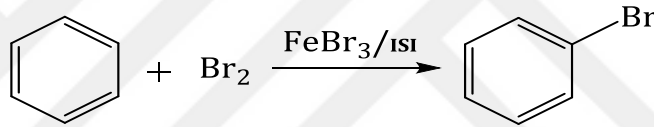
1.2. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bileşiklerin (difenilmetan, difenileter, benzen, bifenil vb.), lewis katalizörlerinin eşliğinde, açıl halojenür, halojen, alkil halojenür vb. bileşikleriyle verdiği elektrofilik katılma reaksiyonlarına "Friedel-Crafts

reaksiyonları" denir. Lewis katalizörü denilince FeBr_3 , BF_3 , FeCl_3 , AlCl_3 vb. maddeler kullanılmakla beraber HF , H_2SO_4 , HCl gibi proton içeren asitlerinde kullanılabildiği gözlenmektedir. Friedel-Crafts reaksiyonlarına bakıldığında birçok farklı çeşidi vardır. Friedel-Crafts reaksiyonlardan önemli olanlardan bazıları aşağıda gösterilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).

1.2.1. Friedel-Crafts halojenleme reaksiyonu

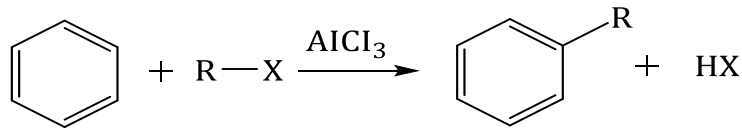
Aromatik bileşiklerden olan benzen molekülündeki gibi Lewis asidinin katalizörleriyle halojenlerden klor ve brom tepkimeye girerler. Aromatik bileşiklerde halojenleme olarak bilinen bu reaksiyonlarda kullanılan susuz FeBr_3 , FeCl_3 , AlCl_3 bromlama ve klorlama reaksiyonları için çok fazla kullanılan Lewis katalizörleri ismiyle bilinirler (Fessenden vd., 2001), (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Friedel-Crafts halojenleme reaksiyonu

1.2.2. Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonu

Aromatik bileşikler ile alkil halojenürlerin tepkimesinde Lewis asidi olan AlCl_3 katalizörüyle reaksiyonundan aromatik bir alkil halojenür elde edilmekte ve ortam asidik olmaktadır (Fessenden vd., 2001), (Şekil 1.2).



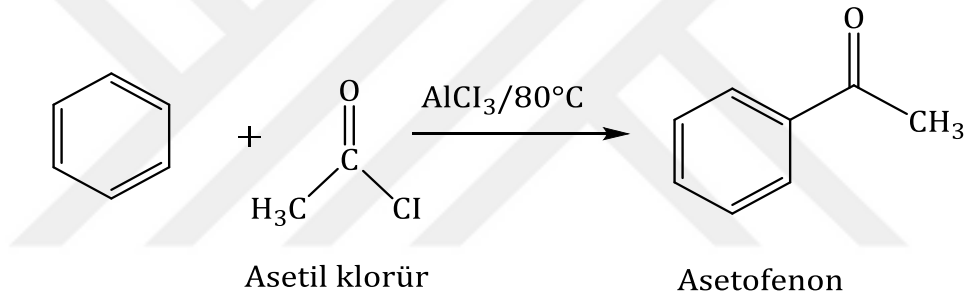
Şekil 1.2. Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonu

Tepkimede alkilleme başlangıç reaktifi olarak alkenler ve alkoller de kullanılabilmektedir. En etkili alkilleme reaktifleri, rahatlıkla karbonyum iyonu

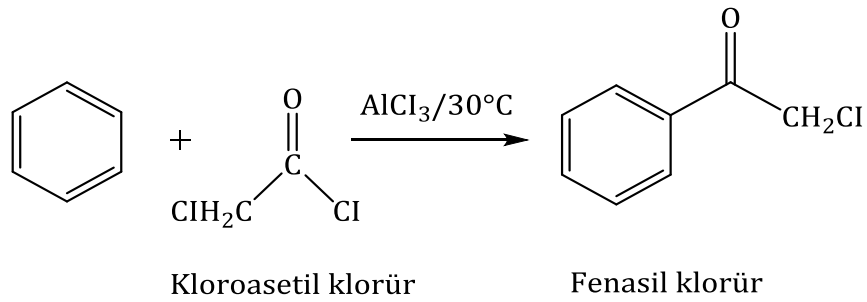
oluşturabilecek olan bileşikleridir. Bu noktada hidrokarbonlar içerisinde elektron verici grup bulundurduklarından, Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunu kolaylaştırmaktadırlar. Alkillemede reaktif olarak alkol ve alkenler kullanıldığında, katalizör olarak HF, H₂SO₄, H₃PO₄ molekülleri gibi anorganik asitler kullanılmaktadır.

1.2.3. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu

Friedel-Crafts açillemesinde, aril ve açil gruplarının aromatik halkaya bağlanması ile kullanılmaktadırlar. Reaksiyonlarda aromatik bir bileşik olan benzen ile asetil, propionil, benzoil ve kloroasetil gibi açil grupları bulunduran maddeler kullanılmaktadır (Şekil 1.3 ve Şekil 1.4).



Şekil 1.3. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu-1



Şekil 1.4. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu-2

Elektron alan bir grup olan açil grubu, aromatik halkaya girdiğinde aromatik halkayı pasifleştirmesiyle beraber ileri sübstitüsyonunu engellemektedir. Sonuç olarak bu noktada açillenme reaksiyonlarına bakıldığında çoklu (poli) açillenme

gözlenmemektedir. Friedel-Crafts açılme tepkimelerinde bu noktada bir çevrilme görölmemektedir. Bunun sebebi ise ortamın içerisinde yeni meydana gelen açilyum iyonunun rezonans yapı ile kararlı hale gelmesidir. Bu sebeple de Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonu açılme reaksiyonundan daha aktif bir yöntem olarak belirlenmiştir.

1.2.4. Friedel-Crafts katalizörleri

Friedel-Crafts reaksiyonları gerçekleşirken katalizör olarak kullanılan maddeler Lewis asitleridir. G.H. Lewis 1923 yılındaki yaptığı çalışmalarda asitlerin elektron çifti alan maddeler olduğunu, bazların ise elektron çifti verebilen maddeler olduğunu belirtmiştir. Lewis'in bu tanımına bakıldığında bir maddenin Lewis asidiymiş gibi tanımlanabilmesi için, merkez atomunun üzerinde dolaylı veya doğrudan orbital boşluğunun olması gerekmektedir. Lewis'in mekanizmasına bakılacak olunursa asit-baz reaksiyonuna en net örneklerden biri trialkilamin ile birlikte bor triflorür yapısı arasında reaksiyon verilebilmesi olarak görölmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Lewis asit-baz tepkimesi

Lewis asitleri üç şekilde sınıflandırılabilirler:

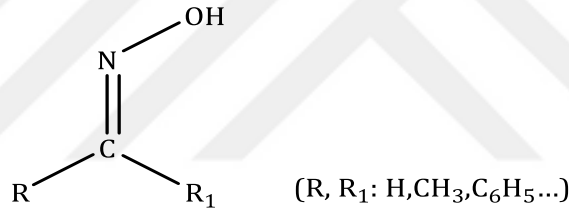
- a) Lewis asidi; Bütün katyon yapıları elektron çifti alabildiklerinde oluşabilen bileşiklerdir.
- b) Lewis asidi; Değerlik orbitallerine bakıldığında elektron açığı olan ve aynı zamanda koordinasyon sayılarını çoğaltabilen merkez atom içeren bileşiklerdir.
- c) Lewis asidi; Merkezi atomlarında tek veya daha fazla çoklu bağ olan SO_3 ve CO_2 gibi maddeleri içerebilen bileşiklerdir.

Friedel-Crafts reaksiyonlarının gerçekleşmesinde izomerleşmeyi minimize ederek indirgemek adına aktifliği az olan katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörlerden en hızlı olanı yukarıdakilerin içerisinde. Al_2Cl_6 bileşiğindeki en önemli özellik susuz saklanamayacak kadar etkin bir bileşik olmasına rağmen aynı zamanda süblimleştirilerek de saflaştırılabilmektedir.

1.3. Oksimler

1.3.1. Oksimlerin adlandırılması

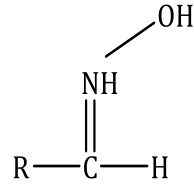
Ketonlar ve aldehitlerin hidroksilaminle beraber verdikleri tepkime sonucunda oluşup, yapısının (Şekil 1.6)'da gösterildiği gibi karbon-azot çift bağı ($C=N$) içeren bileşikler oksim bileşikleridir. Gerçekte oksim adı, oksi ile imin kelime gruplarının kısaltılmış hali olarak karşımıza çıkmaktadır (Chakravorty, 1974).



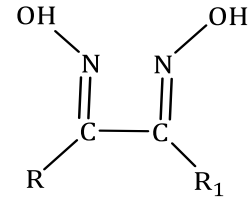
Şekil 1.6. Oksim molekülünün genel yapısı

Oksim molekülleri oluşturdukları ana yapılar bakıldıktan sonra bu temel üzerinden adlandırılmaktadır. Eğer oksim bileşiği aldehit yapılarından elde ediliyorsa aldoksim, keton yapılarından elde ediliyorsa ketoksim şeklinde adlandırılmaktadırlar (Singh vd., 1978). Örnek verecek olunursa, asetaldoximler, asetaldehit oksimleri olarak veya asetonun oksimleri, asetoksimler ($(CH_3)_2CHNOH$) olarak bilinmektedir.

Oksimler yapılarının içerisinde bulundurdıkları oksim gruplarının sayısına göre monoksim ve dioksim şeklinde adlandırılır. Dioksim yapılarında iki oksim grubunun her birine bakılacak olursa, birbirine komşu olan karbon atomlarının birine bağlı olduklarında ise; bu oksimlere komşu anlamında *vic*-dioksimler veya vicinal denilmektedir (Chakravorty, 1974). Şekil 1.7'de monoksim yapısı ve *vic*-dioksimlerin basit yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Monoksim

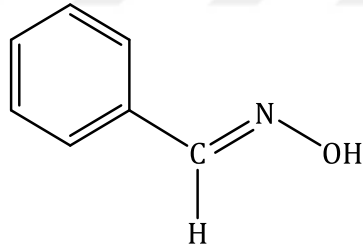


vic-Dioksim (R, R₁= H, CH₃, C₆H₅...)

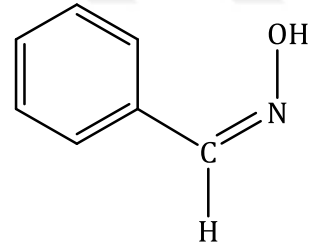
Şekil 1.7. Monoksim ve *vic*-dioksimlerin genel yapısı

Oksimlerde -OH grubuna ait olan C=N çevresindeki pozisyonu geometrik izomerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda oksim moleküllerinin isimlendirilmesinde izomerik yapı belirtilerek adlandırma yapılmaktadır.

Basit oksim bileşiklerinin ve bunların türevlerinin anti- ve syn- geometrik izomerleri bulunmaktadır. Yapılarda syn- ön eki, C=N çift bağının çevresinde bulunan -OH ve H- grupları çift bağ düzleminde aynı tarafında olduğunda, anti- ön ekinin ise zıt tarafında olması halinde kullanılmaktadır (Şekil 1.8), (Kurtoğlu, 1999).



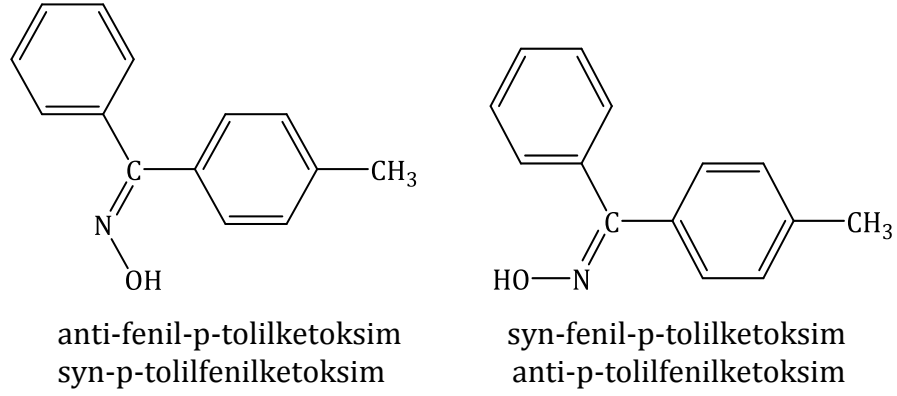
syn-benzaldoksim



anti-benzaldoksim

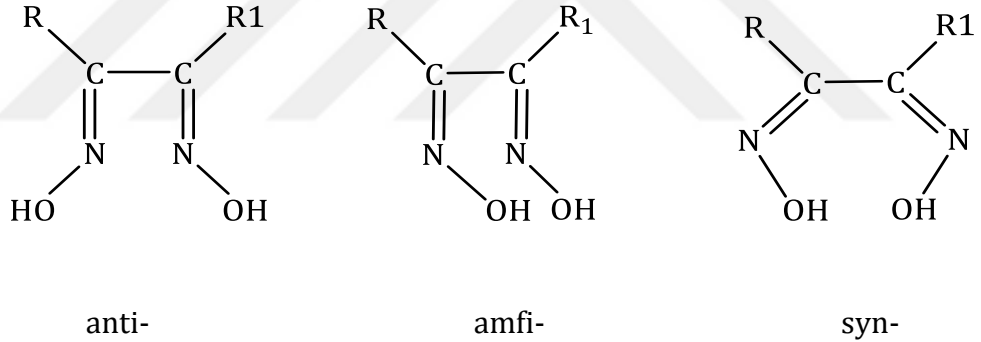
Şekil 1.8. Aldoksimlerin adlandırılması

Ketonun türevlerini bulunduran oksim bileşiklerinin adlandırılmalarında ise biraz değişiklik görülmektedir. Bu tarz oksimlerde anti- ve syn- ön eki; adlandırmada merkez alınan süstituent ile oksimin -OH grubunun birbirine göre olan uzaysal yönlemini belirtmektedir. Kullanılan bu ön eklere bakıldığında referans alınan süstituentlerin durumuna göre seçilmektedirler (Kurtoğlu ve Serin, 2006). Şekil 1.9'a bakıldığında ketoksimlerin adlandırılması gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Ketoksimlerin adlandırılması

Vic-dioksimlerin yapısında –OH gruplarının birbirlerine göre olan yönlenişleri üç izomerik yapıyı ortaya çıkarmaktadır ve adlandırma oluşturulurken bu yönlenişler önemsenmektedir. Bu molekül yapılarının nasıl olduğu ise aşağıda anti-, amfi- ve syn- izomerleri olarak Şekil 1.10’da verilmiştir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.10. Vic-dioksimlerin izomerler yapıları (R, R₁= H, CH₃, C₆H₅...)

1.3.2. Oksimlerin özellikleri

Oksim grupları, hafif asidik hidroksil grubunu ile hafif bazik azot atomuna sahip olan amfiprotik gruplardır. Oksim grupları koordinasyon bileşiklerinin gelişmesinde önemli rol oynamaktadırlar (Chakravorty, 1974).

Oksimlere bakıldığında genellikle orta derecedeki sıcaklık aralıklarında eriyen ve renksiz organik bileşiklerdir. Suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Moleküllerinin ağırlıkları azsa uçucu olmaktadır. Amfoterik özellik gösteren

oksimler yapısındaki -OH grubunun içerdği protonundan kaynaklı asidik bir durum gösterirken azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlar sebebiyle zayıf bazik özellik de gösterirler; yani hem zayıf baz hem de zayıf asit gibi davranmaktadırlar fakat asidik özellikleri daha baskındır. Kuvvetli asitlerle ve bazlarla tuz oluşturabilmektedirler (Kurtoğlu ve Serin, 2006).

Oksim bileşiklerinin en önemli özelliği N ve O atomlarını köprüleme fonksiyonları nedeniyle metal iyonları ile birlikte oksimato grup özelliği göstermesidir. Bu durum polinükleer düzeneklerdeki tasarımlarda ve moleküler manyetik alanında fazlaca kullanılmaktadır (Chaudhuri, 1999).

Alifatik oksim yapılarının asitlikleri çoğunlukla molekül ağırlığının büyümesiyle azalmakta iken, oksim gruplarına komşu karbonil grubunun bulunması ile de asitliği artmaktadır. Aromatik oksim bileşiklerinin asitlik derecesine bakılacak olursa da benzen halkasının süstitüentlerine bağlı olarak değişmektedir (Migrdichian, 1957).

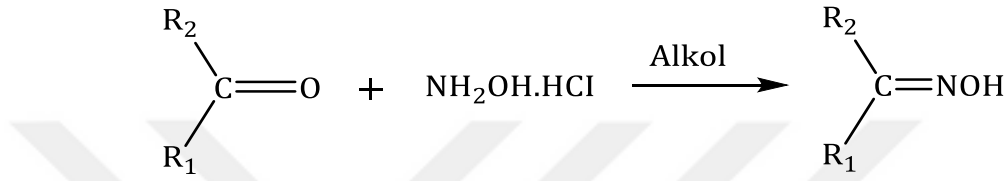
Oksimler, moleküllerinin C=N gruplarının bazik karakter içermesi sebebiyle, değişik yapıda olan mineral asitlerde zor çözünmektedirler, su ile seyreltme durumunda çökmektedirler ve hidroklorür kristalleri oluştururlar (Karipcin, 2001).

Oksim yapıları zaman içerisinde hep bir yenisi sentezlenen kimyasal bir grup olmakla birlikte, birçoğu sağlık sektörünün önemli alanlarında geniş bir kullanıma sahiptirler. Oksimlerin antibiyotik şeklinde kullanım alanı bulunmaktayken, bazılarının da karbamatlı ve organofosforlu bileşiklerin meydana getirdiği zehirlenme durumlarında atropinle tedavi amacıyla da kullanılmaktadır. Başka bir oksim yapısı içeren fluvoksamin yapısı da bazı antidepresan ilaçlarda iyileştirme etkisi sebebiyle kullanılmaktadır (Uçan, 2002).

1.3.3. Oksimlerin eldesi

1.3.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi

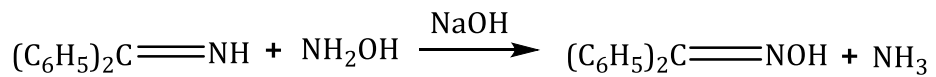
Oksim molekülünü sentezlemek adına en sık kullanılan metodlardan biri bu reaksiyondur. Oksimlerin eldesine bakıldığında, ketonların ve aldehitlerin hidroksilamin hidroklorür bileşiğiyle alkollü ortamda, uygun şartlardaki sıcaklık ve pH'daki tepkimeleriyle elde edilmektedir (Macit, 1996), (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonları

1.3.3.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi

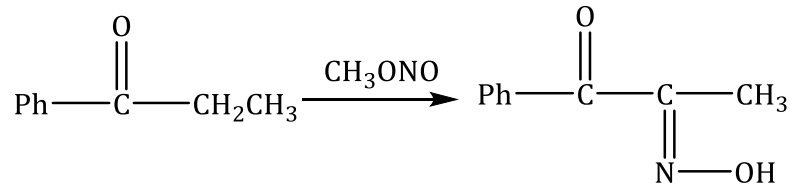
Oksimler, ketonlara göre ketiminlerden daha kolayca elde edilebilmektedirler. Şekil 1.12'de verildiği gibi ketiminler ise yapılarında $-\text{C}=\text{NH}$ içermekte olan bileşiklerdir (Özcan, 1985).



Şekil 1.12. Ketiminlerden oksim eldesi

1.3.3.3. Nitrosolama yöntemiyle eldesi

Şekil 1.13'de gösterilen bu yol ketonlardan α -ketooksim'lerin hazırlanmasını mümkün kılmaktadır. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 1.13. Nitrosolama yöntemiyle oksim eldesi

1.3.3.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile eldesi

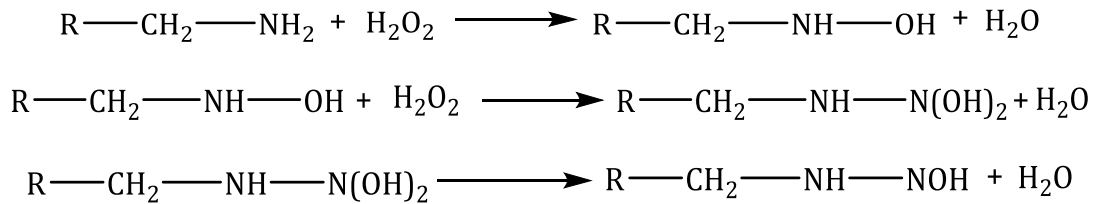
Bir α -hidrojen içeren nitro bileşiklerine bakıldığında ise asetik asit içindeki Zn tozunun kullanımı ile oksimlere indirgenebilirler veya diğer reaktifler, Et_3N , alkandiaminler, CS_2 ve CaCl_2 kendi içlerinde Co-Cu(II) tuzları ile de oksimlere kadar indirgenebilirler (Milios vd., 2006), (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

1.3.3.5. Primer aminlerin yükseltgenmesinden eldesi

Primer aminlere bakıldığında Şekil 1.15’de görüldüğü üzere hidrojen peroksit veya Caro’s asidiyle (H_2SO_5) yükseltgenir ve bu durumda da oksim bileşikleri oluşur. α -hidrojeni içermeyen nitrozo molekülleri kararlı yapıdaki bileşiklerdir. α -hidrojeni içeren bileşikler varsa bu moleküller tautomer yapısında olan oksim moleküllerini oluşturmaktadırlar (Kukushkin ve Pombeiro, 1999; Constantinos vd., 2005).

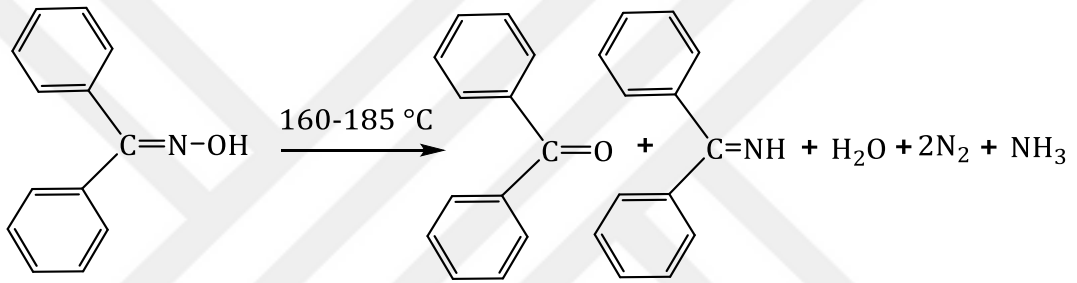


Şekil 1.15. Primer aminlerden oksim eldeleri

1.3.4. Oksimlerin reaksiyonları

1.3.4.1. Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları

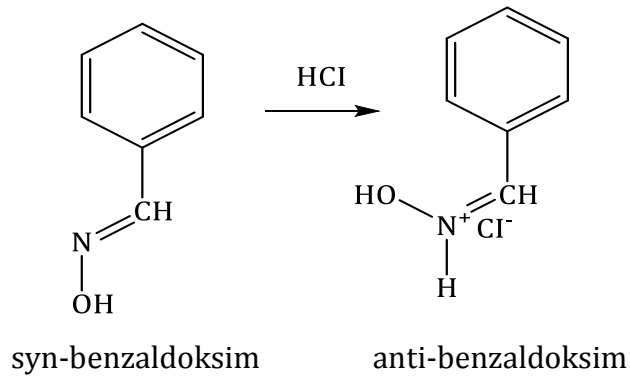
Kararlı maddeler olan oksimler uzun süre havaya ve ışığa bırakıldığında bozunmaları söz konusudur. Bu bozunmaların sonucunda ise çoğunlukla ana karbonil bileşiği ile bazı azot grubu içeren bileşikler meydana gelmektedir. Örnek verilecek olursa Şekil 1.16'da görüldüğü gibi benzofenoksim yapısı ısıнын etkisiyle bozunduğunda benzofenon, azot, amonyak ve imine ayrışmaktadır (Smith, 1966).



Şekil 1.16. Benzofenoksim yapısının ısı etkisi ile değişimi

1.3.4.2. Asitlerin etkisi

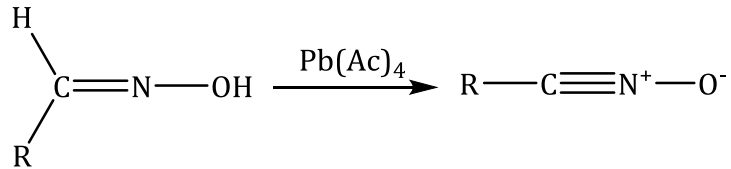
Oksim yapıları güçlü mineral asitler ile etkileştirildikleri zaman tuzlarına dönüşmektedirler. Bununla beraber izomerik dönüşüm de yaparlar. Sin-izomerlerinin yapıları HCl asidiyle anti izomerlerine dönüşmektedirler (Şekil 1.17), (Gök, 1981).



Şekil 1.17. Oksimlerin HCl ile değişimi

1.3.4.3. Oksimlerin yükseltgenmesi

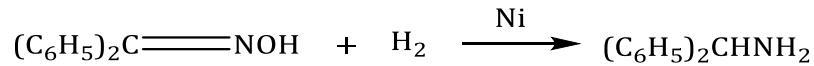
Aldoksimler yapılarında, C-H bağı için oksitlenme kararsızlığı nedeniyle değişik ürünler oluşmaktadır. Aldoksimler -78°C 'de oksitlendiklerinde nitril oksitleri vermektedirler (Chakravorty, 1974), (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Oksim yapısının yükseltgenme reaksiyonu

1.3.4.4. İndirgenme reaksiyonları

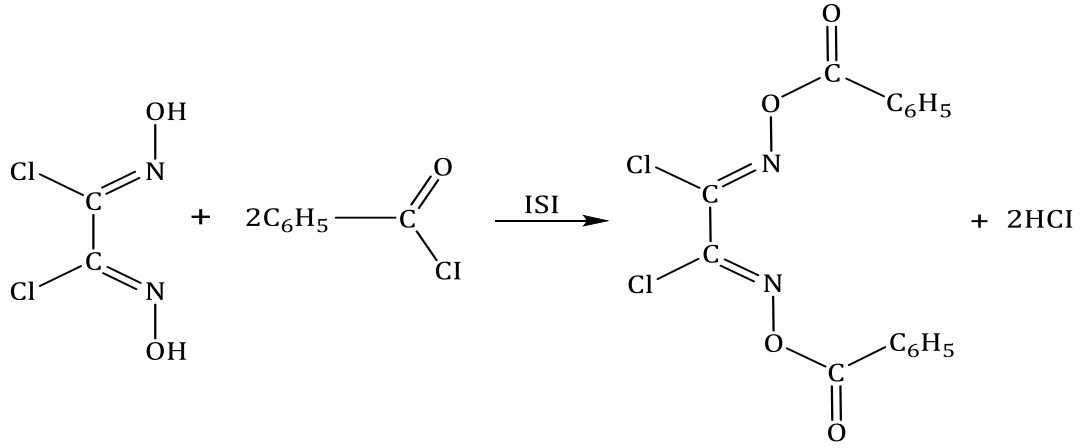
Oksim yapıları, kuru HCl ve ZnCl_2 ile veya Ni ya da Pd katalizörlüğü eşliğinde LiAlH_4 ile indirgenmektedirler. İndirgenme olayı genellikle imin basamağı üzerinden geçtikten sonra aminleri verirler. İndirgeme bileşiğinin durumuna bağlı olarak $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ veya $=\text{NH}$ gruplarını içeren bileşikler elde edilebilmektedir (Özcan, 1985), (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Oksim yapısının indirgenme reaksiyonu

1.3.4.5. Açılme reaktifleri ile reaksiyonları

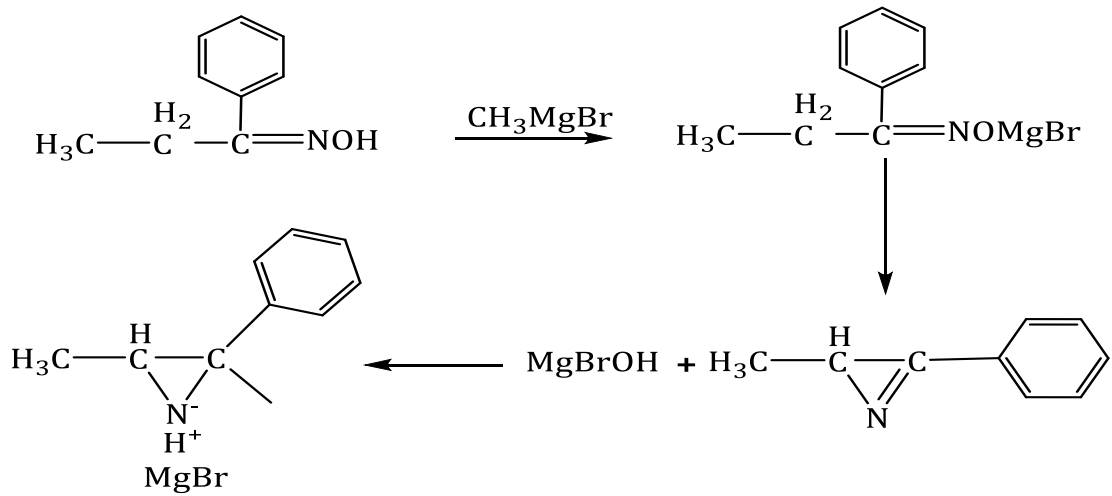
Oksim yapıları, açılme reaktifleri ile de tepkimeye girmekte ve bununla birlikte açıl türevlerini oluşturabilmektedirler. Oksim yapılarının açıl yapılarıyla verdikleri moleküllerin hepsi o-açıl yapısında olmaktadır (Smith, 1966). Şekil 1.20'de oksim yapılarının açılme tepkimesi için genel bir reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.20. Oksimlerin açılme reaktifleriyle reaksiyonu

1.3.4.6. Grignard reaktifleriyle reaksiyonları

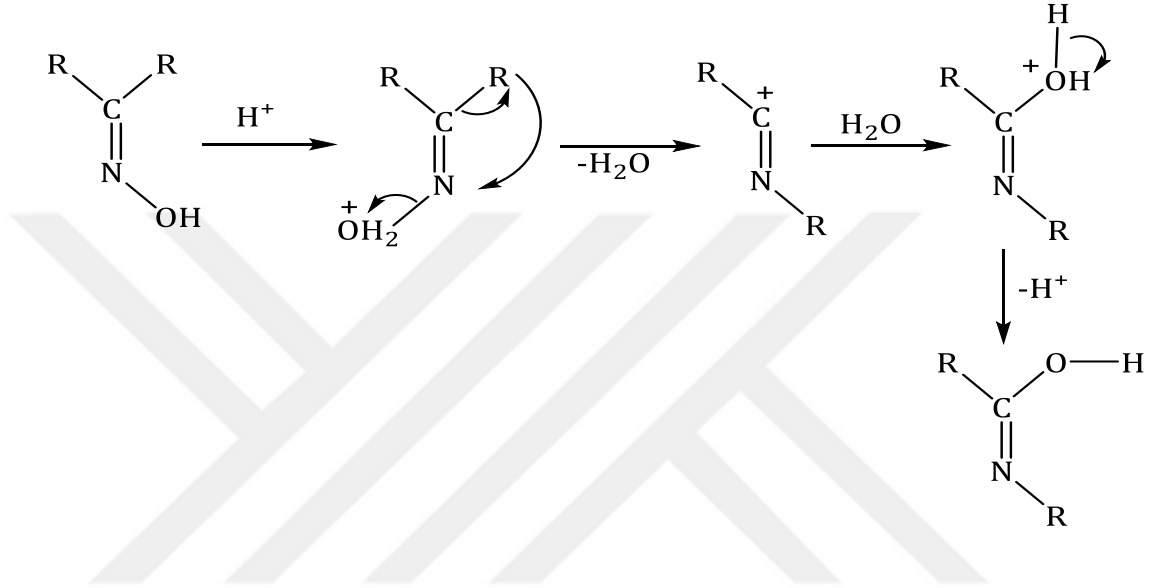
Oksim yapıları Şekil 1.21’de gösterildiği gibi Grignard reaktifleriyle reaksiyon verirler. Oksimler, lityum alüminyum hidrür ve Grignard reaktifleri ile aziridin yapılarını verebilmektedirler. α -hidrojeni içeren arilalkiloksim yapılarının iki mol Grignard reaktifiyle tepkimeleri sonucunda oluşan ürün hidroksilaminlerin yerine α -aminoalkol veya aziridinlerin yapısıdır. Grignard tepkimesinin katılımına benzer bir biçimde α -hidrojeni içeren oksim yapıları lityum alüminyum hidrür bileşiğiyle tepkimeye girdiklerinde aziridin yapılarını oluştururlar (Kurtoğlu ve Serin, 2006).



Şekil 1.21. Oksimlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonları

1.3.4.7. Beckman çevrilme reaksiyonları

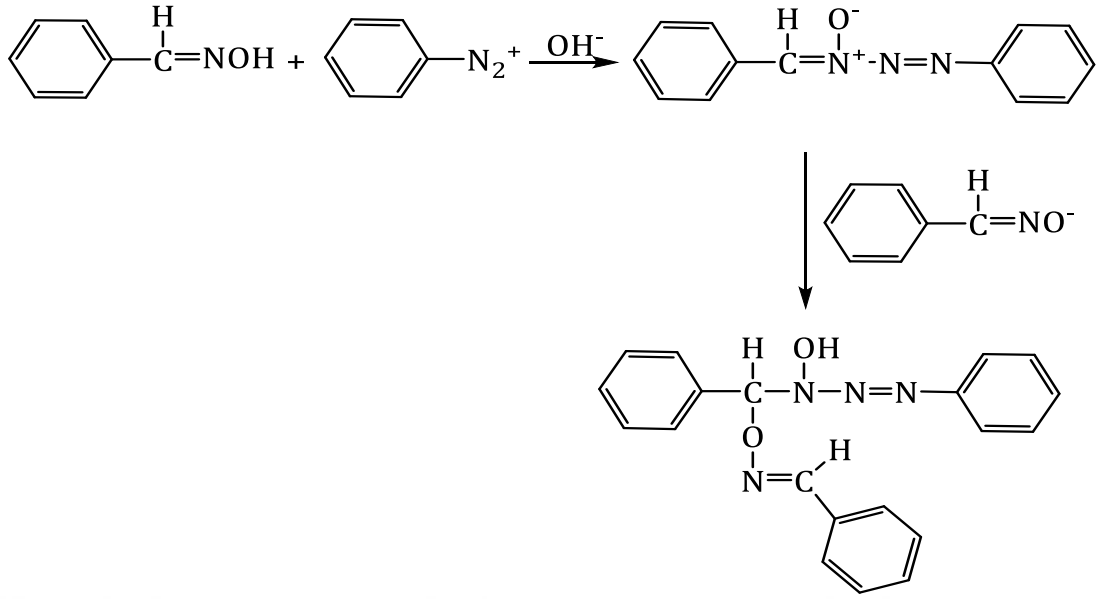
Ketooksim yapıları, Beckman çevrilme reaksiyonu sonucunda amitlere dönüşmektedirler. Bu noktada kullanılan eterde PCl_5 ile konsantre H_2SO_4 yapısıdır. Aril ya da alkil grubu azot atomu üzerine göç ederek N-süstitüe amit yapıları meydana gelmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002), (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. Beckman çevrilme reaksiyonları

1.3.4.8. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

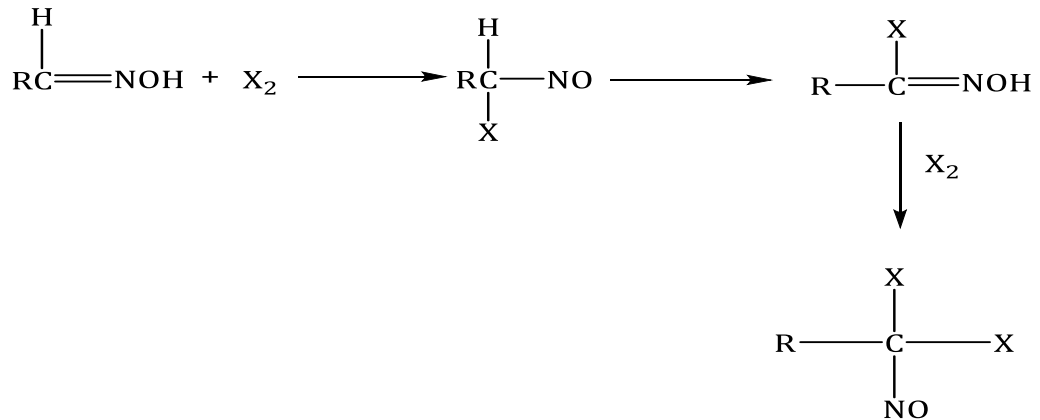
Bazik çözeltiler halinde bulunan diazonyum bileşikleri kararlı halde olup oksim yapılarına karşı elektrofil davranışlarda bulunarak azota yönelim yaparlar. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu aşağıda Şekil 1.23’de verilmiştir (Macit, 1996).



Şekil 1.23. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

1.3.4.9. Halojenlenme reaksiyonları

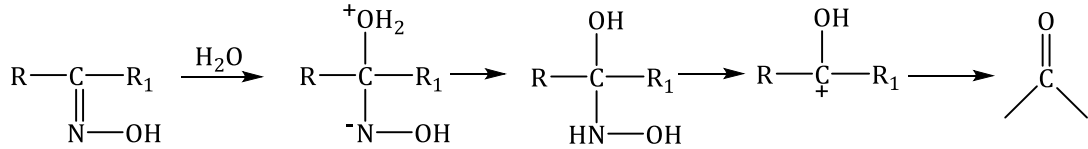
Oksim yapılarının halojenlenme reaksiyonunda, halojenler ilk adımda oksim grubundaki karbon atomuna etki etmekte ve ketoksim yapılarla halonitrozo molekülü, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üstünden yürüyen tepkime sonucunda hidroksamik asit klorür maddelerini vermektedirler. Hidrosiyanik asit molekülü oksim bileşiklerindeki karbon-azot çift bağına hızlı bir şekilde katılabilmekte ve tepkime sonucunda α -hidroksamino nitriller oluşmaktadır (Kurtoğlu ve Serin, 2006). Oksim bileşiklerinin halojen atomları ile reaksiyonu Şekil 1.24’de gösterilmiştir.



Şekil 1.24. Oksimlerin halojenler ile reaksiyonları

1.3.4.10. Hidroliz reaksiyonları

Oksimlerin bir başka reaksiyonu ise çift bağdan parçalanma olarak uygun ketonları veya aldehitleri vermesidir. Şekil 1.25’de verildiği üzere karbon-azot çift bağının parçalanması, su eklenmesiyle başlamaktadır ve bu olayı azot grubunun eliminasyonu tepkimesi takip eder (Bischoff, 1980).



Şekil 1.25. Oksimlerin hidrolizi

Bazik ve asidik katalizörlerle birlikte sodyum bisülfid çözeltisi, asetik asit/titanyum(III) klorür çözeltisi, seryum(IV), talyum(III) nitrat, kurşun tetraasetat, demir pentakarbonil/bortriflorür iyonları gibi diğer kimyasal maddeler de oksim yapılarının ketonlara ve aldehitlere hidrolizinde kullanılabilmektedir (Bischoff, 1980).

1.3.5. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

Spektroskopik tekniklerin ilerleme kaydetmesiyle beraber oksim yapılarının hakkında daha da çok fikir sahibi olunmuş ve izomer yapılarının birbirlerine dönüşümlerinde geniş ölçüde incelenmeye başlanmıştır. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birlikte çoğu oksim yapısının, metal komplekslerinin yapıları net olarak anlaşılmıştır. Oksim bileşiklerinin yapılarını aydınlatma noktasında ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları önemli ölçüde yardımcı olmaktadır.

Oksimlerin FT-IR spektrumları incelendiği zaman, C=N gerilme titreşimine ait bandlarının aralığı 1600–1665 cm⁻¹, N-O titreşim bandlarının aralığı 940-885 cm⁻¹ ve O-H titreşim bandlarının aralığının ise 3500-3200 cm⁻¹ olduğu gözlenmiştir. Metale bağlanmanın kompleks yapılarında oksim oksijenlerinin atomları üstünden olması söz konusu olduğunda, titreşim frekansının

değerlerinde çok az da olsa kaymalar olmaktadır. Azot ve karbon üzerinde değişik fonksiyonel grup olması durumunda ise konjugasyona bağımlı olarak C=N gerilme bandları, düşük bir kayma ile 1610–1670 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir (Keeney ve Asare, 1984).

Monoksimlerin yapısına bakıldığında, O-H protonlarına ait ¹H-NMR pikleri yaklaşık 9,00–13,00 ppm arasında gözlenmektedir. Dioksimlerin yapısında ise, O-H protonlarının çevrelerindeki moleküllere bağlı olarak amfi-, syn ve anti-geometrik izomer durumlarına göre ¹H-NMR piklerinde farklılık gözlenmektedir. Anti- izomerler yapıları için 10,00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine rağmen, amfi- izomerlerde O-H gruplarından birtanesi, bileşikteki diğer oksim grubunun azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve syn-izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki adet pik gözlenmektedir. Bu protonlara D₂O ilavesi ile birlikte döteryumla yer değiştirmektedirler ve ¹H-NMR pikleri kaybolmaktadır (Karataş vd., 1991).

Oksim yapılarının UV-Vis spektrumlarına bakıldıklarında, önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olmakta ve yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenmektedir. Bu moleküllerin geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleks moleküllerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar uzun dalga boyuna bir miktar da olsa kaymaktadır. Fakat özellikle aromatik halka içeren bileşiklere bakıldığında bu geçişlere ait absorpsiyon bandlarında, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapmaktadırlar. UV-Vis spektrumlarının kompleks yapılarının geometrilerini açıklamada yararlı ipuçları veren d-d geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük olması, oksim yapılarının organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması ile birlikte bu geçişlerin gözlenmesini güç hale getirmektedir. d→d geçişlerine ait bandlara bakıldığında, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden dolayı böyle bir durum olduğunda bu bandların ayırt edilmeleri oldukça zorlaşmaktadır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Doymuş yapıda ve konjuge olmayan oksim yapılarında C=N gerilme bandı 1685-1650 cm⁻¹'de görülse de *vic*-dioksim yapılarına bakıldığında oluşan band 1600

cm⁻¹ yakınlarına doğru kayabilmektedir. Anti-glioksim yapılarında $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşiminin 1620 cm⁻¹ civarlarında zayıf bir band olarak görülmesinde merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarının etkisi olduğu düşünülmektedir. Vic-dioksim yapılarında ise N-O gerilme bandına bakıldığında 970-925 cm⁻¹ arasında çok şiddetli bir band olarak kendini göstermektedir. N-O'nun frekansı konjugasyonuna bağlı olarak ciddi bir değişiklik göstermez iken, oksimin yapısına bağlı grupların niteliğine göre değişiklik olabilmektedir. Örnek verilecek olursa; anti-klorglioksimlerin yapısında 978 cm⁻¹, dimetilglioksimlerde 952 cm⁻¹, anti-diklorglioksimlerde 1000 cm⁻¹ olduğu gözlenmiştir (Avram ve Mateescu, 1972).

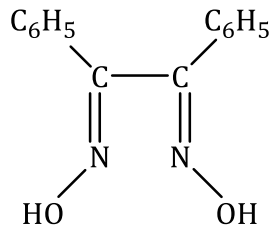
Vic-dioksim yapılarında stereoizomerlerinin yapısının tanınmasında ¹H-NMR spektrumlarının faydalı olduğu gözlenmiştir. Anti-dioksimlerin yapısında (O-H) piki geniş şekilde bir singlet şeklinde ortaya çıktığı gözlenmişken, amfi-dioksimlerde (O-H...M) oluşumundan kaynaklı protonlardan bir tanesi zayıf bir alana kaymakta iken diğeri ise normal yerinde çıkmaktadır. Bu noktada ise yapıda iki singlet şeklinde görülmektedir. Simetrik olarak substitüe olmamış vic-dioksimlerin yapısında ise (O-H) protonları iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. (Avram ve Mateescu, 1972).

1.3.6. Oksimlerin geometrik izomerleri

Oksimlerin yapısında bulunan -OH grubunun C=N çifte bağı çevresindeki pozisyonundan kaynaklı olarak geometrik izomer yapısına sebep olduğu görülmektedir. İzomer yapısının meydana gelme nedeni ise çifte bağı neden olduğu bağı etrafındaki dönmenin engellenmesinden kaynaklıdır. Bu sebepten dolayı daha öncede belirtildiği üzere hidroksil molekülünün çifte bağa oranla pozisyonunu gösteren ön ekler alınarak izomerliğin türü belirtilebilmektedir. Oksim yapılarında izomerlik kavramını ilk ortaya çıkaran kişi Werner'dir. Werner yalnızca syn-, amfi- ve anti- izomerlerin olduğunu teorik olarak ortaya atmıştır. Fakat deneylerle yapılmış bir çalışma ile bu düşünce tam olarak açıklanamamıştır. Geometrik izomere sahip oksimlerin yapısı da bu noktada uzun süren çalışmalar neticesinde aydınlatılamamıştır. Bu noktadaki tartışmalar

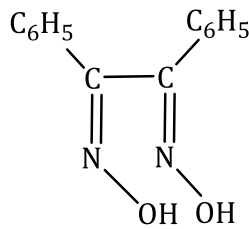
1921 yılında Theilacker ve Meisenheimer tarafından oluşturulan çalışmalarla son bulmuştur (Smith, 1966; Kurtoğlu ve Serin, 2006). Çoğu dioksim bileşiklerinin amfi-, syn- ve anti- izomer yapılarının aralarındaki enerji farkları küçüktür ve bu nedenle bu yapıları ayırmak da güçleşmektedir (Bekaroğlu ve İrez, 1983). Fakat bazı oksim yapılarının izomerleri kromatografik ve spektroskopik yollarla birbirinden izole edilerek tanımlanmaları olmuştur. Toul ve arkadaşları tarafından yapılan tanımlamada furilmonoksim, benzil-alfa-monoksim, furildioksim ve bu oksim yapılarının izomerlerini tanımak ve ayırmak için ince tabaka kromatografisi başarı ile kullanılmıştır (Singh vd., 1978).

Kromatografideki özelliklerin oksim yapılarını ayırt etmek amacıyla yeni kullanıldığı bu dönemlerde, izomer olan yapılardan birilerini ayırmak amacıyla farklı polaritelere sahip olan ve farklı çözücülerden meydana gelmiş çözücülerdeki karışımlarının kullanıldığı ince tabaka kromatografisi yönteminden yararlanılmıştır. Fakat her defasında yalnızca tek bir izomer yapısı izole edilerek ayırt edilebilmiştir (İrez vd., 1995). Spektroskopik yöntemlerin ilerlemesi ile birlikte bu sorunlar ortadan kalkmıştır. Oksim yapılarında anti- izomer amfi- izomere göre daha düşük enerjiye sahip olduğu görülmüş ve daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Benzer durumda da anti- form yapısının erime noktası ise amfi- form yapısına göre daha fazladır. Ayrıca bu durumun bazı istisnaları da vardır. Şekil 1.26'da benzildioksim yapısına ait üç izomer yapısının erime noktaları karşılaştırılmıştır.



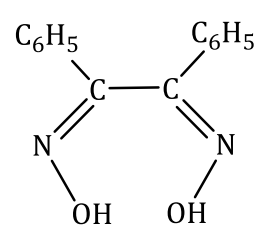
anti-benzildioksim

e.n: 238 °C



amfi-benzildioksim

e.n: 166 °C



syn-benzildioksim

e.n: 206 °C

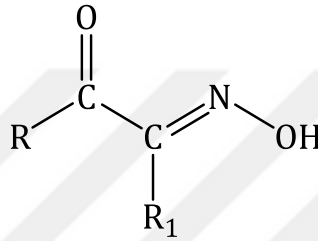
Şekil 1.26. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

1.3.7. Çeşitli oksim ligandları

1.3.7.1. Monooksimler

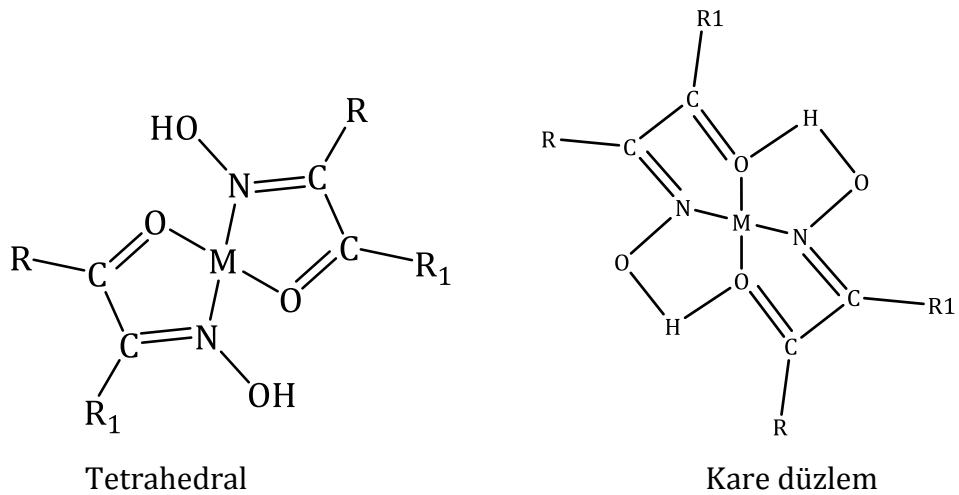
1.3.7.1.1. Karbonil oksimler

Karbonil oksimlerin yapıları, komşu karbonlarının üzerinden oksim karbonili içeren bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Chakravorty, 1974). Bu tarz bileşiklerin yapısı ise Şekil 1.27’de gösterilmiştir.



Şekil 1.27. Karbonil oksimler

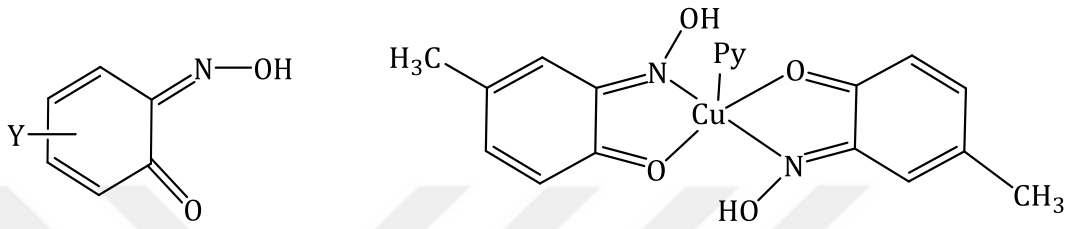
Karbonil oksim yapıları, geçiş metallerinden Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile (LH)₂M olarak komplekslerini de oluşturabilmektedirler. Kompleks yapılarına bakılacak olursa çoğunlukla kare düzlem veya tetrahedral yapıda olmaktadır. Komplekslerin yapısı ise Şekil 1.28’de gösterilmiştir.



Şekil 1.28. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki metal kompleksleri

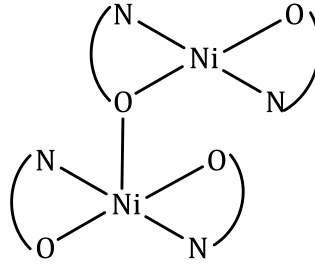
1.3.7.1.2. Nitrozofenoller (guinonmonooksimler)

Moleküllere bakıldığında, halkalı yapı ve Cu(II) metaliyle birlikte tetrahedral geometride kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca ortamda piridin yapısının bulunması ile birlikte bu durumda Şekil 1.29'da olduğu gibi komplekslerin de kare piramidal yapısında oldukları X-ışınları ile gözlenmiştir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.29. Nitrozofenoller (guinonmonooksimler) (Y: H,CH₃.....)

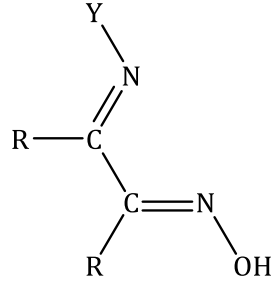
Ortamda Ni(II) metalinin bulunması durumunda nitrozofenoller ile oluşan kompleksinin molekül yapısının Şekil 1.30'da görüldüğü gibi dimerik olduğu belirlenmiştir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.30. Nitrozofenol (guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi

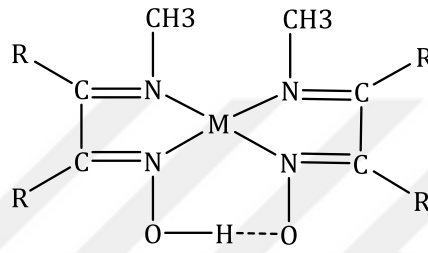
1.3.7.1.3. İmin oksimler

İminoksimlerin yapısına bakıldığında içerdikleri verici grup sayısı nedeniyle metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar şeklinde bağlanan kompleksler oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 1.31). Bağlanmalar imin grubu üzerindeki Y grubuna göre farklılıklar gösterebilmektedir (Schmidt, 1984; Chakravorty, 1974).



Şekil 1.31. İminoksim ligand

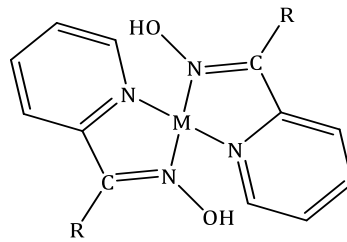
Şekil 1.32’de ise metal atomuna azot üzerinden bağlanmaktadır.



Şekil 1.32. İminoksim kompleksi

1.3.7.1.4. Piridinoksimler

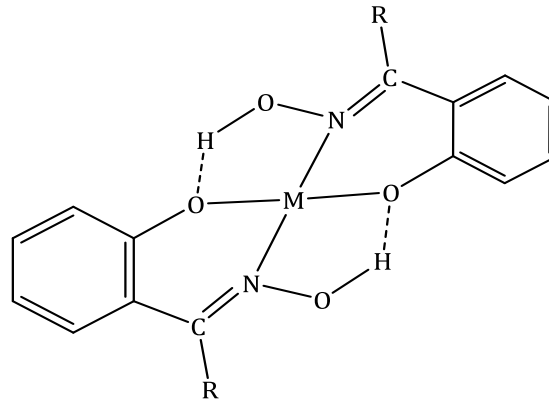
Bu tarz ligandlara bakıldığında metale bağlanma olurken, halka yapısında bulunan ve oksim grubundaki azotlar üzerinden bağlanmanın gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 1.33), (Schmidt, 1984).



Şekil 1.33. Piridinoksim kompleksi

1.3.7.1.5. Hidroksioksimler

İki dişli şeklinde davranan bu oksimlerin yapısında, metallere oksijen atomları ve azot atomları üzerinden bağlanma gerçekleşmektedir (Şekil 1.34), (Schmidt, 1984; Chakravorty, 1974).

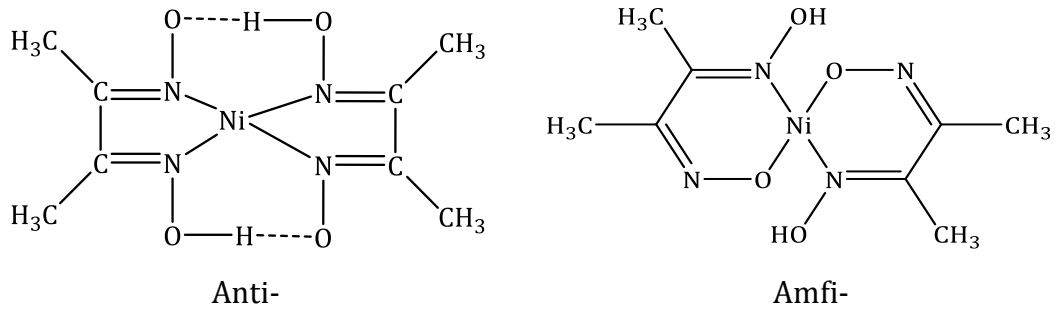


Şekil 1.34. Hidroksioksim kompleksi

1.3.7.2. Dioksimler

Dioksimlerin yapılarında iki tane "-C=NOH" grubu bulunduran bileşikler olduğu görülmektedir. Dioksimlerin metallerle koordinasyonuna bakıldığında, dioksimin amfi veya anti durumunda olmasına göre aynı veya farklı verici atomların üzerinden gerçekleşebildiği belirlenmiştir.

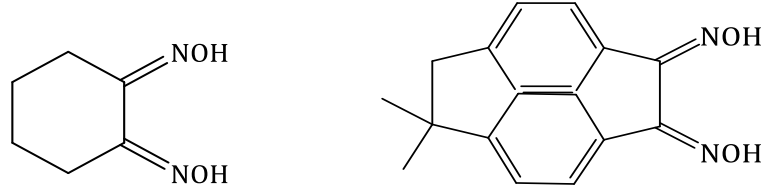
Ligandlarında anti formu üzerinden sentezlenen Ni(II) komplekslerinin çoğunlukla kırmızı renkli ve kare düzlem yapısında olduğu gözlenmiştir. Amfi-dioksim moleküllerinden oluşan Ni(II)'nin metale azot ve oksijen atomları üzerinden bağlandığı ve sarı-yeşil renkte bir kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Dioksimler üzerine yapılan bu çalışmalar 1905 yılında Tschugeff'in nikeldimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamaktadır (Şekil 1.35), (Gnitchel ve Möller,1981).



Şekil 1.35. Nikeldimetilglioksim kompleksleri

1.3.7.2.1. Halkasal dioksimler

Halkanın üzerinde direkt olarak birbirlerine komşu olan iki tane oksim molekülünü içeren bileşiklerdir (Şekil 1.36), (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.36. Halkasal dioksim ligandları

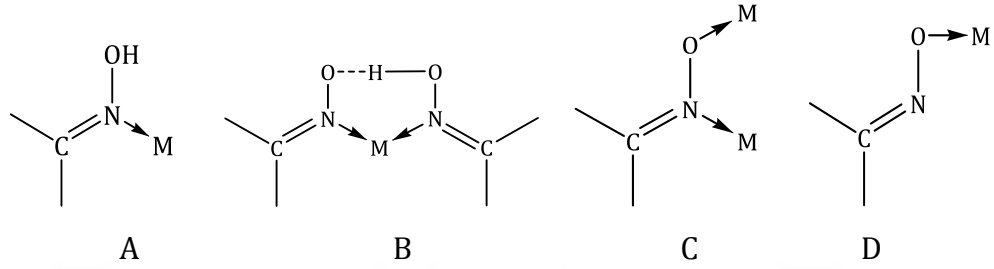
1.3.7.2.2. Halkasal olmayan dioksimler

Bu bileşiklerin yapısında monokloroglioksimin, dikloroglioksimin -SH ve -NH₂ gibi gruplarını içeren bileşikler ile etkileşiminden elde edilebildiği gözlenmiştir. Dikloroglioksim yapısından oluşmuş oksim yapılarının simetrik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. SH, NH₂ gibi gruplarını içeren bileşiklerinin siyanogen-di-N-oksit ile katılma reaksiyonu vermesiyle de simetrik oksim yapıları oluşmaktadırlar (Macit, 1996).

1.3.8. Oksimlerin kompleksleri

Ligand olarak bakıldığında oksim yapıları, geçiş metalleriyle kararlı şekilde kompleks vermekteler. Bu yapıların kararlılıkları oksimlerin yapısına ve katyona bağlı olabilmektedir. Oksim yapılarına bakıldığında azot ve oksijen olacak şekilde iki donör atomuna sahiptirler. Oksimler geçiş metallerine bu iki atom üzerinden veya bu atomlardan biri üzerinden koordine olmakla birlikte, bağlanmanın sayısına göre tek dişli ya da çift dişli ligand olarak davranabilmektedirler. Genellikle bu bağlanma azot atomu üzerinden gerçekleşmektedir. Monoksım yapılarında metallerle yapılan bağlanma şekilleri Şekil 1.37'de gösterilmiştir (Chakravorty, 1974).

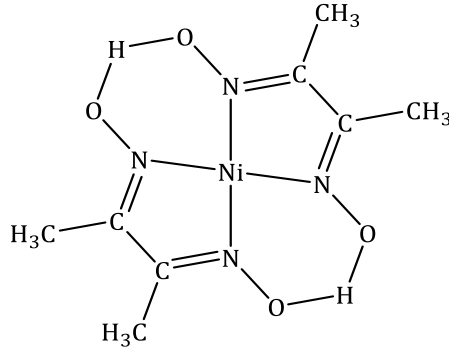
Oksim yapıları geçiş metalleri ile ya direkt olarak veya konjuge bazları şeklinde koordinasyon oluşturmaktadırlar. Şekil 1.37’de gösterilen yapılardan, A ve B yapıları en bilinen yapılar olarak görülmektedir. C yapısı genelde çok çekirdekli yapılarda gözlenmektedir. D yapısına bakıldığında ise oksimato anyonu metal atomuna oksijen üzerinden bağlanmakta ve çok az sayıda komplekste gözlenebilmektedir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.37. Oksimlerin metal atomları ile oluşturduğu koordinasyon modları

Oksimin stereokimyasında, oksim yapılarının kompleksleri belirleyici bir etken olduğu gözlenmiştir. Oksim yapılarında anti- komplekslerinin syn- ve amfi-komplekslerine göre daha kararlı olduğu bilinmektedir. Anti-dioksimlerin nikel komplekslerine bakıldığında kırmızı renkte olmaktadır. Amfi-oksime nikel kompleksleri rengi ise sarımsı yeşil renktir. Çoğunlukla uygun koşullar sağlandığında amfi oksim yapılarının kompleksleri basit bir şekilde anti-oksime kompleks yapılarına dönüşebilmektedirler (Bekaroğlu ve Sarısaban, 1978).

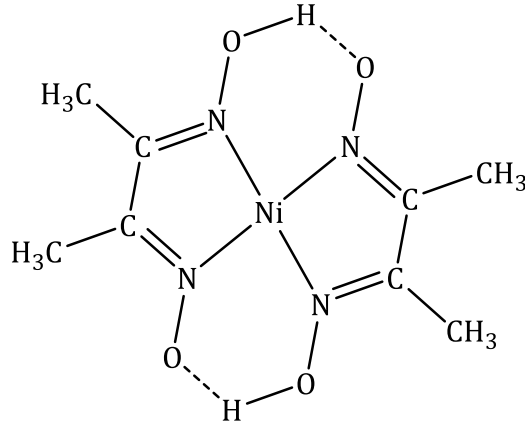
Günümüze bakıldığında çoğu *vic*-dioksime metal kompleksinde yapı aydınlatılırken tek kristal X-ışını analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu komplekslere bakıldığında çoğunlukla metal iyonu ile iki dioksime bileşiğindeki dört azot atomunun aynı düzlemde olduğu gözlenmiştir (Şekil 1.38). *Vic*-dioksimlerin anti- ve amfi- formlarında ise kompleks yapılarının meydana gelmesi sırasında oksijen atomlarının aralarında intra-moleküler hidrojen köprülerinin olduğu belirlenmiştir. Bu tarzdaki kompleksleşmede hem oksijen hem de azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar katılmaktadır. Oksijen atomlarının arasındaki hidrojen köprüsünde, genelde oksijen atomları arası uzaklıkların 2,44 Å’den büyük olması halinde bu şekilde oluşmaktadır. Köprüyü meydana getiren hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığına bakıldığında ise birbirine eşit olduğu belirlenmiştir (Demetgül, 2008).



Şekil 1.38. Vic-dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi

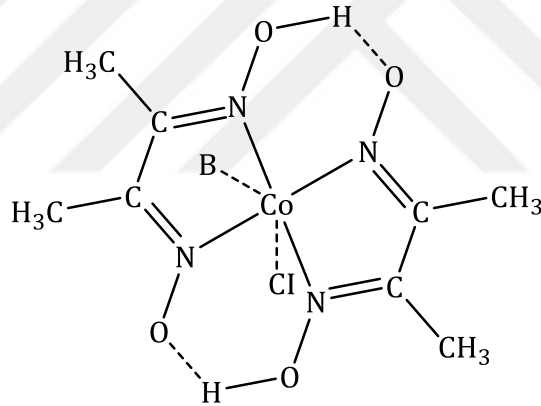
Dimetil glioksimin nikel kompleksi incelendiğinde, iki oksijen atomu arasındaki uzaklık X-ışını kırınımı analiziyle 2,44 Å olarak hesaplanmıştır. Bu kompleks yapısında N-O ve C=N bağ uzunluklarına bakıldığında sırasıyla 1,34 ve 1,30 Å olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandlarının yapılarında bu değerler karşılaştırıldığı zaman N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonrasında oldukça kısaldığı ve C=N bağ uzunluğunun ise değişmediği belirlenmiştir. Anti-dioksim komplekslerinin yapısında hidrojen köprüsü oluşumu $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakılacak olursa -OH protonun 16,8–18,3 ppm değerine kaymasına neden olmaktadır (Pedersen ve Larsen, 1973). Vic-dioksimlerin yapısında amfi formları geçiş metalleriyle O ve N atomlarının üzerinden koordinasyona girmesiyle birlikte serbest -OH grubu ligandlarının yapısına göre yakın bir kimyasal kayma göstermektedir (Gül ve Bekaroğlu, 1983).

α -Dioksimlerin yapıları ile bazı metallerin verdikleri komplekslerin yapıları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. 1905’de L. Tschugaeff tarafından nikeldimetilglioksim kompleks yapısının izole edilmesiyle bu çalışmalar başlamış ve günümüzde de devam etmektedir. Dimetilglioksim bileşiğinin Ni(II) iyonu ile verdiği bis(dimetilglioksimato) Ni(II) kompleks yapısının oluşturduğu yapı Şekil 1.39’daki gibidir.



Şekil 1.39. Bis (dimetilglioksimato) Ni(II) kompleksi

Dimetilglioksim yapısı iki değerlikli kobalt iyonu ile farklı şekillerde reaksiyona girebilmektedir. Bu tepkimede Co(II), dimetilglioksim ile oktahedral kompleks (Şekil 1.40) vermektedir.



Şekil 1.40. Oktahedral dimetilglioksim'in Co(II) kompleksi

1.3.9. Oksimlerin kullanım alanları

Oksimler eczacılık, tarım, otomotiv sanayi gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Oksim bileşiklerinin, oksijen tutma, şelat oluşturabilme, biyolojik olarak kendi kendine parçalanabilme gibi özelliklerinin yanında biyolojik reaksiyonlarda ve fotokimyasallarda gösterdikleri önemli etkileri neticesinde birçok yerde bilinmekte ve hızla değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanlarının bulunduğu gözlenmiştir. Bunlardan bazılarını bakılacak olursa; anti-oksidant ve polimerin başlatıcı reaktifleri olarak,

yakıtların oktan miktarının arttırılmasında, boyar maddelerin ara ürünü şeklinde, önemli metallerin geri kazanılması sırasında, dokuma ve deri sanayinde yumuşaklığı ve su geçirmeme özelliğinin sağlanmasında, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçların yapısında (örneğin, sefalosporinler vb), fotoğrafçılıkta, hormonlarda katkı maddesi olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerin yapısında vs. kullanılmaktadırlar.

Oksimlerin koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi çok fazladır ve sanayideki önemli yerlerdeki kullanımı da günden güne çoğalmaktadır. Ayrıca son zamanlarda kanser tedavisinde anti-tümör etkilerinin bulunmasıyla beraber araştırmaların içerisinde kendine yoğun bir şekilde yer bulmuştur. Oksimler analitik, organik, anorganik, biyokimya ve endüstrinin birçok alanında değişik amaçlarla da kullanılabilmektedirler. Bazı oksim yapılarının ve onların çeşitli alkil, oksi alkil ve amino türevlerinin biyolojik ve fizyolojik aktif özelliklere sahip oldukları ayrıca boyaların ve motor yağlarının, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlı katkı maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir. Ayrıca kemirici ve yırtıcı hayvanların kontrolünde ve laboratuvarlarda kullanılırlar (Fessenden, 1993).

Metal şelatlarının yapısının kansere karşı olan önemli bir iyileştirici etkisi Furst (1963) tarafından belirlenmiş ve o zamandan bu yana bu bileşiklerin kanser tedavisinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Aynı zamanda halen kanser ilacı olarak kullanılan platin bileşiklerinin antitümör aktivitesiyle ilgili ilk keşif Rosenberg (1969) tarafından bildirildiğinden beri kalay kompleks yapıları da dahil olmak üzere birçok metal kompleksin yapısının antitümör aktivitesiyle ilgili denemeleri yapılmıştır. Özellikle 1990'lı yılların ardından konuyla ilgili sistemli çalışmalar artarak devam etmektedir.

Günümüzde ise oksim yapıları ve kompleksleri biyokimya, anorganik kimya, endüstriyel kimya ve analitik kimya gibi farklı kullanım alanları oluşturmıştır. Bu noktada da halen bu konularla alakalı önem arz eden çalışmalar aralıksız devam etmektedir.

1.4. Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya teorik kimyanın çok hızlı gelişen bir alt dalıdır. Bu konunun temelleri üç ana noktadan ayrılmaktadır. Kodların çözümüne bakıldığında hesaplamalı kimyada kullanılan çok sayıda kısaltma ve kodlanmış terim içermektedir. Teknik problemlerde ise hesaplamalar, programlar yardımıyla yapıldığından dolayı programlarının nasıl kullanıldığının tam olarak bilinmesi ve duruma hakim olunması gerekmektedir. Kontrollerde yapılan hesaplamaların kalitesinin iyi bilinmesi önem arz etmektedir.

Tek elektronlu sistemlerin dışında Schrödinger dalga denklemi analitik olarak çözümlenemediğinden, çok elektronlu sistemlerde nümerik çözümler bulunmuştur. Kuantum kimyasının içeriğine bakıldığında bu nümerik çözümleri yapmak amacıyla çeşitli yöntemler kullanıldığı görülmektedir. Bu hesapsal yöntemler ikiye ayrılmaktadırlar; bunlar moleküler mekanik ve kuantum mekaniğidir.

1.4.1. Kuantum kimyasal hesaplamalar

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimlerin hesaplanması klasik mekanik kuralları ile tanımlanmaktadır. Amber, Charm, Hyberchem moleküler mekanik program çeşitlerinden bazıları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemlere bakıldığında oldukça hızlı gerçekleşmektedir ve temeldeki sistemin enerjisini de tam olarak hesaplayabilmektedirler. Fakat bu yöntemlerle elektronik yapıya ait olan özellikler gözlenememektedir. Elektronik özelliklerin hesaplanamaması ve deneysel verilerin gerekli olması, bu metodun dezavantajlarından olduğu anlaşılmaktadır. En güzel ve iyi sonuç büyük sistemlerde alınamamaktadır.

Kuantum mekaniği newtonyum mekaniği ve klasik elektromanyetik teorilerden temel olarak daha teorik bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden atomik altı seviyede bu teorilerin açıklayamadığı tanımlamaları, daha tam ve kesin olarak açıklamayı sağladığı belirlenmiştir.

Moleküler modellemeye bakıldığında ise moleküllerin matematiksel modellerinin belirlenmesi suretiyle özelliklerinin yorumlanması için oluşturulan bir metod olduğu gözlenmiştir. Herhangi bir kuvvet alanına sahip olan moleküller için geometrilerini tahmin etmek için kullanılan modelleme olarak belirlenmiştir. Moleküler modellemede elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesinin, deneyden önce moleküle ait bir model oluşturulmasının, yetersiz deney verisi elde edilen çalışmalarda molekül yapısının analiz edilmesinin, moleküllerin konformasyonlarının, oluşum ısılarının (enerjilerinin) vb. bulunması noktasında oldukça fayda sağlandığı görülmüştür.

Moleküler mekanik yöntemlere bakıldığında klasik fizik yasaları kullanıldığı görülmektedir ve de moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemede oldukça başarılı oldukları belirlenmiştir. Moleküler mekanik hesaplamalara bakıldığında, moleküler sistemlerin elektronları hesaba katılmazken çekirdek etkileşimleri önem arz etmektedir. Elektronların etkileri direk olmasa bile kuvvet alanlarında parametre şeklinde yer almaktadır. Moleküler mekanik hesaplamalarına bakıldığında, ucuz maliyetli ve hızlı olmaları ile birlikte proteinler, polimerler ve enzimler gibi makro boyutlu yapılar için de kullanılabilmekte olmasının büyük bir avantaj sağladığı görülmüştür. Lakin molekülde bulunan elektronların hesaba katılmaması sebebiyle, elektronların etkileşimlerinin fazla yoğun bir durumda gerçekleştiği durumlarda kullanılamamaktadır (Kecel, S., 2005).

1.4.1.1. Ab-initio yöntemler

Kuantum mekaniği yöntemine dayanmaktadır ve bu yöntemlere bakıldığında molekül yapısına ve buna bağlı özelliklerin hesaplanmasında kullanılmaktadırlar. Hesaplama zamanı moleküler mekanik yöntemlere göre çok çok daha uzun sürmektedir. Gaussian, Gamess, Hyberchem, Cache vs. ab initio yöntemleri içeren bazı paket programları içermektedir. Ab-initio latince başlangıçtan bu yana demektir. İki matematiksel terim kullanılmaktadır. Bunlar HF ve DFT'dir. HF yönteminde; e-e etkileşimleri adına ortalama bir potansiyel temeli olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde, molekül geometrisinin ve

molekül frekanslarının tayini için uygun bir yöntem olduğu gözlenmiştir. DFT’de molekül dalga fonksiyonlarının yerine, elektron ihmaliyet yoğunluğu hesaplanmaktadır ve bu da molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha net sonuçları oluşturmaktadır.

Ab-initio yöntemlerinde molekülün yapısı ile bazı özellikleri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalar kuantum mekaniksel temeller doğrultusunda bulunmaktadır. Ab-initio yöntemlerine bakıldığında, çalışılan molekülün temel fiziksel sabitleri dışında deneysel herhangi bir veri kullanmadan schrödinger dalga denklemindeki yaklaşık bir çözümü oluşmaktadır (Jensen, F., 2007). Ab-initio hesaplamalarında, molekülün yapısı ve geometrik parametreleri hesaplanabilmektedir ve bu hesaplamalarda deneysel verileri içermeyen kuantum mekaniksel yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu tarzdaki hesaplamalara bakıldığı zaman ise Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) yaklaşımı ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) daha fazlaca kullanılmaktadır (Young, D.C, 2001).

1.4.1.2. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT)

DFT, potansiyel enerji yüzeyindeki global minimum yapılarına yakın geometrilerin güvenilir tahminleri oluşturmaktadır. DFT uygunluğu, moleküller arası etkileşimle ilgili olan bütün önemli bileşenlerin etkileşimlerini doğru ve net bir şekilde oluşturma üzerine bir programlama olduğu görülmektedir.

Yoğunluk fonksiyoneli kuramındaki (density functional theory-DFT) temel durum, bir elektronik sistemin içerisindeki enerjisinde ρ elektron yoğunluğunun olasılık terimleriyle nasıl yazılabileceğinin belirlenmesidir. N elektronlu bir sistemde $\rho(r)$ fonksiyonun uzayın belli bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu belirlemektedir. Sistemde E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli tanımlamaktadır. Elektronik enerjisinde, yoğunluk fonksiyoneli kavramının kullanılmasının nedeni, Thomas-Fermi yöntemi ve Hartree-Fock-Slater (ya da $X\alpha$ (Dill D., Dehmer,1974) yöntemi gibi bazı öncü ama faydalı yaklaşık modellerinin temel olmasından kaynaklanmaktadır. Fakat,

temel-hal enerjisinin ve bütün temel hal elektronik özelliklerinin elektron yoğunluğundan elde edilmesi ile ilgili ilk kez çalışmalar 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (HK) tarafından yapıldığı gözlenmektedir. DFT'nin ilerlemesindeki en önemli sebebin, ρ elektron yoğunluğundan elde edilebileceği bir dizi şeklinde tek-elektron eşitliğinin Kohn ve Sham (KS) tarafından türetilmesi olduğu gözlenmiştir. $P(r)$ elektron yoğunluğu fonksiyonunun kullanılması ile birlikte varyasyon yönteminin uygulanması ile ifade edilen $E[\rho]$ elektronik enerjisi için KS eşitlikleri türetilmiş ve bu eşitliklere bakıldığında elektronik enerji farklı farklı hesaplanan birkaç bileşen içermektedir, bu noktada kinetik enerji, coulomb itmesi, elektron-elektron etkileşmesi, elektron-çekirdek etkileşiminden başka geriye kalan değişim-korelasyon teriminin hepsindedir. Öz-uyumlu KS/DFT hesaplamaları bir SCF hesaplamasına benzeyen ardışık hesaplama yöntemidir. KS eşitliklerinin çözülmesi ile bir başlangıç KS orbitalleri dizisi oluşmaktadır ve devamında ise bu orbital dizisi elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır ve bu noktada ard arda işlemler yoğunluktaki ve değişim enerjisindeki fark belli bir aralık içinde oluncaya kadar devam etmektedir. Sonrasında ise elektronik enerji hesapları yapılmaktadır.

Geçiş metali içeren moleküller için HF hesaplamalarının sonuçlarının genellikle güvenilir olmadığı gözlenmiş olup, bunun tam aksine, geçiş metali içeren bileşiklerin DFT yapıları ve bağli enerjileri genellikle güvenilir olduğu bulunmuştur (Davidson, 2000). Metallerin ve alaşımlarının yapılarının manyetik yapıları DFT yöntemi ile araştırılabildiği görülmüştür. Bunun için ise açık kabuklu sistemler için türetilmiş olan yerel spin-yoğunluğu yaklaşımının (the local spin-density approximation-LSDA) kullanıldığı görülmektedir.

Hesaplamalı kimyanın en iyi bilinen uygulamalarından birine bakıldığında IR spektrumlarında öngörüde bulunmasıdır. Harmonik yaklaşımla bu yapılabilmektedir. Bu noktada bu tarzda yapılan hesaplamalardaki hata payının anharmonik frekans hesaplaması ile elde edilen frekans değerlerinden farklı bir durumu içermektedir. Fakat deneysel veriye yakın olan en net ve iyi yaklaşımı sağlamak gibi bir durum söz konusu değilse bile harmonik frekans verileri kabul edilebilmekte ve yaklaşık hesaplama ile işlemin yapılması önerilmemektedir

(Young, 2001). Nedeni ise anharmonik frekanslarının hesaplanmasının çok uzun sürmesidir. Bu sebeple aşırı fazla bir işlemci yükünü gerektirmektedir. Bu yaklaşımda, genellikle kısaltılmış olan ikinci derecede Taylor serisi şeklindeki potansiyel enerji fonksiyonu ile yapılabildiği gözlenmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında çok elektronlu bir sistemin gözlenebilir durumda olduğunu ve bütün özelliklerinin tek-tanecığın temel hal yoğunluğundan elde edilebileceğini ispatlamışlardır. Zamana bağlı hesaplamalarla ilgili yapılan bu öncü çalışmaların ilki olan zamana bağlı Thomas–Fermi modeline bakıldığında 1933 yılında Bloch tarafından önerilmiştir. Zamana bağlı yapılan bu hesaplamalar, Zangwill ve Soven tarafından zamana bağlı KS hesaplamaları tanımıyla gerçekleştirilmiştir.

TD-DFT yöntemleri kullanılarak uyarılma enerjisinin hesabına bakıldığında ilk adım değişim-korelasyon enerjisinde bazı farklı yaklaşımlar kullanılarak temel hal KS hesabının gerçekleştirilmesini amaçlamaktadır. Bunun neticesinde bir dizi KS orbitali ve KS özdeğeri oluşmaktadır. Bu özdeğerlere bakıldığında sistemdeki uyarılmış enerji fonksiyonelleri değildirler. Bu değerlerin, uyarılmış hale ait olan değerlerle ilişkili durumda olduğu belirlenmiştir. İkinci adıma bakıldığında ise TD-DFT kuramının temel eşitliği çözüldüğü görülmektedir. Bu eşitliğe bakıldığında korelasyon-değişim olarak tanımlanan ikinci bir fonksiyoneli bulunduğu görülmektedir. Bu adımlarda diğer çekirdek konumları için düzenli tekrarlanmaktadır. Bu yöntem Gaussian, HyperChem, Turbomole, QCHEM ve gibi pek çok kuantum kimyasal paket programının içerisinde yer almaktadır. Günümüzde TD-DFT sadece kimya biliminde değil biyolojide, katı hal fiziğinde ayrıca malzeme biliminde de oldukça farklı ve önemi giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalara bakıldığında DFT uygulamaları ilk olarak 30 yıl önce hesaplanmıştır. Günümüzdeki uygulamalara bakıldığında IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) yöntemi Malkin ve arkadaşları tarafından, GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals) yaklaşımı ise Schreckenbach ve Ziegler tarafından kullanıldığı tespit edilmiştir. DFT yöntemi değişim-korelasyon etkilerini içermesi sebebiyle büyük sistemler için oldukça

kolay uygulanabilmektedir. Kaupp ve arkadaşları DFT hesaplamalarında göreceli etkin çekirdek potansiyellerini (ECP) kullanarak kimyasal kaymanın göreceli etkilerinin olduğu gözlenmiştir.

Molekül kütlesi küçük atomların kimyasal kaymasının oldukça başarılı bir şekilde hesaplanabilmesine karşın büyük çekirdeklerin NMR'ını elde edilemediği gözlenmiştir. Kaupp ve arkadaşlarının yaptıkları ve kullandıkları pertürbasyon kuramı ile spin-orbital etkilerini hesaplayabilme başarısını göstermişlerdir. Schreckenbach ve Ziegler ise Pauli-tipi göreceli Hamilton operatörünü ile sabit-nüve yaklaşımını kullanmışlardır. Bu yöntemde hem küçük çekirdeklerdeki hem de büyük merkezdeki çekirdeklerin kimyasal kaymasının elde edilmesine olanak sağladıklarını gözlemişlerdir. Bu noktada bakıldığında ise büyük çekirdekli yapıların NMR'larının teorik çalışmaları mümkün görülmektedir.

1.5. Katalaz ve Katekolaz Enzim Aktivitesi

1.5.1. Katalaz enzim aktivitesi

Katalaz enziminin görevi hidrojen peroksitin oksijen ve suya dönüştürülmesini katalizlemektir. Hidrojen peroksit molekülü, katalaz enzimi tarafından parçalandığında canlı vücudu için çok tehlikeli ve zararlı bir serbest radikal olduğu bilinen $\cdot\text{OH}$ radikalinin öncülü olarak davranmaktadır. Bu da radikalın hücrede tam anlamıyla kalıcı hasarların oluşmasına neden olmaktadır. 1818 yılında Louis Jacques Thenard tarafından keşfedilmiş olan bu enzim, hidrojen peroksitin oksijen ve suya dönüştürülmesini katalizlemesiyle beraber hidrojen peroksitin hücresel moleküllere zarar vermesini önleyen koruyucu bir enzim olarak işlev görmektedir.

Katalaz enzimi birçok yerde olmakla birlikte örnek verilecek olursa patatesin ve havucun içerisinde de bulunmaktadır. Katalaz enziminin birçok görevi vardır. Bunlardan birtanesi besinlerde bulunan peroksidazı açığa çıkarmaktır. Bu enzim, hidrojen peroksit molekülünün substrat olarak işlev sağlamasında onu

hem elektron vericisi hem de elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır (Lanir ve Schejter, 1975; Jones ve Masters, 1976; Nicholls vd., 2000; Robertson, 2004). Birçok *in-vivo* ortamlarda peroksidaz aktivitesinde katalazın tercih edildiği anlaşılmıştır. Katalaz enzimi kan yapısında, kemik iliğinde, mukoz membranlarda, böbrek ve karaciğerde de bulunmaktadır. Ana amacı ise oksidazlar tarafından ortaya çıkan hidrojen peroksiti yok etmektir.

1.5.2. Katekolaz enzim aktivitesi

Polifenol oksidaz molekülünde kofaktör olarak görev yapan ve bakır iyonu içeren oksido redüktaz sınıfına sahip bifonksiyonel bir enzim olarak bilinmektedir. Moleküler oksijenin varlığında iki reaksiyonda görev alarak katalizleme işlemini gerçekleştirir. Bunlar ise monofenol bileşiklerinin *o*-difenol molekülüne hidroksilasyonu (kresolaz aktivitesi) ve *o*-fenol bileşiklerinin *o*-kinon yapılarına oksidasyonu şeklinde karşımıza çıkmaktadır (katekolaz aktivitesi), (Laurila, 1998).

Enzimin sistematik adına bakılacak olursa; monofenol, L-dopa: oksijen oksido redüktaz şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Bununla beraber enzim yapısının katalizlediği substrata göre nadir kullanılan adları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, difenol oksidaz, monofenol oksidaz, fenolaz, kresolaz, *o*-difenolaz, pirokatekol oksidaz, katekol oksidaz, tirozinaz, klorogenik oksidaz, *o*-difenol oksido redüktaz, monofenol monooksidaz difenol oksidaz ve dopa oksidaz yapılarıdır (White ve White, 1997). Polifenol oksidaz enziminin bulunduğu yerler; bitkiler, kabuklu deniz hayvanları, mikroorganizmalar ve özellikle de funguslardır (Pomerantz, 1963; Simpson vd., 1988). İlk kez 1856 yılında Schoenbein tarafından mantarların yapısında olduğu keşfedilen bu enzim yapıları doğada yaygın halde bulunurlar (Whitaker, 1972). Bu grubun ortak özelliğinde ise moleküler oksijen varlığında fenollerin oksidasyonunun katalizleme kapasitelerinin var olmasıdır (Shi vd., 2002). Bitkilerin içerisinde bulunan polifenol oksidaz enziminin solunum sisteminin içerisinde, indirgenme-yükseltgenme potansiyelini düzenlemede, antibiyotik etkilerinde ve yara iyileşmesinde ciddi bir rol oynadığı belirlenmiştir. Bitki hücrelerinde

bulunan polifenol oksidaz enziminin, bulunduğu yerlere göre farklılık göstermesi ile birlikte çoğunlukla hücrelerin plastitlerinde bulunmaktadır. Bu nedenle, vakuollerde bulunan fenolikler substratlardan farklı bölgelerde yer alırlar (Vaughn vd., 1988). Polifenol oksidazlar doğada fazlasıyla bulunmaktadır. Ayrıca canlı hücrelerin yapısında hayati işlemler için de önemli bir yere sahiptirler (Ziyan, 1998).

Koordinasyon molekülleri ve yapısında oksim grubu bulunduran bileşikler tıp, analitik kimya, biyokimya, çevre, tekstil gibi birçok alanda kullanılmakta olup yenileri de bu veya buna benzer alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Bu sebeple yeni oksim moleküllerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve bazı özelliklerinin belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Bu amaç doğrultusunda bu çalışmada yapısında oksim grubu bulunan literatürde kaydına rastlanmayan üç yeni ligand ve bu ligandların Cu(II) ve Mn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Çıkış maddesi olarak bifenil kullanılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil ve bu bileşik alkinitrit ile oksimlenerek 4-bifenilhidroksimoilklorür elde edilmiştir. Bu kloroketooksimin ikisi aromatik halka içeren üç farklı amin ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucunda istenilen aminoketooksim ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların etanol ortamında Cu(II) ve Mn(II)'nin asetat tuzlarının reaksiyonuyla her bir ligandın mononükleer kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları, elemental analiz, ICP-OES, ^1H ve ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık ölçümleri ve termal analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin kuantum kimyasal hesaplamaları DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda her bir molekülün optimize geometrileri, geometrik parametreleri, moleküler elektrostatik potansiyel diyagramları, spektral verileri ve HOMO-LUMO'ları elde edilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin katalaz ve katekolaz-benzeri enzimatik aktiviteleri sırasıyla hidrojen peroksitin disproporsiyonu ve 3,5-di-t-bütilkatekolün 3,5-di-t-bütilkinona yükseltgenmesi reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri incelenmek suretiyle tespit edilmiştir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Literatür Özeti

Coropceanu vd. (2012), 1,2-sikloheksandiondioksim ve onun mononükleer Cd(II) ve Zn(II) komplekslerini hazırlamış ve yapılarını açıklamışlardır. Sonuç olarak merkezi metallerin farklı ligandların stereokimyası üzerinde etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır.

Dede vd. (2018), [2-(bifenil-4-il)-2-(2-(1-(bifenil-4-il)-2-(hidroksiimino)etilidenamino)etilimino)asetaldehitoksim] (BPHEO) ligandını ve bu ligandın homodinükleer Cu(II) kompleksini $[Cu_2(L)(H_2O)(fen)](ClO_4)_2$ sentezleyerek farklı fiziksel tekniklerle karakterize etmişlerdir. Ligand ve komplekslerin karakterizasyonu için ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, molar iletkenlik, manyetik moment ölçümleri ve termal analiz çalışmaları kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin teorik hesaplamaları yapılmış ve enzimatik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Dede vd. (2009), yeni diimin-dioksim ligandı içeren homo ve heteronükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve sentezlenen bu bileşiklerin katalitik aktivite, DNA'nın yarılması ve solvent ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bakır metalinin diğer geçiş metallerine göre sulu ortamdan daha etkili bir şekilde uzaklaştırıldığını belirlemişlerdir.

Gümüş vd. (2017), 3-hidroksi-4-hidroksiiminometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyumiyodür $[C_9H_{13}IN_2O_3]$ molekülünün optimize geometrisini gaz fazında ve DFT/B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanmışlardır. Ayrıca bu molekülün titreşim frekansları ve moleküler sınır orbital (HOMO ve LUMO) enerjileri de elde edilmiştir.

İlkimen vd. (2008), anti-kloroglioksim (gly) ile p-toluidinin (ptol) reaksiyonundan (1Z,2E)-N'-hidroksil-2-hidroksiimino-N-p-tolil-asetamit ligandını literatüre benzer olarak sentezlemişlerdir. Daha sonra bu ligandın Fe(II) ve

Zn(II) komplekslerini elde etmişler ve yapılarını elemental analiz, ICP-OES, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Karakoç vd. (2019), yeni altı dişli Schiff bazı ligandı (HBME) ve bu ligandın Mn(II) ve Mn (III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen moleküllerin yapıları elemental analiz, ICP-MS, bazı spektroskopik teknikler, termal analiz, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatılmıştır. HBME ve metal komplekslerinin kuantum kimyasal hesaplamaları DFT yöntemi 6-311G(d,p) ve LANL2DZ temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmış ve ayrıca moleküllerin katalaz-benzeri enzimatik aktiviteleri de incelenmiştir.

Karipcin ve Arabalı (2006), AlCl_3 varlığında bifenili kloroasetil klorür ile etkileştirerek 4-(kloroasetil) bifenili sentezlemiş daha sonra bu bileşiği asidik ortamda alkilnitrit ile etkileştirerek 4-bifenilhidroksimoil klorürü elde etmişlerdir. 4-Bifenilhidroksimoilklorürün etanollü ortamda dört farklı aminle (p-toluidin, p-kloroanilin, pirolidin, 4-aminoasetofenon) reaksiyonu sonucu 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifeniller (ketooksimler) sentezlenmiş ve bu ketooksimlerin Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Zn(II) kompleksleri izole edilmiştir.

Pir vd. (2013), piridin ve pirimidin bileşiklerinin temel durumunda geometrik, elektronik ve spektroskopik özelliklerini HF ve B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel setini kullanarak incelemişlerdir. Piridin ve pirimidin bileşiklerinin geometrik parametreleri, NMR kimyasal kayma değerleri, HOMO-LUMO enerjileri, bazı elektronik özellikleri hesaplanmış, NLO ve NBO analizleri de gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hesaplama yöntemiyle elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Salem vd. (2015), hidrazon oksim ligandlarından türetilen Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin, spektral ve yapısal çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen nötral dinükleer Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin yanı sıra katyonik

dinükleer Cu(II) komplekslerinin yapıları elemental analiz yöntemi, UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.

Sezgin vd (2021), yeni bir ligand olan 4-hidroksi-3-(3-piridinazo)-kumarin (HPYC) ve bunun Cu(II) ve Mn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşikler elemental analiz, ICP-OES, FT-IR, XRD, termal analiz, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Serbest ligandın (HPYC) karakterizasyonunda ayrıca ^1H - ve ^{13}C -NMR teknikleri de kullanılmıştır. Sentezlenen moleküllerin temel durumda optimize edilmiş moleküler geometrileri, kimyasal kaymaları, titreşim frekansları, HOMO-LUMO enerjileri ve moleküler elektrostatik potansiyel diyagramları, 6-311G(d,p) temel seti ile DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Shakdofa vd. (2020), yaptıkları çalışmada 3-(2-(2,4,6-triklorofenil)hidrazon)bütan-2-onoksim molekülünü ve bunun 13 mononükleer metal kompleksini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapıları, fiziksel, analitik ve spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Analitik ve spektroskopik veriler metal:ligand oranının komplekslerde 1:1 ve 1:2 olduğunu göstermiştir. Ayrıca ligand ve komplekslerin kuantum kimyasal hesaplamaları da gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz çalışmalarında bileşiklerin farklı basamaklar üzerinden bozunduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan bileşiklerin antimikrobiyal testleri de yapılmış olup ligandın herhangi bir aktivitesi gözlenmezken komplekslerin değişik oranlarda aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir.

Triller vd. (2003), bir dizi mononükleer mangan bileşiklerini sentezlemişler ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca sentezledikleri molekülleri, 3,5-di-t-bütilkatekolün katalitik oksidasyonu (katekolaz aktivitesi) reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri açısından incelemişler ve bileşiklerin yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır.

Vieria vd. (2021), yaptıkları çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak A-230, A-232, A-242 ve A-262 molekülerinin, spektroskopik ve elektronik özelliklerini B3LYP ve M06-2X hibrit değişim korelasyonu ile hesaplamışlardır. Maddelerin kızılötesi, raman aktivitesi, morötesi görünür, elektronik dairesel dikroizm ve nükleer manyetik rezonans spektrumları kullanılarak yapılarını teorik olarak aydınlatılmaya çalışmışlardır.

Warad vd. (2018), dipiridin-2-ilmetanon oksim bileşiği ($C_{11}H_9N_3O$) di-2-piridilketon kullanılarak elde etmişlerdir. Bu oksim ligandı ve komplekslerinin yapıları IR, EI-MS, elemental analiz, UV-Vis, 1H -NMR, TG gibi bazı yöntemler yardımıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca oksim ligandının X-ray analizi de yapılmıştır. Ligandın moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı ve bağ uzunluğu, bağ açısı gibi bazı geometrik parametreleri de hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Yalçın vd. (2015), 4-(metilsülfanil)fenilboronik asit molekülünün yapı ve titreşim frekanslarını DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplamış ve en düşük enerjili konformasyonunu tespit etmiştir. Hesaplanan geometrik parametreler ve titreşim frekansları deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış ve uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Zippel vd. (1996), benzimidazol içeren iki yeni üç dişli ligand sentezleyip bunların dinükleer Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ayrıca sentezlenen komplekslerin katekol oksidaz aktivitelerini de incelemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Aldrich, Fluka ve Merck vb firmalardan elde edilmiştir. Bu çalışmalarda yapılan deneylerde bifenil, n-heksan, kloroasetiklorür, 3,5-dikloranilin, 4-aminobenzoik asit, 2-aminopropanol, hidrojen peroksit, imidazol, 3,5-DTBK, N,N-dimetilformamit, diklormetan, kloroform, etanol, metanol, HCl, NaHCO₃, izopentilnitrit, dietileter, AlCl₃ maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bazı ara maddeler ise laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.2. Kullanılan Aletler

¹H- ve ¹³C-NMR Spektrometresi: Bruker AVANCE III 400 MHz

(Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi-GİRESUN)

IR Spektrofotometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR

(Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA)

Termal Analiz: Seiko SII TG/DTA 7200

(Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi-BURDUR)

UV-Vis Spektrofotometresi: PG T80+

(Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA)

Elemental Analiz: LECO CHNS-932

(Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi-İSPARTA)

ICP-OES: Perkin Elmer Optima 5300DV

(Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi-ISPARTA)

Manyetik Duyarlılık: Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi

(Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

İletkenlik Ölçümleri: Optic Ivymen System

(Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

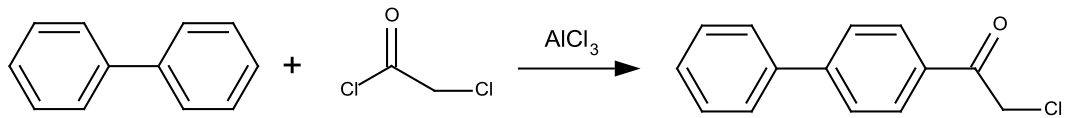
Erime Noktası Tayini: IA 9100 Electrothermal Digital Melting Point Apparatus

(Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

3.3. Deneysel Bölüm

3.3.1. Oksimlerin sentezi

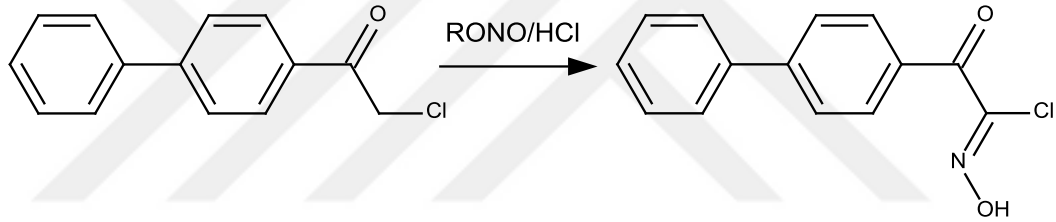
3.3.1.1. 4-(Kloroasetil) bifenilin sentezi



Yukarıdaki madde literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karıpcin ve Arabalı, 2006; Dede, 2007). Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli cam balona 0,22 mol (29,33 g) AlCl₃ ilave edilmiş; üstüne 0,20 mol (22,59 g; 15,93 mL) kloroasetil klorürün 60-70 mL diklormetandaki çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen bu karışım tuz-buz banyosunun içinde -10°C'ye kadar soğutulmuş ve üzerine yavaş yavaş 40 mL diklormetanda çözünen 0,2 mol bifenil (30,84 g) 1-1,5 saatte damla damla eklenmiştir. Bu esnada sıcaklığın

-5°C'nin üstüne ulaşmamasına dikkat edilmiştir. Daha sonra karıştırma işlemine 4-5 saat daha devam edilmiş olup meydana gelen kiremit renkli bu karışım bir gece bekletilmiştir. Ardından bu karışım yavaş yavaş ve azar azar 300 g buz ve 10 mL derişik HCl çözeltisi üzerine karıştırılarak eklenmiştir. Kalıntı süzölmüş ve çökeleğe yeterince kloroform eklenip ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Su ve organik faz birbirinden ayrıldıktan sonra, organik faz pH 5 oluncaya kadar %1'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Madde CaCl₂ bileşiiyle kurutulmuştur. Hemen sonrasında ise çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Sonuçta elde edilen açık sarı renkli katı madde etanolle birkaç kez kristallendirilme işlemiyle birlikte saflaştırılmıştır (E.N: 114°C, Verim: %45).

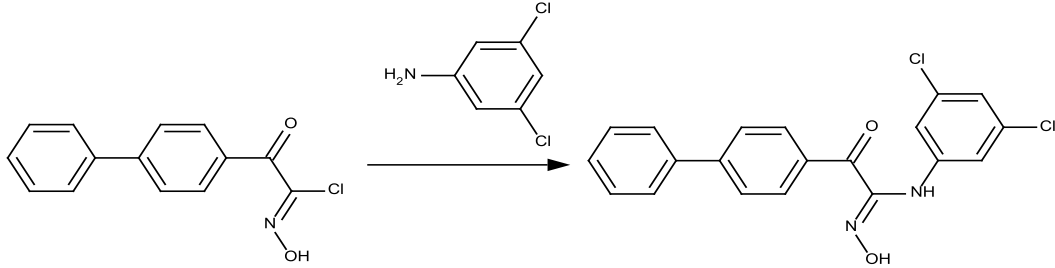
3.3.1.2. 4-Bifenilhidroksimoilklorürün (kloroketooksim) sentezi



Yukarıdaki madde literatüre uygun şekilde sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karipcin ve Arabalı, 2006). 0,02 mol (4,61 g) 4-(kloroasetil)bifenil tartılarak 60 mL kloroformda çözülmüş ve bu çözelti üç boyunlu yuvarlak dipli balona eklenmiştir. 0°C'ye kadar soğutulan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiden 15 dakika kadar kuru HCl gazı geçirilmiş ve çözeltinin HCl açısından doygun olması sağlanmıştır. Yaklaşık olarak 15 mL kloroformda çözülmüş 0,022 mol (2,58 g; 2,95 mL) izopentil nitrit bir damlatma hunisi yardımıyla çözeltiye yavaş yavaş ilave edilmiştir. Damlatma işlemi esnasında çözeltiden kuru HCl gazının geçme işlemi devam etmiştir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 3-4 saat kadar çözeltiden HCl geçme ve karıştırma işlemi sürdürölmüş olup, karışım bir gece bekletilmiştir. Krem rengi çökelti 1 gün sonra süzölmüş ve eter-hekzan ile kristallendirilmiştir. Kristallendirilerek saflaştırılan madde süzölmüş, yıkanmış ve etövde kurutulmuştur (E.N: 169°C, Verim: %56).

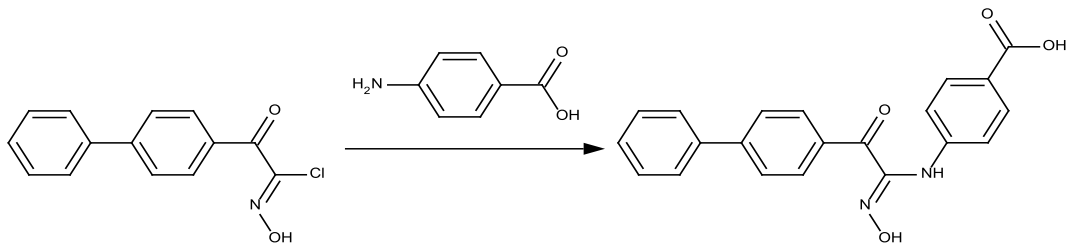
3.3.2. Ligandların sentezi

3.3.2.1. 2-([1,1'-Bifenil]-4-il)-N-(3,5-diklorofenil)-N'-hidroksi-2-oksoasetimitamitin sentezi (HL¹) (1)



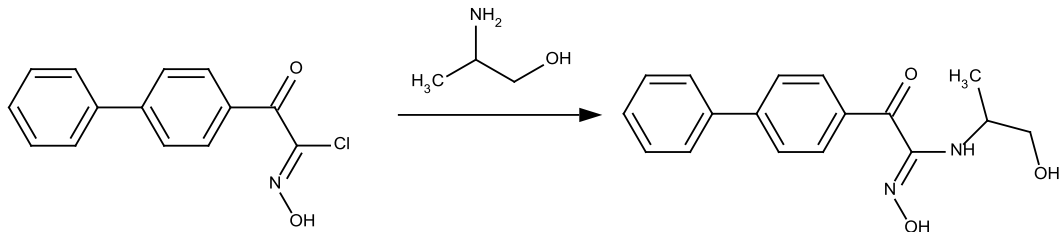
0,015 mol (3,89 g) 4-bifenilhidroksimoil klorür tartılmış ve 50 mL etanolde çözülerek 0°C'nin altına kadar soğutulmuştur. Daha sonra, sıcaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 0,030 mol (11,55 g) 3,5-dikloranilinin etanolde hazırlanmış çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Oluşan karışım soğuk ortamda yaklaşık 2 saat, devamında ise oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiş ve çöken madde süzölmüş ve sırasıyla %1'lik NaHCO₃, su ve etanolle yıkanıp, P₂O₅ ortamında kurutulmuştur.

3.3.2.2. (2-([1,1'-Bifenil]-4-il)-N'-hidroksi-2-oksoasetimidoamido) benzoik asitin sentezi (HL²) (4)



0,015 mol (3,89 g) 4-bifenilhidroksimoil klorür tartılmış ve 50 mL etanolde çözülerek 0°C'nin altına kadar soğutulmuştur. Daha sonra, sıcaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 0,030 mol (10,80 g) 4-aminobenzoik asidin etanolde hazırlanmış çözeltisi damla damla eklenmiştir. Oluşan karışım soğuk ortamda 2 saat, oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiş ve çöken madde süzölmüşünden sonra da sırasıyla %1'lik NaHCO₃, su ve etanolle yıkanıp, P₂O₅ bileşiğiyle kurutulma işlemine tabi tutulmuştur.

3.3.2.3. 2-(Bifenil-4-il)-N'-hidroksi-N-(1-hidroksipropan-2-il)-2-oksoetanimitamitin sentezi (HL³) (7)



0,015 mol (3,89 g) 4-bifenilhidroksimoil klorür tartılmış ve 50 mL etanolde çözülerek 0°C'nin altına kadar soğutulmuştur. Daha sonra, sıcaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 0,030 mol (8,94 g) 2-aminopropanolün etanolde hazırlanmış çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Oluşan karışım soğuk ortamda yaklaşık 2 saat, oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda çöken madde süzölmüş ve sırasıyla %1'lik NaHCO₃, su ile beraber etanolle yıkanmış ve P₂O₅ üzerinde kurutulmuştur.

3.3.3. Komplekslerin sentezi

3.3.3.1. HL¹ ligandının mononökleer Cu(II) (2) ve Mn(II) (3) komplekslerinin sentezi, [M(L¹)₂(H₂O)₂]

50 mL'lik bir balonda 0,002 mol (0,77 g) 2-([1,1'-bifenil]-4-il)-N-(3,5-diklorofenil)-N'-hidroksi-2-oksoasetimitamit 10 mL etanol içerisinde çözölmek üzere yine 10 mL etanol içerisinde çözölmüş 0,001 mol (0,20 g) Cu(CH₃COO)₂·H₂O veya 0,001 mol (0,25 g) Mn(CH₃COO)₂·4H₂O metal tuzu eklenmiştir. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 60°C'de 2 saat karıştırmıştır. Oluşan bu ürün süzölmüş, su, soğuk etanol ve dietileter ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur.

3.3.3.2. HL² ligandının mononükleer Cu(II) (5) ve Mn(II) (6) komplekslerinin sentezi, [M(L²)₂(H₂O)₂]

50 mL'lik balonda 0,002 mol (0,72 g) 4-(2-([1,1'-bifenil]-4-il)-N'-hidroksi-2-oksoasetimidoamido) benzoik asit 10 mL etanol yapısında çözülüp ve üzerine yine 10 mL etanol içerisinde daha önceden çözülerek hazırlanmış 0,001 mol (0,20 g) Cu(CH₃COO)₂·H₂O veya 0,001 mol (0,25 g) Mn(CH₃COO)₂·4H₂O metal tuzu ilave edilmiştir. Elde edilen bu karışım geri soğutucu altında 60°C'de 2 saate yakın karıştırılmıştır. Oluşan bu ürün süzülüp, su, soğuk etanol ve dietileter ile yıkanmış ve son olarak etüv içerisinde kurutulmuştur.

3.3.3.3. HL³ ligandının mononükleer Cu(II) (8) ve Mn(II) (9) komplekslerinin sentezi, [M(L³)₂(H₂O)₂]

50 mL'lik bir balonda 0,002 mol (0,60 g) 2-(bifenil-4-il)-N'-hidroksi-N-(1-hidroksiopropan-2-il)-2-oksoetanimitamit 10 mL etanolde çözülüp, üzerine yine 10 mL etanol içinde daha önceden çözülerek hazırlanmış 0,001 mol (0,20 g) Cu(CH₃COO)₂·H₂O veya 0,001 mol (0,25 g) Mn(CH₃COO)₂·4H₂O metal tuzu eklenmiştir. Yeni oluşan bu karışım geri soğutucu altında 60°C'de yaklaşık olarak 2 saat karıştırılmıştır. Oluşan bu ürün süzölmüş, soğuk etanol, su ve dietileter ile yıkanarak etüvde kurutulmaya bırakılmıştır.

3.4. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Sentezlenen bileşiklerin tüm kuantum kimyasal hesaplamaları Gaussian 09 (Frisch vd., 2009), tüm görüntüleme işlemleri ise GaussView 5.0.9 (Dennington ve Keith, 2009) program paketleri kullanılarak yapılmıştır. Bileşiklerin optimize geometrileri, titreşim frekansları ve HOMO-LUMO sınır orbitalleri, B3LYP seviyesindeki DFT yöntemi kullanılarak 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır (Becke, 1988; Lee vd., 1992). Komplekslerdeki metal atomları için LANL2DZ etkin çekirdek potansiyelleri kullanılmıştır (Hay ve Wadt 1985; Wadt ve Hay 1985). Titreşim frekansı hesaplamalarındaki sistematik hataların düzeltilmesi amacıyla 1700 cm⁻¹'in altındaki frekanslar 1,0119 ile 1700 cm⁻¹'in üzerindeki frekanslar ise 0,9682 ile çarpılmıştır (Merrick vd., 2007).

Ligandların ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları ve kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında GIAO (Wolinski vd., 1990; Ditchfield, 1974; Cheeseman, 1996), UV-Vis spektrumları ve bu spektrumlardaki elektronik geçişlerin hesaplanmasında TD-DFT yöntemleri kullanılmıştır (Bauernschmitt vd., 1997). Bileşiklerin elektronik geçişlerine olan molekül orbital katkıları ise GaussSum 3.0 programı kullanılarak hesaplanmıştır (O'boyle, 2008).

3.5. Enzimatik Aktivite Çalışmaları

3.5.1. Katalaz-benzeri aktivite

Bu enzimatik aktivite çalışması literatürde bazı küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Kaizer vd., 2005). Komplekslerin katalaz-benzeri aktiviteleri herbirinin H_2O_2 ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan O_2 gazının hacimsel olarak incelemesiyle çalışılmıştır. Bu amaçla 0,005 mol kompleks ve 50 mg imidazol, 10 mL DMF içerisinde çözölmüş ve oda sıcaklığında su banyosunda bulunan iki ağızlı yuvarlak dipli balona konmuştur. Ağızlardan birtanesi içi su dolu bürete bağlı diğeri ise kauçuk bir tıpa ile kapatılmıştır. Çözelti karıştırılırken 1,33 mmol H_2O_2 bir mikro şırınga yardımıyla kauçuk tıpa kapalı kısımdan çözeltiye ilave edilmiştir. Açığa çıkan O_2 gazı birer dakikalık periyotlar ile hacimsel olarak kaydedilmiştir. Elde edilen bu değerlerden hareketle her bir dakikada disproporsiyona uğrayan H_2O_2 sayısı da hesaplanmıştır.

3.5.2. Katekolaz-benzeri aktivite

Bu enzimatik aktivite çalışması literatürde bazı küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Reim ve Krebs, 1997). Katekolaz-benzeri aktivite çalışmalarını gerçekleştirebilmek amacıyla her bir kompleksin 1×10^{-4} M'lık metanol çözeltisi hazırlanmıştır. Substrat olarak kullanılan 3,5-DTBK'ün 50 eqv'lik (5×10^{-3} M) çözeltisi metanol kullanılarak elde edilmiştir. Bu iki çözeltiden eşit miktarda alınarak oluşturulmuş çözeltinin dalga boyu taraması köre karşı 300-600 nm arasında zamana karşı yapılmıştır. 400 nm'deki görölen absorbans artışı ürün olan 3,5-DTBQ için karakteristiktir. 3,5-DTBK'ün 3,5-DTBQ'a

yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gözlenen hız sabiti ($k_{göz}$) aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilmiştir.

$$\log(A_{\infty}/A_{\infty}-A_t)=(k_{göz})t$$

Buradaki A_{∞} ve A_t , 3,5-DTBQ'un sırası ile ∞ ve t anındaki absorbans değerlerine karşılık gelmektedir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde sentezlenen ligandların ve bunların mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin manyetik duyarlılık, iletkenlik, renk, verim, erime noktası, deneysel ve teorik elemental analiz sonuçları, deneysel ve teorik ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri, deneysel ve teorik FT-IR spektrumlarında gözlenen titreşim frekansları, deneysel ve teorik UV-Vis spektrumundaki elektronik geçişlere ait dalga boyları ve termal analiz (TG-DTG) sonuçları verilmiştir. Ayrıca ligand ve komplekslerin hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı ($^\circ$) değerlerine de bu kısımda yer verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin tüm deneysel ve teorik ^1H - ve ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis spektrumları ve TG-DTG diyagramları EKLER kısmında toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ligandların ve bu ligandların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları

Bileşikler	μ_{eff} (BM)	İletkenlik $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Renk (%Verim)	EN ($^\circ \text{ C}$)	Teorik (Deneysel) %				
					C	H	N	Cu	Mn
HL ¹	-	-	Açık Kahverengi (65)	88	62,34 (62,65)	3,60 (3,45)	7,27 (7,39)	-	-
[Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	1,75	5	Kahverengi (55)	160	55,33 (55,03)	3,46 (3,31)	6,46 (6,24)	7,32 (7,25)	-
[Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	5,88	10	Siyah (51)	110	55,88 (55,55)	3,49 (3,25)	6,52 (6,26)	-	6,40 (6,65)
HL ²	-	-	Sarı (69)	120	70,00 (70,27)	4,44 (4,30)	7,78 (7,92)	-	-
[Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	1,92	10	Yeşil (45)	150	61,65 (61,85)	4,16 (4,12)	6,85 (6,98)	7,77 (7,70)	-
[Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	5,55	5	Siyah (58)	172	62,30 (62,51)	4,20 (4,08)	6,92 (6,72)	-	6,40 (6,26)
HL ³	-	-	Sarı (84)	145	68,46 (68,34)	6,04 (5,96)	9,40 (9,69)	-	-
[Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]	1,97	20	Siyah (63)	173	58,83 (58,66)	5,48 (5,62)	8,08 (8,22)	9,16 (9,27)	-
[Mn(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]	5,37	25	Koyu kahverengi (65)	160	59,56 (59,35)	5,55 (5,69)	8,18 (8,40)	-	8,03 (8,28)

Çizelge 4.2. Ligandların deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri, δ (ppm)

Bileşikler	Metod	H _{Oksim}	H _{Aromatik}	H _{Alifatik}	H _{Amin}
HL ¹	Deneysel	9,02 (s,1H)	6,73-8,14 (m,12H)	-	6,51 (s,1H)
	Teorik	6,98	6,70-8,48	-	5,85
HL ²	Deneysel	9,21 (s,1H)	7,19-8,56 (m,13H)	6,85 (s,1H)	6,98 (s,1H)
	Teorik	7,04	6,95-8,48	6,06	6,07
HL ³	Deneysel	8,46 (s,1H)	7,24-8,12 (m,9H)	4,24 (m,1H) 3,73 (d,2H) 1,26 (d,3H)	6,98 (s,1H)
	Teorik	6,27	7,69-8,85	3,52 1,84 1,32	6,38

Çizelge 4.3. Ligandların deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^{13}C -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri, δ (ppm)

Bileşikler	Metod	C _{Karbonil}	C _{Oksim}	C _{Aromatik}	C _{Alifatik}
HL ¹	Deneysel	189,05	149,66	126,36-150,25	-
	Teorik	191,05	153,26	120,36-149,67	-
HL ²	Deneysel	187,04	153,38	126,34-150,86	172,87 (karboksil)
	Teorik	191,36	153,16	120,75-150,02	167,29 (karboksil)
HL ³	Deneysel	188,25	148,56	126,34-147,08	29,40 67,81 71,68
	Teorik	189,98	152,22	129,62-151,61	26,74 65,93 73,64

Çizelge 4.4. Ligandların ve metal komplekslerinin deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde hesaplanmış karakteristik IR değerleri (cm⁻¹)

Bileşikler	Metod	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})_{(\text{oksim})}$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
HL ¹	Deneysel	3242y	3313g	1576o	1450g	1526g	-	-
	Teorik	3241	3212	1570	1437	1501	-	-
[Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	Deneysel	3454y	3342z	1579g	1432g	1517g	514z	447z
	Teorik	3413	3340	1587	1427	1492	516	446
[Mn(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	Deneysel	3448y	3338o	1586g	1438o	1508z	529o	435z
	Teorik	3432	3392	1595	1426	1490	535	458
HL ²	Deneysel	3338y	3377z	1579g	1426o	1529g	-	-
	Teorik	3240	3249	1577	1415	1513	-	-
[Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	Deneysel	3576z	3394z	1601o	1392g	1517g	576z	449z
	Teorik	3512	3279	1598	1400	1494	569	438
[Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	Deneysel	3508z	3391z	1602g	1398g	1518o	542o	451z
	Teorik	3485	3300	1598	1396	1494	559	472
HL ³	Deneysel	3490y	3362z	1596g	1413g	1553o	-	-
	Teorik	3582	3248	1603	1393	1502	-	-
[Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]	Deneysel	-	3352o	1604g	1386g	1538g	545z	436z
	Teorik	3502	3360	1614	1371	1498	532	443
[Mn(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]	Deneysel	3406o	3381y	1602z	1402o	1541o	526z	451z
	Teorik	3427	3358	1613	1381	1493	536	456

g: güçlü, o: orta, y: yayvan, z: zayıf

Çizelge 4.5. Ligandların etanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış elektronik geçişlere ait dalga boyu, osilatör gücü ve molekül orbitallerinin temel katkı oranları

Ligand	Elektronik Geçişler	Deneysel		Teorik [TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p)]			
		λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	Osilatör Gücü (f)	Molekül Orbitallerin Temel Katkı Oranları
HL ¹	$n \rightarrow \pi^*$ amin	374	3,315	382	3,246	0,0154	H1→L (91%)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ amin	315	3,936	317	3,911	0,4743	H1→L (80%)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ benzen	296	4,189	312	3,974	0,1855	H4→L (37%) H6→L (24%) H1→L (17%)

Çizelge 4.5. Ligandların etanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış elektronik geçişlere ait dalga boyu, osilatör gücü ve molekül orbitallerinin temel katkı oranları (devamı)

HL²	n → π* amin	365	3,397	390	3,179	0,0320	H1→L (92%)
	π → π* amin	313	3,961	318	3,899	0,4055	H1→L (68%)
	π → π* benzen	296	4,189	314	3,949	0,3296	H1→L (26%) H3→L (25%) H4→L (18%) H6→L (12%)
HL³	n → π* amin	376	3,297	365	3,397	0,1212	H1→L (97%)
	π → π* amin	320	3,875	324	3,823	0,2662	H1→L (67%) H5→L (25%)
	π → π* benzen	298	4,161	318	3,899	0,2081	H5→L (53%) H1→L (31%)

Çizelge 4.6. Komplekslerin DMF çözücüsü içerisinde elde edilmiş deneysel elektronik geçişlerine ait dalga boyları (nm)

Bileşikler	π → π* benzen	π → π* amin	n → π*	Yük Aktarım	d → d
[Cu(L¹)₂(H₂O)₂]	295	325	-	425	-
[Mn(L¹)₂(H₂O)₂]	295	306	383	485	-
[Cu(L²)₂(H₂O)₂]	281	-	368	508	632
[Mn(L²)₂(H₂O)₂]	293	302	361	507	652
[Cu(L³)₂(H₂O)₂]	295	320	376	508	594
[Mn(L³)₂(H₂O)₂]	280	312	-	-	-

Çizelge 4.7. Ligandların termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Bileşikler	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam Kütle kaybı		
HL¹	150-460	180,280	77 (77,7)	77 (77,7)	1 mol bifenil grubunun kaybı ve 1 mol 3,5-diklorofenil kaybı	-
	460-	920	-	-	-	Bozunma devam ediyor
HL²	25-150	-	5,00 (4,72)	5 (4,72)	1 mol -OH grubunun kaybı	-
	150-210	195	8,00 (7,78)	13 (12,50)	1 mol karbonil grubunun kaybı	-
	210-290	250	43,00 (42,50)	56 (55)	1 mol bifenil grubunun kaybı	-
	290-485	320	25,00 (25,28)	81 (80,28)	1 mol bifenil grubunun ve 1 -NH- grubunun kaybı	-
	485-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor
HL³	90-190	-	6,00 (5,70)	6,00 (5,70)	1 mol -OH grubunun kaybı	-
	190-315	270	85 (84,90)	91 (90,60)	1 mol bifenil grubu, 1-NH grubunu, 1 mol oksim grubu, 1 mol 2-propil kaybı	-
	315-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor

Çizelge 4.8. Ligandların Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Bileşikler	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam Kütle kaybı		
[Cu(L¹)₂(H₂O)₂]	25-185	-	4,50 (4,15)	4,50 (4,15)	2 mol koordinasyon suyu kaybı	-
	185-230	220	8,00 (8,18)	12,50 (12,33)	2 mol -Cl atomu kaybı	-
	230-245	-	8,00 (8,18)	20,50 (20,51)	2 mol -Cl atomu kaybı	-
	245-630	-	35,40 (35,27)	55,90 (55,78)	2 mol bifenil grubu kaybı	-
	630-780	-	17,00 (17,29)	72,90 73,07	2 mol fenil grubu	-
	780-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor
[Mn(L¹)₂(H₂O)₂]	25-100	90	4,50 (4,19)	4,50 (4,19)	2 mol koordinasyon suyu	-
	100-120	-	8,00 (8,27)	12,50 (12,46)	2 mol -Cl atomu kaybı	-
	120-500	350,440	8,00 (8,27)	20,50 (20,73)	2 mol -Cl atomu kaybı	-
	500-	560	-	-	-	Bozunma devam ediyor
[Cu(L²)₂(H₂O)₂]	25-130	-	4,50 (4,40)	4,50 (4,40)	2 mol koordinasyon suyu kaybı	-
	130-225	220,250	11,00 (11,01)	15,50 (15,41)	2 mol karboksil grubu kaybı	-
	225-410	300	37,50 (37,43)	53,00 (52,84)	2 mol bifenil grubu kaybı	-
	410-980	850	18,50 (18,59)	71,50 (71,43)	1 mol -C ₆ H ₄ -grubu kaybı	-
	980-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor
[Mn(L²)₂(H₂O)₂]	25-125	80	4,50 (4,45)	4,50 (4,45)	2 mol koordinasyon suyu kaybı	-
	125-270	180,240	11,00 (11,12)	15,50 (15,57)	2 mol karboksil grubu kaybı	-
	270-480	350	19,00 (18,91)	34,50 (34,48)	1 mol fenil grubu kaybı	-
	480-820	485	19,00 (18,91)	53,50 (53,39)	1 mol fenil grubu kaybı	-
	820-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor

Çizelge 4.8. Ligandların Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin termal analiz (TG-DTG) sonuçları (devamı)

[Cu(L³)₂(H₂O)₂]	25-155	-	5,00 (5,19)	5,00 (5,19)	2 mol koordinasyon suyu kaybı	
	155-225	200	17,00 (17,02)	22,00 (22,21)	2 mol 1-OH, 2-propil grubu kaybı	
	225-300	-	22,00 (22,21)	44,00 (44,42)	2 mol fenil grubu kaybı	
	300-900	310	22,00 (21,92)	66,00 (66,34)	1 mol -C ₆ H ₄ - kaybı	
	900-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor
[Mn(L³)₂(H₂O)₂]	25-180	75	5,50 (5,25)	5,50 (5,25)	2 mol koordinasyon suyu kaybı	
	180-360	185,330	5,00 (4,96)	10,50 (10,21)	2 mol -OH kaybı	
	360-515	460	12,50 (12,26)	23,00 (22,47)	2 mol 1-OH, 2-propil kaybı	
	515-870	-	22,50 (22,48)	44,50 (44,95)	2 mol fenil kaybı	
	870-	-	-	-	-	Bozunma devam ediyor

Çizelge 4.9. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H28-C3	1,086	H28-C3-C1	120,0	H28-C3-C1-H27	-1,1
C1-C3	1,393	H28-C3-C5	120,1	H28-C3-C5-H30	-0,6
C2-C7	1,483	C1-C3-C5	120,2	C5-C3-C1-C2	0,2
C7-C9	1,408	C1-C2-C7	120,8	C1-C2-C7-C9	37,0
C11-H35	1,085	C12-C13-O15	121,9	C11-C12-C13-O15	-17,3
C12-C13	1,494	O15-C13-C14	120,2	O15-C13-C14-N16	-53,0
C13-C14	1,523	H37-N18-C14	114,0	H37-N18-C14-C13	20,4
C14-N16	1,287	H36-O17-N16	102,0	H36-O17-N16-C14	179,7
N18-H37	1,011	C19-C21-H39	120,9	C20-C19-C21-H39	-178,6
N18-C19	1,406	C20-C19-C21	119,9	C20-C19-C21-C23	1,2
C19-C20	1,404	C19-C20-H38	120,5	N18-C19-C20-H38	3,2
C13-O15	1,218	C20-C22-Cl25	118,9	H38-C20-C22-Cl25	-0,8
O17-H36	0,967	Cl25-C22-C24	118,9	Cl25-C22-C24-C40	0,0
C24-H40	1,082	C22-C24-H40	121,4	C22-C24-C23-Cl26	179,4
N16-O17	1,401	C24-C23-Cl26	118,6	H40-C24-C23-Cl26	-0,5
C22-Cl25	1,758	O43-C40-O41	121,6	C19-C21-C23-C24	-1,1

Çizelge 4.10. HL² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H28-C3	1,086	H28-C3-C1	119,6	H28-C3-C1-H27	-1,2
C3- C1	1,393	H28-C3-C5	120,1	H28-C3-C5-H30	-0,6
C2-C7	1,483	C5-C3-C1	120,2	C5-C3-C1-C2	0,1
C7-C9	1,408	C1-C2-C7	120,9	C1-C2-C7-C9	36,9
C11-H35	1,085	C12-C13-O15	121,8	C11-C12-C13-O15	-17,8
C16-H19	1,081	O15-C13-C14	120,3	O15-C13-C14-N16	-53,7
C14- H20	1,084	H37-N18-C14	114,0	H37-N18-C14-C13	23,0
C12-C13	1,494	H36-O17-N16	121,0	H36-O17-N16-C14	179,4
C13-O15	1,218	C19-C21-H39	120,0	C20-C19-C21-H39	-180,0
C14-N16	1,287	C20-C19-C21	119,3	C20-C19-C21-C23	1,0
N18-H37	1,011	C19-C20-H38	119,4	N18-C19-C20-H38	2,9
N18-C19	1,403	C20-C22-H25	120,0	H38-C20-C22-H25	-0,5
C19-C20	1,407	H25-C22-C24	119,7	H25-C22-C24-C40	-0,1
C40-O43	1,217	C22-C24-C40	122,6	C22-C24-C40-430	179,9
O41-H42	0,971	C24-C40-O43	125,2	O43-C40-C24-C23	-0,4
C23-H16	1,085	O43-C40-O41	121,6	O43-C40-O41-H42	-0,1

Çizelge 4.11. HL³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H9- C3	1,085	H9-C3-C1	120,2	H9-C3-C1-H7	0,5
C3- C1	1,395	H7-C1-C2	119,7	H7-C1-C2-H8	1,1
C6- C12	1,483	C3-C2-C2	120,2	C3-C1-C2-C6	-0,1
C12- C13	1,407	C2-C6-C12	120,9	C2-C6-C12-C13	-37,0
C13- H21	1,085	C12-C13-H21	119,5	C6-C12-C17-H18	-1,2
C16-H19	1,081	C12-C13-C14	121,0	H18-C17-C16-H19	0,7
C14-H20	1,084	C14-C15-C22	116,5	H19-C16-C15-C22	3,9
C15-C22	1,489	C15-C22-O25	120,1	C16-C15-C22-C23	158,1
N24-O26	1,407	O25-C22-C23	116,5	C14-C15-C22-O25	-20,5
C23-N24	1,374	C23-N28-H34	107,9	N28-C23-C22-O25	-6,8
N28-C23	1,295	H27-O26-N24	102,1	H27-O26-N24-C23	176,7
N28-C30	1,483	C23-N28-C30	130,1	O26-N24-C23-N28	-1,6
C30-C35	1,096	H34-N28-C30	114,0	C23-N28-C30-C35	-96,4
C35-O37	1,417	H38-O34-C35	105,4	H39-C35-O37-H38	174,3
O37-H38	0,968	H39-C35-H40	108,3	H40-C35-O37-H38	-67,5
C35-H39	1,095	O37-C35-H39	106,6	38H-370-35C-30C	55,9
C22-O25	1,230	H32-C29-H33	108,8	36H-30C-35C-370	58,8
C35-H40	1,096	H31-C29-H33	108,4	33H-29C-30C-36H	179,2

Çizelge 4.12. [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H57-C4	1,085	H57-C4-C3	120,2	H57-C4-C3-H56	0,6
C4-C5	1,400	H56-C3-C2	119,7	C4-C3-C2-C1	-0,2
C1-C7	1,483	C4-C3-C2	120,2	C2-C1-C7-C12	-35,6
C7-C8	1,411	C2-C1-C7	120,8	H63-C12-C11-H62	1,5
C8-H60	1,084	C7-C12-H63	119,4	H62-C11-C10-C13	1,8
C20-C21	1,392	O15-C13-C10	122,5	C11-C10-C13-O15	5,8
C21-Cl60	1,824	C10-C13-C14	122,3	C9-C10-C13-C14	6,3
C13-O15	1,264	O15-C13-C14	115,2	C10-C13-C14-H16	64,3
C13-C14	1,510	C13-C14-N23	111,1	O15-C13-C14-N23	57,1
C17-N16	1,409	C14-N23-O24	113,2	N23-O24-Cu53-O50	-133,7
N16-H85	1,026	N23-C14-N16	126,0	N23-O24-Cu53-O80	2,2
C14-N23	1,309	C14-N16-H85	116,0	O24-Cu53-O80-H83	-4,4
N23-O24	1,443	H85-N16-C17	115,5	H81-O80-Cu53-O50	1,1
O29-Cu53	1,905	N23-O24-Cu53	107,7	Cu53-O50-N49-C40	-14,2
Cu53-O50	1,920	N16-Cu53-O50	129,4	O50-N49-C40-N42	-2,5
Cu53-O80	1,970	O24-Cu53-O50	174,9	N49-C40-N42-Cu53	16,4
Cu53-N42	2,018	O80-Cu53-O50	84,2	C40-N42-Cu53-O50	-17,8
N42-H84	1,034	H83-C80-H81	115,6	C13-C14-N16-C17	15,0
N42-C40	1,474	N16-C17-C22	122,9	N16-C17-C22-H66	1,8
O54-H82	0,973	N42-Cu53-O24	92,5	O24-Cu53-O50-N49	-13,9

Çizelge 4.13. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H56-C4	1,085	H56-C4-C3	120,2	H56-C4-C3-H55	0,6
C4-C5	1,400	H55-C3-C2	119,7	C4-C3-C2-C1	-0,2
C1-C7	1,483	C4-C3-C2	120,2	C2-C1-C7-C12	-35,3
C7-C8	1,411	C2-C1-C7	120,8	H62-C12-C11-H61	1,4
C8-H59	1,084	C7-C12-H62	120,9	H61-C11-C10-C13	1,7
C20-C21	1,392	O15-C13-C10	119,4	C11-C10-C13-O15	6,0
C21-C126	1,824	C10-C13-C14	122,5	C9-C10-C13-C14	6,1
C13-O15	1,264	O15-C13-C14	115,2	C10-C13-C14-H16	64,6
C13-C14	1,510	C13-C14-N23	111,0	O15-C13-C14-N23	56,9
C17-N16	1,409	C14-N23-O24	112,8	N23-O24-Mn85-O50	-108,6
N16-H84	1,025	N23-C14-N16	125,8	N23-O24-Mn85-O79	2,6
C14-N23	1,308	C14-N16-H84	115,8	O24-Mn85-O79-H82	-6,2
N23-O24	1,455	H84-N16-C17	115,4	H80-O79-Mn85-O50	-2,0
O24-Mn85	1,893	N23-O24-Mn85	109,7	Mn85-O50-N49-C40	-6,3
Mn85-O50	1,888	N16-Mn85-O50	124,7	O50-N49-C40-N42	-2,7
Mn85-O79	1,982	O24-Mn85-O50	169,1	N49-C40-N42-Mn85	9,1
Mn85-N42	2,049	O79-Mn85-O50	85,7	C40-N42-Mn85-O50	-9,3
N42-H83	1,033	H82-O79-H80	114,6	C13-C14-N16-C17	14,1
N42-C40	1,480	N16-C17-C22	123,0	N16-C17-C22-H65	1,9
O53-H81	0,973	C17-C22-H65	121,3	H65-C22-C21-C126	-2,4
C39-O41	1,261	N42-Mn85-O24	91,8	N23-O24-Mn85-O50	-108,6

Çizelge 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H56-C3	1,085	H56-C3-C4	120,1	H57-C4-C3-H56	0,5
C3-C2	1,400	H55-C2-C1	119,6	C4-C3-C2-C1	-0,1
C1-C7	1,485	C4-C3-C2	120,2	C2-C1-C7-C12	-36,1
C7-C8	1,410	C10-C11-H62	118,5	H63-C12-C11-H62	1,7
C8-H60	1,085	O15-C13-C10	121,5	H62-C11-C10-C13	1,6
C13-O15	1,248	O15-C13-C14	120,2	C11-C10-C13-O15	19,6
C13-C14	1,500	C14-N16-H85	113,2	C9-C10-C13-C14	23,2
C14-N23	1,297	H85-N16-C14	115,5	O15-C13-C14-N23	48,0
N23-O24	1,394	C14-N23-O24	115,7	C10-C13-C14-N16	51,4
Cu53-O24	1,980	C14-N16-Cu53	104,7	C13-C14-N16-H85	-66,7
O50-N49	1,371	N16-Cu53-O50	154,9	C14-N23-O24-Cu53	-10,3

Çizelge 4.14. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

N49-C40	1,304	O24-Cu53-O54	49,3	N23-O24-Cu53-O50	-48,8
Cu53-N42	2,057	O80-Cu53-O50	124,2	H85-N16-Cu53-O50	27,4
N42-H84	1,049	H79-O54-H82	114,3	H83-O80-Cu53-O24	3,4
Cu53-N16	2,074	Cu53-O50-N49	113,6	O24-Cu53-O54-H79	2,4
N16-C17	1,454	H91-O89-C65	109,6	H26-C21-C22-H66	0,4
N42-C40	1,466	H83-O80-H81	113,0	N23-O24-Cu53-N16	14,0
N49-C40	1,304	H85-N16-C17	110,0	O24-Cu53-N16-C14	-14,0
Cu53-O80	2,179	N16-C17-C18	118,0	H85-N16-C17-C18	-32,6
O80-H81	0,972	H66-C22-C17	120,6	N16-C17-C18-H64	-0,3
C40-C39	1,482	C21-C20-C65	122,1	H64-C18-C19-H25	1,9
C39-O41	1,260	N42-Cu53-O24	99,7	O24-Cu53-O50-N49	-81,8

Çizelge 4.15. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H55-C3	1,085	H56-C3-C4	120,2	H56-C4-C3-H55	0,6
C3-C2	1,397	H55-C3-C2	119,7	C4-C3-C2-C1	-0,1
C1-C7	1,485	C2-C1-C7	120,9	C2-C1-C7-C12	-35,4
C7-C8	1,410	C11-C12-H62	119,5	H62-C12-C11-H61	1,7
C8-H60	1,084	O15-C13-C10	121,7	H61-C11-C10-C13	1,2
C13-O15	1,249	O15-C13-C14	120,4	C11-C10-C13-O15	19,0
C13-C14	1,500	C14-N16-H84	111,6	C9-C10-C13-C14	22,4
C14-N23	1,295	C14-N23-O24	114,9	O15-C13-C14-N23	54,2
N23-O24	1,409	C14-N16-Mn91	106,3	C10-C13-C14-N16	54,5
Mn91-O24	1,982	O24-Mn91-O50	150,3	C13-C14-N16-H84	-65,9
O50-N49	1,396	O79-Mn91-O24	76,8	C14-N23-O24-Mn91	-3,5
N49-C40	1,301	O24-Mn91-O53	49,7	N23-O24-Mn91-O50	-66,6
Mn91-N42	2,091	H80-O79-H82	113,4	H84-N16-Mn91-O50	29,5
N42-H84	1,050	H78-O53-H81	114,5	H82-O80-Mn91-O24	5,8
Mn91-N16	2,095	Mn91-O24-N23	115,7	O24-Mn91-O53-H78	3,8
N16-C17	1,462	N42-Mn91-O24	99,2	N23-O24-Mn91-O50	-66,6
N42-C40	1,472	H84-N16-C17	108,7	N23-O24-Mn91-N16	5,2
N49-C40	1,301	N16-C17-C18	117,6	O24-Mn91-N16-C14	-5,6
Mn91-O80	2,142	H65-C22-C17	120,5	H84-N16-C17-C18	-37,4
O80-H81	0,972	C21-C20-C64	122,1	N16-C17-C18-H63	-0,5
C40-C39	1,484	C20-C64-C89	125,6	H63-C18-C19-H25	2,0

Çizelge 4.16. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H56-C26	1,085	H56-C25-C26	120,2	H56-C25-C26-H57	0,5
C25-C26	1,400	H57-C26-C25	120,1	C25-C26-C27-C22	-0,1
C22-C28	1,485	C25-C26-C27	120,3	C27-C22-C28-C29	-36,0
C30-H60	1,084	C22-C28-C29	121,1	H59-C29-C30-H60	1,4
C31-C34	1,489	C28-C29-H59	119,6	H60-C30-C31-C34	0,9
C34-O36	1,262	H60-C30-C31	118,1	C30-C31-C34-O36	3,9
C34-N41	1,305	C30-C31-C34	116,3	O36-C34-C35-N37	4,2
N41-O42	1,376	C31-C34-O36	119,4	C34-C35-N37-H68	-49,1
O42-Cu43	1,946	C35-C34-O36	116,0	C31-C34-C35-N41	4,5
C43-O64	2,119	C34-C35-N37	117,0	H68-N37-Cu43-O21	30,1
O44-H66	0,971	C34-C35-N41	122,2	H66-N37-Cu43-N16	37,9
N37-H68	1,042	C35-N41-O42	115,3	O44-Cu43-O64-H67	13,3
N37-C38	1,515	H66-O44-H63	113,2	H71-C40-C39-H75	-60,4
O44-Cu43	3,532	N41-O42-Cu43	113,8	H65-O64-Cu43-O42	22,1
C43-O21	1,980	O42-Cu43-N37	83,2	H67-O64-Cu43-O21	57,1
O21-N20	1,385	O42-Cu43-N21	160,9	H67-O64-Cu43-N37	-40,4
N20-C14	1,302	O42-Cu43-O44	122,0	H68-N37-C38-H77	70,7
C14-C13	1,486	O42-Cu43-O64	101,3	H77-C38-C39-C40	52,5
C13-O15	1,263	N16-Cu43-O42	91,8	N41-O42-Cu43-O21	-73,6

Çizelge 4.17. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanan bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı değerleri (°)

Parametreler					
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H56-C26	1,085	H55-C25-C26	120,3	H55-C25-C26-H56	0,5
C25-C26	1,400	H56-C26-C25	120,0	C25-C26-C27-C22	-0,1
C22-C28	1,485	C25-C26-C27	120,3	C27-C22-C28-C29	-35,6
C30-H60	1,083	C22-C28-C29	121,1	H58-C29-C30-H59	1,4
C31-C34	1,487	C28-C29-H58	120,0	H59-C30-C31-C34	1,3
C34-O36	1,263	H59-C30-C31	118,2	C30-C31-C34-O36	4,5
C34-N41	1,302	C30-C31-C34	116,7	O36-C34-C35-N37	6,3
N41-O42	1,401	C31-C34-O36	119,7	C34-C35-N37-H67	-49,4
O42-Mn85	1,923	C35-C34-O36	115,9	C31-C34-C35-N41	7,4
Mn85-O63	2,102	C34-C35-N37	117,0	H67-N37-Mn85-O21	79,8
O43-H65	0,971	C34-C35-N41	122,4	H65-O43-Mn85-N16	32,2
N37-H68	1,042	C35-N41-O42	114,6	H67-N37-Mn85-O21	37,2
N37-C38	1,523	H65-O43-H62	113,0	H74-C39-C40-H69	-59,8
O43-Mn85	3,462	N41-O42-Mn85	115,9	H64-O63-Mn85-O42	26,4
Mn85-O21	3,842	O42-Mn85-N37	82,4	H66-O63-Mn85-O21	51,8
O21-N20	1,402	O42-Mn85-N16	95,7	H66-O63-Mn85-N37	-45,6
N20-C14	1,302	O42-Mn85-O43	122,0	H67-N37-C38-H76	68,4
C14-C13	1,486	O42-Mn85-O63	100,4	N41-O42-Mn85-O21	-77,6

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikle bifenil, AlCl_3 katalizorlüğünde kloroasetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre etkileştirilmiş ve reaksiyon sonucunda literatürde var olan 4-(kloroasetil)bifenil sentezlenmiş olup, erime noktası da literatürde verildiği gibi 114°C olarak bulunmuştur. Daha sonra 4-(kloroasetil)bifenil asidik ortamda izo-pentilnitrit ile reaksiyona sokulmuş ve literatürdeki gibi erime noktası 169°C olan 4-bifenilhidroksimoilklorür elde edilmiştir.

Kloroketooksimin 0°C altında ayrı ayrı 3,5-dikloranilin, 4-aminobenzoik asit ve 2-aminopropanol ile reaksiyonu sonucu literatürde kaydı bulunmayan yeni aminoketooksim bileşikleri sentezlenmiştir ve erime noktaları sırasıyla 88 , 120 , 145°C olarak bulunmuştur. Sentezlenen ligandların yapılarını aydınlatmak amacıyla ^1H - ve ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, termal analiz teknikleri ve elemental analiz yöntemi kullanılmıştır.

Aminoketooksim ligandları daha sonra ayrı ayrı bakır asetat ve mangan asetat tuzları ile etkileştirilmiş ve her bir ligandın mononükleer metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapılarının aydınlatılabilmesi amacıyla FT-IR, UV-Vis, termal analiz, elemental analiz, ICP-OES teknikleri kullanılmış, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri yapılmıştır.

Karakterizasyonu tamamlanan bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları da gerçekleştirilmiştir. Öncelikle ligandların ve metal komplekslerinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde ve temel halde molekül geometrileri optimize edilmiş ve her bir moleküle ait geometrik parametreler bulunmuştur. Komplekslerin geometrik optimizasyonlarında Cu ve Mn atomları için LANL2DZ etkin çekirdek potansiyelleri temel seti kullanılmıştır. Sentezlenen tüm bileşiklerin titreşim frekansları yukarıda bahsedilen seviyelerde hesaplanmıştır. Ayrıca moleküllerin yük yoğunlukları ve dağılımlarının belirlenebilmesi amacıyla moleküler elektrostatik potansiyel diyagramlarının

yanı sıra HOMO-LUMO'ları da elde edilmiştir. Ligandların UV-Vis spektrumları ve bu spektrumlardaki elektronik geçişleri TD-DFT yöntemi, kimyasal kayma değerleri ise GIAO metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin tüm hesaplanan spektroskopik verileri elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Sentezlenen metal komplekslerin bazı enzimatik reaksiyonlardaki katalitik etkinliklerinin belirlenebilmesi amacıyla her bir kompleksin katalaz ve katekolaz-benzeri aktiviteleri incelenmiştir. Katalaz aktivitesi komplekslerin hidrojen peroksidin disproporsiyonu reaksiyonundaki etkinliği ile incelenirken, katekolaz aktivitesi ise kompleksin 3,5-DTBK'ün 3,5-DTBQ'a yükseltgenmesi reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenerek çalışılmıştır.

5.1. ^1H - ve ^{13}C - NMR Spektrumları

Ligandların ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları CHCl_3 çözücüsü içerisinde kaydedilmiştir. Ayrıca sentezlenen ligandların ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ve kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak DFT/B3LYP/6-311(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Elde edilen tüm deneysel ve teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla EK-A ve EK-B'de gösterilmiş olup bu spektrumlardan elde edilen kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir.

HL^1 , HL^2 ve HL^3 bileşiklerinin yapısında bulunan oksim grubuna ait protonlar deneysel olarak sırasıyla 9,02, 9,21 ve 8,46 ppm'de singlet band olarak gözlenmiştir. Oksim grubunda bulunan elektronegatif oksijen ve azot atomlarından dolayı spektrumların en düşük alanında ortaya çıkan bu bandlar teorik olarak sırasıyla 6,98, 7,04 ve 6,27 ppm'de hesaplanmıştır. Bu değerlerden görüldüğü üzere teorik olarak hesaplanan değerler deneysel değerlere göre bir miktar yüksek alanda gözlenmiş olup, bu durumun da ligandın çözücü ile olası hidrojen bağı yapmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Sentezlenen ligandların aromatik protonları 6,73-8,56 ppm aralığında multiplet pikler olarak gözlenmiş olup, bu pikler teorik spektrumlarda 6,70-8,85 ppm aralığında hesaplanmıştır. Sentezlenen ligandlarda alifatik amin birimi içeren HL³ ligandının aromatik protonları aromatik amin birimi içeren ligandlara göre daha düşük alanda hesaplanmasına sebep olmuş ve aromatik amin birimlerinin rezonanstan etkilendiği düşünülmüştür. Ligandlarda amin grubunda bulunan –NH- protonları HL¹, HL² ve HL³ için sırasıyla 6,51, 6,98 ve 6,98 ppm’de gözlenirken bu kimyasal kayma değerleri teorik olarak sırası ile 5,85, 6,07 ve 6,38 ppm olarak hesaplanmıştır. Amin protonlarına ait deneysel-teorik kimyasal kayma değerleri farkının en az olduğu molekülün alifatik amin grubu içeren HL³ molekülü olduğu belirlenmiştir. HL² bileşiğinde bulunan benzoik asit yapısındaki H42 protonuna ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri sırasıyla 6,85 ve 6,06 ppm olarak elde edilmiştir. HL³ ligandının ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında -OH grubuna komşu karbona ait protonlar (H39, H40) 3,73 ppm’de dublet olarak ortaya çıkarken bu protonlar teorik olarak 1,84 ppm’de gözlenmiştir. Yapıdaki amin azot atomuna komşu karbon atomuna bağlı H36 protonu 4,24 ppm’de multiplet bir pik olarak ortaya çıkarken bu pik teorik spektrumda 3,52 ppm’lik bir kimyasal kayma değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Son olarak HL³ ligandındaki metil protonları 1,26 ppm’de spektrumun en yüksek alanında üç protona karşılık gelen dublet bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Aynı kimyasal çevreye sahip olan bu H31-H33 protonları, deneyselle çok yakın bir şekilde 1,32 ppm’lik bir kimyasal kayma değeri olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen ligandların ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde, HL¹, HL² ve HL³ bileşiklerinin bifenil ve oksim grupları arasında yer alan karbonil karbonları sırasıyla 191,05, 187,04 ve 188,25 ppm’de gözlenirken, bu karbon atomları HL¹, HL² ve HL³ bileşiklerinde teorik olarak sırasıyla 173,53, 173,84, 172,48 ppm’de bir kimyasal kayma değerine sahip olduğu belirlenmiştir. HL² ligandının yapısında bulunan karboksilik asit grubundaki C40 atomu deneysel ve teorik spektrumlarda sırasıyla 172,87 ve 149,77 ppm’de bir kimyasal kayma göstermiştir. Çizelge 4.3’den görüldüğü üzere ligandların yapısındaki oksim grubuna ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri deneysel

spektrumlarda 148-153 ppm civarında iken bu değerler teorik spektrumlarda yaklaşık olarak 14-21 ppm daha düşük bir alanda gözlenmiştir.

HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının üçünde de aromatik karbon atomlarının teorik kimyasal kayma değerleri deneysellere göre bir miktar daha düşük alanda olduğu belirlenmiştir. Tüm NMR spektrumlarından elde edilen deneysel ve teorik kimyasal kayma değerlerinin genel olarak birbirine yakın oldukları gözlenmiştir. Ayrıca ligandların ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen kimyasal kayma değerlerinin literatürdeki benzer bileşiklerin verileriyle uyumlu oldukları anlaşılmıştır (Ungade vd., 1963; Karataş ve Uçan, 1998; Karipcin ve Karataş, 2001; Ramadan vd., 1997; Chaudhuri, 2003).

5.2. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen ligandların ve bu ligandların mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin KBr tuzu içinde FT-IR spektrumları alınmıştır. Tüm bileşiklerin titreşim frekansları DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik spektrumlarda önemli görülen karakteristik titreşim frekansları $\nu(\text{cm}^{-1})$ Çizelge 4.4’de verilmiştir. Bileşiklerin tüm deneysel ve teorik FT-IR spektrumları ise EK-C’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Elde edilen HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının oksim yapısında bulunan -OH grubuna ait deneysel gerilme titreşimlerinin 3242-3490 cm^{-1} aralığında olduğu görülmüştür. Yapılan hesaplamalarda oksim grubuna ait $\nu(\text{OH})$ 3240-3582 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır. Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde oksim yapısındaki -OH grubuna ait bandlar kaybolmuş, 3406-3576 cm^{-1} aralığında yeni bandlar gözlenmiştir. Bu aralıkta ortaya çıkan yayvan bandların, komplekslerin yapısında yer alan koordinasyon sularından kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerdeki koordinasyon sularından kaynaklanan $\nu(\text{OH})$ ise 3413 ile 3512 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır.

Ligandlardaki oksim grubuna ait oksijen atomunun koordinasyona girmesiyle beraber bu atoma komşu ve yakın pozisyonda bulunan diğer bağlar da etkilenmiştir. Öncelikli olarak N-O gerilme titreşimine bakıldığında bu titreşimler HL¹, HL² ve HL³ ligandlarında sırasıyla 1450, 1426 ve 1413 cm⁻¹'de şiddetli bandlar olarak ortaya çıkmıştır. Ligandlardaki N-O gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1437, 1415 ve 1393 cm⁻¹'de bandlar şeklinde teorik olarak elde edilmiştir. Oksim grubundaki oksijen atomunun koordinasyona girmesinden dolayı bu bağın titreşim frekansı etkilenmiş ve 11-34 cm⁻¹ aralığında düşük frekansa kaymıştır. Bu bağa ait hesaplanan titreşim frekanslarının ise 10-22 cm⁻¹ aralığında düşük frekansa kaydığı belirlenmiştir.

Ligandlardaki oksim grubunda yer alan oksijen atomunun koordinasyona girdiğini destekleyen bir diğer gösterge ise $\nu(\text{C}=\text{N})$ 'de gözlenen küçük frekans değişiklikleridir. Oksim grubunda yer alan C=N bağına ait gerilme titreşimleri HL¹, HL² ve HL³ ligandlarında sırasıyla 1576, 1579 ve 1596 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Bu bağa ait teorik titreşim frekansları ise sırasıyla 1570, 1577 ve 1603 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir. Bu titreşim frekansları HL¹'in komplekslerinde 1580 cm⁻¹, diğer komplekslerde ise 1600 cm⁻¹ civarlarına kaymıştır. $\nu(\text{C}=\text{N})$ 'da gözlenen bu yüksek frekansa kaymaların, koordinasyona giren oksijen atomunun üzerindeki yük yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bifenilketooksim molekülüne aminler bağlandıktan sonra ortaya çıkan N-H grubuna ait gerilme titreşimleri HL¹, HL² ve HL³ ligandlarında sırasıyla 3313, 3377 ve 3362 cm⁻¹'de zayıf bandlar olarak gözlenmiştir. Ligandlardaki bu gerilme titreşim frekansları teorik olarak sırasıyla 3212, 3249 ve 3248 cm⁻¹'de elde edilmiştir. Komplekslerin oluşumuyla beraber bu bağa ait gerilme titreşimi deneysel olarak 10-29 cm⁻¹ kadar yüksek frekansa kaymıştır. N-H gerilme titreşimlerinde kompleksin oluşumu sonucunda gözlenen bu kaymalar, ligandların metal iyonları ile koordinasyona N-H grubunda bulunan azot atomu üzerinden girdiğini göstermektedir.

Amin grubunda bulunan azot atomunun koordinasyona girmesi, C-N bağına ait titreşim frekansını da etkilemiştir. $\nu(\text{C-N})$ için HL^1 , HL^2 ve HL^3 ligandlarında deneysel olarak sırasıyla 1526, 1529 ve 1553 cm^{-1} 'de, teorik olarak ise 1501, 1513 ve 1502 cm^{-1} 'de ortaya çıkan bu gerilme titreşimleri tüm komplekslerde bir miktar kaymıştır. Komplekslerin oluşmasıyla beraber bu bağa ait gerilme titreşim frekansları deneysel olarak 9-18 cm^{-1} , teorik olarak 4-19 cm^{-1} kadar düşük frekansa kaymıştır. $\nu(\text{C-N})$ 'da gözlenen bu düşük frekansa kaymalar da koordinasyona amin grubuna ait azot atomunun girdiğini ifade etmektedir.

Ligandlarda bulunmayan ancak sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumlarında ortaya çıkan 514-576 cm^{-1} aralığındaki genellikle zayıf gerilme titreşimleri M-O bağına (teorik bandlar 516-569 cm^{-1} aralığında), 435-451 cm^{-1} aralığındaki tamamı zayıf gerilme titreşimleri ise M-N bağına (teorik bandlar 438-472 cm^{-1} aralığında) karşılık gelmektedir. Sadece komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bu iki gerilme titreşimi, kompleks oluşumu reaksiyonunun tamamlandığının önemli bir göstergesidir. Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarından elde edilen titreşim frekanslarının literatürdeki benzer bileşiklerin değerleriyle uyumlu oldukları görülmüştür (Ramadan vd., 1997; Chaudhuri, 2003; Karipcin vd., 2002; Ferraro, 2012; David, 1967; Nakamoto, 2009; Karipcin vd., 2006).

5.3. UV-Vis Spektrumları

Sentezlenen ligandların ve bu ligandların komplekslerinin UV-Vis spektrumları ligandlar için etanol, kompleksler için DMF çözücüsü içerisinde 10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak alınmıştır. Ayrıca ligandların UV-Vis spektrumları ve elektronik geçişlerine ait dalga boyları TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Bileşiklerin deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları EK-D'de, elektronik geçişleriyle maksimum absorpsiyona karşılık gelen dalga boyları ise Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Sentezlenen HL^1 , HL^2 ve HL^3 ligandlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde benzene ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, düşük dalga boylarında 296 ile 298 nm arasında

olduğu gözlenmiştir. Teorik UV-Vis spektrumunda ise yapılarıdaki benzene ait bu geçişlerin 312-318 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. HL¹, HL² ve HL³ bileşiklerinin yapılarında yer alan amin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri deneysel olarak sırasıyla 315, 313 ve 320 nm’de gözlenmiştir. Bu geçişler hesaplanan UV-Vis spektrumlarında deneysellere çok yakın bir şekilde sırasıyla 317, 318 ve 324 nm’de ortaya çıkmıştır.

Ligandların mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumu ile ligandların spektrumları karşılaştırıldığında ise bazı farklılıklar gözlenmiştir. Komplekslerin benzen halkaları doğrudan koordinasyona girmemesi ancak yan gruplarının metal ile koordine olmasından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde çok az da olsa düşük veya yüksek dalga boylarına kaymalar gözlenmiştir. Kompleks oluşumuyla beraber ligandların yapısında yer alan amin (-NH-) grubuna ait bu geçişteki düşük veya yüksek dalga boyuna kaymalar, ligandların metal iyonları ile koordinasyona amin grubu üzerinden girdiğini desteklemiştir.

Ligandlardaki gruplara ait deneysel olarak elde edilen $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 365-376 nm aralığında değişirken, teorik spektrumlarda bu geçişe ait dalga boyları 365-390 nm aralığında gözlenmiştir. Mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında bu geçişlerin tüm komplekslerde daha yüksek dalga boylarına (361-383 nm) kaydığı görülmüştür. Ancak [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L³)₂(H₂O)₂] komplekslerinin bu geçişe ait bandları diğer bandların altında kalmasından dolayı net olarak gözlenememiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek dalga boyuna kaymaların gözlenmesi, kompleks oluşumunda oksim grubuna ait oksijen ve amin grubunda bulunan azot atomlarının metal iyonları ile koordinasyon bağı meydana getirdiğini ifade etmektedir. Bu atomların metal iyonlarıyla koordinasyona girdikten sonra üzerindeki yük yoğunluğunun azalması ve bağ enerjisinin düşmesi nedeniyle $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin daha düşük enerjili olan yüksek dalga boyuna kaydığı düşünülmektedir.

Komplekslerin çoğunda 425-508 nm’de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, ligand-metal arasında gerçekleşen yük aktarım geçişlerini göstermektedir.

Sentezlenen metal komplekslerin yapısında bulunan ve d^5/d^9 elektron dizilimine sahip Mn(II)/Cu(II) metal iyonlarına ait $d \rightarrow d$ geçişleri sadece $[Cu(L^2)_2(H_2O)_2]$, $[Mn(L^2)_2(H_2O)_2]$ ve $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ komplekslerinde sırasıyla 632, 652 ve 594 nm’de zayıf bandlar olarak ortaya çıkmıştır (Lever, 1997).

5.4. Termogravimetrik Analiz

Sentezlenen ligandların ve bunların Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığıyla 1000°C arasında ölçülmüş ve azot atmosferi altında gerçekleştirilerek termogravimetrik analiz diyagramları elde edilmiştir. Bileşiklerin termal analiz (TG-DTG) sonuçları Çizelge 4.7-4.8’de verilmiştir. Bileşiklere ait tüm termogravimetrik analiz diyagramları ise EK-E’de toplu olarak verilmiştir. Ligandların ve metal komplekslerinin termogravimetrik analiz diyagramlarına bakıldığında farklı basamaklar üzerinden bozunduğu tespit edilmiştir.

HL¹ bileşiğinin termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde iki basamak üzerinden bozunduğu gözlenmiştir. HL¹ ligandında birinci bozunmanın 150-460°C aralığında tahmini %77,00’lik kütle kaybı ile 1 mol bifenil ve 1 mol 3,5-diklorofenil grubunun uzaklaşması sonucunda olduğu belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %77,70). İkinci bozunma basamağı 460°C’de başlamış olup sıcaklığın 1000°C’ye çıkarılmasına rağmen bozunmanın devam ettiği gözlenmiştir.

HL² ligandının termogravimetrik analiz diyagramı değerlendirildiğinde beş basamakta bozunduğu gözlenmiştir. İlk basamakta 25-150°C’de 1 mol -OH grubunun kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu değer tahmini olarak %5,00 iken hesaplanan kütle kaybı %4,72 olarak bulunmuştur. 150-210°C arasında ise tahmini olarak %8,00’lik 1 mol karbonil grubunun uzaklaştığı belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %7,78). Üçüncü bozunma basamağında ise 210-290°C’de tahminen % 43,00’lük 1 mol bifenil grubunun uzaklaştığı gözlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %42,50). Dördüncü bozunma basamağı 290°C’de başlamış ve 485°C’de tamamlanmış olup bu aralıkta tahmini % 25,00’lik kütle

kaybı ile 1 mol fenil grubunun ve 1 mol -NH- grubunun kaybı görülmüştür (hesaplanan kütle kaybı= %25,28). 485°C'den sonra sıcaklığın 1000°C'ye çıkarılmasına rağmen bozunmanın devam ettiği belirlenmiştir.

HL³ bileşiğinin termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde üç aşamada bozunma tespit edilmiştir. 90-190°C aralığında HL² ligandında da olduğu üzere ilk olarak yapıdan 1 mol -OH grubunun uzaklaştığı belirlenmiştir ve bu kütle kaybı tahmini %6,00, teorik ise %5,70 olarak bulunmuştur. İkinci kütle kaybının gerçekleştiği 190-315°C aralığında yaklaşık %85'lik tahmini değer ile 1 mol bifenil, 1mol-NH, 1 mol oksim ve 1 mol 2-propil grubunun yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmiştir (hesaplanan kütle kaybı= % 84,90). 315°C'de başlayan son bozunma basamağı ise sıcaklığın 1000 °C'ye kadar çıkarılmış olmasına rağmen bozunmanın halen devam ettiği belirlenmiştir.

[Cu(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin termal olarak bozunması altı basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta 25-185°C sıcaklık aralığında tahmini %4,50'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup, 2 mol koordinasyon suyunun bu kütle kaybına karşılık geldiği belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %4,15). İkinci basamakta ise 185-230°C sıcaklık aralığında tahmini %8,00'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup bu kaybın kompleksteki 2 mol -Cl atomunun uzaklaşmasına karşılık geldiği düşünülmüştür (hesaplanan kütle kaybı= %8,18). Üçüncü basamakta yine aynı şekilde 2 mol -Cl atomu yapıdan uzaklaşırken bu kayba ait sıcaklık aralığı 230-245°C'dir (deneysel kütle kaybı %8,00, teorik kütle kaybı %8,18). Dördüncü basamak 245-630°C aralığında gerçekleşmiş olup, bu aralıktaki kütle kaybı yaklaşık olarak %35,40'lık değer ile 2 mol bifenil grubuna aittir (hesaplanan kütle kaybı= %35,27). Beşinci basamakta ise 630-780°C aralığında tahmini %17,00'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup bu kaybın 2 mol fenil grubunun ayrılmasından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %17,29). [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin son bozunma basamağı ise 780°C'de başlamıştır ve bozunmanın 1000°C'de halen devam ettiği gözlemlendiğinden metalik kalıntı yüzdesi tespit edilememiştir.

[Mn(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin termal olarak bozunması dört basamakta gerçekleşmiş olup, ilk basamakta 25-100°C aralığında tahmini %4,50'lik bir kütle kaybı oluşmuştur. Bu kaybın kompleksteki 2 mol koordinasyon suyunun uzaklaşması ile gerçekleştiği tahmin edilmiştir (hesaplanan %4,19). İkinci ve üçüncü bozunma basamakları sırası ile 100-120°C ve 120-500°C aralıklarında gerçekleşmiş olup, her iki bozunma aralığında da ikişer mol -Cl atomunun uzaklaştığı belirlenmiştir (deneysel kütle kaybı %8,00 ve teorik kütle kaybı %8,27). Gözlenen son bozunma basamağı ise 500°C'de başlamıştır ve sıcaklığın 1000°C'ye ulaşmasına rağmen bozunmanın halen devam ettiği gözlenmiştir.

[Cu(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinin termal olarak bozunmasına ait diyagram incelendiğinde ilk basamakta 25-130°C aralığında tahmini %4,50'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup, 2 mol koordinasyon suyunun bu kütle kaybına karşılık geldiği belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %4,40). İkinci basamakta ise 130-225°C aralığında tahmini %11,00'lik bir kütle kaybı olmuş, bu kaybın kompleksteki 2 mol karboksil grubunun uzaklaşmasıyla meydana geldiği düşünülmüştür (hesaplanan kütle kaybı= %11,01). 225-410°C'de gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında 2 mol bifenil grubu yapıdan uzaklaşırken tahmini olarak 37,50'lik bir kütle kaybı olmuştur (hesaplanan kütle kaybı= %37,43). Dördüncü bozunma basamağının gerçekleştiği 410-980°C aralığındaki kayıp ise 1 mol -C₆H₄- grubuna ait olup tahmini kütle kaybı %18,50 olarak bulunmuştur (hesaplanan kütle kaybı= %18,59). Sıcaklığın 1000°C'ye ulaşmasına rağmen bozunmanın devam ettiği gözlenmiştir.

[Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinin termal olarak bozunması beş basamakta gerçekleşmiş olup, ilk basamak 25-125°C aralığında deneysel %4,50 ve teorik %4,45'lik kütle kaybı ile 2 mol koordinasyon suyunun uzaklaşması ile meydana gelmiştir. İkinci basamakta ise 125-270°C aralığında deneysel %11,00'lik kütle kaybı ile 2 mol karboksil grubunun uzaklaştığı belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı %11,12). Üçüncü ve dördüncü bozunma basamakları sırasıyla 270-480°C ve 480-820°C aralıklarında gerçekleşmiş olup, bu aralıklarda deneysel %19,00 ve teorik %18,91'lik kütle kaybı ile birer mol bifenil grubunun uzaklaştığı

belirlenmiştir. 820°C'de başlayan son bozunma basamağı ise sıcaklık 1000°C'ye ulaşmasına rağmen devam ettiği görülmüştür.

[Cu(L³)₂(H₂O)₂] kompleksinin bozunmasındaki ilk basamak 25-155°C aralığında tahminen %5,00'lik bir kütle kaybıyla gerçekleşmiş olup, 2 mol koordinasyon suyunun bu kütle kaybına karşılık geldiği belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %5,19). İkinci bozunma basamağında ise 155-225°C aralığında tahmini %17,00'lik bir kütle kaybı olmuş, bu kaybın kompleksteki 2 mol 1-OH, 2-propil grubunun uzaklaşması ile meydana geldiği düşünülmüştür (hesaplanan kütle kaybı= %17,02). 225-300°C aralığında gerçekleşen üçüncü bozunma basamağında 2 mol fenil grubunun tahmini %22,00'lik kütle kaybı ile yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %22,21). Dördüncü basamaktaki bozunmanın 300-900°C aralığında gerçekleştiği ve buradaki kütle kaybının -C₆H₄- grubuna ait olduğu tahmin edilmiştir (deneysel kütle kaybı= %22,00 ve hesaplanan kütle kaybı= %21,92). Son bozunma basamağı 900°C'de başlamış olup 1000°C'de halen devam ettiği gözlenmiştir.

[Mn(L³)₂(H₂O)₂] kompleksinin termal olarak bozunmasındaki ilk basamakta 25-180°C aralığında tahmini %5,50'lik bir kütle kaybı ile 2 mol koordinasyon suyu uzaklaşmıştır (hesaplanan kütle kaybı= %5,25). İkinci bozunma basamağında ise 180-360°C aralığında tahmini %5,00'lik bir kütle kaybı olmuş, bu kaybın kompleksteki 2 mol -OH grubuna karşılık geldiği düşünülmüştür (hesaplanan kütle kaybı= %4,96). Üçüncü bozunma basamağı 360-515°C aralığında meydana gelmiştir ve bu aralıkta tahmini %12,50 ve teorik %12,26'lık bir kütle kaybı ile 2 mol 1-OH, 2-propil grubunun yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Dördüncü bozunma basamağının gerçekleştiği 515-870°C aralığındaki kütle kaybı ise 2 mol fenil grubuna ait olup bu kütle kaybı tahmini olarak %22,50 olarak tespit edilmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %22,48). 870°C'de başlayan son bozunma basamağı incelendiğinde sıcaklığın 1000°C'ye ulaşmasına rağmen kompleksteki kütle kaybının halen devam ettiği gözlenmiştir.

5.5. Molar İletkenlik

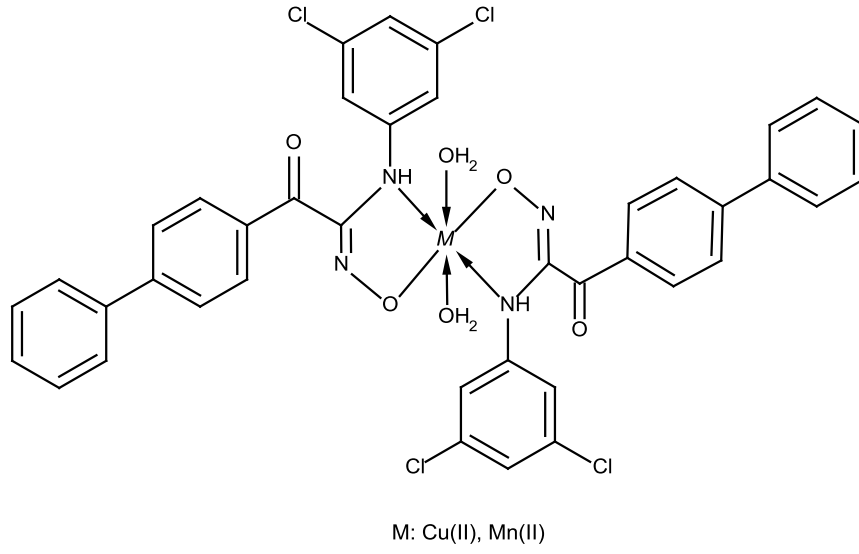
Sentezlenen tüm komplekslerin molar iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla her bir kompleksin DMF çözücüsü içerisinde 1×10^{-3} molarlık çözeltileri hazırlanmış ve ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin molar iletkenlik ölçüm değerleri $5-25 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ aralığında bulunmuş olup, bu değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen bu iletkenlik değerlerinden her bir kompleksin elektrolit olmadığı yani iyonik tür içermediği sonucuna ulaşılmıştır (Geary, 1971).

5.6. Manyetik Duyarlılık

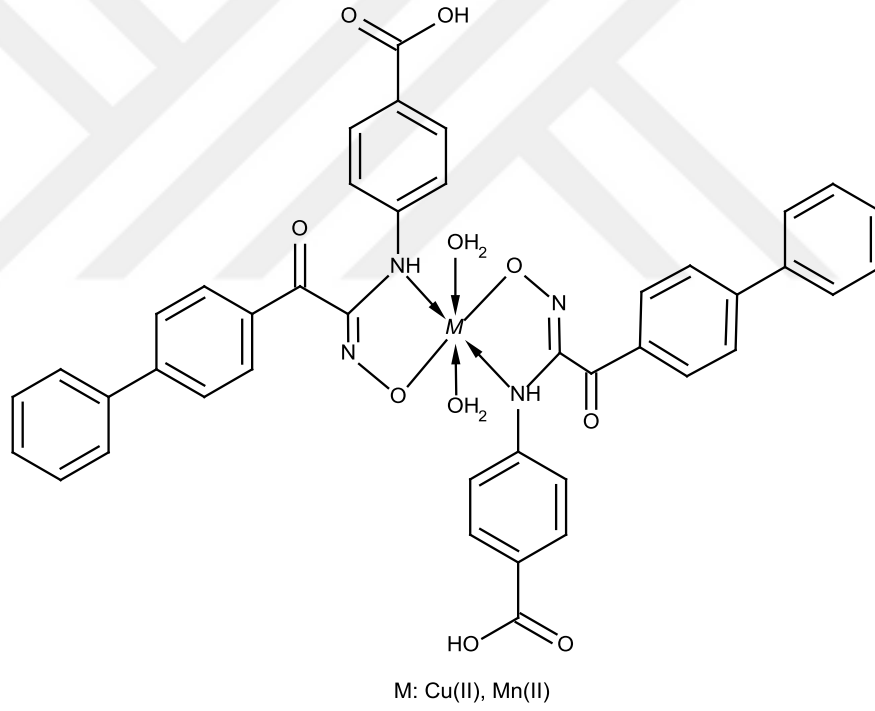
Elde edilen komplekslerin geometrik yapılarını aydınlatabilmek amacı ile manyetik duyarlılık ölçümlerinden de yararlanılmıştır. Bifenilaminoketooksim komplekslerinin manyetik momentleri oda sıcaklığında Gouy terazisi tekniği ile ölçülmüş ve sentezlenen tüm komplekslerin paramanyetik oldukları belirlenmiştir. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinin oda sıcaklığındaki manyetik moment değerleri sırası ile 1,75, 1,92 ve 1,97 B.M. olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerlerden d^9 elektron düzenine sahip oktahedral geometrideki $\text{Cu}(\text{II})$ iyonunun 1,73 B.M. olan ve tek eşleşmemiş elektrona karşılık gelen değeri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinin manyetik momentleri sırasıyla 5,88, 5,55 ve 5,37 B.M. olarak ölçülmüştür. $\text{Mn}(\text{II})$ komplekslerinin ölçülen bu manyetik moment değerleri d^5 elektron düzenine sahip ve oktahedral geometrideki $\text{Mn}(\text{II})$ komplekslerinin beş eşleşmemiş elektrona karşılık gelen 5,91 B.M. değerleri ile uyumludur. Sentezlenen tüm komplekslerin ölçülen manyetik moment değerleri kompleksler için önerilen altılı koordinasyonu desteklediği görülmüştür.

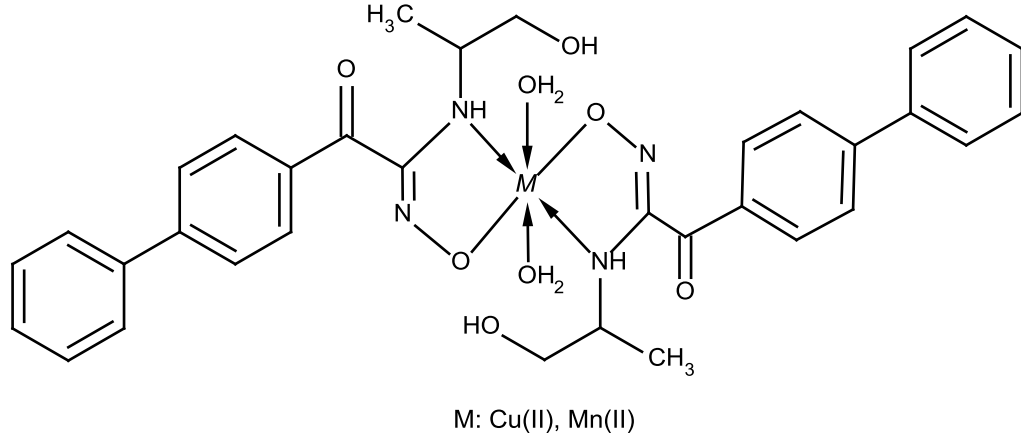
Elde edilen tüm deneysel veriler ışığında sentezlenen tüm mononükleer metal komplekslere ait molekül geometriler Şekil 5.1-5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.1. HL¹ ligandının mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin genel yapısı



Şekil 5.2. HL² ligandının mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin genel yapısı

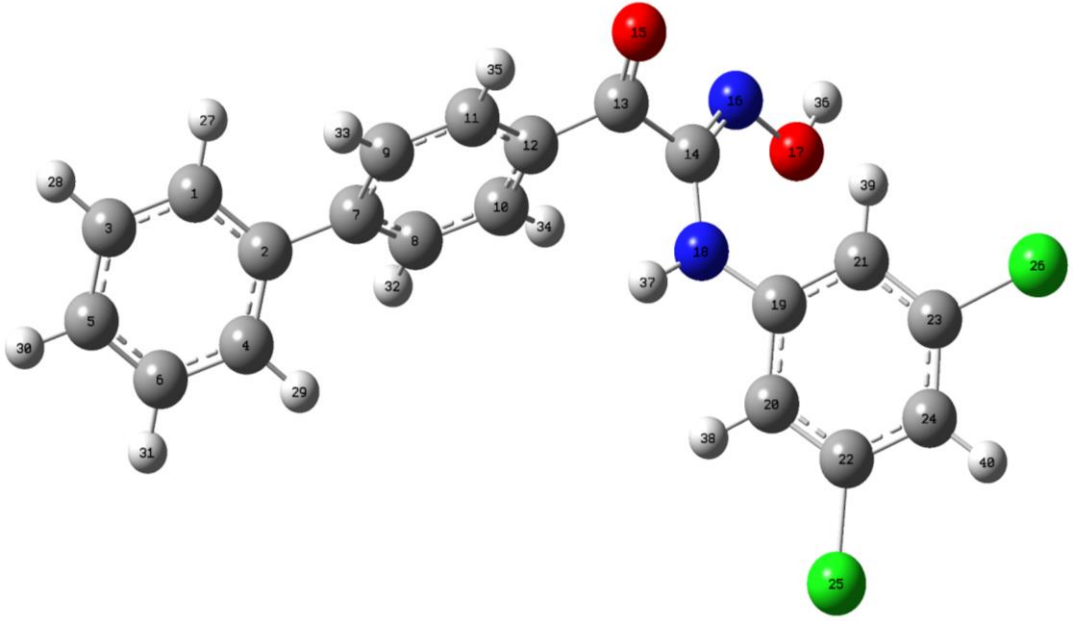


Şekil 5.3. HL³ ligandının mononükleer Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinin genel yapısı

5.7. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

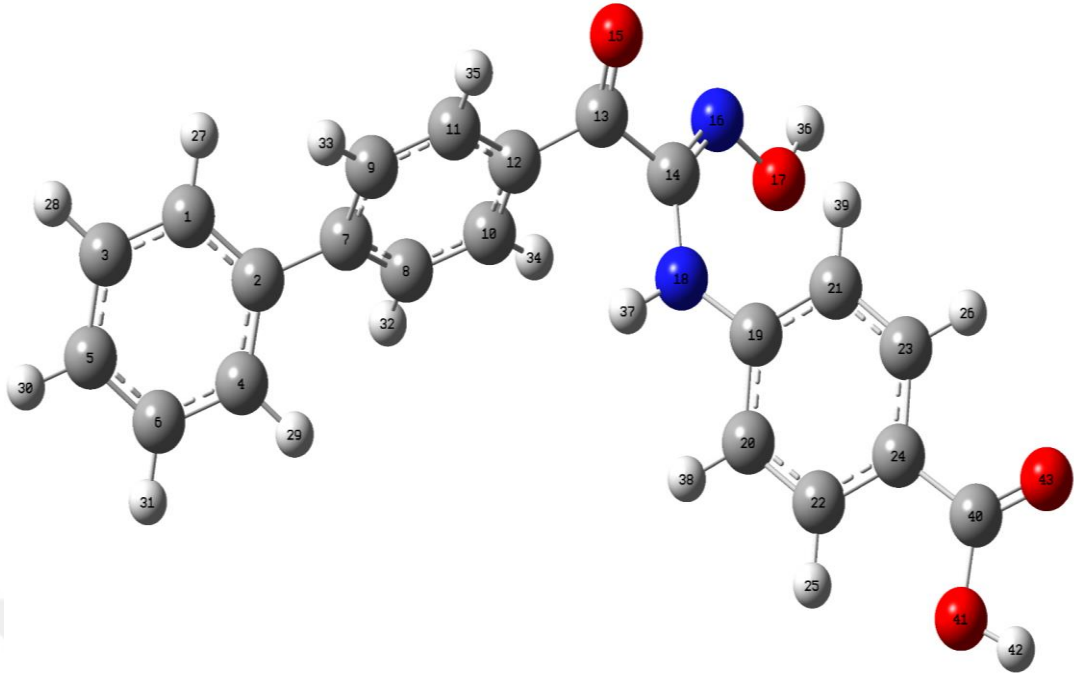
5.7.1. Geometri optimizasyonu

Sentezlenen tüm ligandların ve bu ligandların metal komplekslerinin optimize geometrileri gaz fazında yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve B3LYP metodu kullanılarak 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır. Komplekslerin optimizasyonunda metaller için LANL2DZ etkin çekirdek potansiyelleri diğer atomlar için ise DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesi kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucunda moleküllere ait elde edilen optimize geometriler Şekil 5.4-5.12’de verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin en düşük enerjili optimize geometrilerinden elde edilen bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı gibi bazı geometrik parametreler ise Çizelge 4.9-4.17’de verilmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin geometrik parametreleri incelenmiş, kompleksleşme reaksiyonu gerçekleştikten sonra bu parametrelerdeki değişimler de değerlendirilmiştir.



Şekil 5.4. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize görüntüsü

HL¹ ligandındaki karbonil grubunda yer alan C13-O15 bağ uzunluğu 1,218 Å iken, [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L¹)₂(H₂O)₂] komplekslerinde bir miktar uzamış ve sırasıyla 1,263 ve 1,264 Å'e ulaşmıştır. HL¹ molekülündeki oksime ait C14-N16 çift bağ uzunluğu 1,287 Å olarak hesaplanmıştır. Kompleks oluşumuyla beraber bu bağ uzunluğunda her iki komplekste de 21 Å uzama meydana gelmiştir. Yapıdaki oksim grubunda bulunan N16-O17 bağ uzunluğu 1,401 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ O17 atomunun metal iyonuyla koordinasyona girmesinden etkilenmiş, [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L¹)₂(H₂O)₂] komplekslerinde sırasıyla 1,443 ve 1,455 Å olarak elde edilmiştir. N16-O17 bağ uzunluğundaki bu önemli artış koordinasyona oksim grubuna ait oksijen atomu girmesini desteklemektedir. Amin grubunda bulunan aromatik halka ile azot atomu arasında yer alan N18-C19 bağ uzunluğu 1,406 Å olarak hesaplanmışken kompleks oluşumundan ve N18 atomunun metal iyonu ile koordinasyona girmesinden etkilenmiş sırasıyla [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L¹)₂(H₂O)₂] komplekslerinde 1,474 ve 1,480 Å'e uzamıştır.

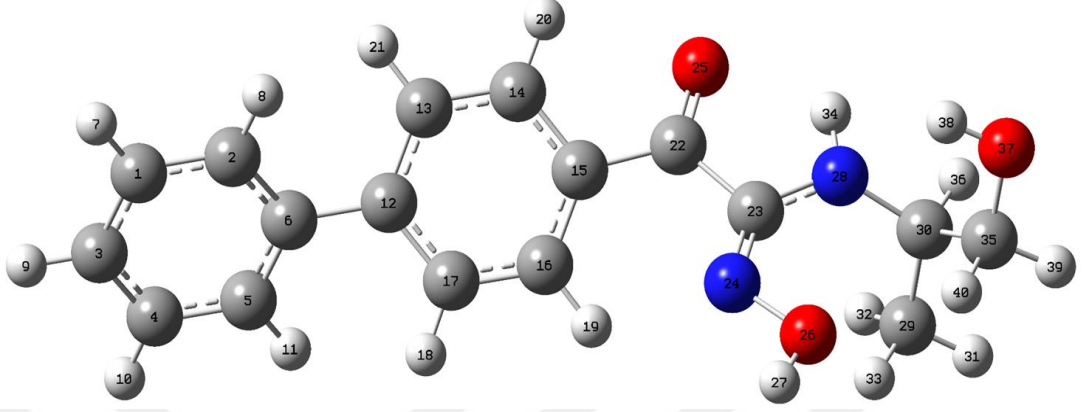


Şekil 5.5. HL² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize görüntüsü

HL² ligandındaki bifenil yapısına komşu C13-O15 bağ uzunluğu 1,218 Å olarak hesaplanmış olup, bu atomlar koordinasyona girmemesine rağmen koordinasyona giren oksim grubundan dolayı bir miktar etkilenmiş, [Cu(L²)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L²)₂(H₂O)₂] komplekslerinde sırasıyla 1,248 ve 1,249 Å'e uzamıştır. Bu ligandda bulunan oksim grubuna ait C14-N16 çift bağ uzunluğu 1,287 Å iken [Cu(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde 1,297 Å ve [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde ise 1,295 Å olarak hesaplanmıştır.

Oksim grubundaki N16-O17 bağ uzunluğu 1,401 Å olarak hesaplanmışken, O17 atomunun koordinasyona girmesi sonucunda bu bağ uzunluğu [Cu(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde bir miktar kısalarak 1,394 Å'e dönüşmüştür. [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde ise bu bağın 1,409 Å'e uzadığı belirlenmiştir. Liganddaki oksim grubunda bulunan N16-O17 bağ uzunluğunun [Cu(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde bir miktar kısalmış olarak belirlenmesinin, oksim grubu ile metal iyonu arasındaki geri bağlanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Aromatik amin yapısındaki N18-C19 bağı 1,403 Å'lık bir uzunluğa sahipken N18 atomunun koordinasyona girmesiyle beraber bu bağ [Cu(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde 1,454 Å'e, [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde ise 1,462 Å'e uzadığı belirlenmiştir.

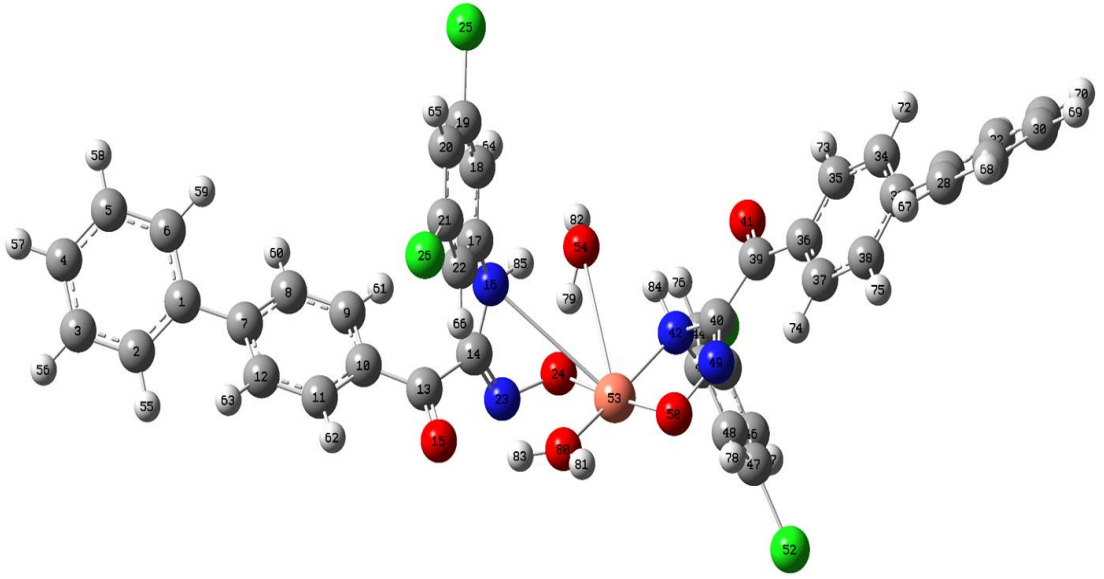
Liganddaki N18-C19 bağına komplekslerde uzamış olarak belirlenmesi koordinasyona aromatik amin yapısında bulunan azot atomunun da girdiğini ifade etmektedir.



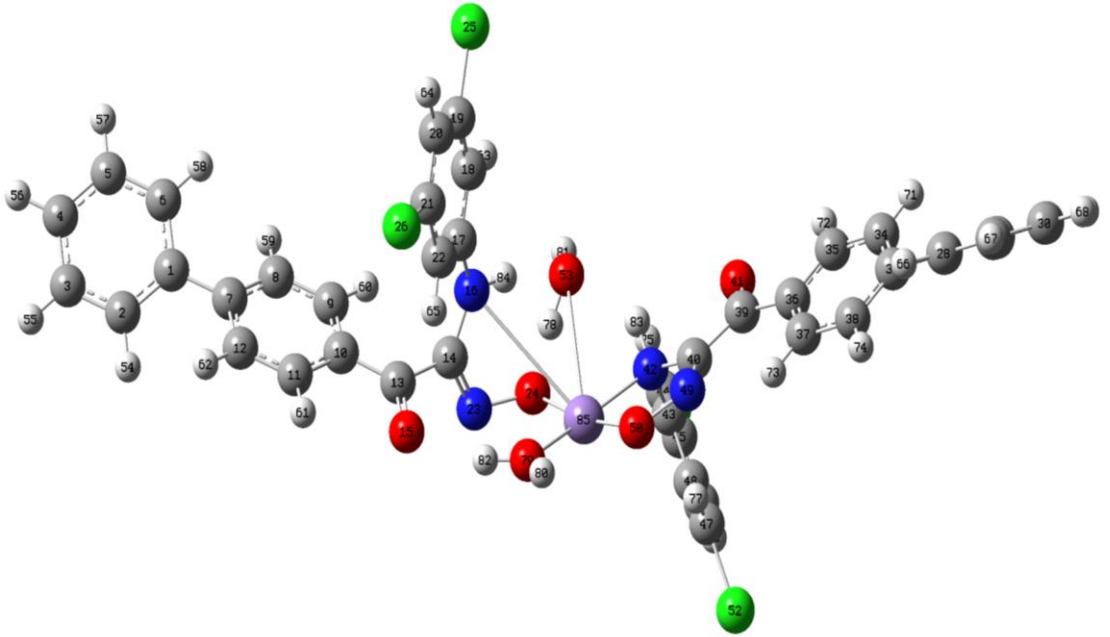
Şekil 5.6. HL³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize görüntüsü

HL³ bileşiğinin hesaplanan bağ uzunlukları incelendiğinde C22-O25 karbonil grubuna ait bağ uzunluğu 1,230 Å olarak hesaplanmışken, [Cu(L³)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L³)₂(H₂O)₂] komplekslerinde 1,262 Å'e uzadığı görülmüştür. Bu duruma benzer olarak yapıdaki oksime ait C23-N24 çift bağ uzunluğu 1,295 Å iken komplekslerde bu bağ yaklaşık 7 Å kadar uzamıştır.

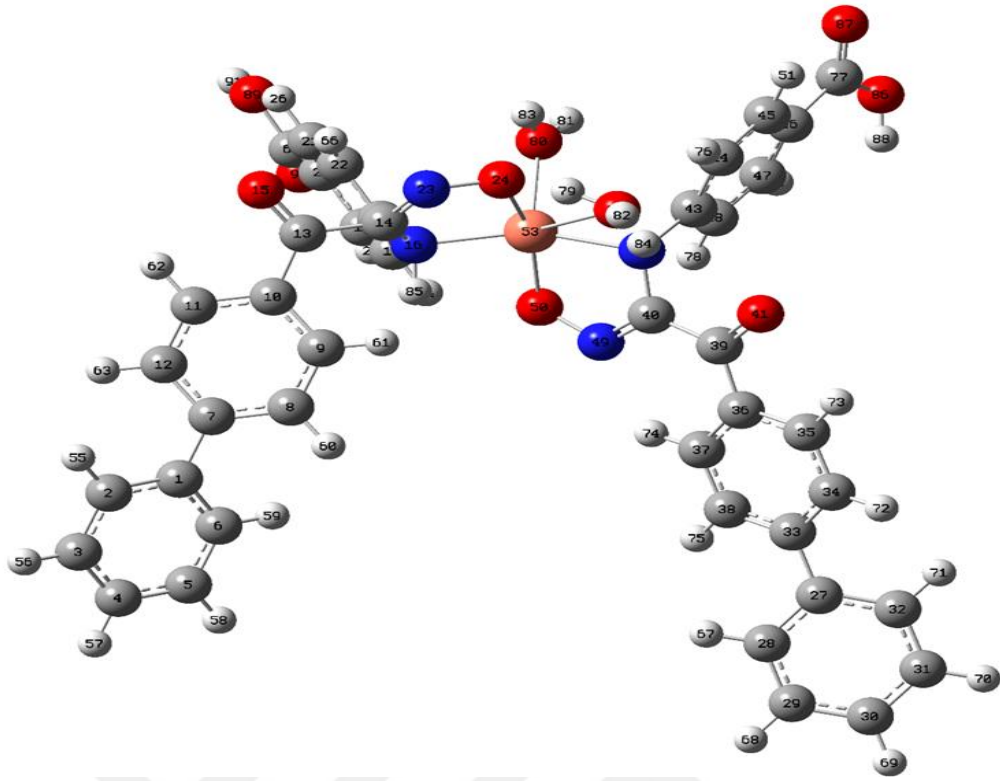
Oksim grubuna ait oksijen atomunun koordinasyona girmesi ile beraber N24-O26 bağ uzunluğu 1,407 Å'den [Cu(L³)₂(H₂O)₂] kompleksi için 1,376 Å'e [Mn(L³)₂(H₂O)₂] kompleksi için ise 1,401 Å'e kısaldığı belirlenmiştir. Burada da oksim oksijeni ve metal iyonu arasında meydana gelen geri bağlanma etkisinden dolayı azot-oksijen arasındaki bağın kısaldığı düşünülmektedir. Ketooksim yapısına bağlı 2-aminopropanol kısmında yer alan N28-C30 bağ uzunluğu 1,483 Å olarak belirlenmişken amin grubuna ait azot atomunun (N28) metal iyonu ile koordinasyona girmesi sonucunda bu bağ uzunluğunda [Cu(L³)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L³)₂(H₂O)₂] kompleksleri için sırasıyla 32 ve 40 Å'lık uzamalar meydana gelmiştir.



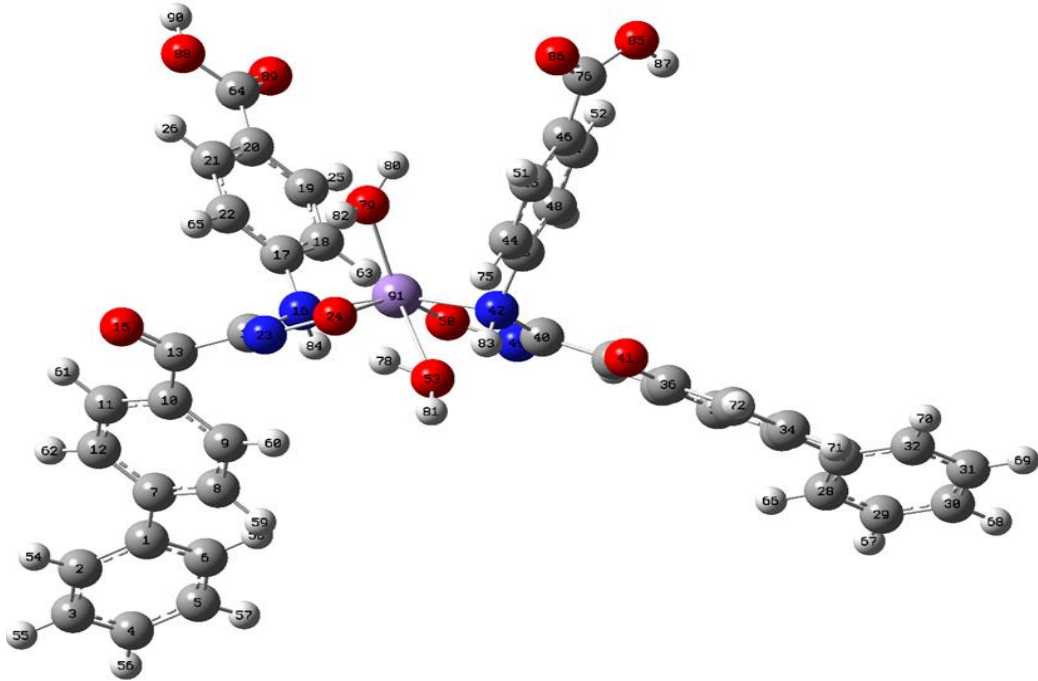
Şekil 5.7. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü



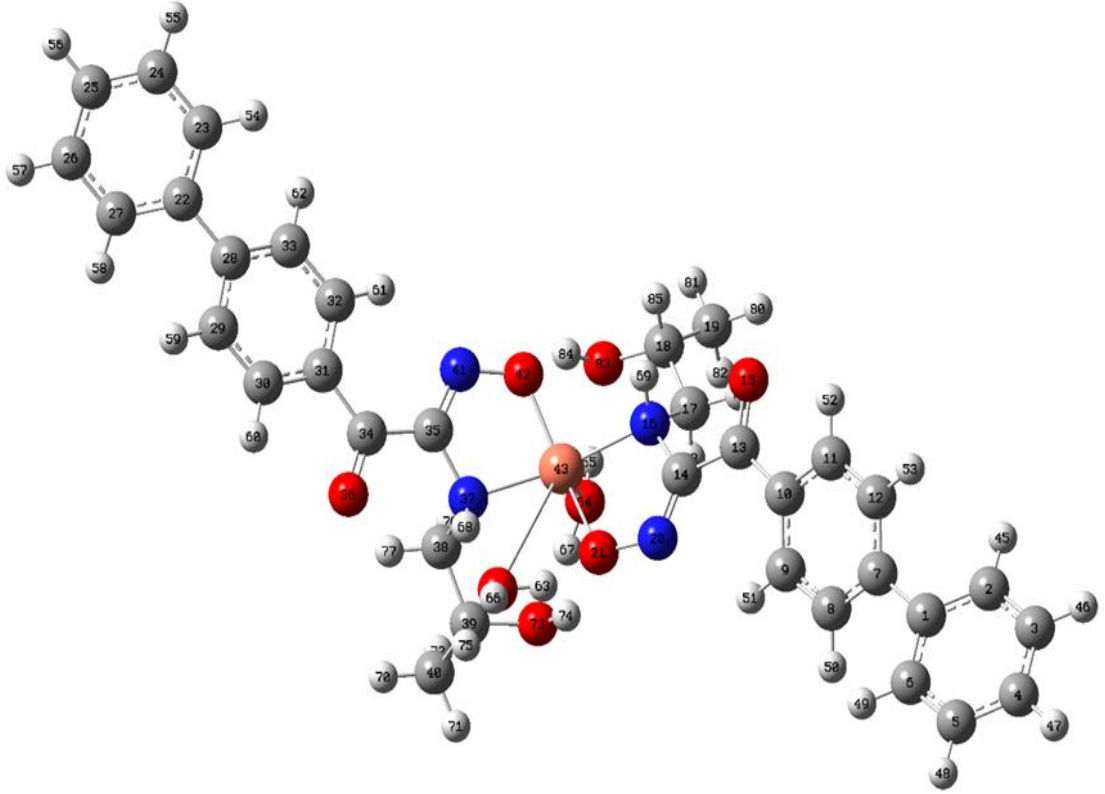
Şekil 5.8. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü



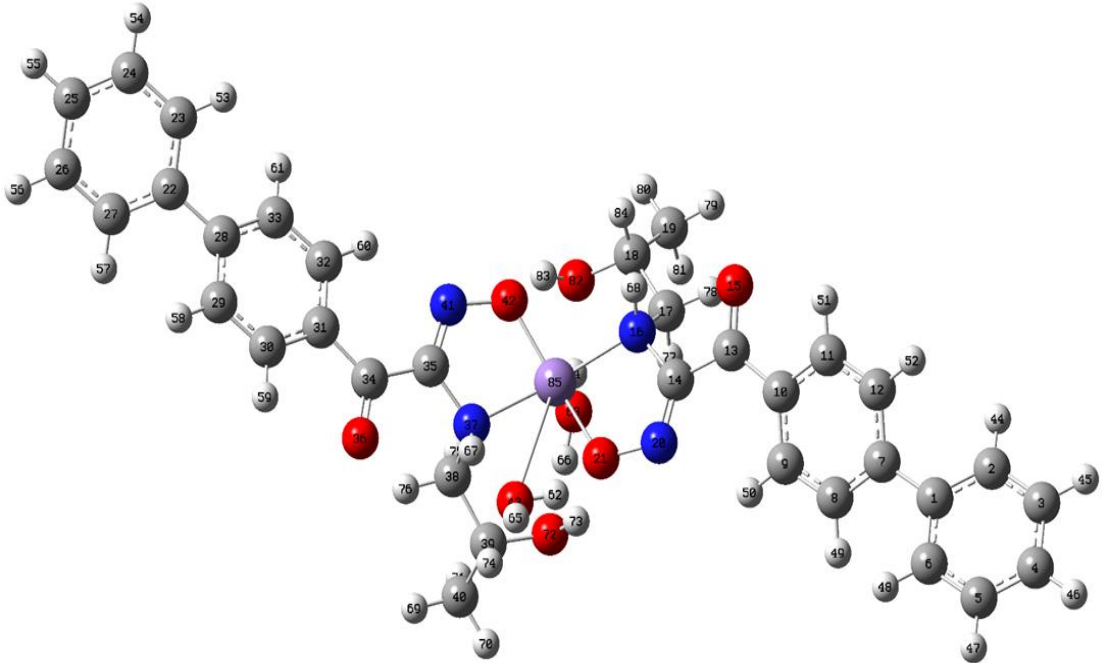
Şekil 5.9. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü



Şekil 5.10. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü



Şekil 5.11. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü



Şekil 5.12. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış optimize görüntüsü

HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının hesaplanan bağ açısı değerleri incelendiğinde bağ açılarının genellikle 120° civarında olduğu belirlendiğinden bu açılar oluşturan atomların genel olarak üçgen düzlem geometrisinde olduğu söylenebilir. Ligandlardaki en dar açılar yapıdaki amin ve oksim gruplarında yer alan atomlar arasında olduğu belirlenmiştir.

Komplekslerdeki metal iyonunun etrafında yer alan atomlarla olan bağ açıları incelendiğinde N42-Cu53-O24 bağ açısı [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] ve [Cu(L²)₂(H₂O)₂] komplekslerinde sırasıyla 92,5° ve 99,7° olarak bulunmuşken, [Cu(L³)₂(H₂O)₂]'ün kompleksinde ise N16-Cu43-O42 bağ açısı 91,8° olarak elde edilmiştir. N42-Mn85-O24 bağ açısı [Mn(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinde 91,8°, N42-Mn91-O24 bağ açısı [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinde 99,2° ve N16-Mn85-O42 bağ açısı ise [Mn(L³)₂(H₂O)₂] kompleksinde 95,7° olarak hesaplanmıştır. Bu açı değerlerinden hareketle metal iyonu etrafındaki yönelmenin düzgün bir oktahedral geometri olmadığı ve bu geometriden bir miktar saptığı belirlenmiştir.

Bileşiklerdeki dihedral açıları bileşiği oluşturan birimlerin aynı düzlemde olup olmadıkları hakkında bilgi vermektedir. Dihedral açı değerleri 0° ve 180°'ye eşitse veya yakınsa o birim veya grupların aynı düzlemde olmalarından bahsedilebilir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin dihedral bağ açıları değerlendirildiğinde bifenil yapısında bulunan iki aromatik halka arasındaki dihedral açının yaklaşık olarak 36° olduğu belirlenmiştir. Bu değerlerden hareketle bifenil yapısındaki aromatik halkaların aynı düzlemde olmadıkları söylenebilir. Bifenil ve karbonil grubu arasında bulunan HL¹ ve HL² için C11-C12-C13-O15, HL³ için C14-C15-C22-O25 dihedral açısı sırası ile -17,3°, -17,8° ve -20,5° olarak hesaplanmıştır. Bu dihedral açılar kompleks oluşumundan çok az etkilenmiş HL¹, HL² ve HL³ komplekslerinde sırasıyla yaklaşık 5°, 19° ve 4°'ye dönüşmüştür.

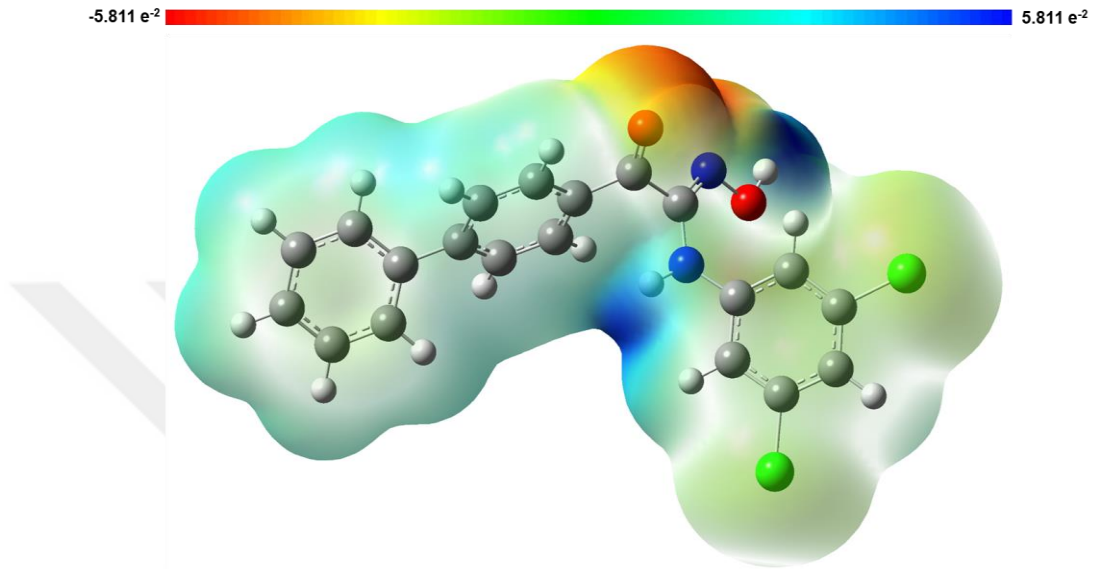
Bileşiklerdeki karbonil ve oksim grubu arasında yer alan dihedral açılar incelendiğinde aynı düzlemde bulunmadıkları ancak HL³'ün metal iyonlarıyla etkileşime girmesi sonucunda bu iki grubun doğrusallığa yaklaştığı ve aynı

düzlemde yer aldığı belirlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonları ve etrafında bulunan atomların dihedral açıları değerlendirilecek olursa $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslerinde N23-024-Cu53-050 ve $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde N41-042-Cu43-021 dihedral açıları sırasıyla $-133,7^\circ$, $-48,8^\circ$ ve $-73,6^\circ$ olarak hesaplanmıştır. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için N23-024-Mn85-050, $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için N23-024-Mn91-050, $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için N41-042-Mn85-021 dihedral açılarının değerleri ise sırasıyla $-108,6^\circ$, $-66,6^\circ$ ve $-77,6^\circ$ olarak elde edilmiştir. Bu dihedral açılar metal iyonu çevresindeki bozuk oktahedral geometriyi destekler niteliktedir.

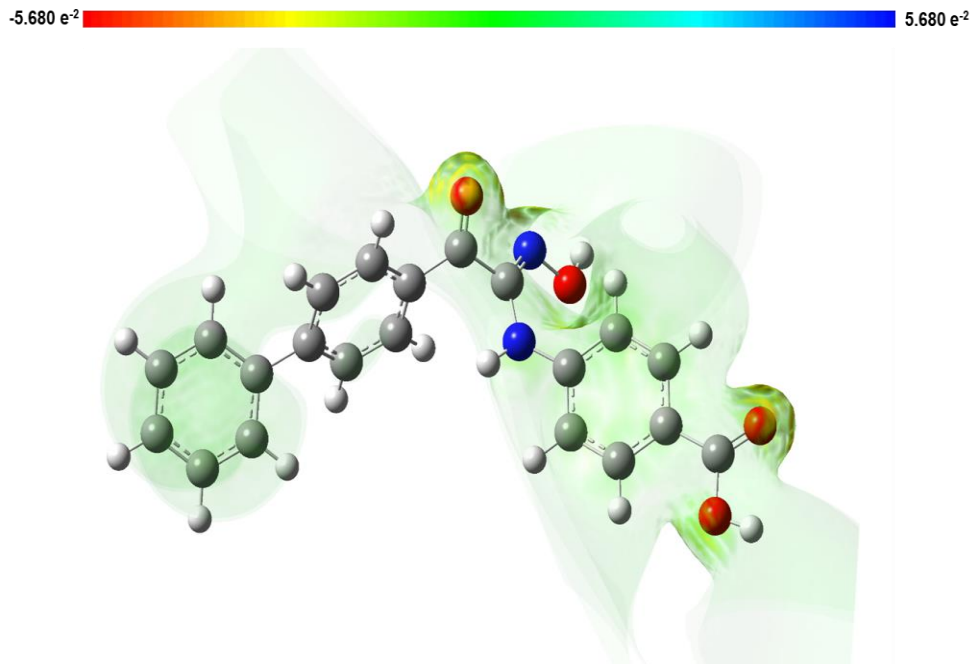
MEP diyagramları bileşiklerin moleküler boyut, şekil, yük dağılımları ve elektrostatik potansiyel değeri vb. gibi parametrelerinin özellikleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu diyagramlar moleküldeki nükleofilik ve elektrofilik reaksiyon bölgelerinin tahmin edilmesinde de oldukça yarar sağlamaktadır. MEP yüzey diyagramlarında kırmızı bölgeler molekülün elektronca zengin olan bölgelerini temsil ederken, mavi kısımlar ise elektronca fakir olan bölgeleri ifade etmektedir. Sentezlenen bileşiklerin MEP yüzey diyagramları DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde hesaplanmış ve Şekil 5.13-5.21’de verilmiştir. Sentezlenen ligandların ve bu ligandların metal komplekslerinin optimizasyonları yapıldıktan sonra optimize olmuş yapının moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı oluşturulmuştur.

Ligandların MEP yüzey diyagramları incelendiğinde ligandların tamamında karbonil grubuna ait oksijen atomu üzerinde elektron yük yoğunluğunun bulunduğu, bileşiklerin elektronca fakir olan bölgelerinin ise amin ve oksim protonlarına ait noktalar olduğu gözlenmiştir. Ayrıca HL^2 bileşiğinde benzoik asit kısmında yer alan karboksil grubundaki karbonil oksijeninin yanısıra HL^3 bileşiğinde aminopropanol kısmında yer alan alkol grubuna ait oksijen atomunun üzerinde de kırmızı bölgenin bulunduğu ve bu bölgenin de elektron yük yoğunluğu açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak HL^2 bileşiğindeki karboksilik asit protonu asidik özellikte olduğundan proton üzerindeki mavi bölge bu protondan beklendiği üzere elektronca fakir olduğunu ifade etmektedir.

Ligandların MEP diyagramlarından anlaşıldığı üzere reaksiyon ortamdaki bazın etkisi ile oksim protonunun kolayca kopup, oksim grubunda bulunan oksijen atomu ve bir çift ortaklanmamış elektron bulunduran amin grubuna ait azot atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleştiği belirlenmiştir.

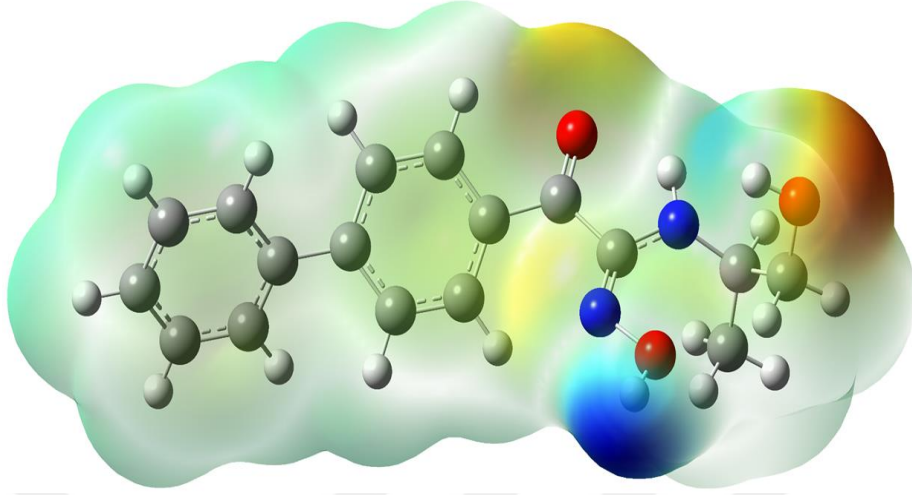


Şekil 5.13. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı



Şekil 5.14. HL² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

-6.161 e⁻² 6.161 e⁻²

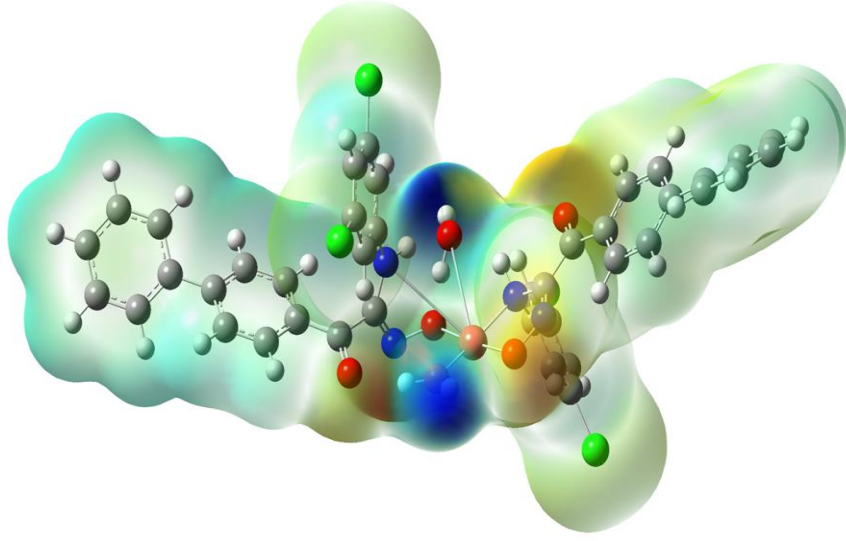


Şekil 5.15. HL³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

Sentezlenen metal komplekslerin MEP yüzey diyagramlarının incelenmesi sonucunda HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinde genel olarak metal iyonu çevresindeki suların protonlarındaki yoğunlaşan mavi bölgeler elektronca fakir olduğunu göstermektedir. [Cu(L²)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L²)₂(H₂O)₂] komplekslerinde ise benzoik asitte yer alan karboksil grubundaki karbonil oksijenindeki kırmızı alanın elektron yükü bakımından daha da zenginleştiği gözlenmiştir. Ayrıca HL² bileşiğindeki karboksilik asitten gelen protonca fakir mavi bölgeler [Cu(L²)₂(H₂O)₂] ve [Mn(L²)₂(H₂O)₂] komplekslerinde de görülmektedir. HL³'ün komplekslerindeki MEP diyagramları incelendiğinde ise aminopropanol kısmında yer alan alkol grubuna ait oksijenin üzerindeki kırmızı bölgelerdeki yük yoğunluğu elektronca zengin olan bölgeleri belirtmektedir.

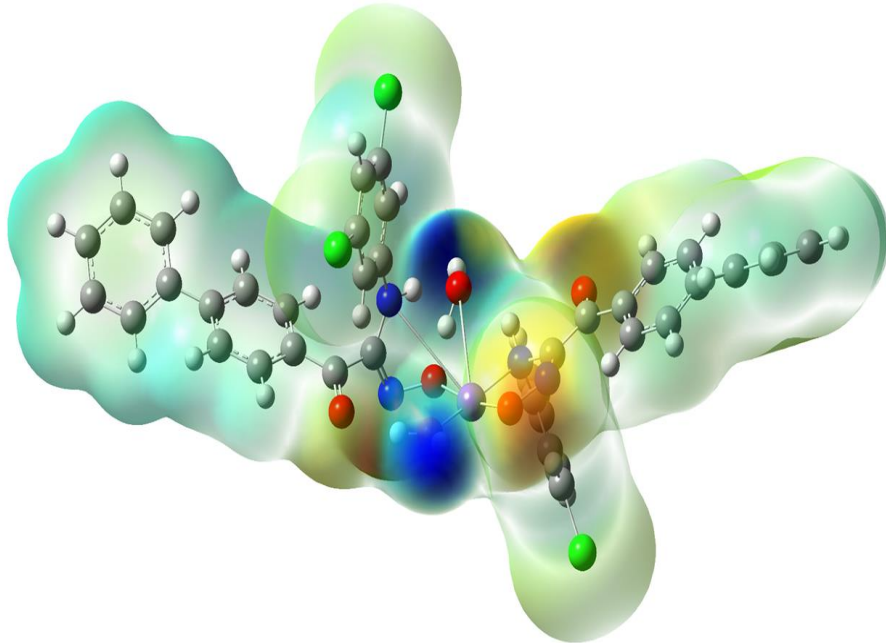
MEP diyagramlarından anlaşıldığı üzere yapıya metaller bağlandığında oluşan koordinasyondaki hidrata ait suların protonlarının elektronca fakir olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak MEP diyagramları ile moleküldeki nükleofilik ve elektrofilik reaksiyon bölgeleri tahmin edilmiş ve elektronca zengin ve fakir bölgeler belirlenmiştir.

-6.417 e⁻² 6.417 e⁻²



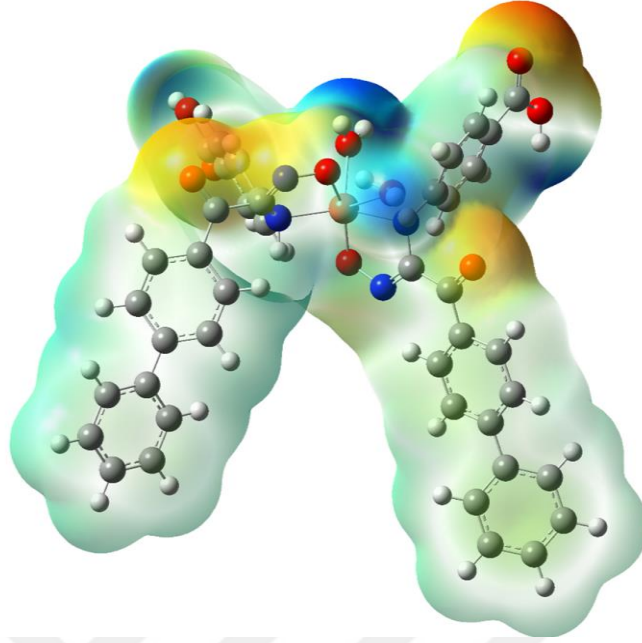
Şekil 5.16. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

-6.408 e⁻² 6.408 e⁻²



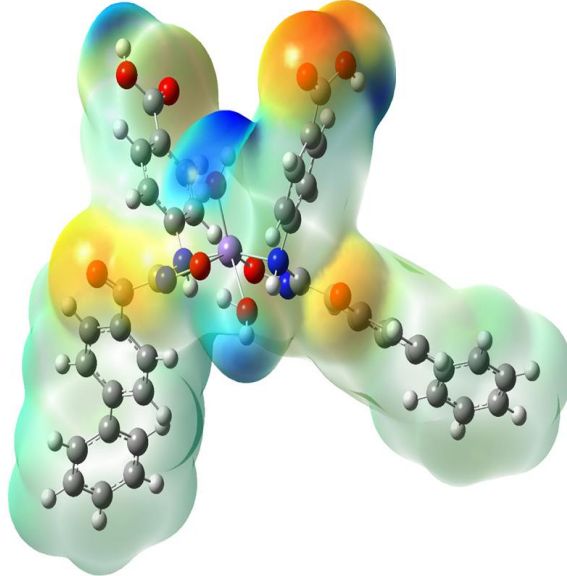
Şekil 5.17. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

-7.468 e⁻² 7.468 e⁻²



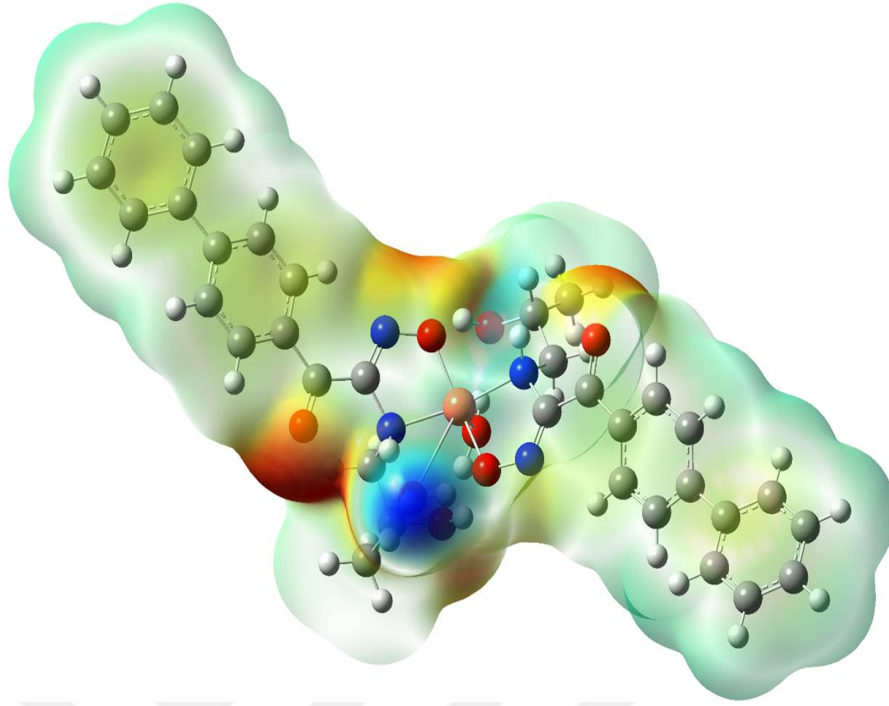
Şekil 5.18. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

-7.765 e⁻² 7.765 e⁻²



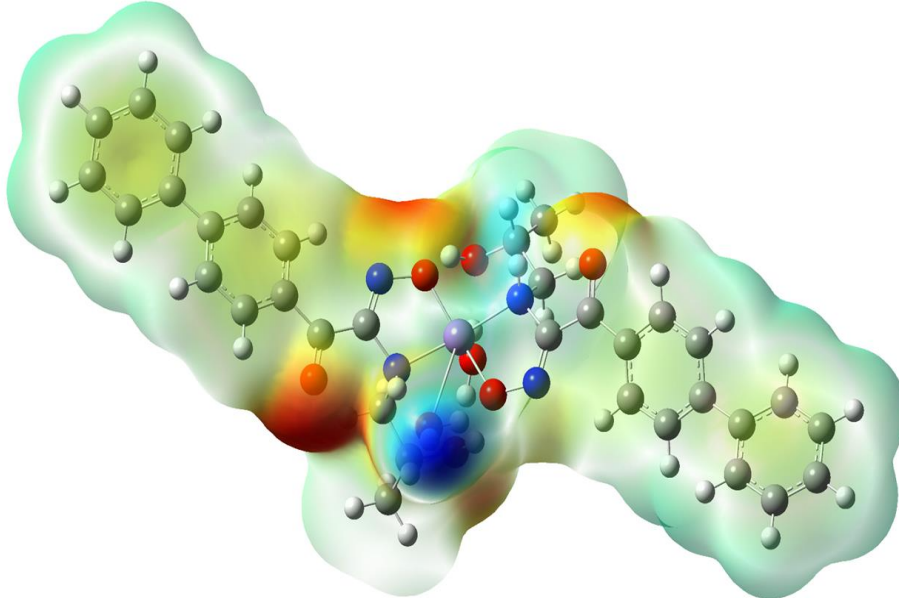
Şekil 5.19. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

-5.602 e⁻² 5.602 e⁻²



Şekil 5.20. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

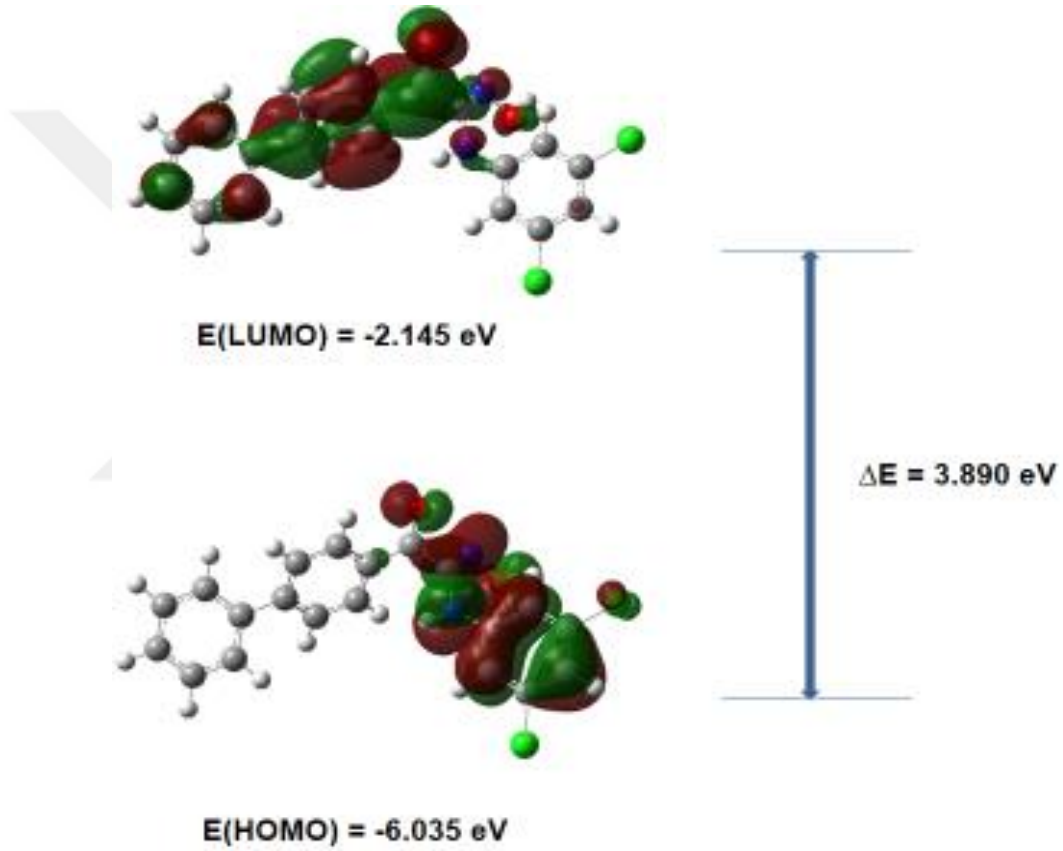
-5.544 e⁻² 5.544 e⁻²



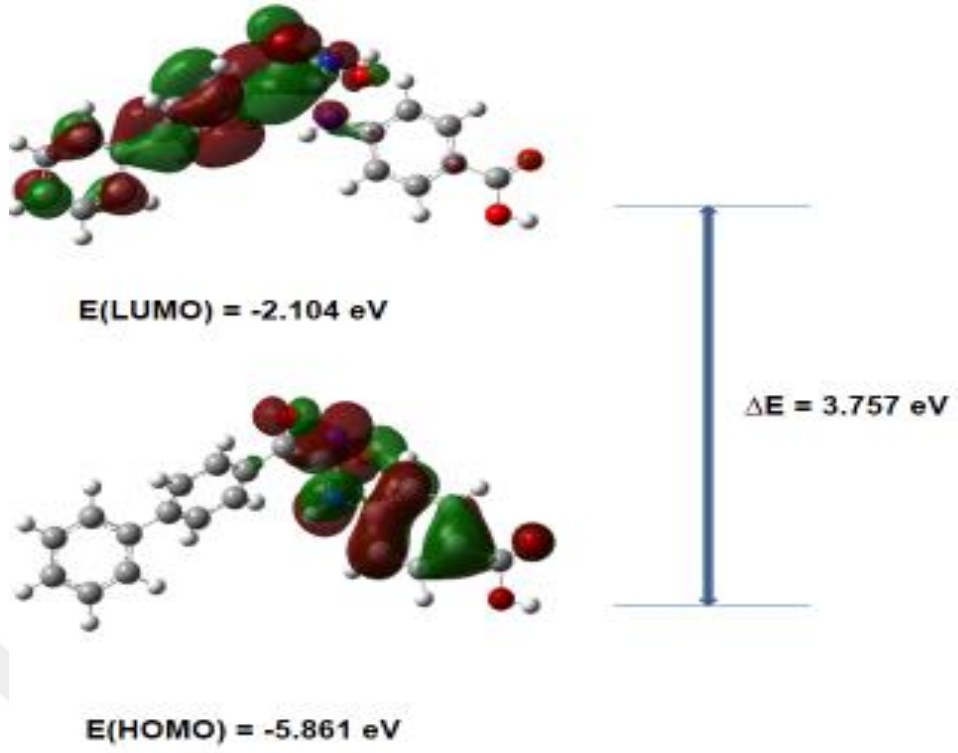
Şekil 5.21. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış moleküler elektrostatik potansiyel diyagramı

5.7.2. HOMO-LUMO hesaplamaları

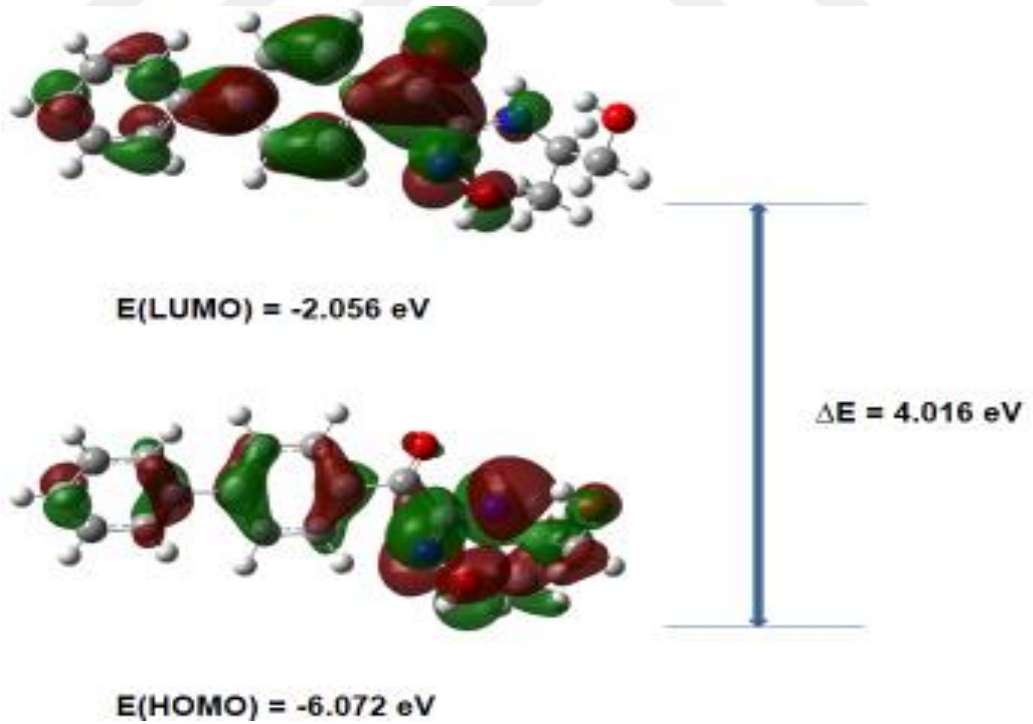
Ligandların ve komplekslerin en yüksek dolu molekül orbital olan HOMO ve en düşük boş orbital olan LUMO'ların bulunduğu bölgeler ve enerji değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama işlemleri B3LYP metodu kullanılarak, gaz fazında, metal dışındaki atomlar için 6-311G(d,p) temel seti, metal atomları için ise LANL2DZ etkin çekirdek potansiyelleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin HOMO-LUMO'ları Şekil 5.22-5.30'da gösterilmiştir.



Şekil 5.22. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



Şekil 5.23. HL^2 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri

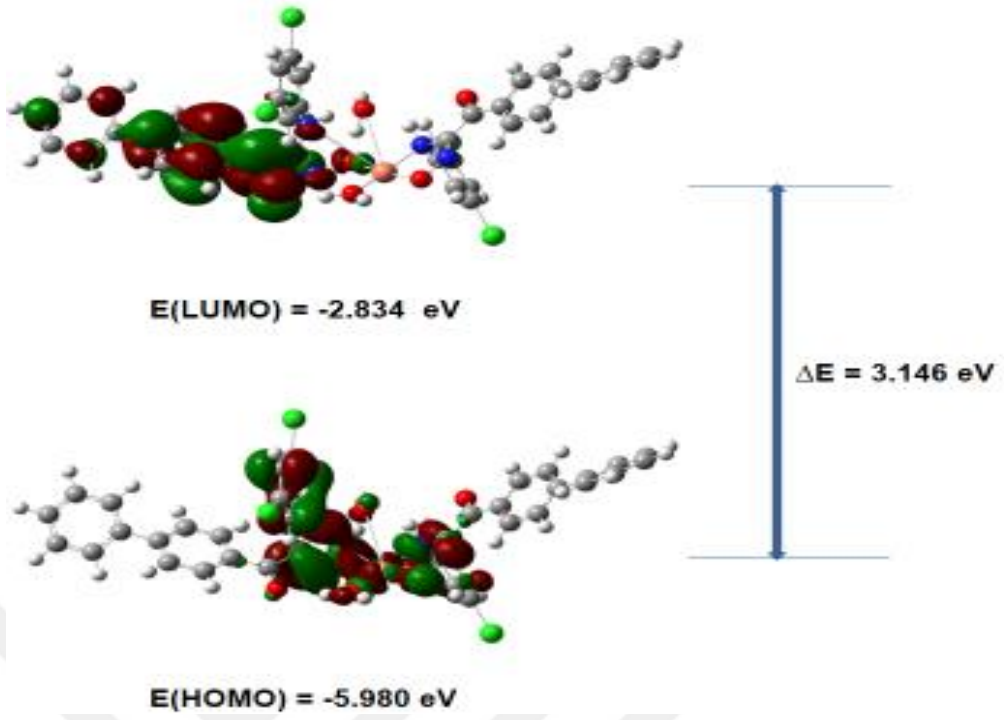


Şekil 5.24. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri

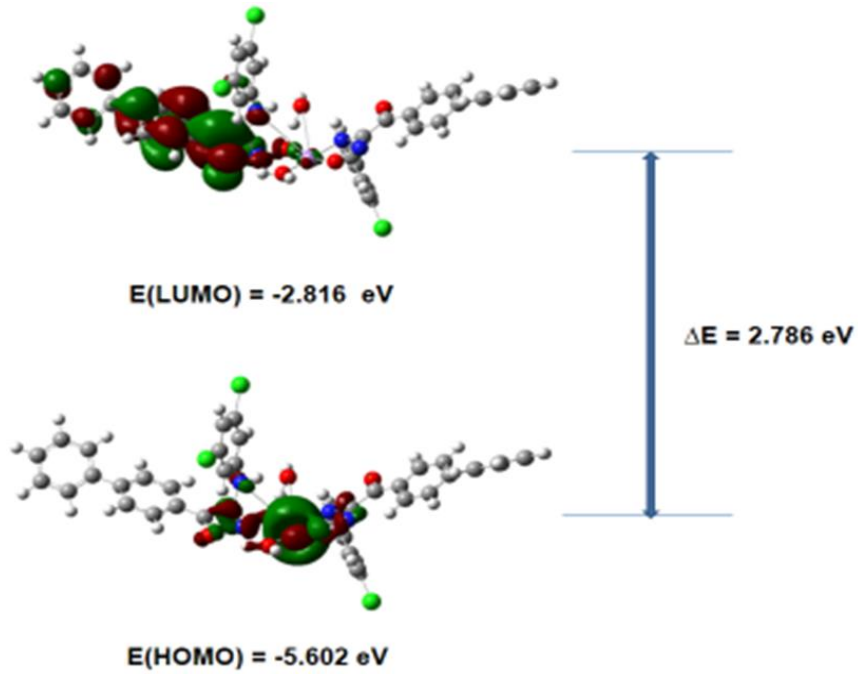
Ligandların HOMO-LUMO'larının gösterildiği diyagramları incelendiğinde HL¹ ve HL²'de HOMO'lar genel olarak bileşiklerin aromatik amin, oksim ve karbonil grupları üzerinde yoğunlaştığı görülmüş olup bifenil grubu üzerinde bulunmadığı gözlenmiştir. HL¹ ve HL²'in LUMO'ları ise moleküllerin aromatik amin bölgesi hariç bileşiğin tamamına dağıldığı görülmüştür. HL³ molekülüne bakıldığında HOMO'ların yine alifatik amin, oksim ve karbonil gruplarının üzerinde kümелendiği diğer ligandlardan farklı olarak HL³ bileşiğinin bifenil grubu üzerinde de bir miktar HOMO'ların yoğunlaştığı gözlenmiştir. HL³'in hesaplanan LUMO'ları ise diğer ligandlara benzer olarak alifatik amin grubu hariç molekülün her yerinde bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu bileşiklerin ısı, ışık vb. etkilerle uyarılması sonucunda elektron geçişi HOMO-LUMO arasında gerçekleşeceği için sentezlenen bileşiklerdeki elektron geçişlerinin yapılarıdaki hangi kısımlar arasında meydana gelebileceği öngörülmüştür.

Sentezlenen tüm ligand ve metal komplekslerinin HOMO-LUMO arasında enerji farkının belirlenmesi bileşiklerin sertlik, yumuşaklık, kararlılık, reaktivite gibi özelliklerinin tahmin edilmesinde oldukça yarar sağlamaktadır. HOMO-LUMO boşluk enerjisi büyük olan moleküller daha sert olarak kabul edilirken, HOMO-LUMO enerji farkı küçük olan moleküller ise daha reaktif ve yumuşak özellik göstermektedir (Fukui, 1982; Pearson, 1986).

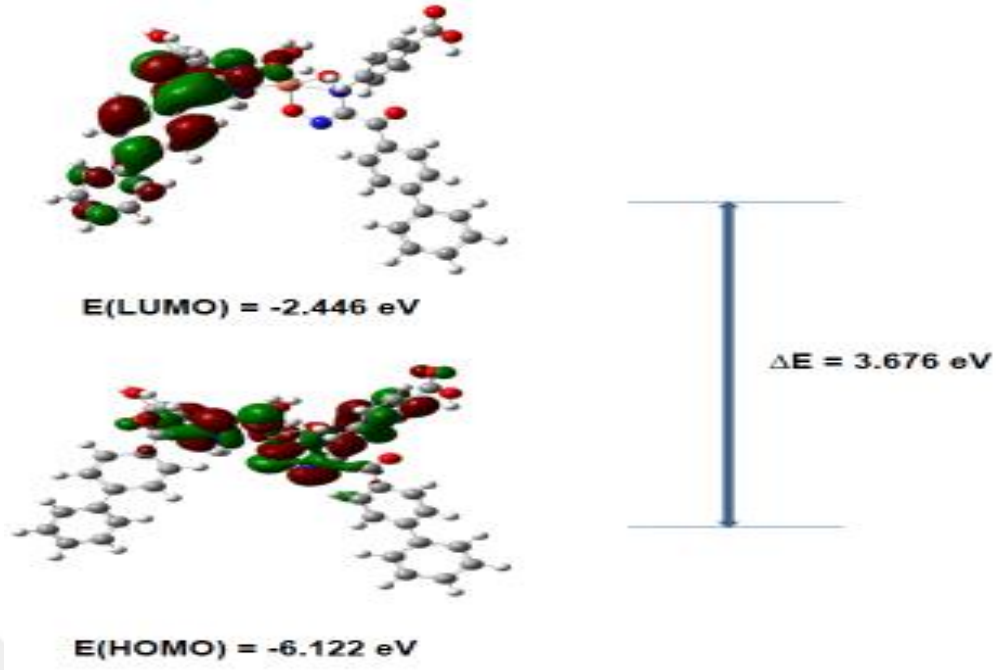
Sentezlenen HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının HOMO-LUMO band aralığı enerjisi sırasıyla 3,890, 3,757 ve 4,016 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden hareketle HL³ molekülünün diğer ligandlara nazaran daha sert bir yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun sebebinin ise HL¹ ve HL² yapılarındaki aromatik amin gruplarından dolayı yük yoğunluğunun dağılması sebebiyle yapının daha yumuşak olması HL³ yapısında bulunan alifatik amin grubunun böyle bir etki meydana getiremediği için yapının daha sert olmasını sağladığı tahmin edilmektedir.



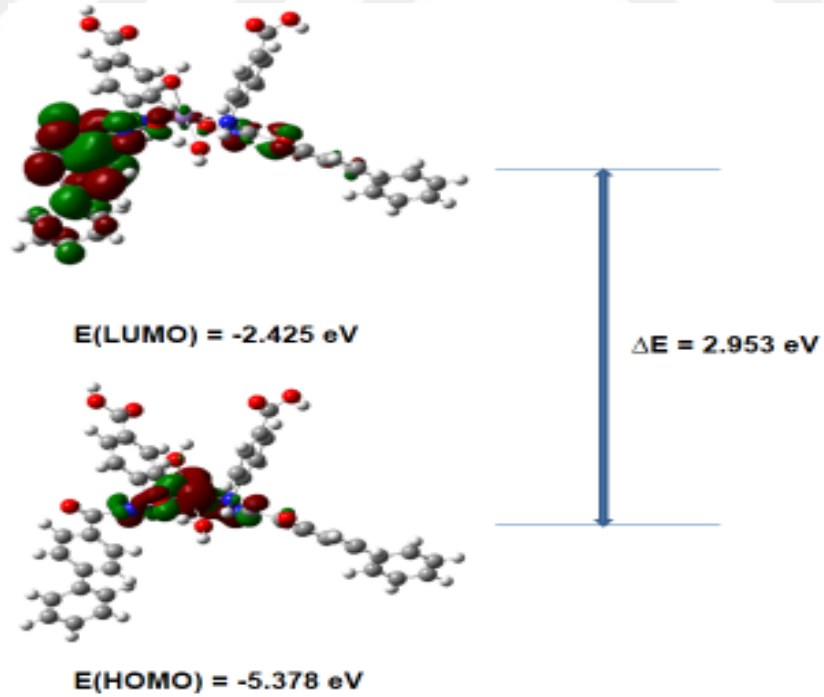
Şekil 5.25. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



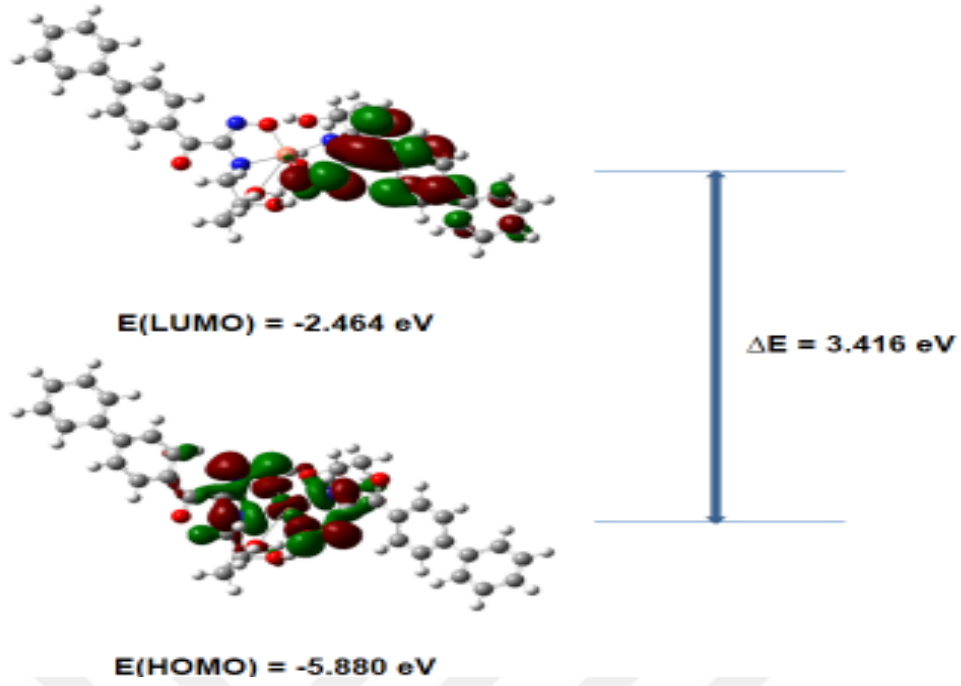
Şekil 5.26. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



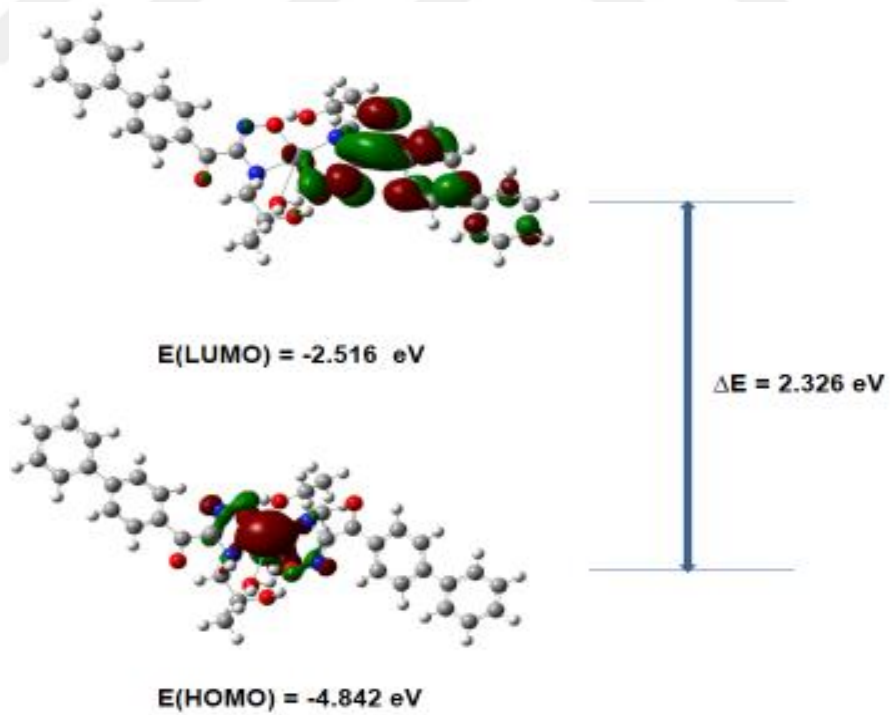
Şekil 5.27. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



Şekil 5.28. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



Şekil 5.29. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



Şekil 5.30. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri

Sentezlenen metal komplekslerin HOMO-LUMO'larının incelenmesi sonucunda $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2]$ kompleksinde HOMO'ların genel olarak metal iyonu çevresinde ve iki aromatik amin grubu üzerinde yoğunlaştığı, LUMO'larının ise yapıdaki birer adet bifenil ve aromatik grubu üzerinde bulunduğu gözlenmiştir.

HL^2 ve HL^3 ligandlarının $Cu(II)$ kompleksleri incelendiğinde birbirlerine benzer olarak HOMO'lar metal iyonu ve süstitüe amin grubu üzerinde bulunurken, LUMO'lar ise yapılardaki sadece bifenil grubu üzerinde kümelenmiştir. Sentezlenen $[Mn(L^2)_2(H_2O)_2]$ komplekslerinin orbitallerine bakıldığında ise birbirlerine oldukça benzer bir yapı göze çarpmaktadır. $[Mn(L^2)_2(H_2O)_2]$ komplekslerinin HOMO'ları metal üzerinde, LUMO'ları ise yapıdaki bir bifenil grubu üzerinde yoğunlaşmıştır. Böylelikle kompleksler herhangi bir etkiyle uyarıldıklarında elektron geçişlerinin gerçekleşebileceği noktalar kuantum kimyasal hesaplama yöntemiyle tahmin edilmeye çalışılmıştır.

Sentezlenen HL^1 , HL^2 ve HL^3 bileşiklerinin $Cu(II)$ komplekslerinin HOMO-LUMO enerji band aralığı sırasıyla 3,146, 3,676 ve 3,416 eV olarak hesaplanırken, $Mn(II)$ komplekslerinin band aralıkları ise sırasıyla 2,786, 2,953 ve 2,326 eV olarak elde edilmiştir. Bu değerlerden hareketle sentezlenen tüm metal komplekslerin HOMO-LUMO enerji farklarının ligandlara nazaran daha küçük olmasından dolayı komplekslerin ligandlara göre daha yumuşak olduğu söylenebilir. Ayrıca metal komplekslerin HOMO-LUMO band aralığı enerjileri kendi aralarında karşılaştırıldığında $Mn(II)$ komplekslerinin daha küçük değerlere sahip olmasından $Cu(II)$ komplekslerine göre daha yumuşak olduğu belirlenmiştir.

5.8. Enzimatik Aktivite Çalışmaları

5.8.1. Katalaz-benzeri enzimatik aktiviteler

Katalaz, hidrojen peroksit bileşiğinin su ve oksijene dönüşmesini katalizlemekle beraber hidrojen peroksit molekülünün canlı hücrelerin bileşiklerine zarar vermesini engellemeye çalışan koruyucu bir enzim olarak karşımıza

çıkılmaktadır. Hidrojen peroksitin katalaz enzimi tarafından parçalanmaması durumunda insan vücudu için çok tehlikeli ve önemli halde bir serbest radikal olan hidroksil radikali öncüsü olarak davranmaktadır. Bu da bu radikalin hücrede kalıcı hasarlara yol açmasına neden olmaktadır. Bazı kompleks moleküllerinin katalaz-benzeri aktiviteye sahip olduklarının belirlenmesiyle beraber bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar hızla artarak devam etmektedir.

Sentezlenen komplekslerin katalaz aktiviteleri aşağıdaki tepkime üzerinden açığa çıkan oksijen gazı miktarının hacimsel olarak ölçülmesiyle incelenmiştir.

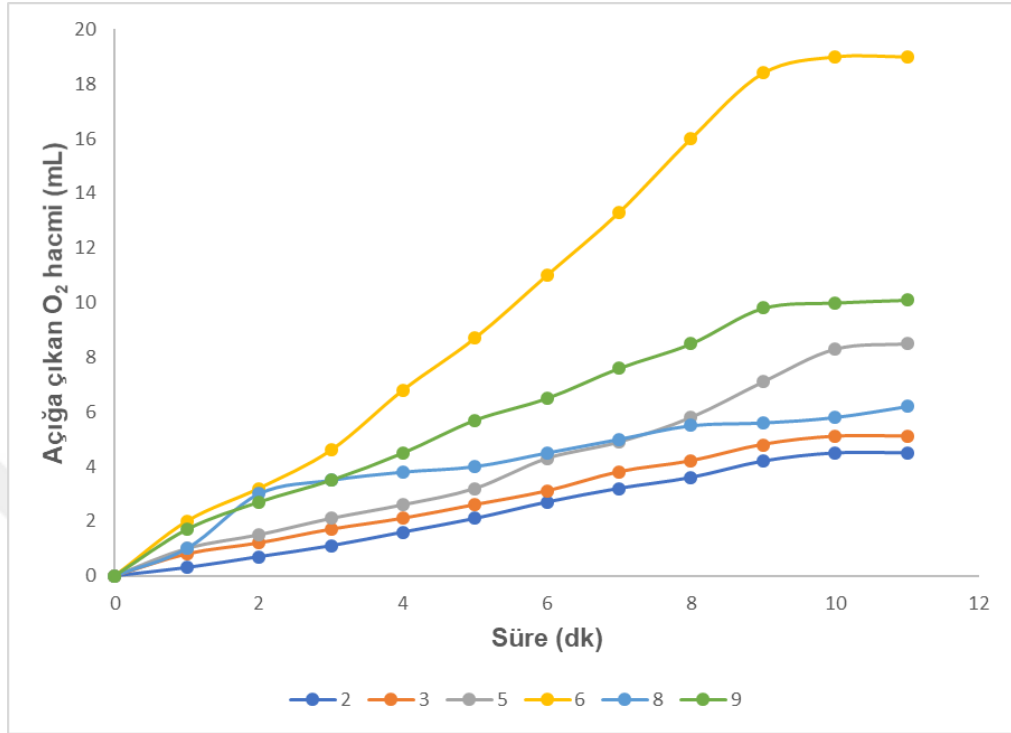


Ölçüm işleminde her bir kompleks molekülünden 0,005 mol alınmış ve 10 mL DMF içerisinde çözülmüş olup üzerine 50 mg imidazol ve 0,15 mL H_2O_2 eklenmiştir. Elde edilen bu karışım 11 dk süresince karıştırılmıştır. Açığa çıkan O_2 gazının miktarı hacimsel olarak birer dakikalık periyotlarla okunarak kaydedilmiştir. Her bir kompleks molekülünün zamana karşı açığa çıkardığı O_2 gazına ait grafik toplu olarak Şekil 5.31’de verilmiştir.

Sentezlenen bu komplekslerin hidrojen peroksitin disproporsiyonu reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri imidazol molekülünün varlığında incelenmiştir. İmidazol molekülü gibi hetero halka içeren bazların olmadığı durumda kompleksler ya oldukça zayıf katalitik etkinlik göstermekte ya da inaktif olarak davranmaktadır. İmidazol molekülü ihmal edilebilecek düzeyde hidrojen peroksitin disproporsiyonuna sebep olmaktadır.

Kompleks moleküllerinin katalitik etkinlikleri, kompleks: H_2O_2 oranı 1:500 olduğu zamanki reaksiyon şartlarında hidrojen peroksit molekülünün katalitik parçalanması sonucu açığa çıkan O_2 gazının hacimsel olarak ölçülmesiyle tespit edilmiştir. Deneysel sonuçların tutarlılığını artırmak amacıyla her bir deney üçer kez tekrarlanmıştır. Kompleks miktarının hidrojen peroksit olan oranı,

kontrollü bir reaksiyon gerçekleştirebilmek amacıyla optimal oranda kullanılmıştır.



Şekil 5.31. Sentezlenen metal komplekslerin disproporsiyona uğrattığı H₂O₂ karşılığı açığa çıkan O₂ hacimleri (mol-equiv)

Şekil 5.31'deki değerlerden anlaşıldığı üzere sentezlenen bütün komplekslerin hidrojen peroksitin disproporsiyonu tepkimesinde katalitik olarak etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Komplekslerin reaksiyonun ilerlediği her bir dakika sonunda disproporsiyona uğrattığı hidrojen peroksit miktarı Çizelge 5.1'de verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere birinci dakika sonunda en fazla O₂ gazı açığa çıkaran kompleks [Mn(L²)₂(H₂O)₂]'dir. Bu kompleks birinci dakika sonunda 31,5 tane hidrojen peroksiti disproporsiyona uğratmıştır. Katalitik reaksiyonun ortalama olarak tamamlandığı onbirinci dakika sonunda yine [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksi 19 mL O₂ gazı açığa çıkarmıştır ve bu da geçen bu süre içerisinde 299,4 tane hidrojen peroksit molekülünün katalitik olarak parçalanmasına karşılık gelmektedir. [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinin dışında en iyi katalaz-benzeri aktivite gösteren kompleks [Mn(L³)₂(H₂O)₂]'dir. Bu

kompleks de onbirinci dakika sonunda 10,1 mL O₂ gazı açığa çıkarmış olup, bu süre sonunda 159,2 tane hidrojen peroksit molekülü parçalanmıştır.

Komplekslerin onbirinci dakika sonunda katalitik olarak disproporsiyona uğrattığı hidrojen peroksit sayıları bağlamında değerlendirildiğinde etkinlik sırasının 6>9>5>8>3>2 şeklinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapısında metal olarak Mn(II) içeren komplekslerin Cu(II) içerenlere göre daha aktif oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuca Mn(II) komplekslerinin, özellikle [Mn(L²)₂(H₂O)₂]'nin uygun redoks potansiyelinin sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca –COOH gibi aromatik halkaya kuvvetli elektron çeken bir grubun bağlı olduğu HL² bileşiğine ait komplekslerin diğer ligandlara ait komplekslere göre çok daha aktif olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen metal komplekslerin disproporsiyona uğrattığı H₂O₂ miktarı (mol-equiv)

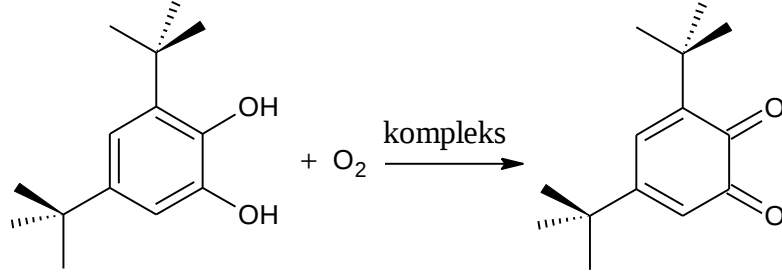
Süre (dk)	(2)	(3)	(5)	(6)	(8)	(9)
0	0	0	0	0	0	0
1	4,7	12,6	15,7	31,5	15,7	26,7
2	11,0	18,9	23,6	50,4	47,2	42,5
3	17,3	26,7	33,0	72,4	55,1	55,1
4	25,2	33,0	40,9	107,1	59,8	70,9
5	33,0	40,9	50,4	137,1	63,0	89,8
6	42,5	48,8	67,7	173,3	70,9	102,4
7	50,4	59,8	77,2	209,6	78,8	119,7
8	56,7	66,1	91,4	252,1	86,6	133,9
9	66,1	75,6	111,8	289,9	88,2	154,4
10	70,9	80,3	130,8	299,4	91,4	157,6
11	70,9	80,3	133,9	299,4	97,7	159,2

Kompleks: 1 mol-equiv, im: 50 mg, sıcaklık: 25°C

5.8.2. Katekolaz-benzeri enzimatik aktiviteler

Katekolaz enzimleri, katekol gibi fenollerı yükseltgeyebilmektedirler. Bu tepkimeyle aynı durumda substrat gibi kullanılan 3,5-DTBK, katekolaz enzimi ile beraber aşağıdaki bulunan reaksiyonda da belirtildiği üzere 3,5-DTBQ'a

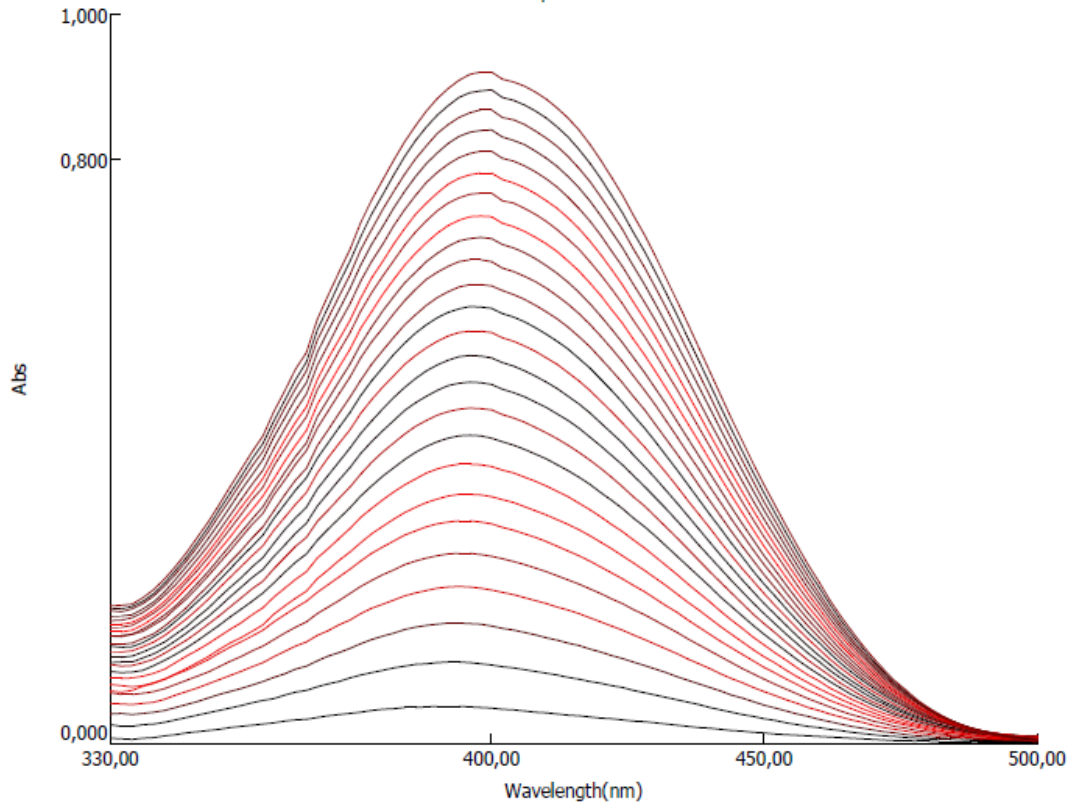
dönüşmektedir. Bu şekilde gerçekleşen tepkimelerde bu enzim yerine Cu(II), Mn(II) vb. içeren kompleksler de kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir (Zippel vd., 1996; Triller vd., 2003), (Şekil 5.32).



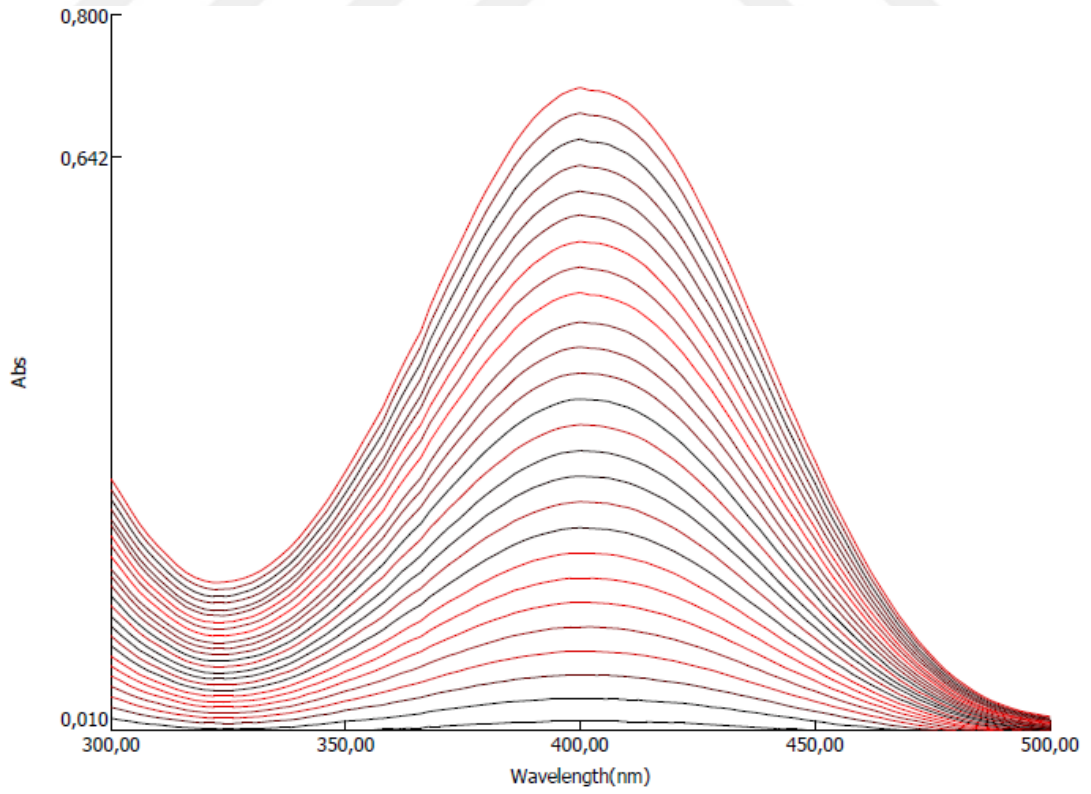
Şekil 5.32. Kompleks varlığında 3,5-DTBK'ün 3,5-DTBQ'a yükseltgenme reaksiyonu

Bu çalışmada her bir kompleks metanol içerisinde çözülmüş ve 1×10^{-4} M'lık çözeltisi hazırlanmıştır. Sonrasında substrat olarak kullanılan 3,5-DTBK'ün yine metanol kullanılarak 50 eqv'lık (5×10^{-3} M) çözeltisi hazırlanmış ve bu iki çözeltiden eşit miktarda olacak şekilde (1/1) alınarak spektrofotometrenin küvetine konulmuştur. Zamana karşı 300-600 nm arasında dalga boyu taraması yapılmıştır. Sonuçta spektrumlar incelenmiş ve 400 nm civarında oluşan absorbansın zamana bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu dalga boyunda oluşması beklenen değer 3,5-DTBQ için karakteristiktir.

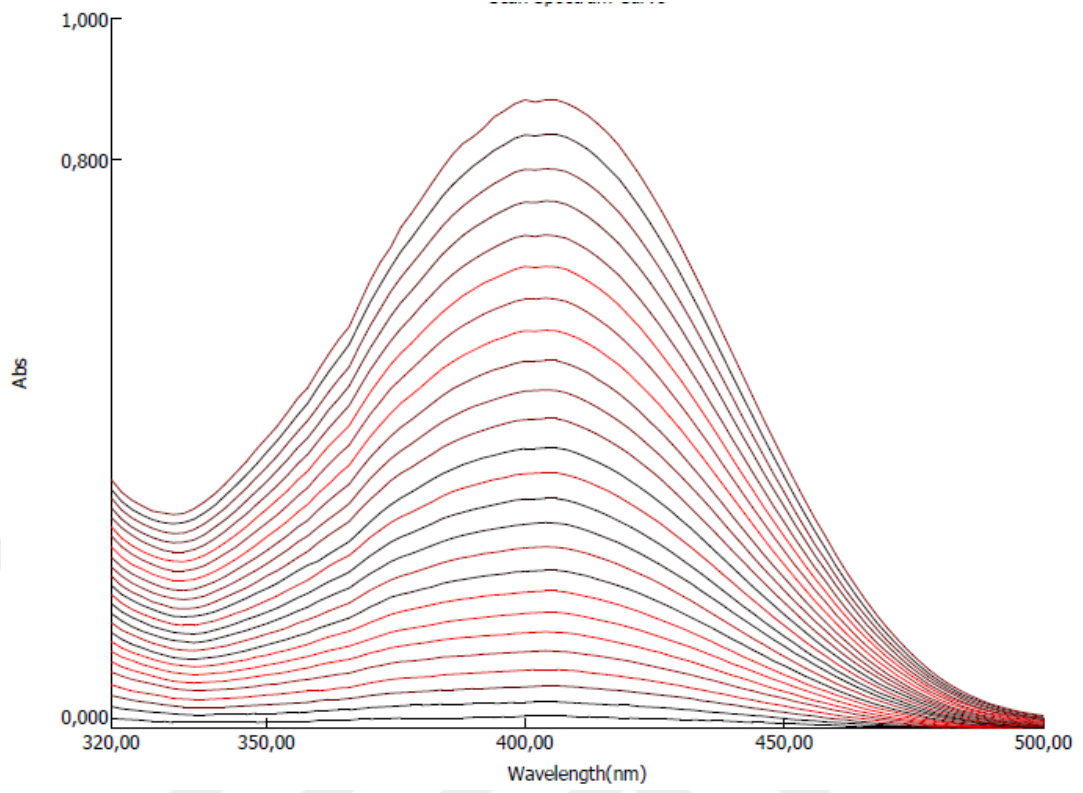
Sentezlenen metal komplekslerin katekolaz-benzeri aktiviteleri spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Bu amaçla Şekil 5.39'dan görüldüğü üzere 3,5-DTBK'ün katalizör varlığında ve aerobik ortamda yükseltgenmesi sonucu tek ürün olan 3,5-DTBQ'un 400 nm'deki karakteristik bandı takip edilmiştir. Katekolaz-benzeri aktivite çalışmaları substratın, ürünün ve katalizör olarak kullanılan komplekslerin iyi çözünmesinden dolayı metanol ortamında gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin varlığında gerçekleşen katalitik reaksiyon sonucu ürün olarak oluşan 3,5-DTBQ'un zamana karşı elde edilen dalga boyu taramaları Şekil 5.33-5.38'de verilmiştir.



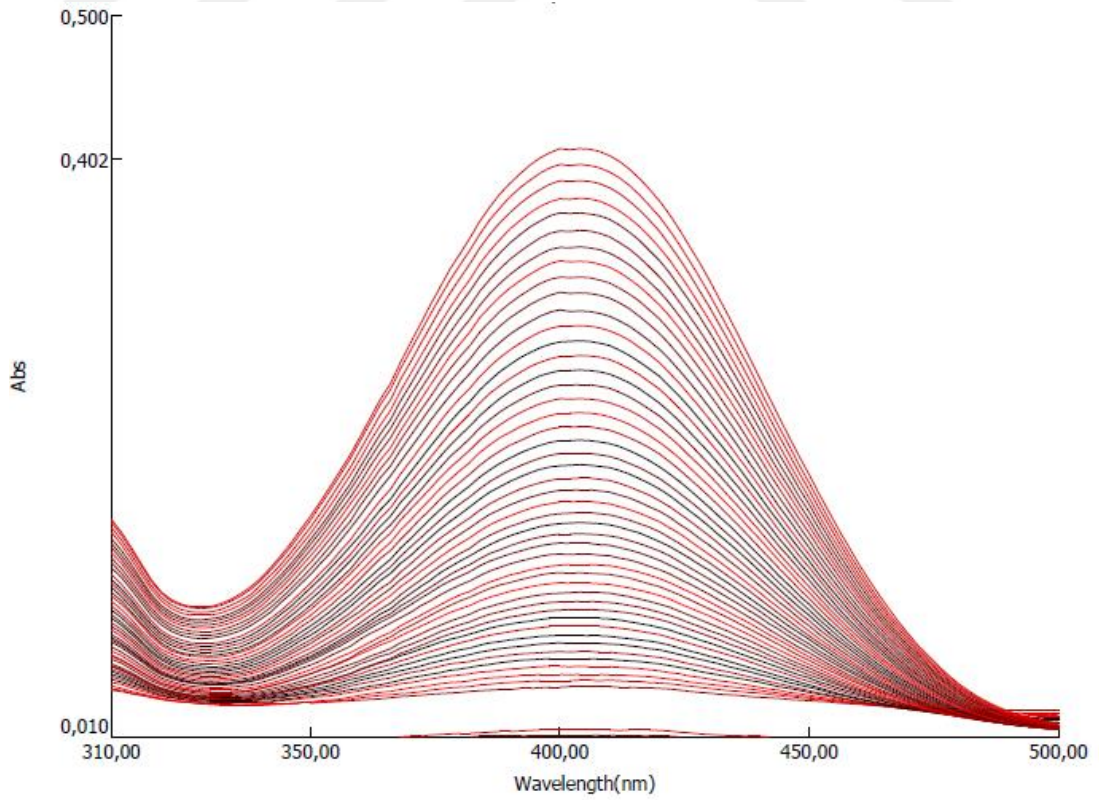
Şekil 5.33. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi



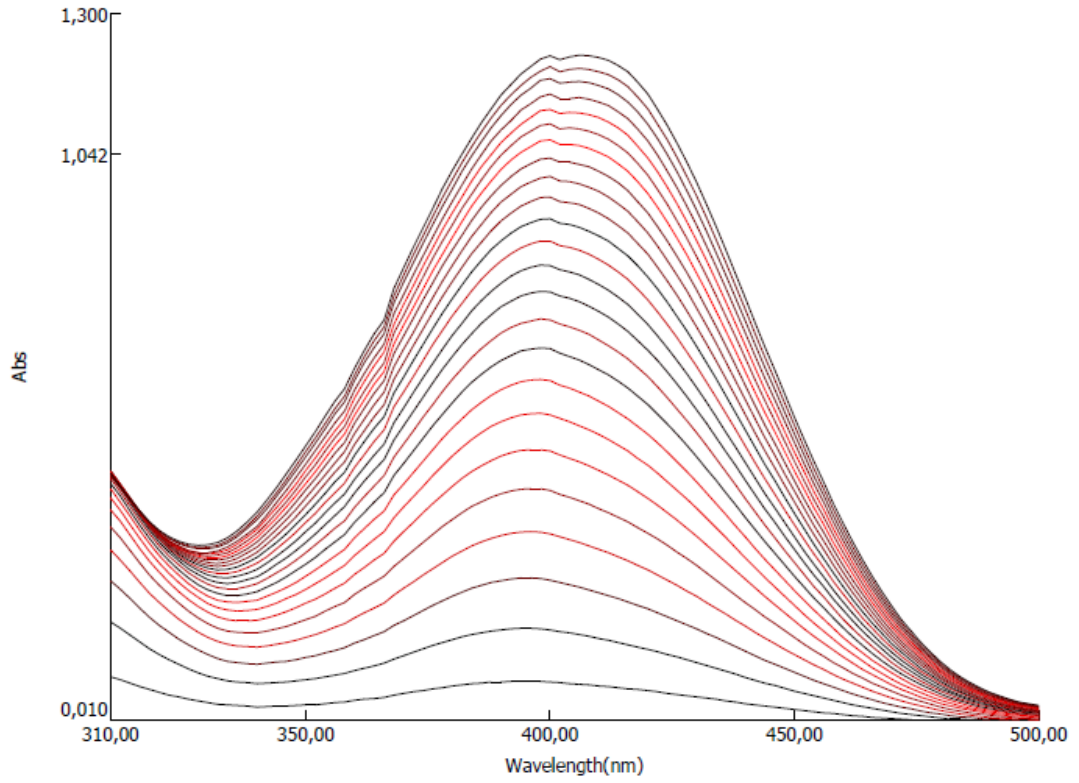
Şekil 5.34. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi



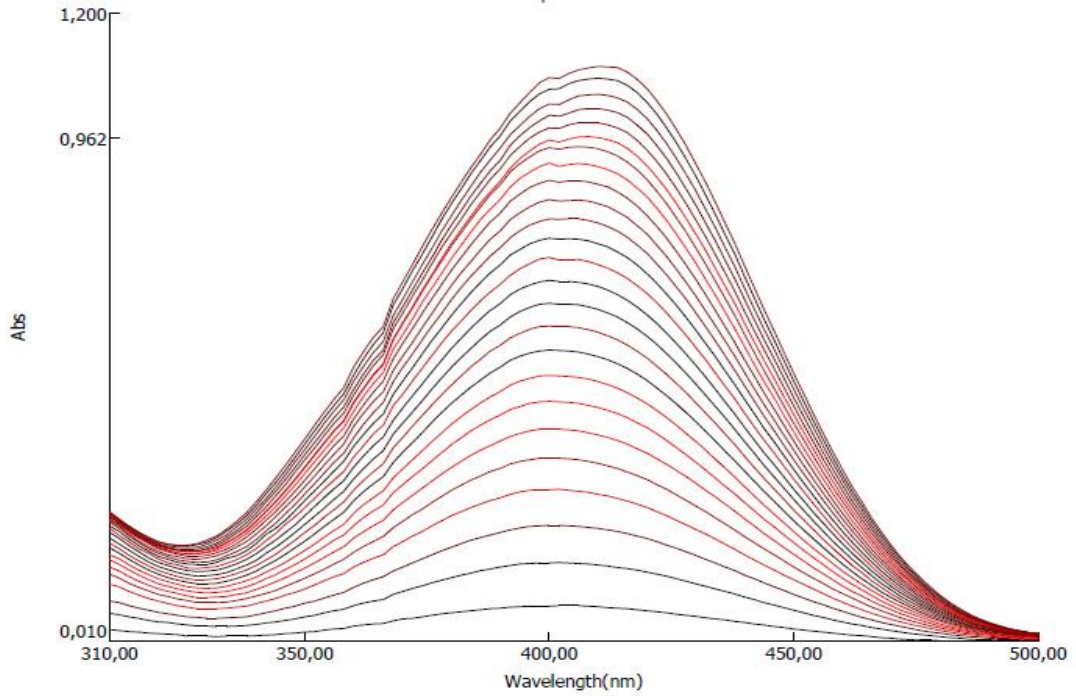
Şekil 5.35. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi



Şekil 5.36. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi

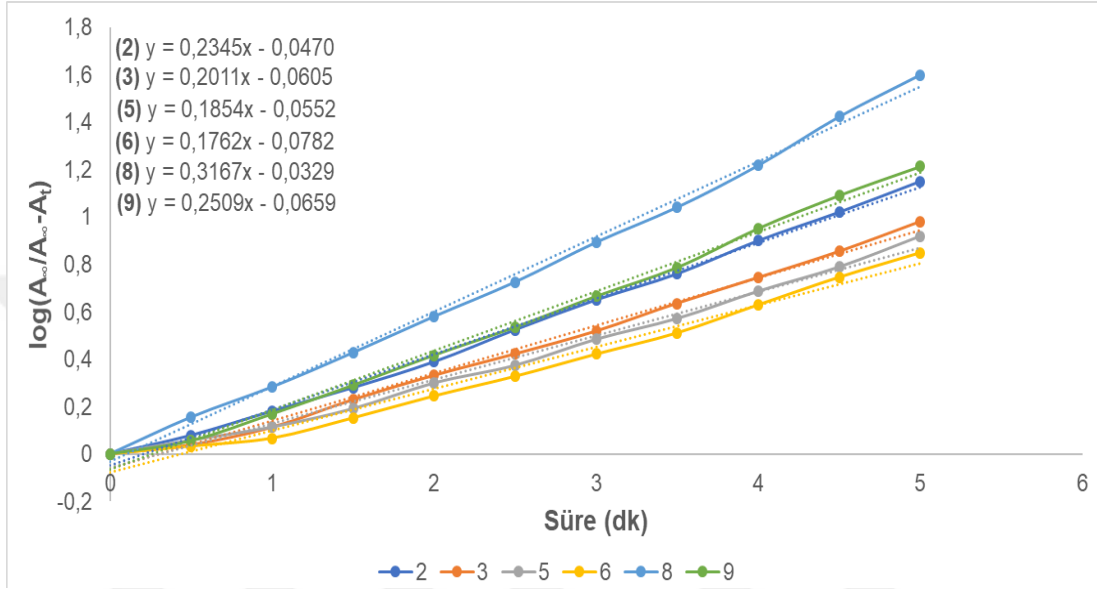


Şekil 5.37. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi



Şekil 5.38. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin katekolaz aktivitesi

Bu grafiklerden de görüldüğü üzere incelenen tüm kompleksler katekolaz-benzeri aktivite göstermiştir. Bu spektrumlardaki 400 nm’de gözlenen ve 3,5-DTBQ’a ait olan karakteristik bandın şiddetinin zamanla artması, reaksiyon ortamında 3,5-DTBK’ün zamanla 3,5-DTBQ’a dönüşmesini ve 3,5-DTBQ’un konsantrasyonunun zamanla artmasını ifade etmektedir.



Şekil 5.39. Sentezlenen metal komplekslerin katekolaz-benzeri enzim aktiviteleri

Komplekslerin katalitik reaksiyonlardaki etkinliklerini ve gözlenen hız sabitlerini ($k_{göz}$) belirleyebilmek amacıyla her bir kompleksin grafiklerindeki verilerinden yararlanılarak zamana karşı $\log(A_{\infty}/A_{\infty}-A_t)$ grafiği çizilmiştir (Şekil 5.39). Bu grafiklerdeki doğrunun eğimi o kompleksin ilgili reaksiyondaki gözlenen hız sabitini ($k_{göz}$) vermektedir. Sentezlenen komplekslerin katekolaz-benzeri aktivitelerine ait elde edilen hız sabitleri 0,1762-0,3167 dk⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. Hız sabitleri genel olarak değerlendirildiğinde komplekslerin katalitik etkinlik sırası 8>9>2>3>5>6 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden hareketle sentezlenen kompleksler arasında en iyi aktivite alifatik amin kullanıldığı zaman elde edilmiştir. HL³ bileşiğine ait [Cu(L³)₂(H₂O)₂] ($k_{göz}$ = 0,3167 dk⁻¹) ve [Mn(L³)₂(H₂O)₂] ($k_{göz}$ = 0,2509 dk⁻¹) komplekslerinin katalitik etkinlikleri diğerlerine nazaran daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca Cu(II) komplekslerinin Mn(II) komplekslerine göre daha iyi katekolaz benzeri aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.

5.9. Sonuç

Bu tez çalışmasında literatürde kaydına rastlanmayan üç yeni bifenilaminoketooksim ligandı ve bu moleküllerin mononükleer Cu(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu dokuz bileşiğin yapıları çeşitli analitik ve spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerin molekül geometrilerine bakıldığında ligandların iki dişli olarak davrandığı belirlenmiştir. Ligandlardaki oksim grubunda bulunan protonu uzaklaşmış oksijen anyonu ve amin grubuna ait azot atomu metal iyonu ile koordinasyona girmiş, iki mol ligand ve iki mol koordinasyon suyu ile birlikte komplekslerdeki oktahedral geometri tamamlanmıştır.

Sentezlenen tüm bileşiklerin optimize geometrileri DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (metal dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (metal atomu için) seviyelerinde hesaplanmış ve her bir molekülün bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açısı gibi geometrik parametrelerinin yanı sıra moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) diyagramları da elde edilmiştir. Ligandların MEP diyagramlarındaki elektronca zengin ve fakir bölgeler, ligandlar için önerilen metal iyonu ile koordinasyona girme bölgelerini desteklemiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin bazı spektroskopik özellikleri teorik olarak da elde edilmiştir. Bu amaçla ligandların ^1H - ve ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis spektrumları, komplekslerin ise sadece FT-IR spektrumları hesaplanmıştır. Elde edilen tüm teorik spektroskopik verilerin genel olarak deneysel olanlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin HOMO-LUMO'ları da hesaplanmış olup elektron geçişlerinin hangi bölgeler arasında olabileceği tahmin edilmiştir. HOMO-LUMO band aralığı enerji değerlerinden en sert ligandın HL³ olduğu, komplekslerin ligandlara göre daha reaktif ve yumuşak özellik gösterdiği, kompleksler arasında ise Mn(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerine nazaran daha yumuşak bir özellik sergilediği belirlenmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin katalaz ve katekolaz-benzeri enzimatik aktiviteleri de incelenmiş olup, beklendiği gibi ligandların bu reaksiyonlarda herhangi bir katalitik etkinlik göstermediği tespit edilmiştir. Enzimatik aktivite çalışmaları

sonucunda sentezlenen tüm komplekslerin hidrojen peroksidin disproporsiyonu (katalaz-benzeri aktivite) ve 3,5-DTBK'ün 3,5-DTBQ'a yükseltgenmesi (katekolaz-benzeri aktivite) reaksiyonlarında katalitik etkinlik gösterdikleri belirlenmiştir. Katalaz-benzeri aktivite çalışmalarında en iyi aktiviteyi onbir dakika sonunda 299,4 tane hidrojen peroksit molekülü parçalamasıyla $[Mn(L^2)_2(H_2O)_2]$ kompleksi gösterirken, sentezlenen tüm Mn(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerine göre daha iyi katalaz-benzeri aktivite sergilediği gözlenmiştir. Katekolaz-benzeri aktivite çalışmalarında ise en etkin bileşik $0,3167 \text{ dk}^{-1}$ 'lık gözlenen hız sabiti ($k_{göz}$) değeriyle $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ kompleksi olarak bulunmuştur. Ayrıca gerçekleştirilen katekolaz-benzeri aktivite çalışmaları sonucunda sentezlenen Cu(II) komplekslerinin Mn(II) komplekslerine göre daha iyi enzimatik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Komplekslerin bu iki farklı enzimatik aktivite çalışmalarındaki katalitik etkinliklerinde, molekül geometrilerinin yanı sıra yapılarındaki metal iyonlarına ait redoks potansiyellerinin de etkili olduğu düşünülmektedir. Bu enzimatik aktiviteleri gösteren literatürdeki komplekslerin genellikle dinükleer oldukları görülmüştür. Bu tez çalışmasında sentezlenen metal komplekslerin mononükleer olmasına rağmen iyi düzeyde her iki enzimatik aktiviteyi göstermesi oldukça önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Avram, M., and Mateescu, GhD., 1972. Gh., Infrared spectroscopy, N.Y., WileyInterscience, New York.
- Basolo, F., 1998. XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry, 19.
- Bauernschmitt, R., Häser, M., Treutler, O., Ahlrichs, R. (1997). Calculation of excitation energies within time-dependent density functional theory using auxiliary basis set expansions. Chemical Physics Letters, 264(6), 573-578.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38(6), 3098.
- Bekaroğlu Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası, 1st ed., İstanbul Yayın Evleri, İstanbul, 59-256.
- Bekaroğlu Ö., Sarısan S., Koray A.R., Ziegler, M.L, 1978. Molekül and kristall struktur von Bis (diaminoglyoximato) - kobalt(II) diaminoglyoxime. Zeitschrift für Naturforschung, 32b, 387-392.
- Bischoff, A.C., and Nastvogel, O., 1980. Diphenyl α,γ - and α,β - diacipiperazin, Dtsch. Chem. Ges., 23, 2027-37 p.
- Bishop, D.F., 1968. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, Ind. Eng. Chem., Process Design &Development, 7, 1110-1170.
- Chakravorty A., 1974. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, 1-46.
- Chaudhuri, P. Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.) 1999, 111, 397.
- Chaudhuri, P. (2003). Homo-and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates. Coordination Chemistry Reviews, 243(1-2), 143-190.
- Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., Frisch, M. J. (1996). A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. The Journal of chemical physics, 104(14), 5497-5509.
- Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S.P., 2005. The coordination chemistry of pyridyl oximes., Polyhedron, 25, 134-194.
- Dash, S.P., Pasayat, S., Saswati, Dash, H.R., Butcher, R.J., Dinda, R., 2011. Oxovanadium (V) complexes incorporating tridentate aroylhydrazonoximes: Synthesis, characterizations and antibacterial activity. Polyhedron, 31, 524-529.

- David, M. A. (1967). Metal-Ligand and Related Vibrations. Adward Arnold Ltd., London.
- Davidson, E. R. (2000). Computational transition metal chemistry. Chemical reviews, 100(2), 351-352.
- Dede, B., Karipcin, F., Cengiz, M., 2009. 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, 1148-1156.
- Demetgül C., 2008. Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu , Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Dennington, R., & Keith, T. (2009). J. Millam, GaussView.
- Dill, D., & Dehmer, J. L. (1974). Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method. The Journal of Chemical Physics, 61(2), 692-699.
- Ditchfield, R. (1974). Self-consistent perturbation theory of diamagnetism: I. A gauge-invariant LCAO method for NMR chemical shifts. Molecular Physics, 27(4), 789-807.
- Ferraro, J. R. (2012). Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds. Springer Science & Business Media.
- Fessenden, R.J. and Fessenden. J.S., 1993. Organik Kimya Çözümleri. Çev.Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 230s.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. Organik Kimya. Güneş Kitabevi, 1170. Ankara.
- Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.A., Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J.; Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

- Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *science*, 218(4574), 747-754.
- Gauss, J. (1993). Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts. *The Journal of chemical physics*, 99(5), 3629-3643.
- Gaussian09, R. A. (2009). 1, mJ frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian. Inc., Wallingford CT, 121, 150-166.
- Geary, W. J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81-122.
- Gnichtel, H and Möller, B., 1981. Synthese and reaktionen von 2-[α -(E)-(hydroxyimino)benzyl]3-imidazolin-3-oxiden., *Chem. Ber.*, 3170-75 p.
- Gök, Y., 1981. "Yeni A-Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi., Trabzon.
- Gül, A., Bekaroğlu Ö., 1983. Synthesis of N,N'-bis(4'- Benzo(15-crown-5) Diaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), palladium(II) and uranyl(VI), *J. of The Chem. Soc., Dalton Trans*, 2537.
- Hay, P.J., Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 82(1), 270-283.
- Irez. G. and Bekaroğlu, Ö., 1983. The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 13, 781-97 p.
- Irez. G., and Mercimek. B., 1995. "The Synthesis and Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) AND Hg (II) Complexes of bis (δ 2-2-Pyrimidinyl)-6, 6'-Dioxime Dihydrochloride." *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 25.3, 337-347.
- Jensen, F. (2002). Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn-Sham basis set limit. *The Journal of chemical physics*, 116(17), 7372-7379.
- Jones, G.L., Masters, C.J., 1976. On the Comparative Characteristics of Mammalian Catalases. *Biochemistry and Molecular Biology*, 55(4), 511-518.
- Kaizer, J., Csonka, R., Speier, G., Giorgi, M., & Réglér, M. (2005). Synthesis, structure and catalase-like activity of new dicopper (II) complexes with

phenylglyoxylate and benzoate ligands. journal of molecular catalysis a: chemical, 236(1-2), 12-17.

Karatas, I., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ. and Bedük, A.D., 1991. The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1031.

Karataş, I., Uçan, H. I. (1998). The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu (II), Ni (II) and Co (II). Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, 28(3), 383-391.

Karipcin, F., 2001. Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Karipcin, F., Arabalı, F., 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. Russ. J. Inorg. Chem., 51(9), 1467-1472.

Karipcin, F., Arabalı, F., Karatas, I. (2006). Synthesis and characterization of 4-(alkylaminoisonitrosoacetyl) biphenyls and their complexes. Russian Journal of Coordination Chemistry, 32(2), 109-115.

Karipcin, F., Karataş, İ. (2001). The synthesis of substituted bis-(aminophenylglyoxime) methanes and their polymeric metal complexes with Cu (II), Ni (II), and Co (II) salts. Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, 31(10), 1817-1829.

Karipcin, F., Uçan, H. I., Karataş, İ. (2002). Binuclear and mononuclear cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes of 4, 4'-bis (alkylaminoisonitrosoacetyl) diphenyl-methane derivatives. Transition Metal Chemistry, 27(8), 813-817.

Keçel, S. (2005). Kinaldin (quinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yorumlanması (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).

Keeney, M.E, Asare, K.O., 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. Coordination Chemistry Reviews, 59, 141.

Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., 1984. Synthesis of ethane-1,2- bis(thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Cobalt(III), Copper(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 14, 689-701.

Kukushkin, V.Y., Pombeiro, J.L., 1999. Oxime and oximate metal complexes: unconventional synthesis and reactivity . Coordination Chemistry Reviews. 181, 147-175.

- Kurtoğlu, M., 1999. Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerinin ve Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana
- Kurtoğlu, M., Serin S., 2006. Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri, KSU Fen Ve Mühendislik Dergisi, 9(2), 25-32.
- Lanir, A., Schejter, A., 1975. On the Sixth Coordination Position of Beef Liver Catalase. Febs Lett. 15, 55 (1): 254–256.
- Laurila, E., Kervinen R., Ahvenainen, R., 1998. The Inhibition of Enzymatic Browning in Minimally Processed Vegetables and Fruits. Postharvest News and Information, 9(4), 53-66.
- Lee, B. S. (1992). Causal relations among stock returns, interest rates, real activity, and inflation. The Journal of Finance, 47(4), 1591-1603.
- Lever, A. B. P. (1997). Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd Elsevier.
- Macit, M., 1996. Bazı yeni süstitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve n-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın spektrofotometrik tayini., Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 92 s.
- Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. The Journal of Physical Chemistry A, 111(45), 11683-11700.
- Migrdichian, V., 1957. Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds. Reinhold Pub., Corp. New York.
- Milios, C.J., et al. / Polyhedron 25 (2006) 134–194.
- Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons.
- Nicholls, P., Fita, I., Loewen, P.C., 2000. Enzymology and Structure of Catalases. Advances in Inorganic Chemistry, 51, 51-106.
- O'boyle, N. M. (2008). Tenderholt AL Langner KM J. Comput. Chem, 29, 839-845.
- Ozcan, E., 1985. Yeni *vic*-dioksim türevlerinin sentezi ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) klorür tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi, Doktora.
- Pearson, R. G. (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. Proceedings of the National Academy of Sciences, 83(22), 8440-8441.

- Pomerantz, S.H., 1963. Separation, Purification and Properties of Two Tyrosinases from Hamster Melanoma. *J. Biol. Chem.*, 238, 2351.
- Ramadan, A. E. M. M., El-Mehasseb, I. M., & Issa, R. M. (1997). Synthesis, characterization and superoxide dismutase mimetic activity of ruthenium (III) oxime complexes. *Transition metal chemistry*, 22(6), 529-534.
- Reim, J., & Krebs, B. (1997). Synthesis, structure and catecholase activity study of dinuclear copper (II) complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (20), 3793-3804.
- Robertson, Dan E., 2004. Catalases. U.S.P. No: 20040005655
- Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A., 2006. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Complexes With The Polydentate Chelating Ligand 4,4' [1,4-Phenylenedi(Nitrilo)Dipenta-2-One]. *Spectrochim. Acta Part A*, 63, 714-722.
- Shi, C., Liu, Q., Dai, Y., Xie, Y., Xu, X., 2002. The Mechanism of Azide Activation of Polyphenol Oxidase II from Tobacco. *Acta Biochimica Polonica*, 49(4), 1029-1035.
- Singh R.B., Garg B.S., Singh R.P., 1978. Oximes as spectrometric reagents A Review, *Tetrahedron*, 25, 425-444.
- Smith, P.A.S., 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*. Benjamin, Newyork.
- Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., 2002. *Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım*, 1350, İstanbul.
- Triller, M.U., Pursche, D. Hsieh, W.Y., Pecoraro, V.L., Rompel, A., Krebs, B., 2003. Catalytic Oxidation of 3,5-Di-*tert*-butylcatechol by a Series of Mononuclear Manganese Complexes: Synthesis, Structure, and Kinetic Investigation. *Inorg. Chem.*, 42, 6274-6283.
- Uçan, S.Y., 2002. İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 62s, Niğde.
- Ungade, H. E., Kissinger, I. W., Narath, A., & Barham, D. C. (1963). The Structure of Amidoximes. II. Ox-amidoxime. *J. Org. Chem*, 28, 134-136.
- Vaughn, K.C., Lax, A.R., Duke, S.O., 1988. Polyphenol Oxidase: The Chloroplast Oxidase with No Established Function. *Physiol Plant*, 72, 659-665.

- Wadt W.R., Hay P. J., (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi," J. Chem. Phys., 82 284-298.
- Whitaker, J.R., 1972. Polyphenol Oxidase of In Principles of Enzymology for the Food Sciences Marcel Dekker, 571-582, New York.
- White, J.S., White, D.C., 1997. Source Book of Enzymes. CRC Press LLC, Florida, 33431.
- Wolinski, K., Hinton, J. F., Pulay, P. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. Journal of the American Chemical Society, 112(23), 8251-8260.
- Yıldız Z.S., 1991. Yeni metal şelat bileşikleri sentezi ve yapıların aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Zippel, F., Ahlers, F., Werner, R., Haase, W., Nolting, H.F., Krebs, B., 1996. Structural and Functional Models for the Dinuclear Copper Active Site in Catechol Oxidases: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Magnetic and Spectral Properties, and X-ray Absorption Spectroscopic Studies in Solid State and in Solution. Inorg. Chem., 35, 3409-3419.
- Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.
- Ziyan, E., Polifenol oksidaz Enziminin Ankara Armudu(Pyrus Communis)'ndan izole Edilmesi, Saflaştırılması ve Bazı Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi. Y. Lisans Tezi; Ankara Üniversitesi; Fen Bilimleri Enstitüsü; Kimya Anabilim Dalı; Ankara; 1998.

EKLER

EK A. Ligandların ^1H -NMR Spektrumları

EK B. Ligandların ^{13}C -NMR Spektrumları

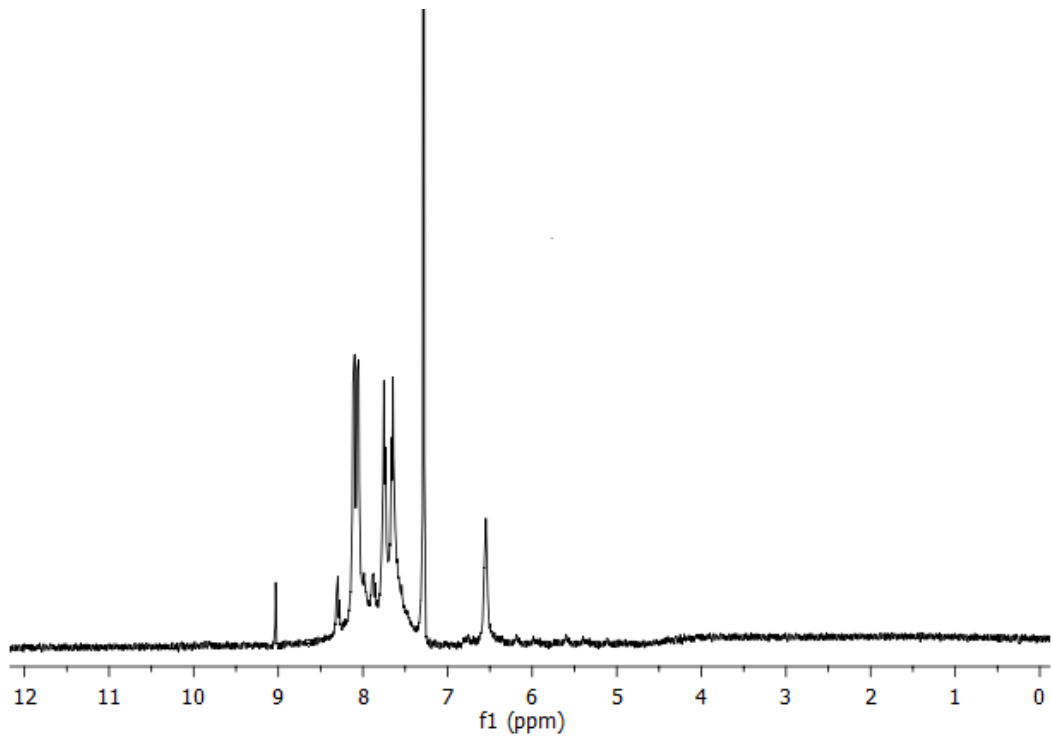
EK C. Ligandların ve Komplekslerinin IR Spektrumları

EK D. Ligandların ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları

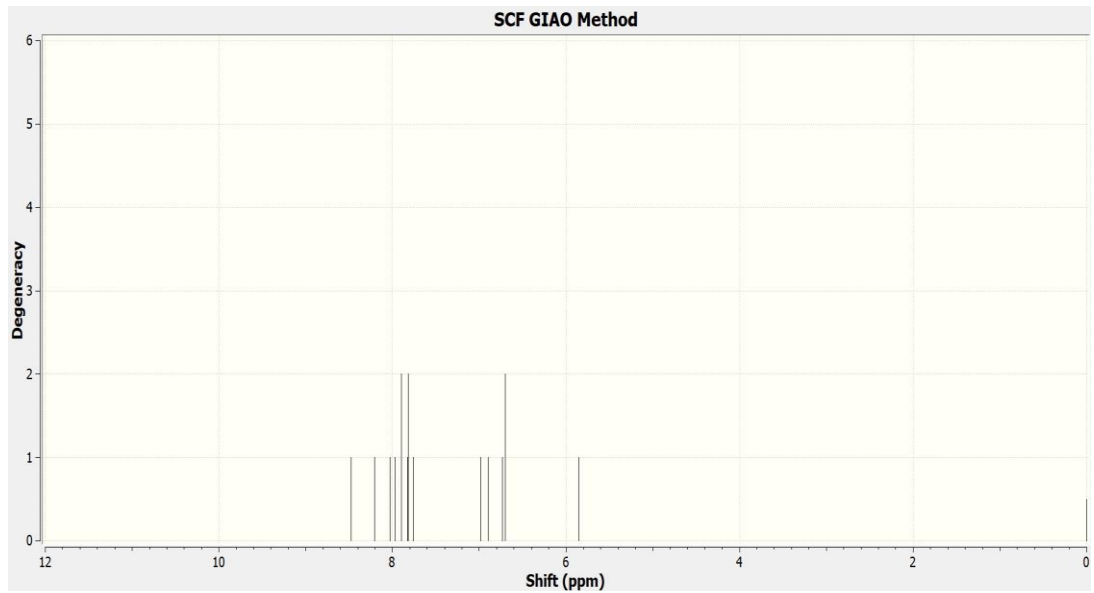
EK E. Ligandların ve Komplekslerinin Termogravimetrik Analiz Diyagramları



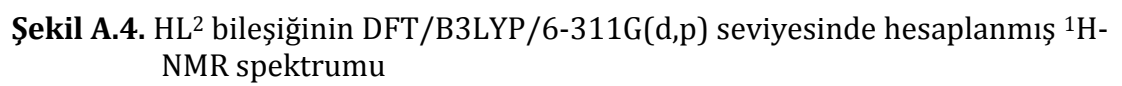
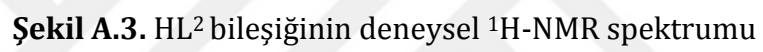
EK A. Ligandların ^1H -NMR Spektrumları

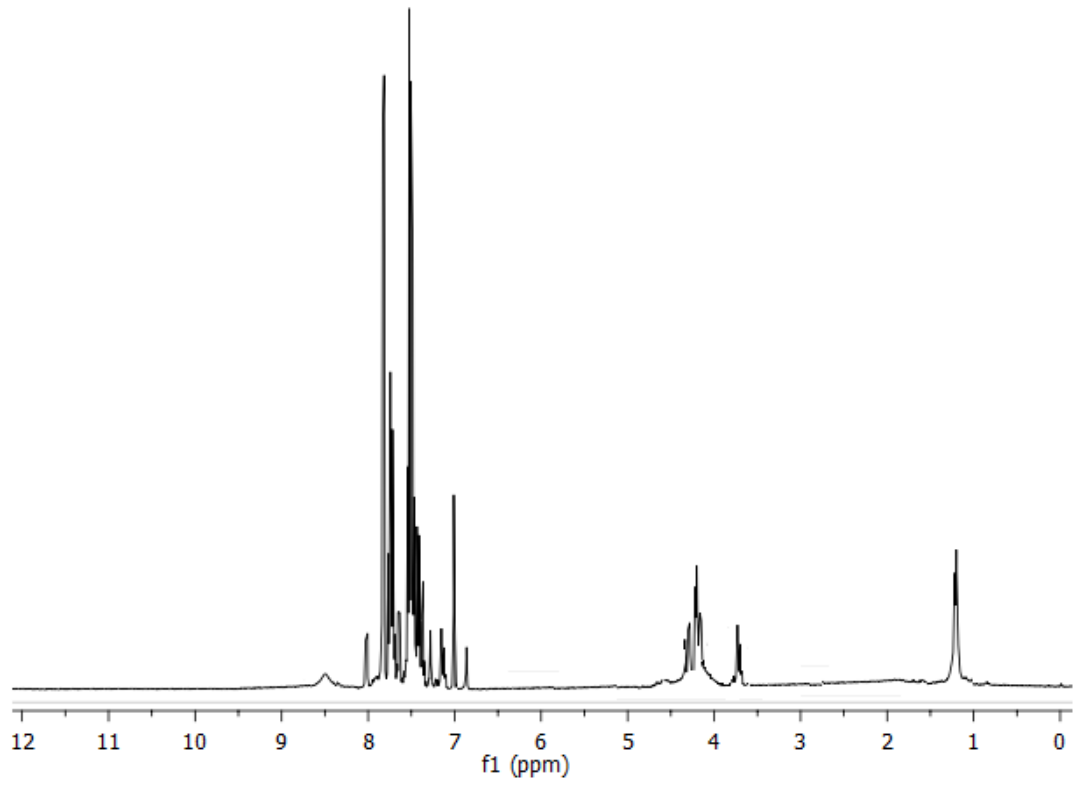


Şekil A.1. HL¹ bileşiğinin deneysel ^1H -NMR spektrumu

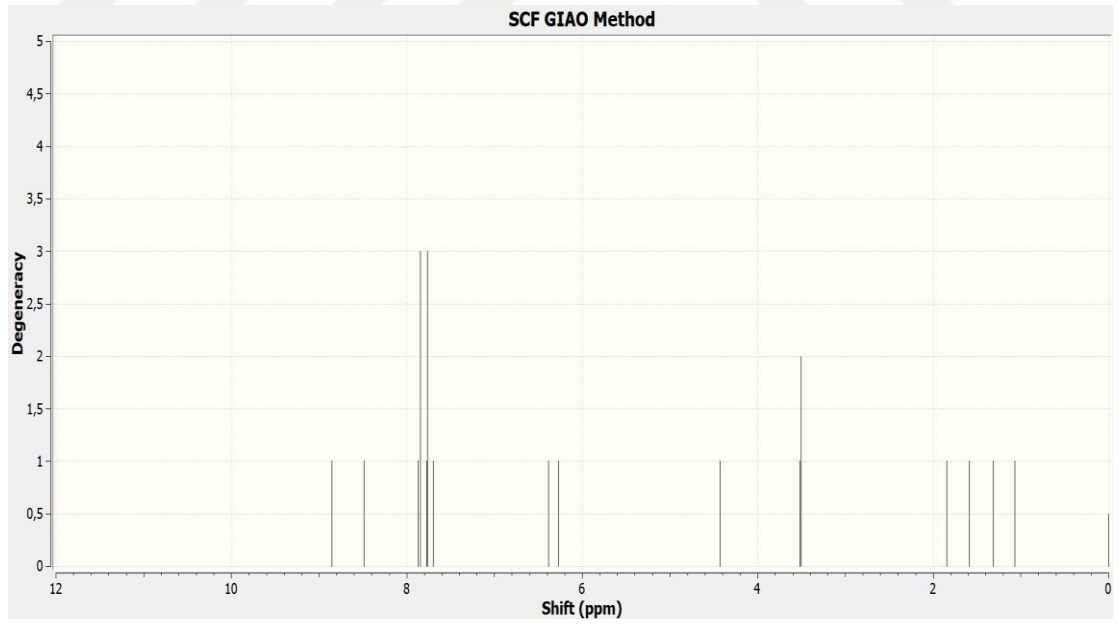


Şekil A.2. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumu



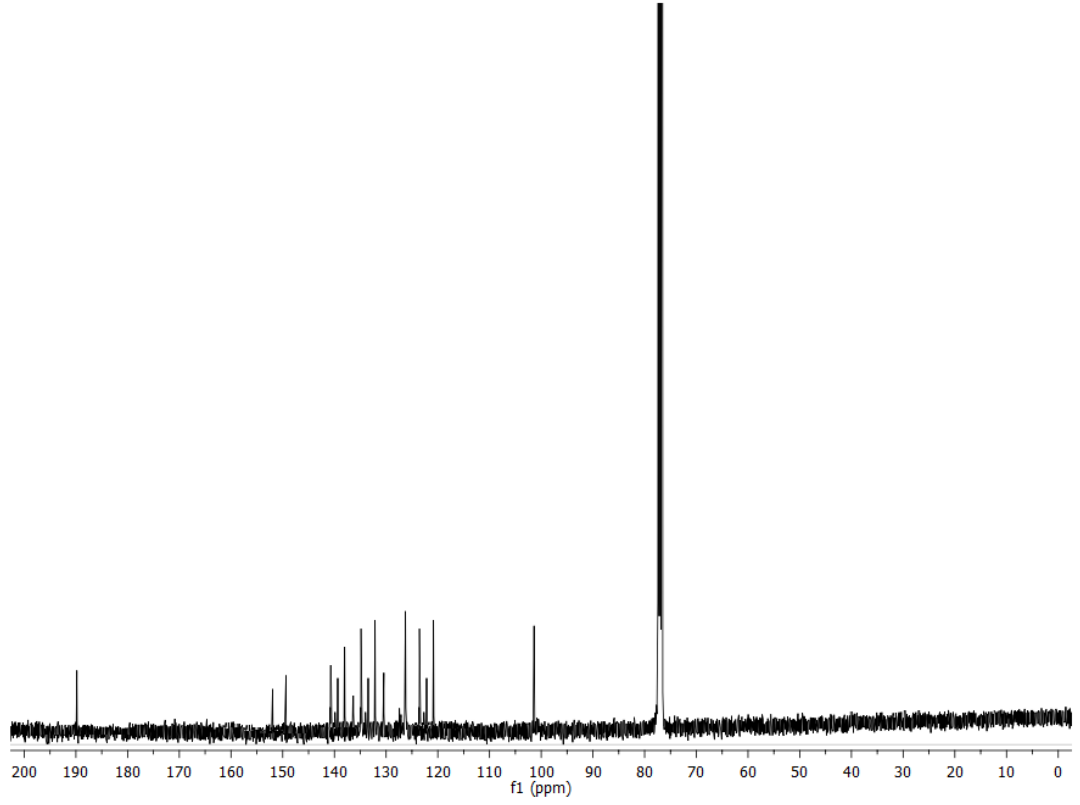


Şekil A.5. HL^3 bileşiğinin deneysel ^1H -NMR spektrumu

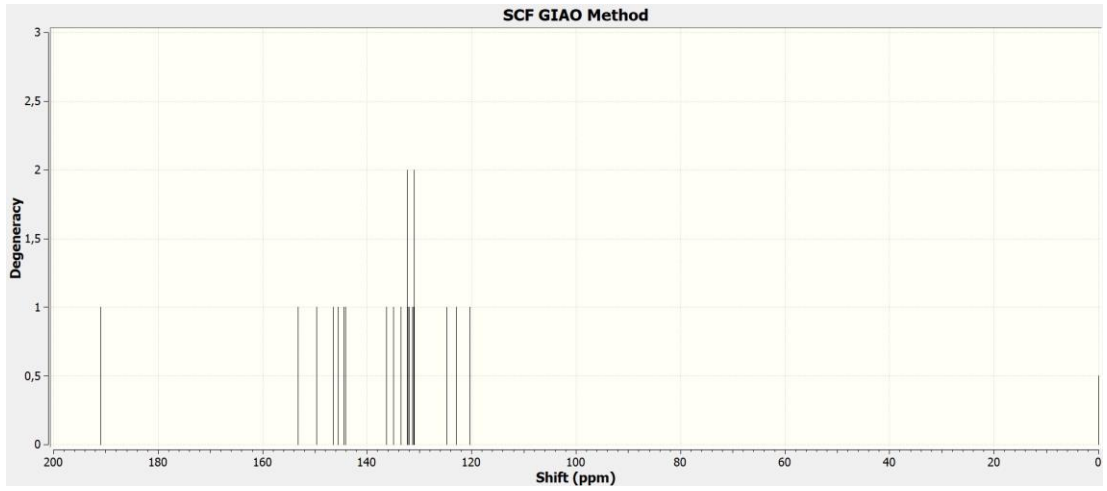


Şekil A.6. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^1H -NMR spektrumu

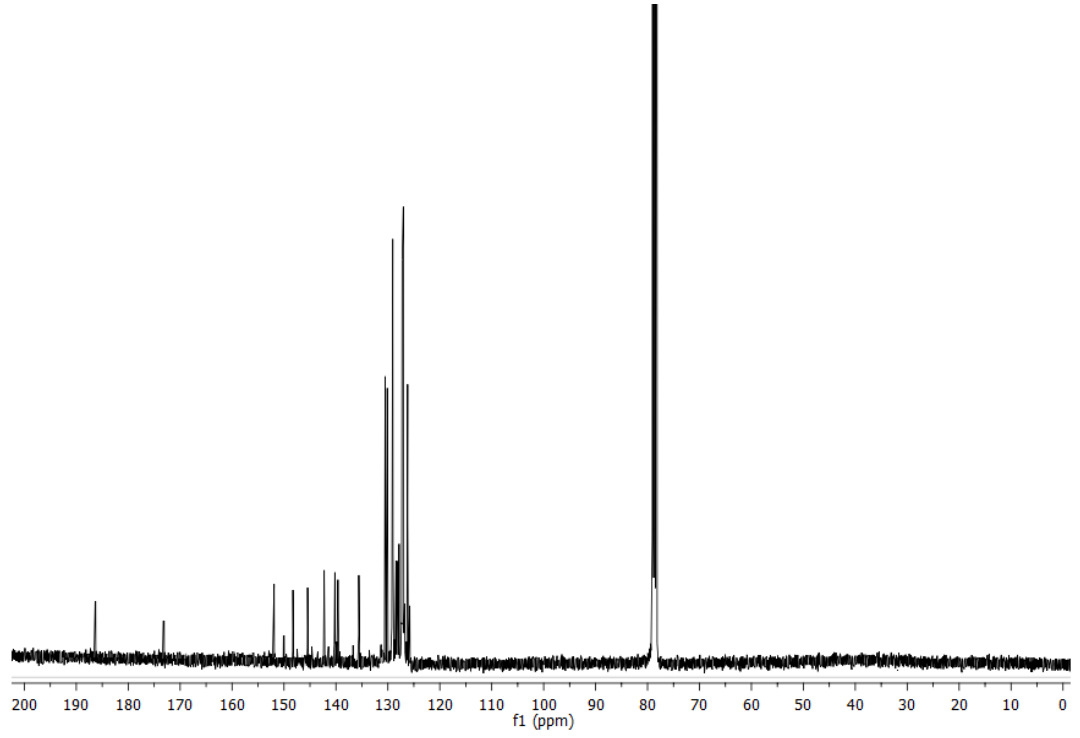
EK B. Ligandların ^{13}C -NMR Spektrumları



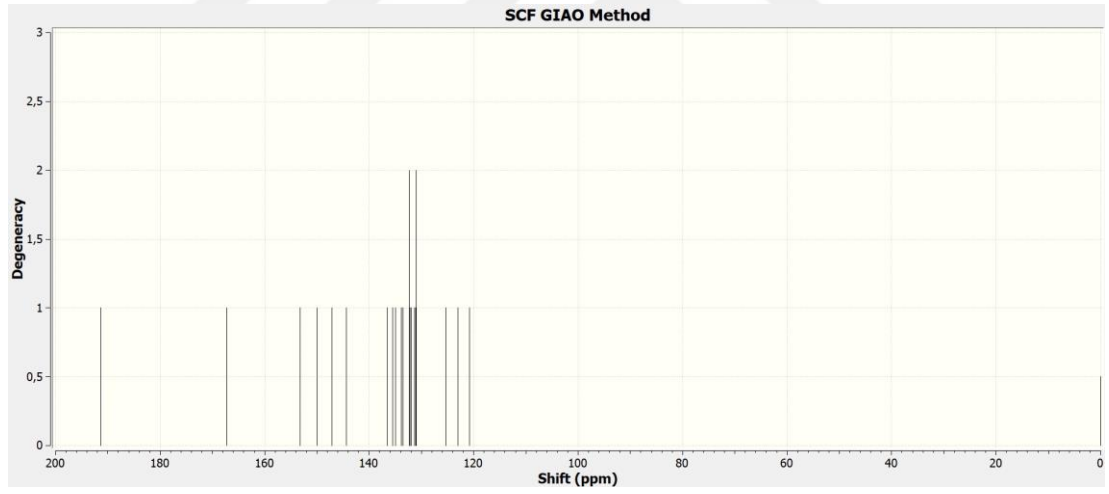
Şekil B.1. HL^1 bileşiğinin deneysel ^{13}C -NMR spektrumu



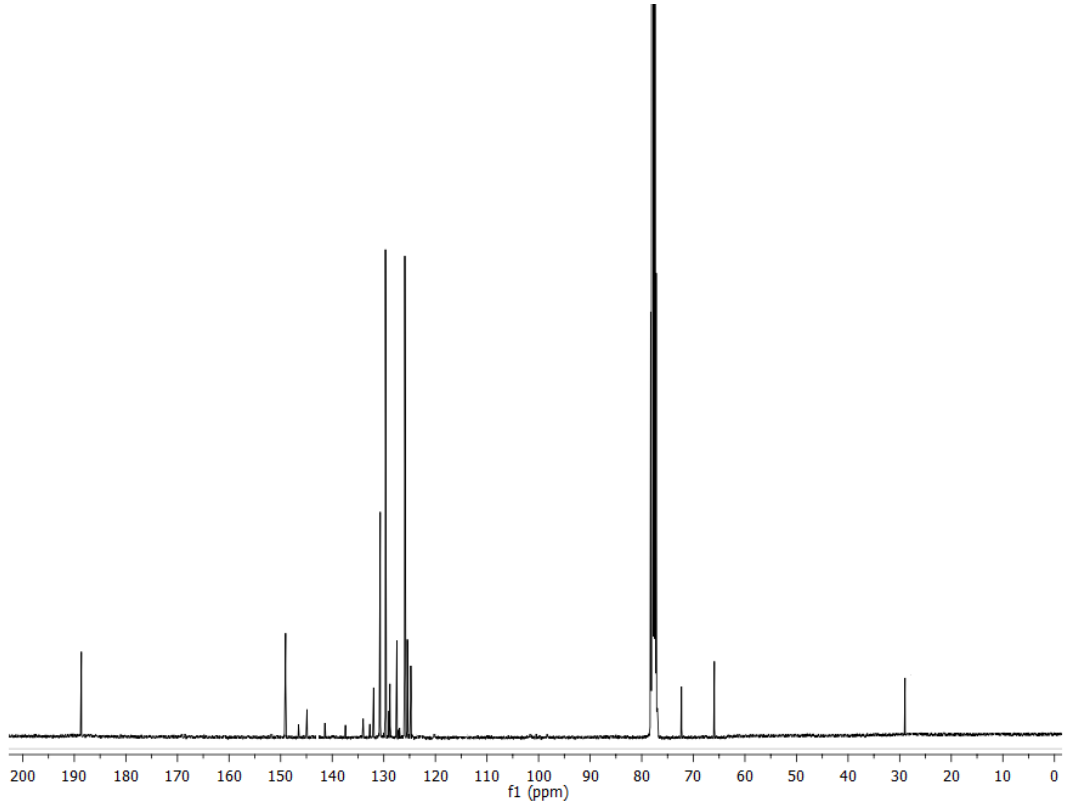
Şekil B.2. HL^1 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^{13}C -NMR spektrumu



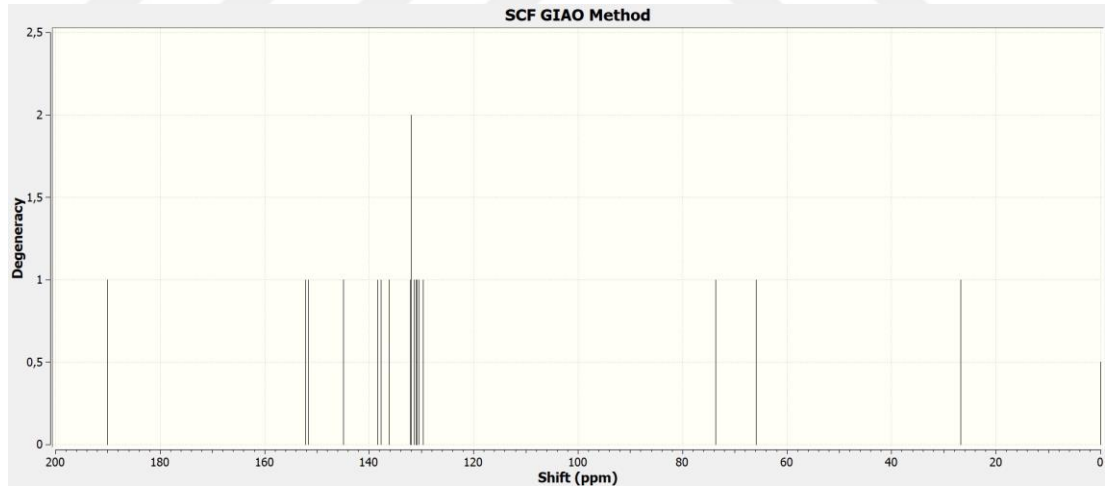
Şekil B.3. HL^2 bileşiğinin deneysel ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil B.4. HL^2 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^{13}C -NMR spektrumu

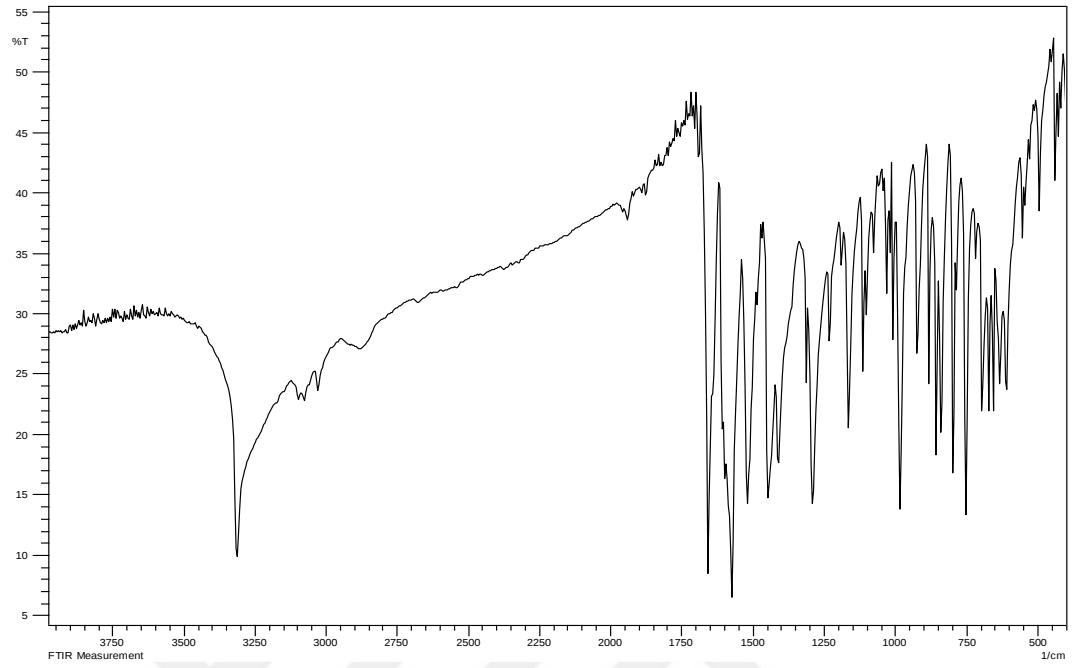


Şekil B.5. HL^3 bileşiğinin deneysel ^{13}C -NMR spektrumu

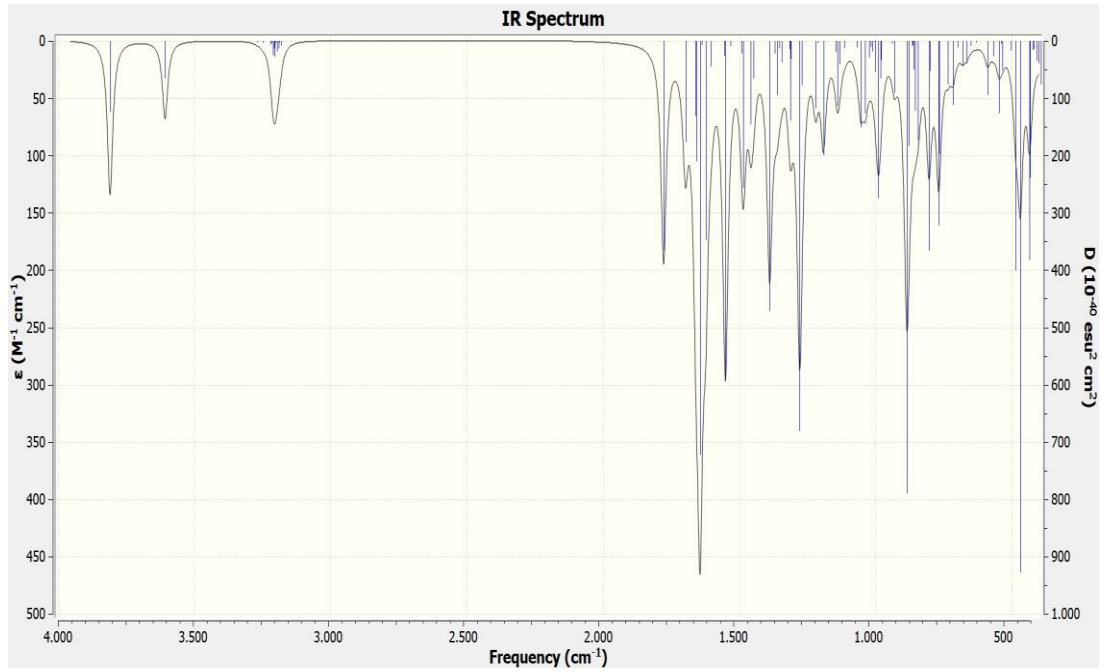


Şekil B.6. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ^{13}C -NMR spektrumu

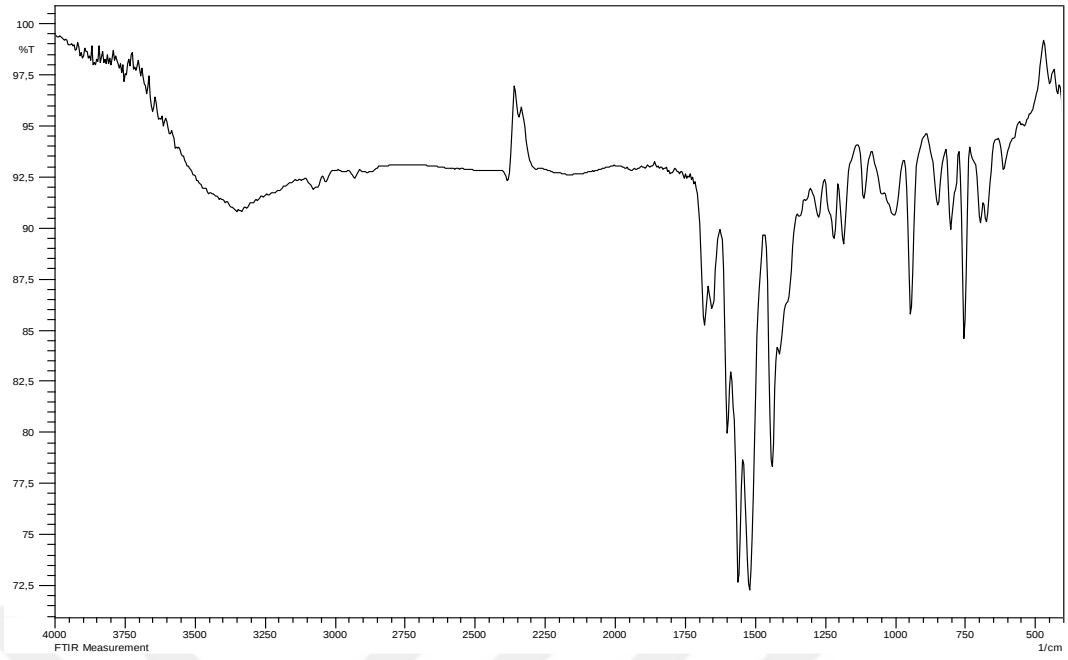
EK C. Ligandların ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları



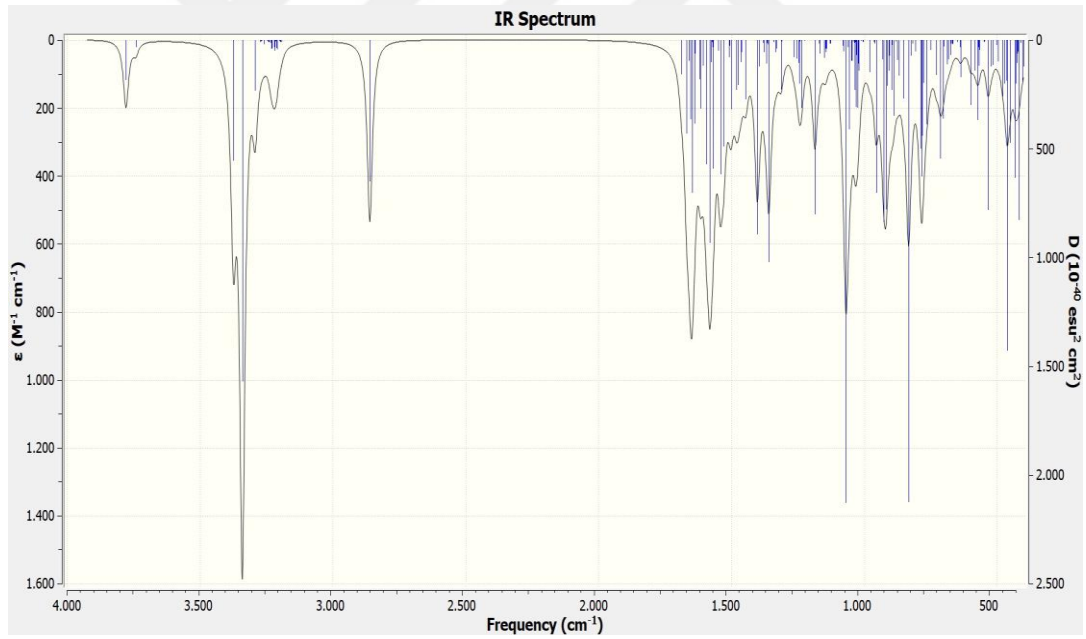
Şekil C.1. HL¹ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



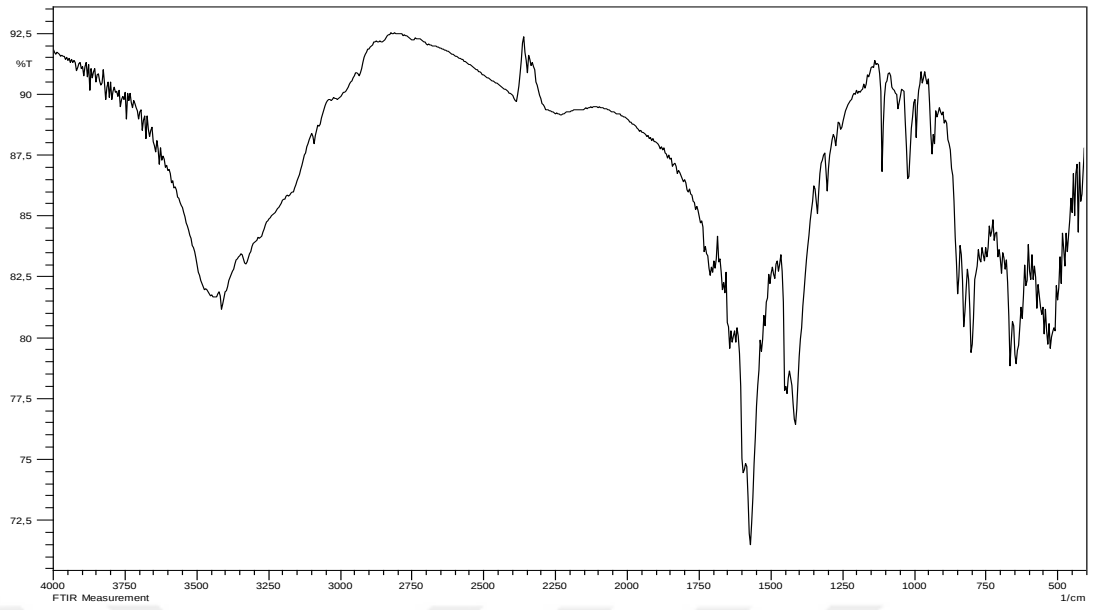
Şekil C.2. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



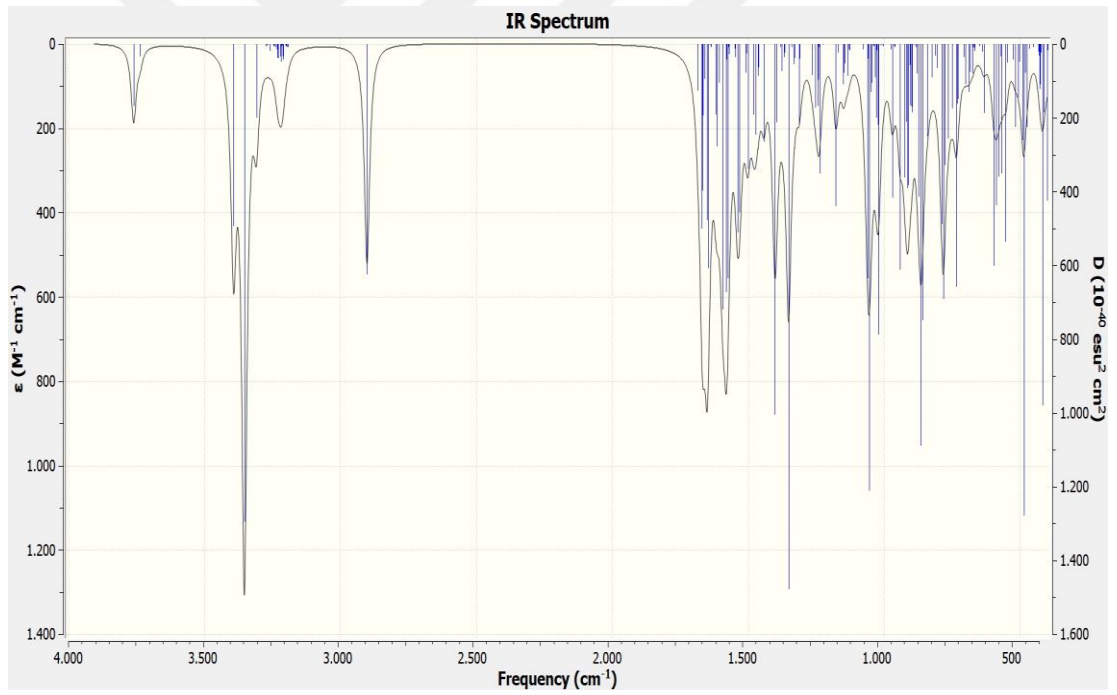
Şekil C.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu



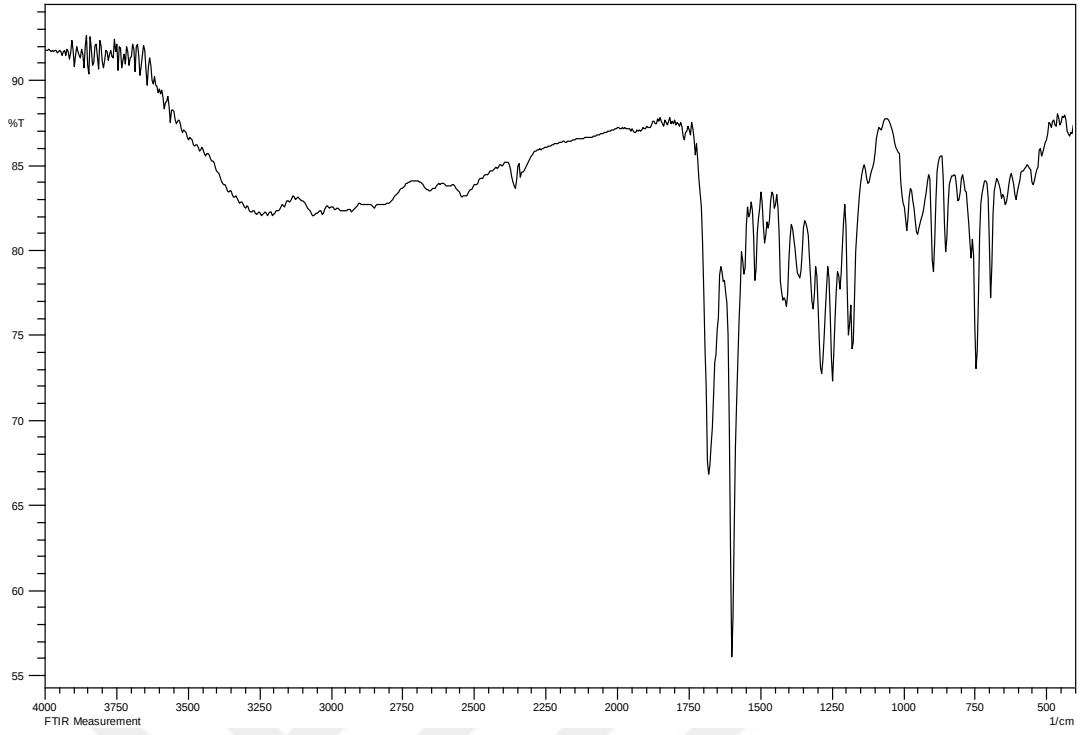
Şekil C.4. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



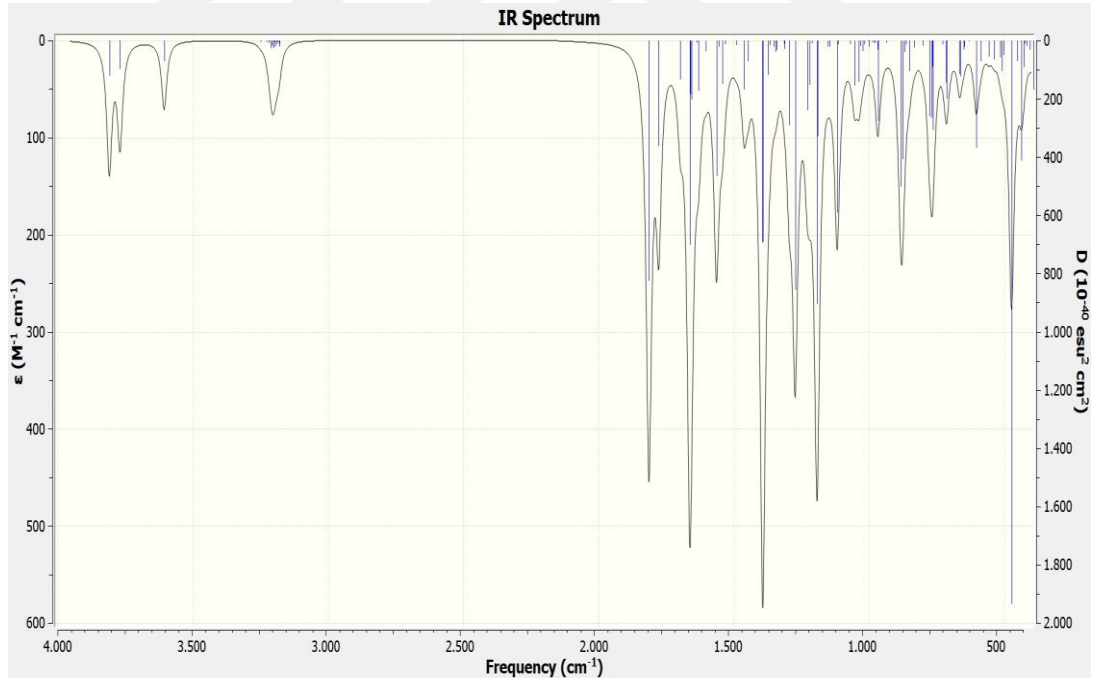
Şekil C.5. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu



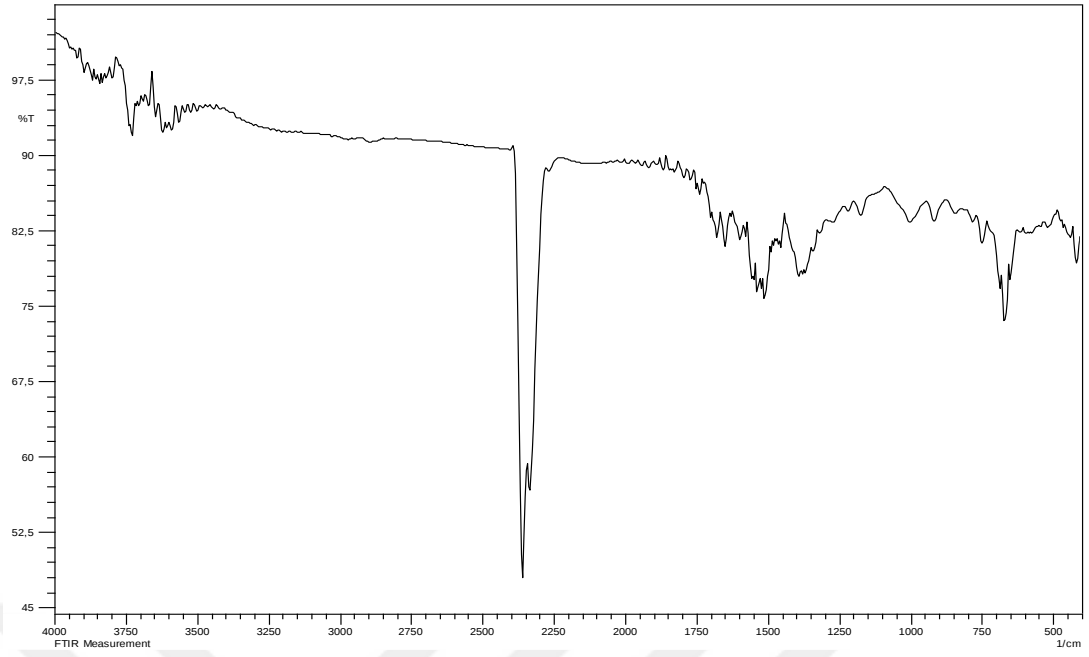
Şekil C.6. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



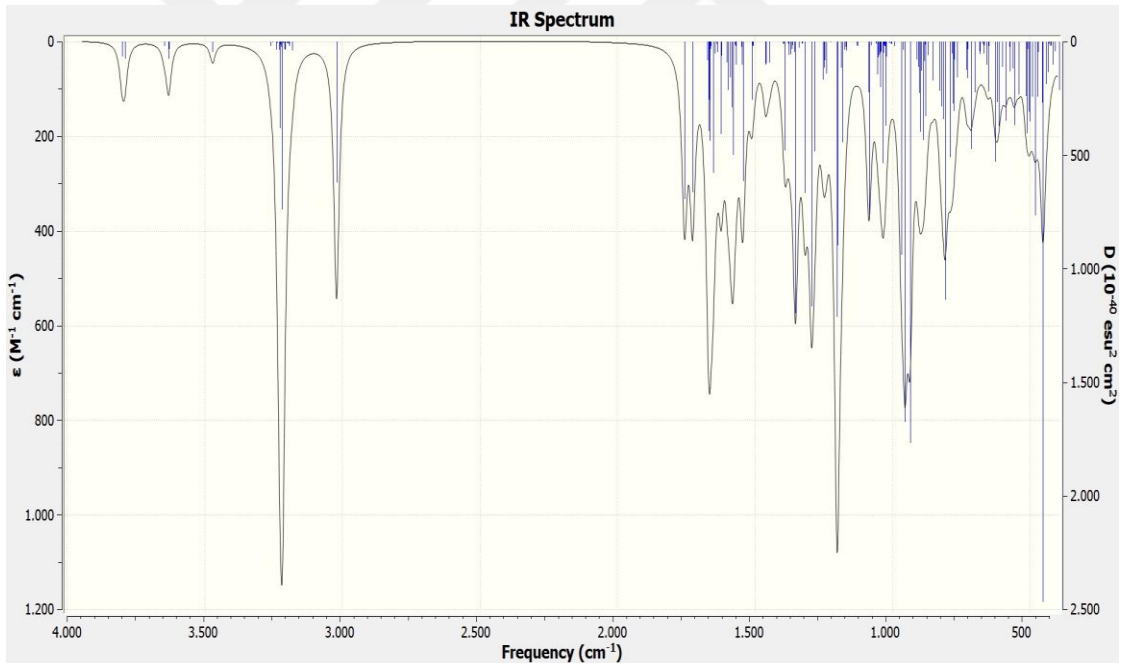
Şekil C.7. HL² bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



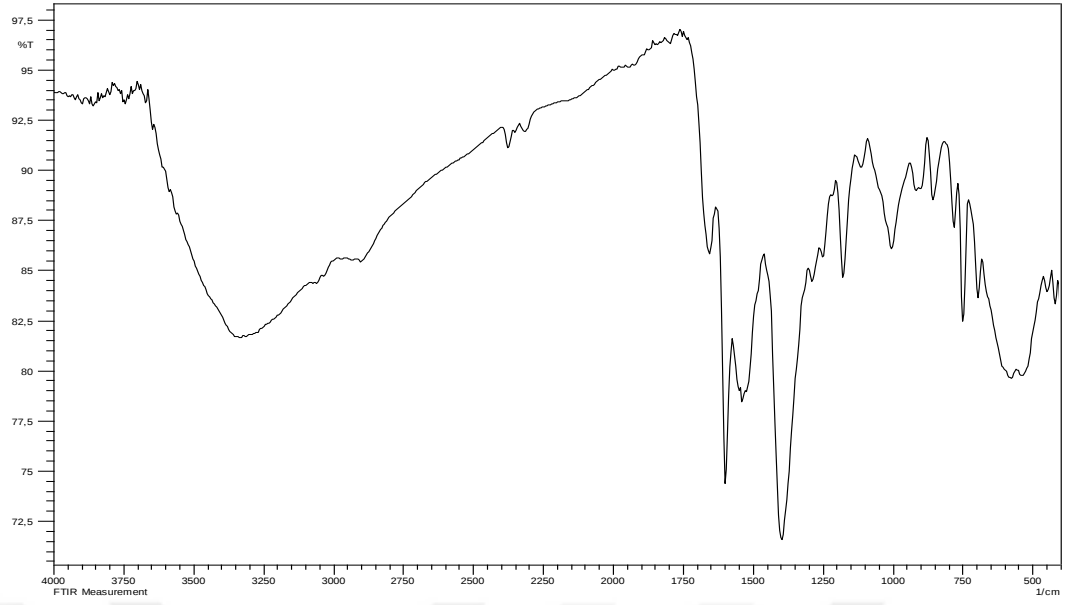
Şekil C.8. HL² bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



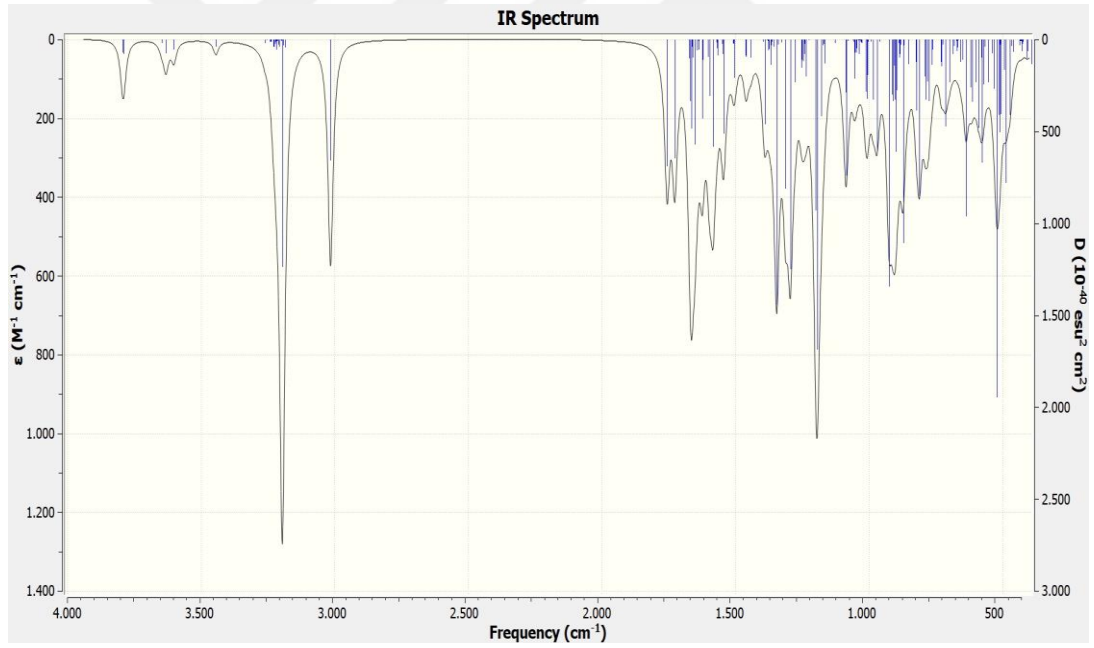
Şekil C.9. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu



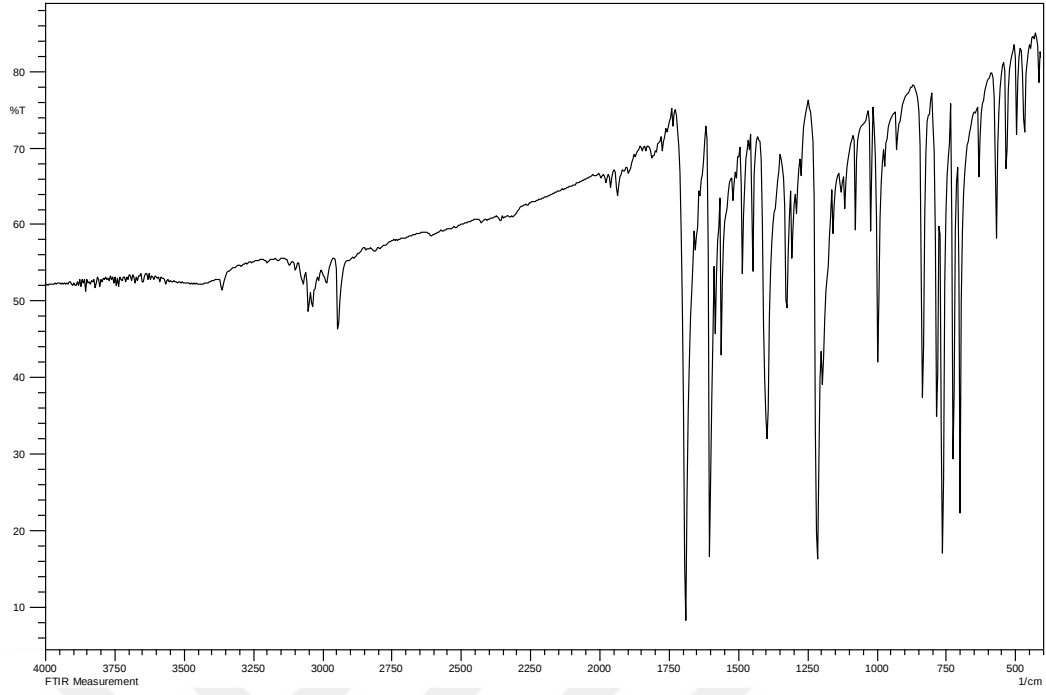
Şekil C.10. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



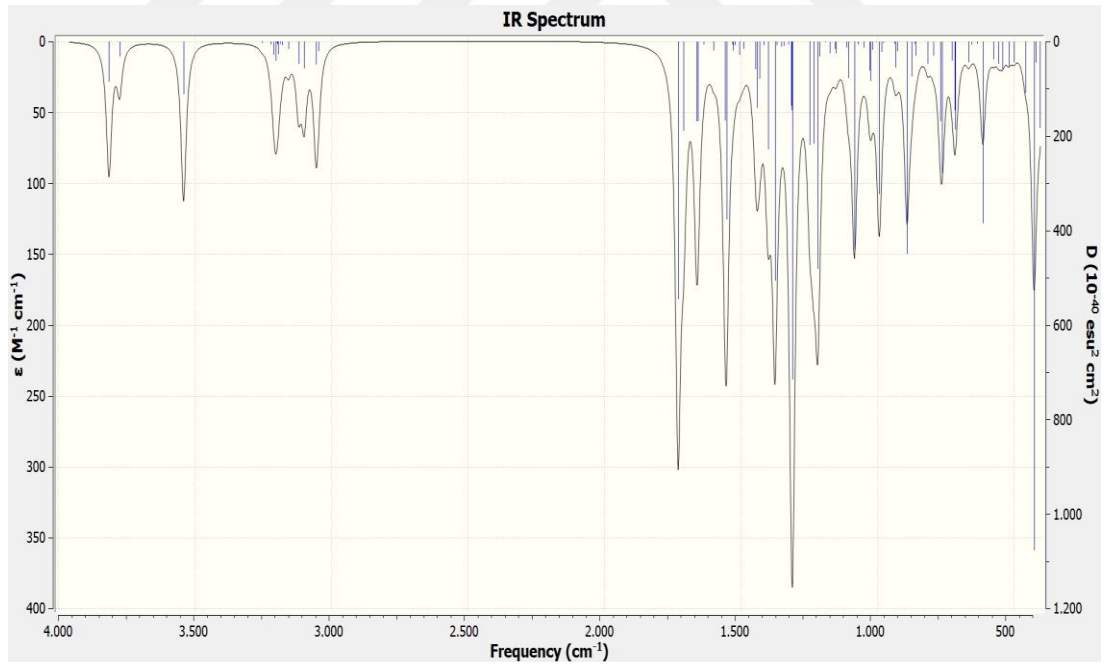
Şekil C.11. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu



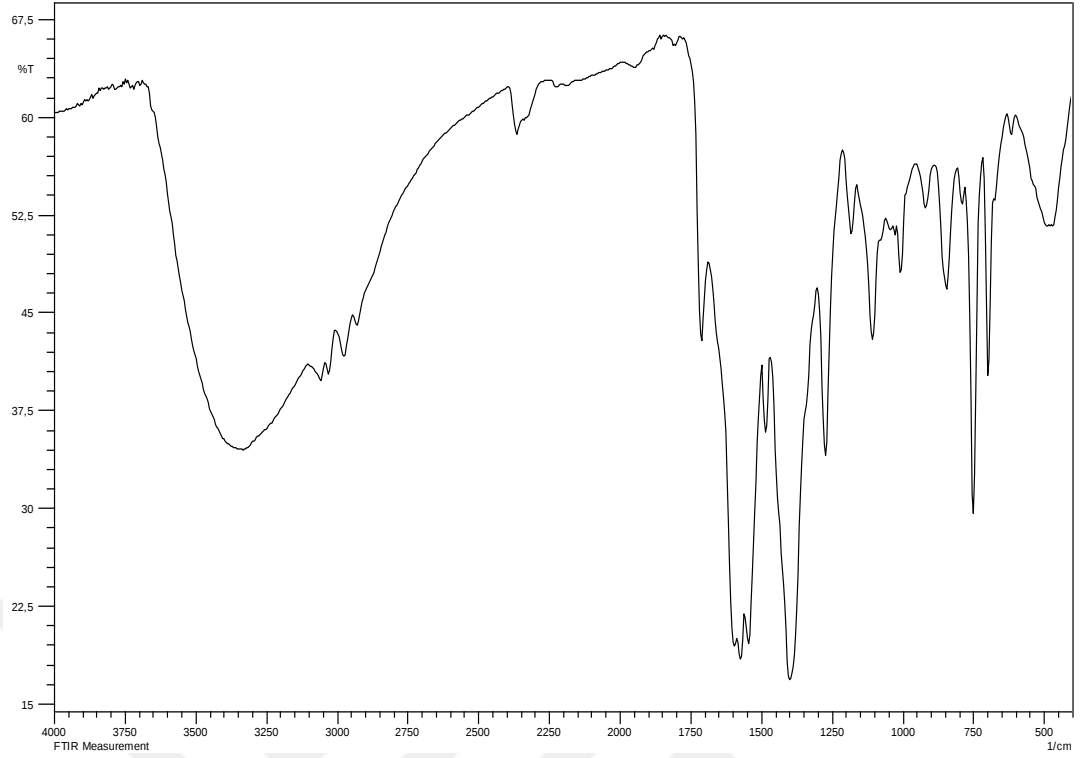
Şekil C.12. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



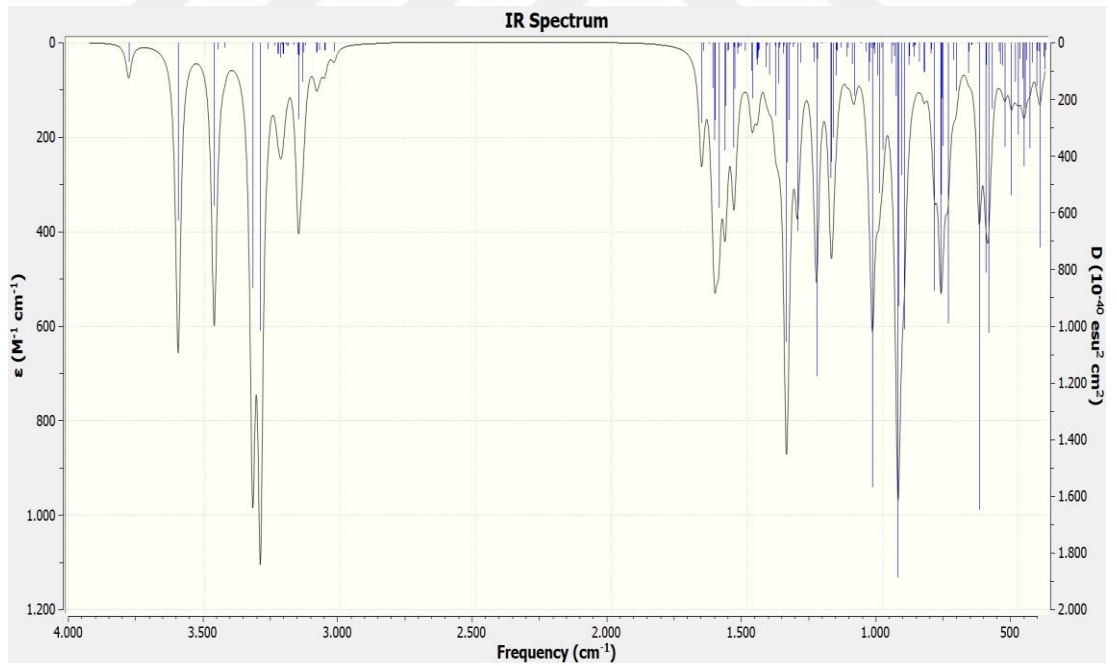
Şekil C.13. HL³ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



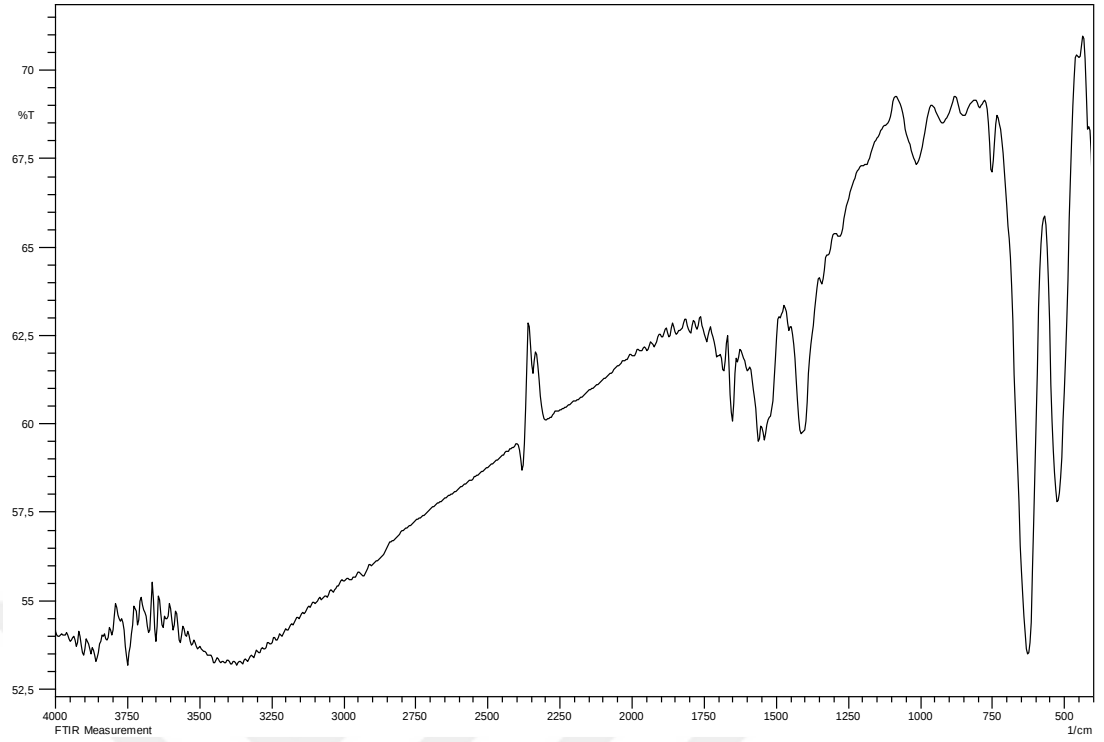
Şekil C.14. HL³ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış FT-IR spektrumu



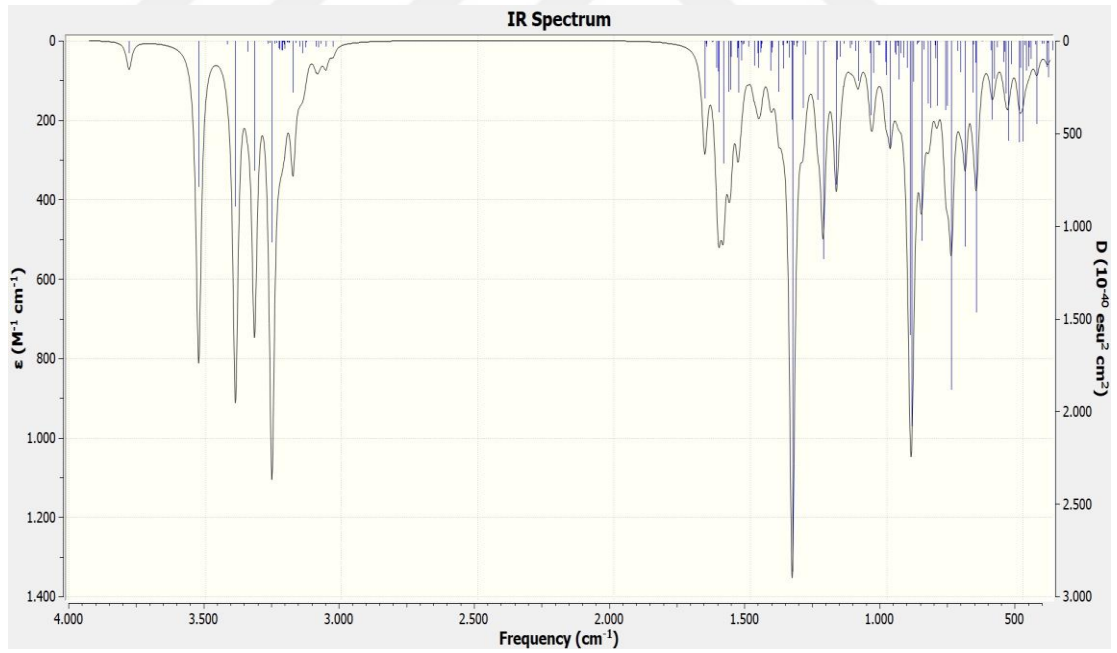
Şekil C.15. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu



Şekil C.16. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Cu dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Cu atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu

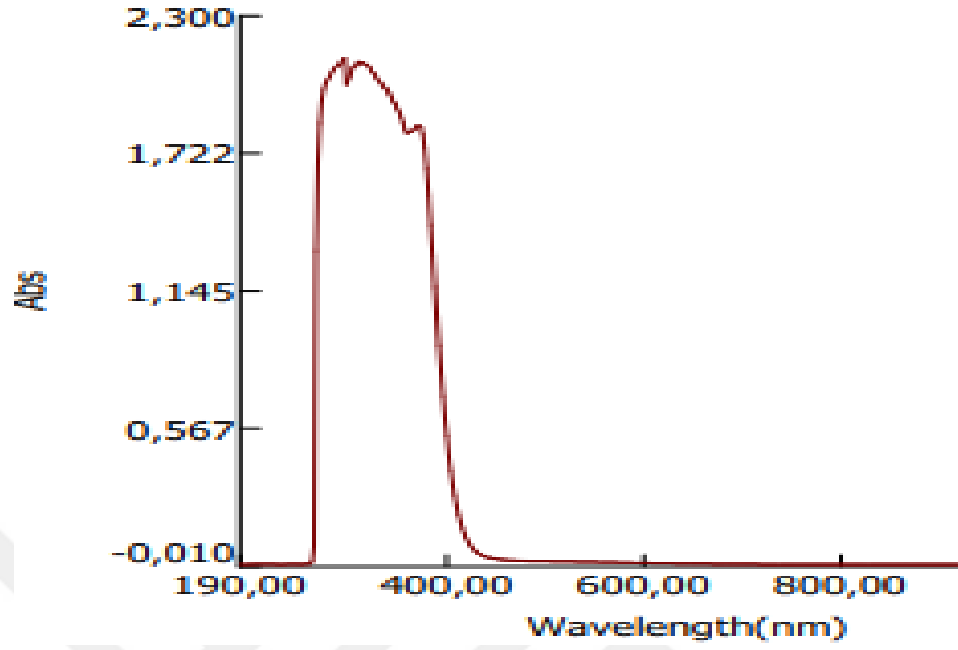


Şekil C.17. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel FT-IR spektrumu

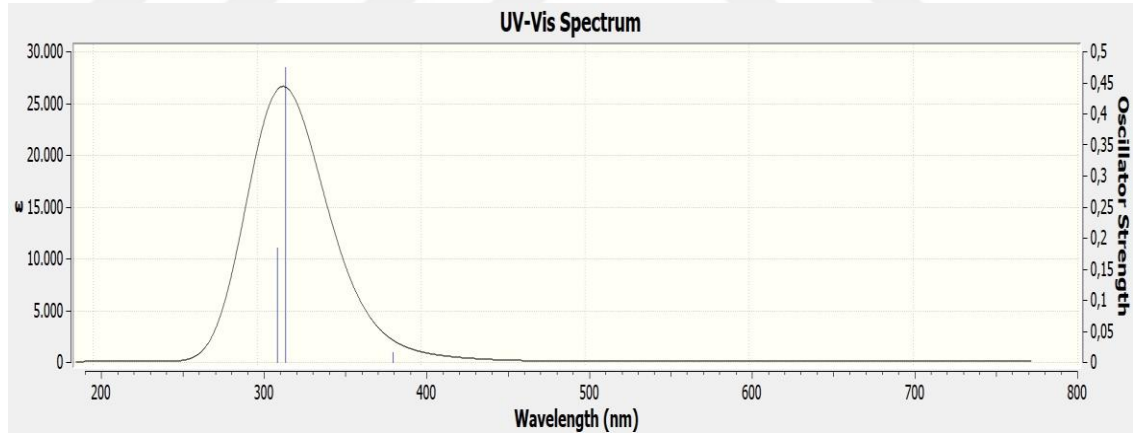


Şekil C.18. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) (Mn dışındaki atomlar için) ve DFT/B3LYP/LANL2DZ (Mn atomu için) seviyelerinde hesaplanmış FT-IR spektrumu

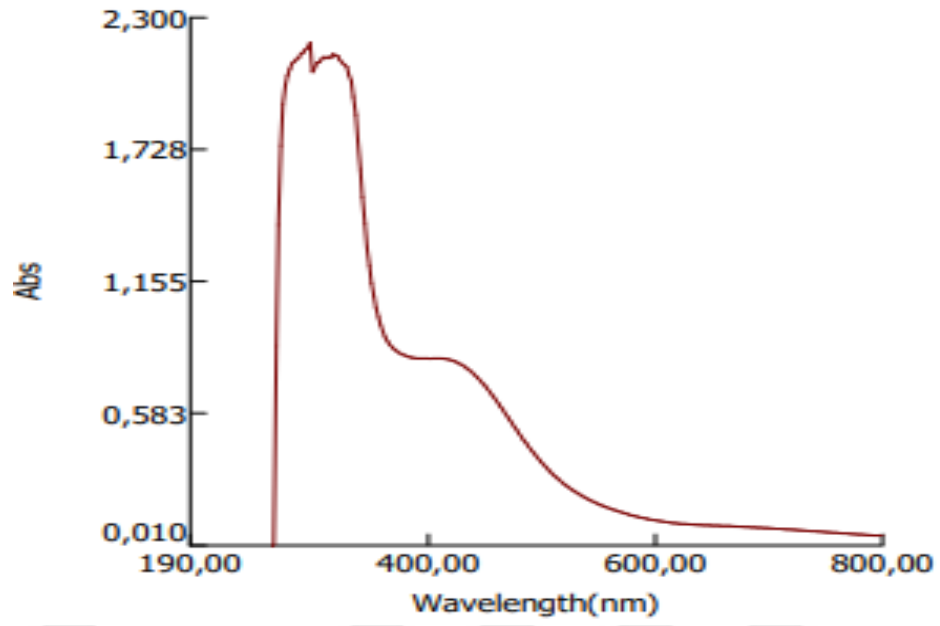
EK D. Ligandların ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları



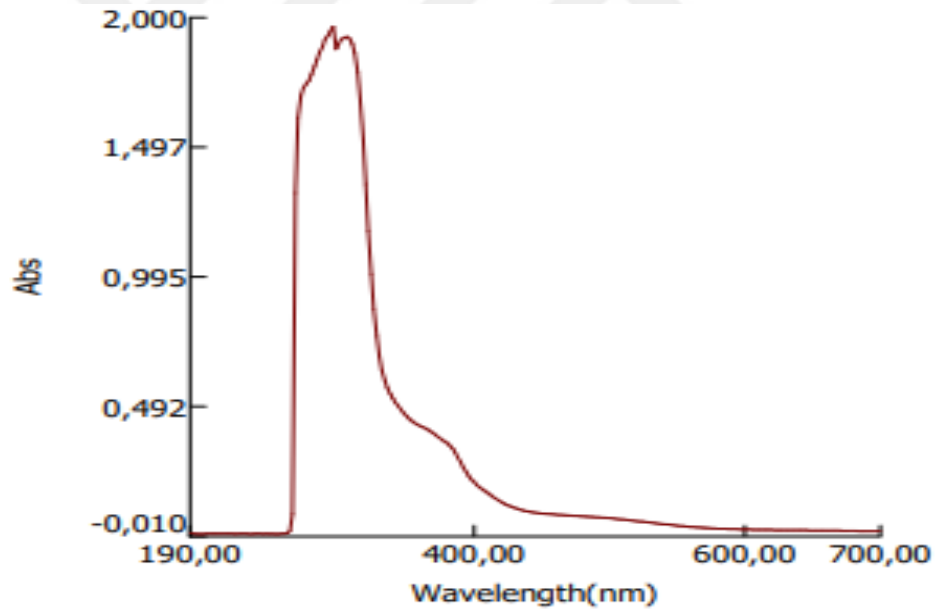
Şekil D.1. HL¹ bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu



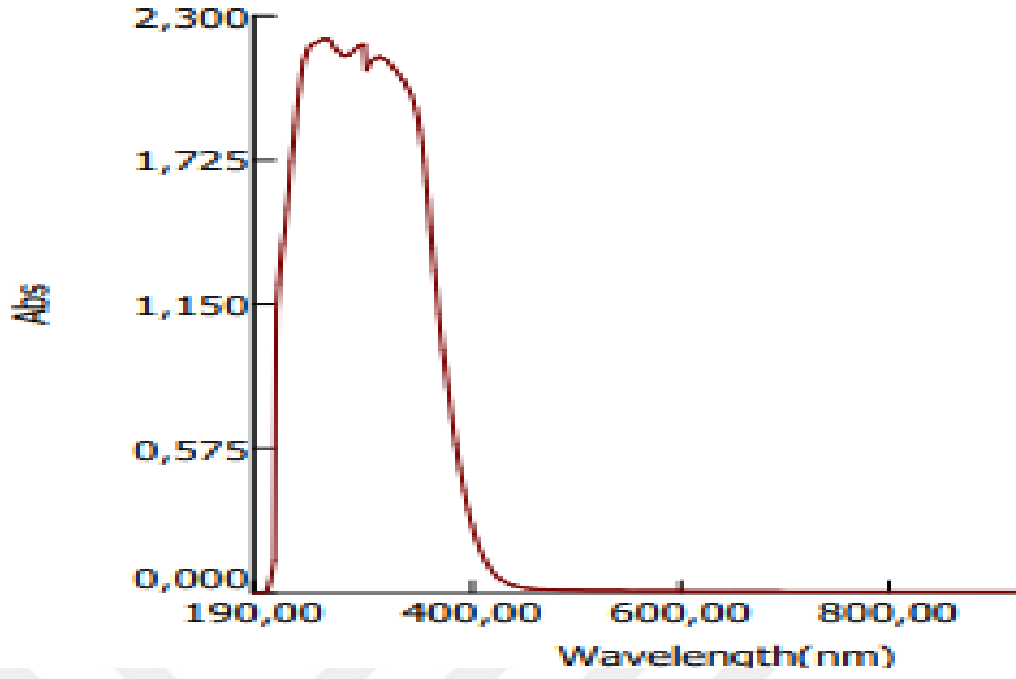
Şekil D.2. HL¹ bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Uv-Vis spektrumu



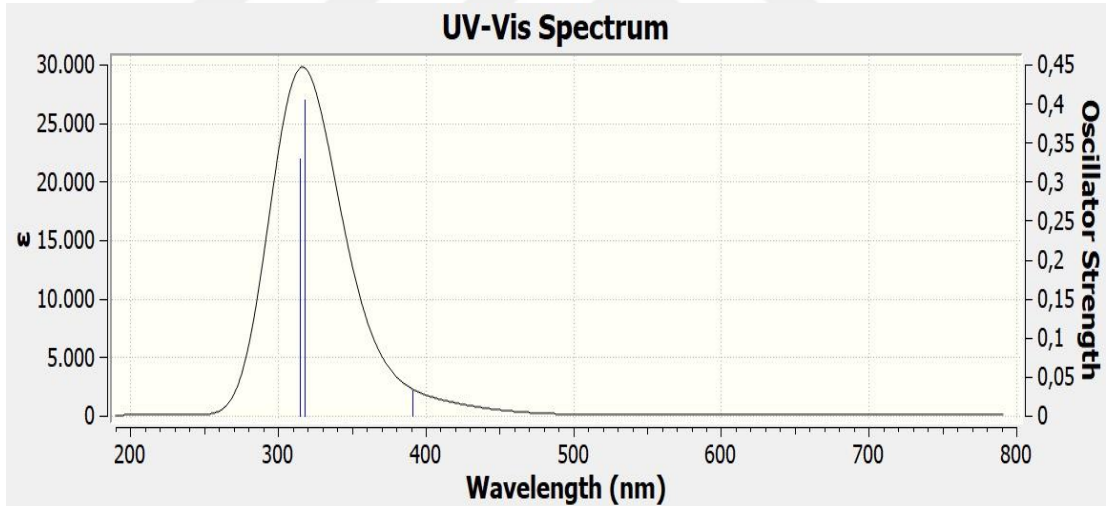
Şekil D.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu



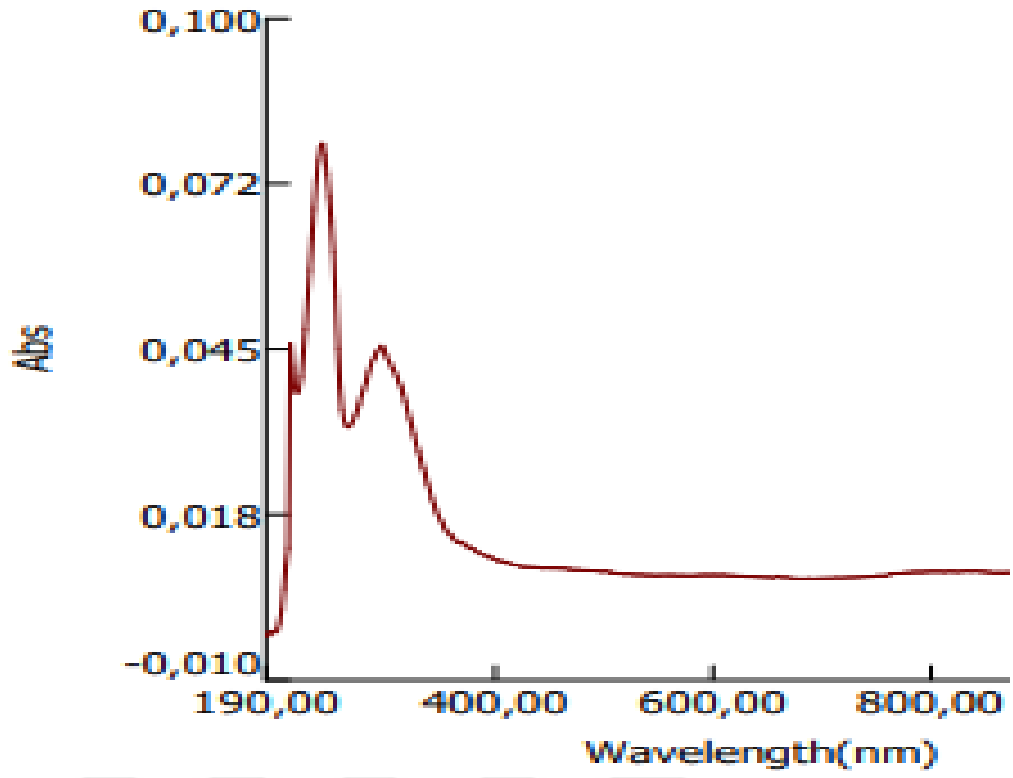
Şekil D.4. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu



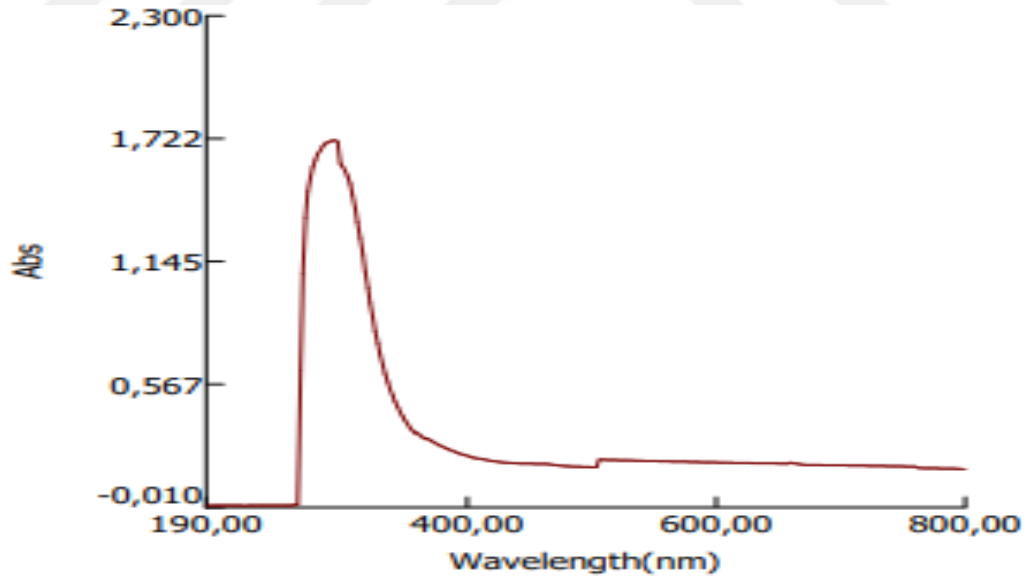
Şekil D.5. HL^2 bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu



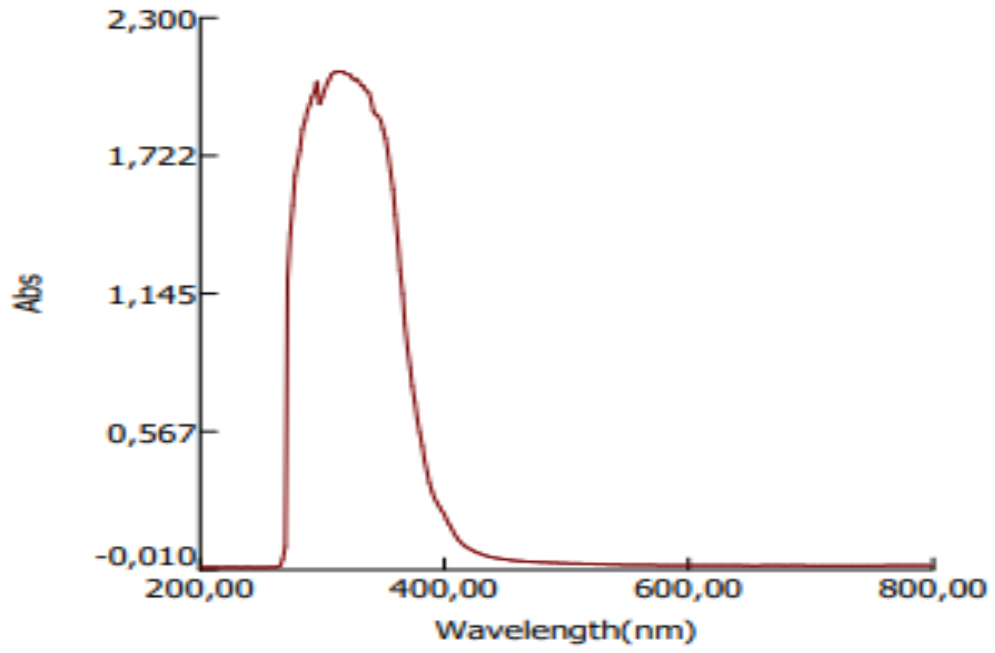
Şekil D.6. HL^2 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Uv-Vis spektrumu



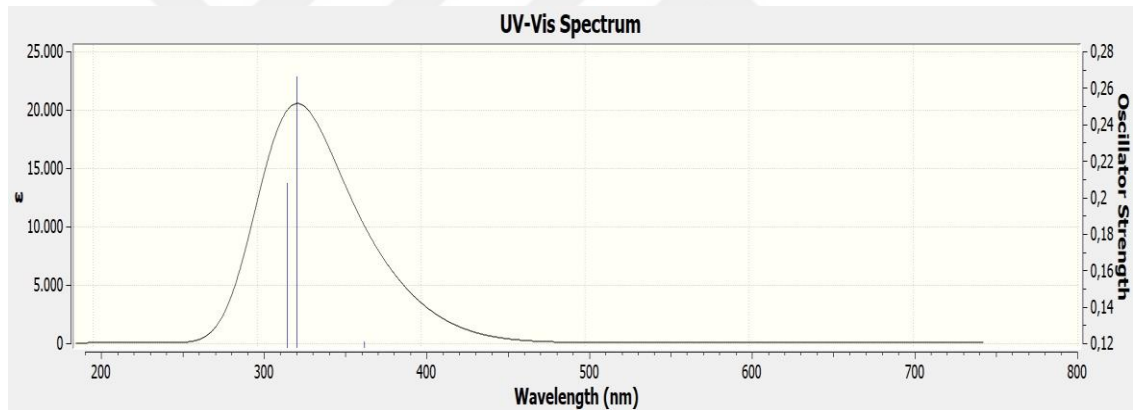
Şekil D.7. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu



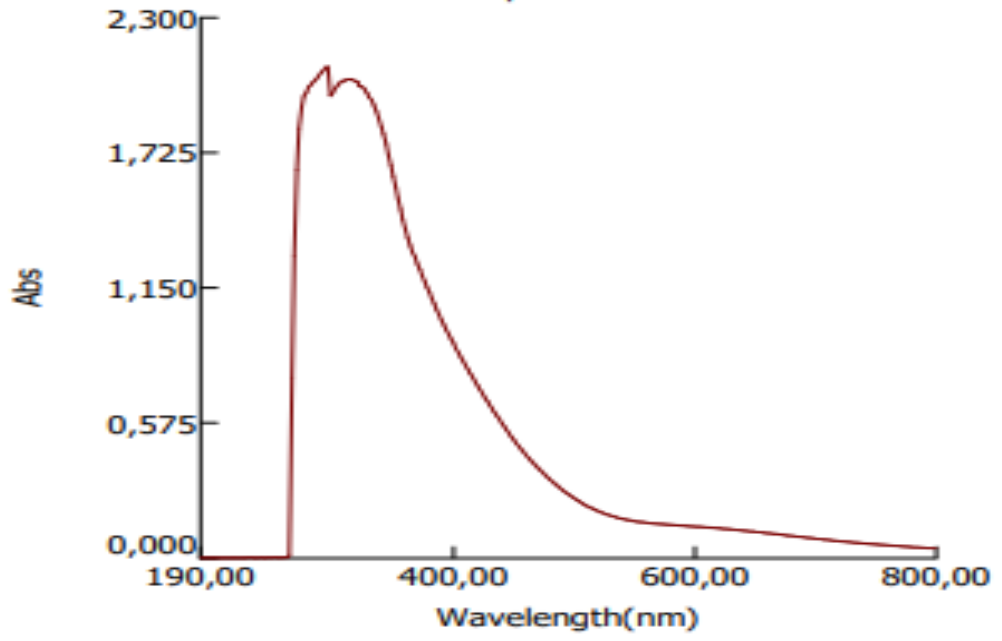
Şekil D.8. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu



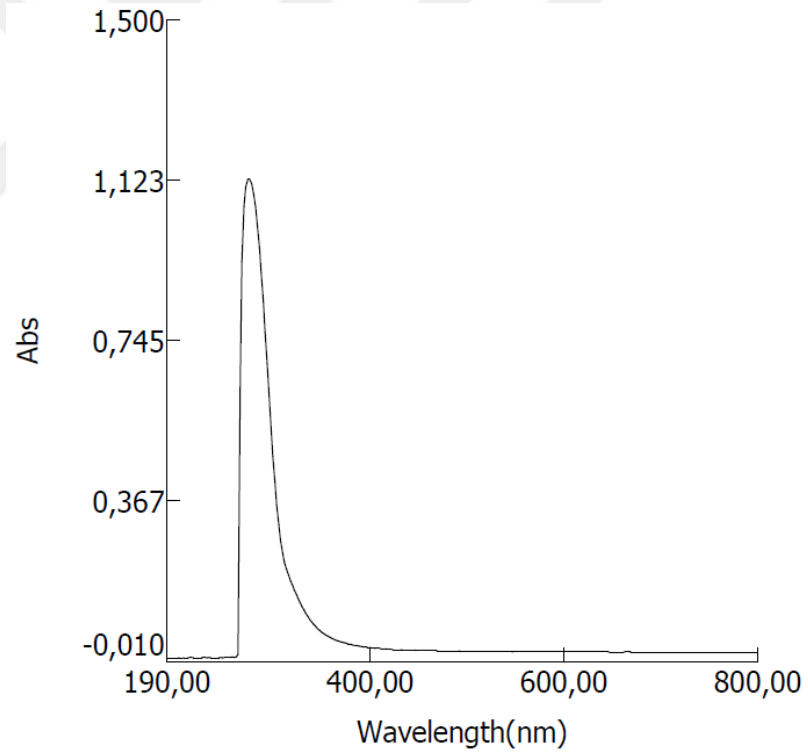
Şekil D.9. HL^3 bileşiğinin deneysel Uv-Vis spektrumu



Şekil D.10. HL^3 bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Uv-Vis spektrumu

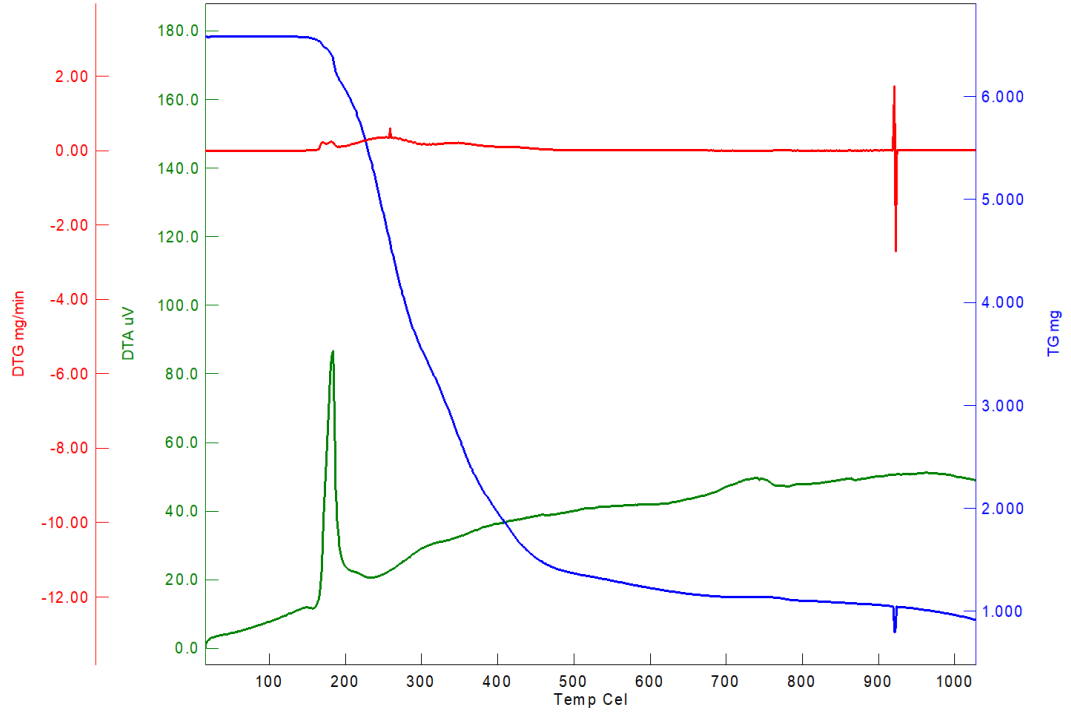


Şekil D.11. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu

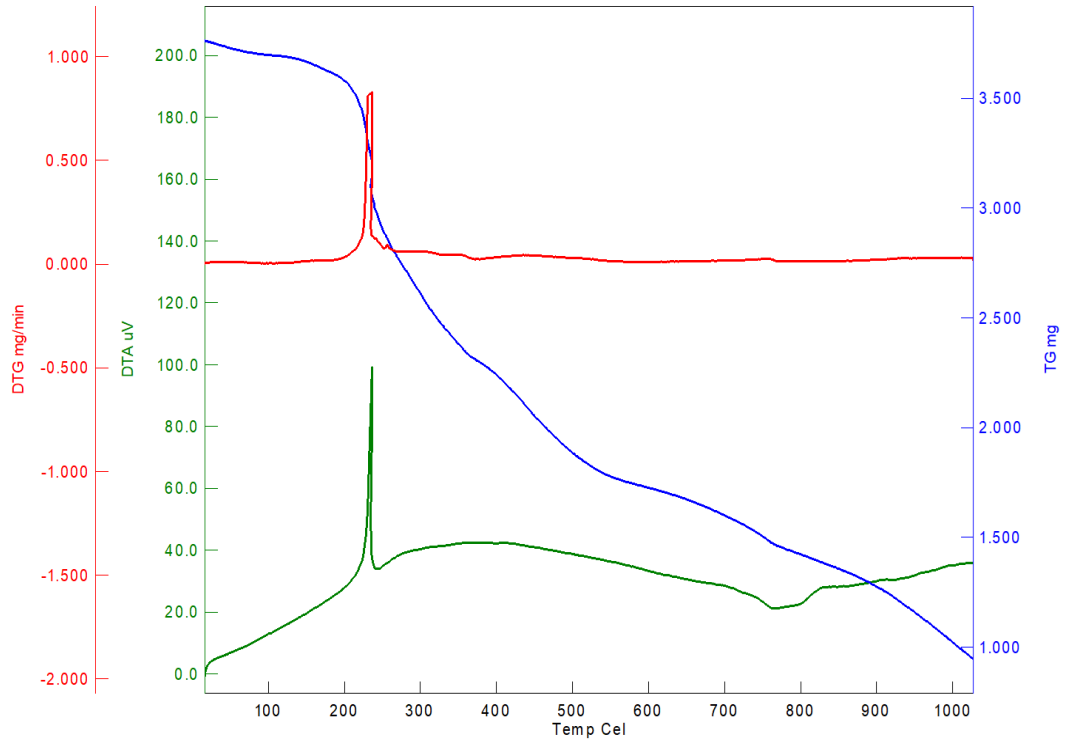


Şekil D.12. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin deneysel Uv-Vis spektrumu

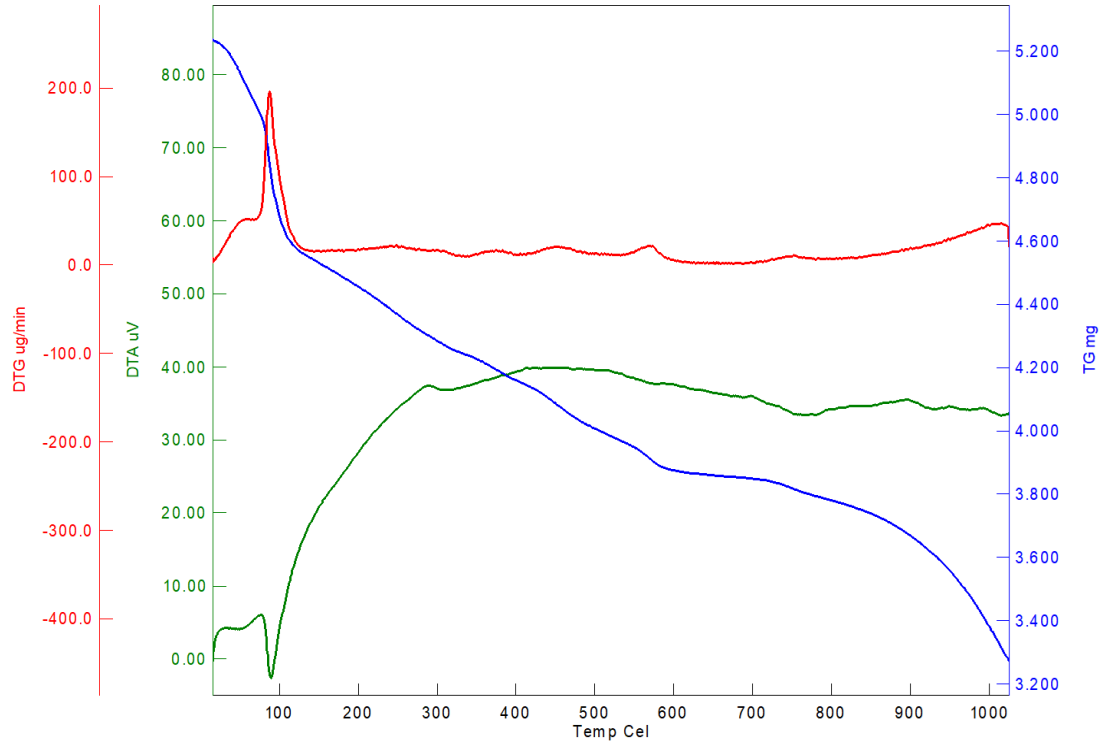
EK E. Ligandların ve Komplekslerin Termogravimetrik Analiz Diyagramları



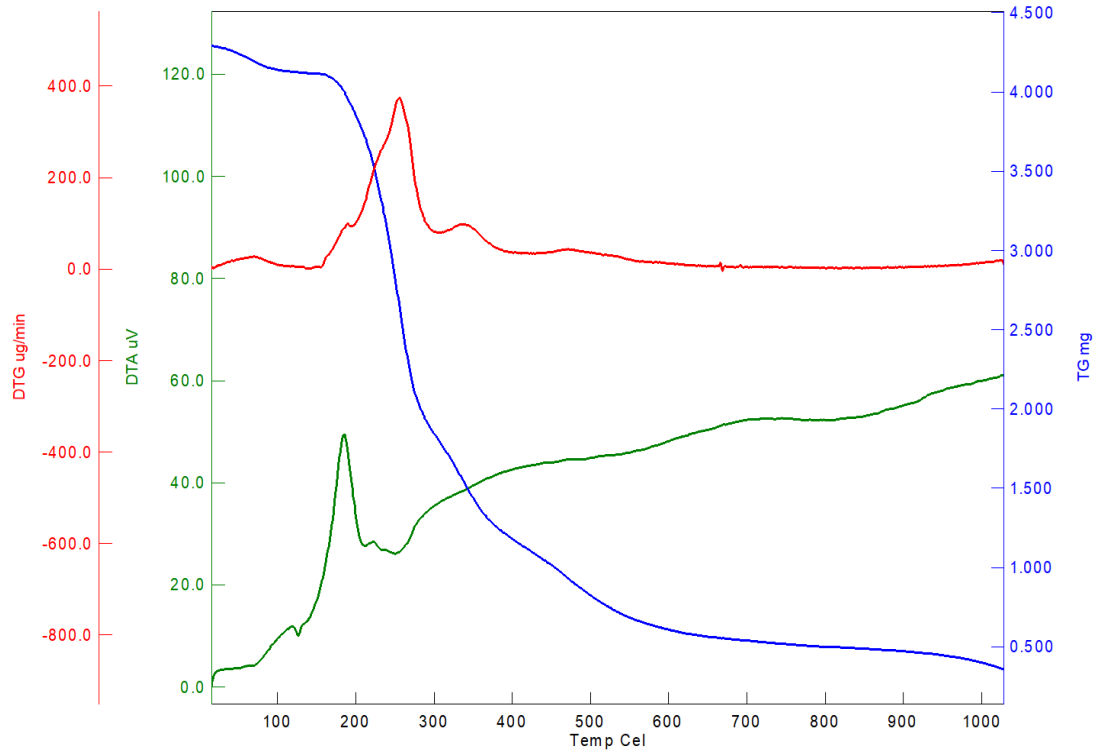
Şekil E.1. HL¹ bileşiğinin termogramı



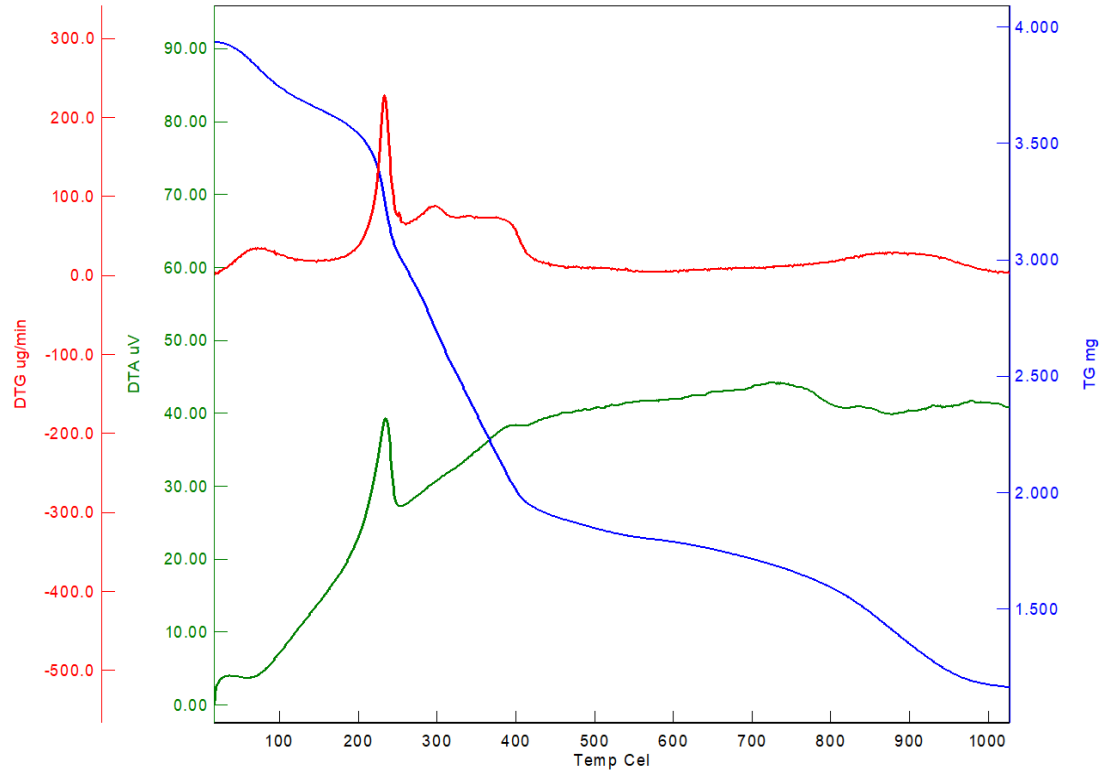
Şekil E.2. [Cu(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin termogramı



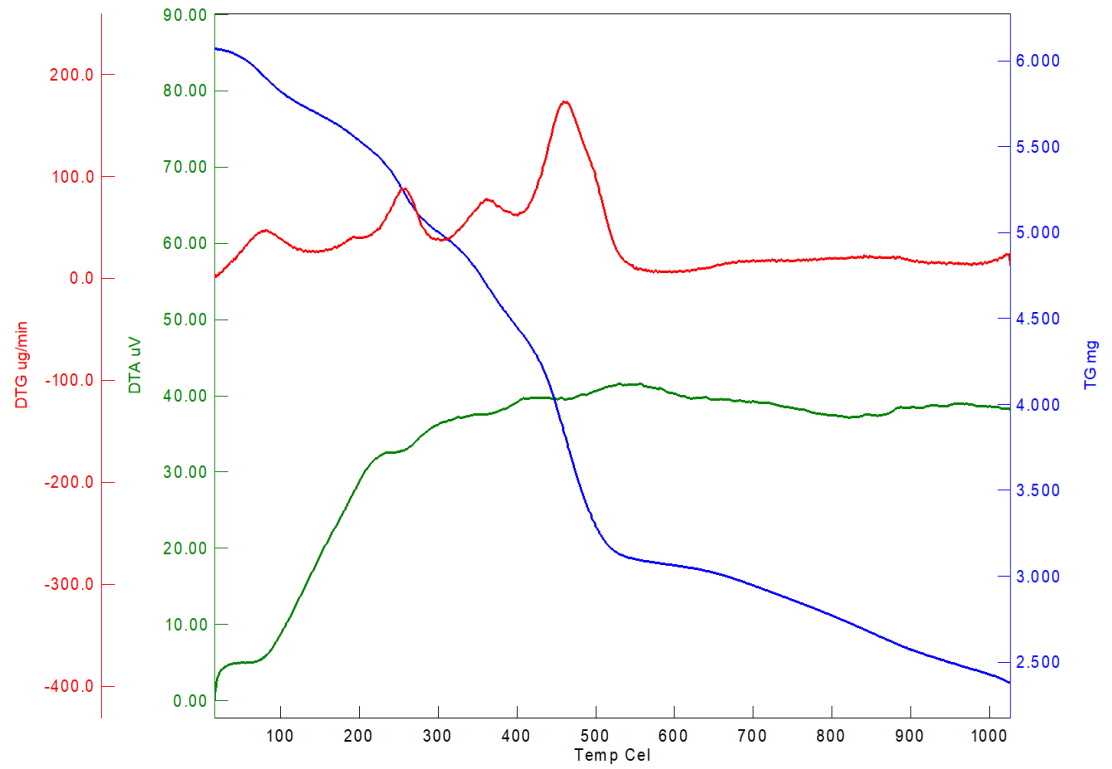
Şekil E.3. $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı



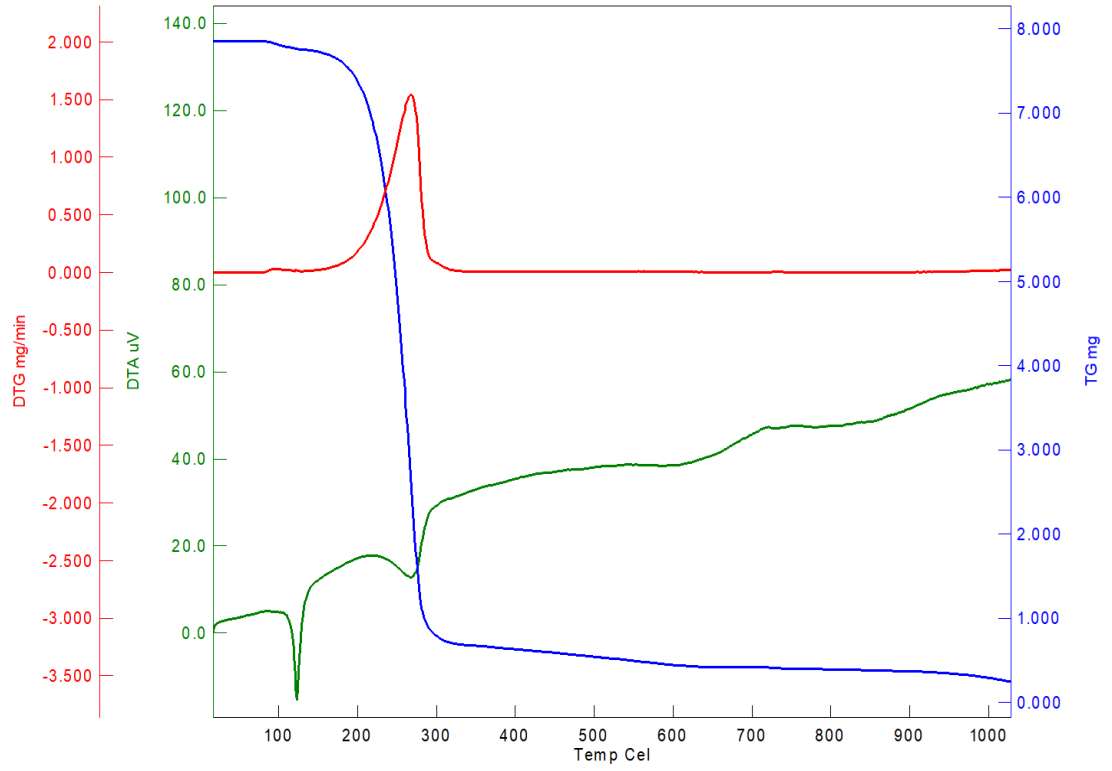
Şekil E.4. HL^2 bileşiğinin termogramı



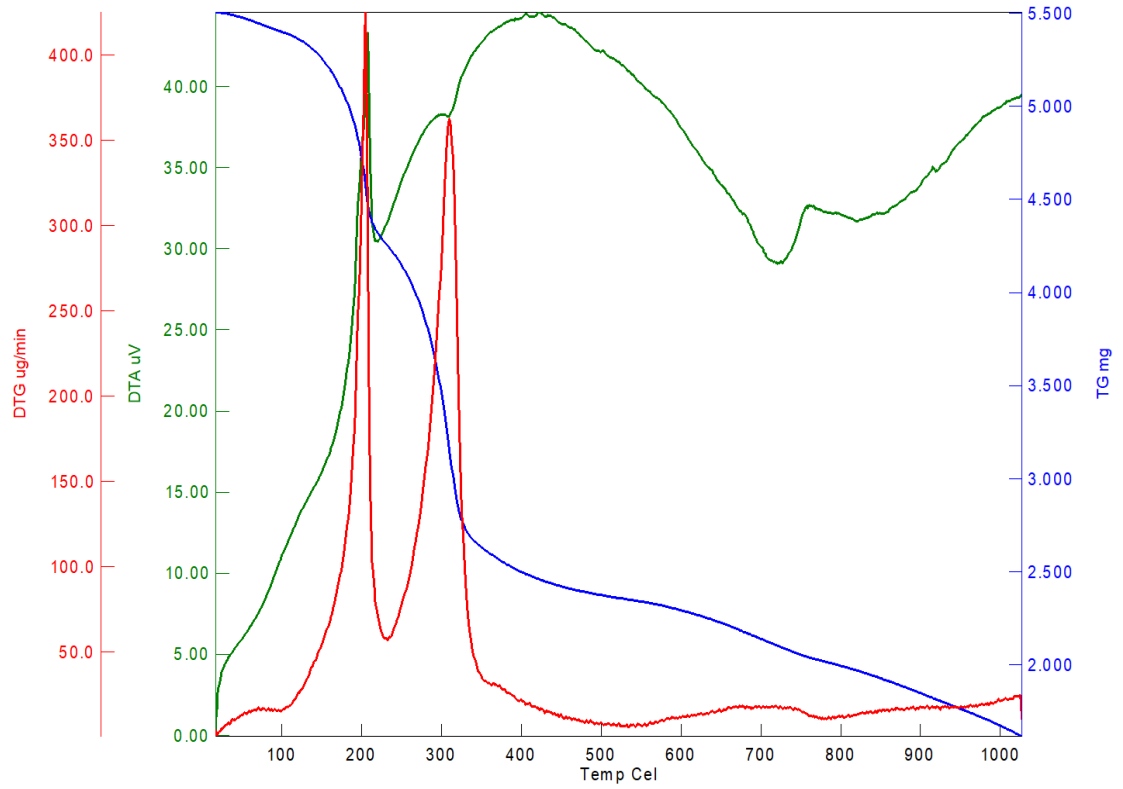
Şekil E.5. [Cu(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinin termogramı



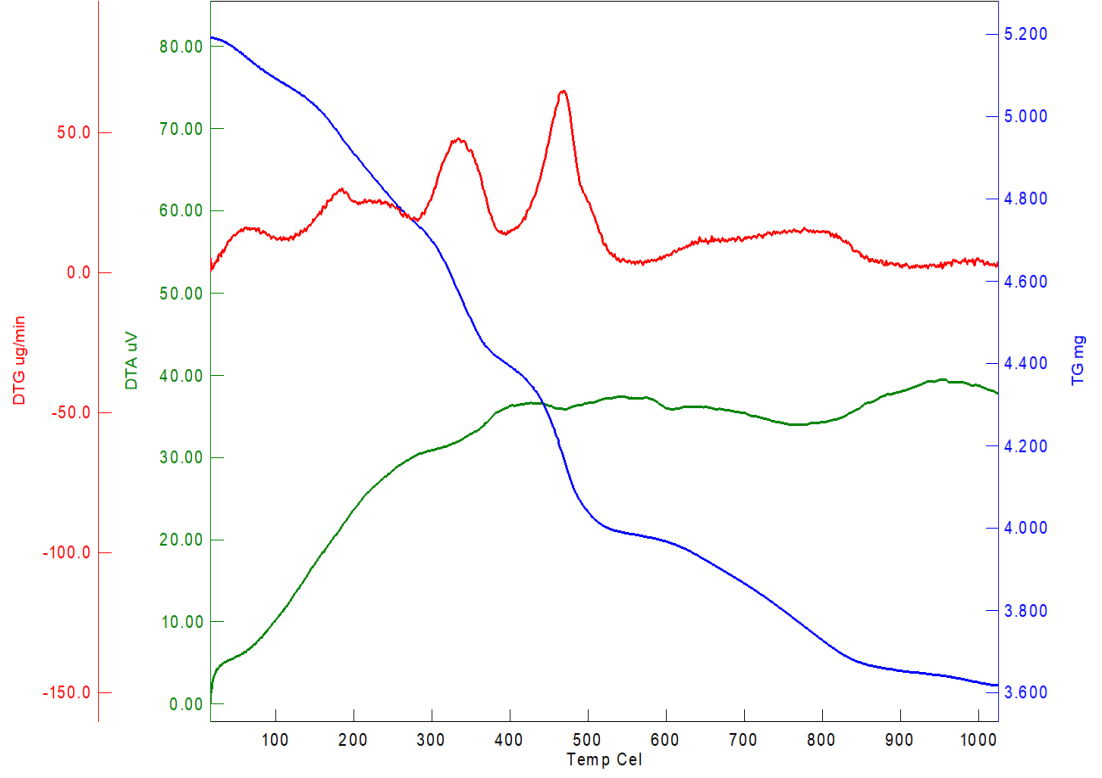
Şekil E.6. [Mn(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinin termogramı



Şekil E.7. HL^3 bileşiğinin termogramı



Şekil E.8. $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin termogramı



Şekil E.9. $[\text{Mn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termogramı