

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

**OKSİM GRUBU İÇEREN ÇOK DİŞLİ YENİ LİGANTLAR VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**TUFAN TOPAL**

**DENİZLİ, ŞUBAT - 2016**

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



**OKSİM GRUBU İÇEREN ÇOK DİŞLİ YENİ LİGANTLAR VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**TUFAN TOPAL**

**DENİZLİ, ŞUBAT - 2016**


## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Tufan TOPAL** tarafından hazırlanan “**Oksim Grubu İçeren Çok Dişli Yeni Ligantlar ve Metal Komplekslerinin Sentezi**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.02.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Emin KARAPINAR  
Pamukkale Üniversitesi



Üye  
Prof. Dr. Ramazan GÜP  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi



Üye  
Doç. Dr. Muhammet Emin GÜNAY  
Adnan Menderes Üniversitesi



Üye  
Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART  
Pamukkale Üniversitesi



Üye  
Doç. Dr. Nilgün KABAY  
Pamukkale Üniversitesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.03.2016 tarih ve 09/16... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2013FBE041 ve 2015HZL014 nolu projeler ile desteklenmiştir.**

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

**TUFAN TOPAL**



## ÖZET

**OKSİM GRUBU İÇEREN ÇOK DİŞLİ YENİ LİGANTLAR VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
DOKTORA TEZİ  
TUFAN TOPAL  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. EMİN KARAPINAR)  
DENİZLİ, ŞUBAT-2016**

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon ve 4'-metilasetofenon kullanıldı. 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon ve 4'-metilasetofenon'un sodyum etoksitli ortamda n-bütilnitrit ile nitrozolanarak izonitroso-p-kloroasetofenon, izonitroso-p-bromoasetofenon ve izonitroso-p-metilasetofenon elde edildi. İzonitrosoasetofenon türevlerinin farklı aromatik aminler (3,4-diaminotoluen, 1,2-fenilendiamin ve 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin) ile reaksiyonlarından yedi yeni ligant sentezlenmiştir. Schiff bazlı ligantlara Cu(II) ve Ni(II) metal tuzlarının ilavesiyle 24 yeni homo ve heterodinükleer bakır(II) kompleksi elde edilmiştir. Ligantların moleküler yapısal özellikleri ve FT-IR ve NMR spektrumlarını belirlemek için 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)'ye dayalı *ab-initio* hesaplamaları gerçekleştirildi. Titreşim mod belirlemeleri potansiyel enerji dağılımı (PED) bazında yapıldı. Teorik ve deneysel yapı parametrelerini kıyaslarken, literatürde önerilen skala faktörleri kullanılmıştır. Elde edilen teorik bulguların, deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Sentezlenen ligant ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, LC-MS, TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Oksim, Bakır kompleksleri, homo- heterodinükleer, trinükleer, Schiff bazı

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF OXIME CONTAINING NEW MULTI DENTATE LIGANDS AND METAL COMPLEXES

DOCTOR OF PHILOSOPHY

TUFAN TOPAL

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. EMİN KARAPINAR)

DENİZLİ, FEBRUARY-2016

In this work, 4'-chloroacetophenone, 4'-bromoacetophenone and 4'-methylacetophenone were used as the starting substances. Isonitroso-p-chloroacetophenone, isonitroso-p-bromoacetophenone and isonitroso-p-methylacetophenone has been isolated through the nitrosation reaction between 4'-chloroacetophenone, 4'-bromoacetophenone and 4'-methylacetophenone with butylnitrite in sodium ethoxide medium. Seven new ligands were synthesized as a result of isonitrosoacetophenone derivatives reactions with different aromatic amines (3,4-diaminotoluene, *o*-phenylenediamine and 4,5-dimethyl-1,2-phenylenediamine). Twenty four novel homo- and heterodinuclear copper(II) complexes were synthesized by the addition of metal salts of copper(II) and nickel(II) to the Schiff-based ligands. Density Functional Theory(DFT)-based *Ab-initio* calculations with the basis set of 6-31G(d,p) were performed to define the molecular structural properties and FT-IR and NMR spectrums of ligands. Identifications of the vibration modes were made on the basis of potential energy distribution (PED). During the comparison of the theoretical and experimental parameters, the scale factors suggested in the literature were used. Study has shown that obtained theoretical optimized structure parameters are in coherence with the experimental results.

Synthesized structures of ligands and complexes were enlightened by elemental analyses, magnetic susceptibility, molar conductivity, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, LC-MS and TG-DTG studies.

**KEYWORDS:** Oxime, copper complexes, homo-heteronuclear, trinuclear, schiff base

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları .....	2
1.2 Schiff Bazları (İminler) .....	3
1.2.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	4
1.2.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	5
1.2.3 Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları .....	7
1.3 Oksimler .....	8
1.3.1 Oksimlerin Genel Özellikleri.....	8
1.3.2 Oksimlerin Sentezi.....	10
1.4 Geçiş Metalleri ve Renk .....	11
1.5 Karakterizasyon Yöntemleri .....	12
1.5.1 Infrared (IR) Spektrumları .....	12
1.5.2 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları .....	18
1.5.3 Manyetik Süseptibilite.....	24
1.5.4 Termal Analiz Yöntemleri .....	26
1.5.5 Termogravimetrik Analiz Metotları (TG).....	27
1.5.6 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	27
1.5.7 Kütle Spektroskopisi.....	28
1.5.8 Kütle Spektrometresi (LC-MS) .....	29
1.6 Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri .....	30
1.6.1 Hesaplamalı Kimya.....	30
1.6.2 Hartree-Fock Metodu (HF).....	30
1.6.3 Yoğunluk Fonksiyonu Teoremi (DFT).....	31
1.6.4 Temel Setler .....	32
1.7 Spektroskopi.....	33
1.8 Spektroskopik Yöntemler.....	33
1.8.1 Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	33
1.8.2 Molekül Titreşim Türleri .....	33
1.8.3 Gerilme Titreşimleri .....	34
1.8.4 Açık bükülme Titreşimler .....	34
1.8.5 Düzlem Dışı Açık Bükülmesi .....	34
1.8.6 Burulma .....	34
1.9 Literatür Taraması .....	35
<b>2. MATERYAL METOT.....</b>	<b>54</b>
2.1 Materyal .....	54
2.1.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar .....	54
2.1.2 Kullanılan Aletler .....	54
2.2 Deneysel Bölüm .....	56



2.2.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi.....	56
2.2.1.1 İzonitrosometil-p-tolil keton'un Sentezi $[H_1L^1]$ .....	56
2.2.1.2 İzonitroso-p-kloroasetofenon'un Sentezi $[H_1L^2]$ .....	56
2.2.1.3 İzonitroso-p-bromoasetofenon'un Sentezi $[H_1L^3]$ .....	57
2.2.2 Ligantların Sentezi.....	58
2.2.2.1 [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)][ $H_2L^4$ ].....	59
2.2.2.2 [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] [ $H_2L^5$ ].....	60
2.2.2.3 [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)][ $H_2L^6$ ].....	61
2.2.2.4 [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] [ $H_2L^7$ ].....	62
2.2.2.5 [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)][ $H_2L^8$ ].....	63
2.2.2.6 [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)][ $H_2L^9$ ].....	64
2.2.2.7 [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] [ $H_2L^{10}$ ].....	65
2.2.3 Komplekslerin Sentezi.....	66
2.2.3.1 Mononükleer Cu(II) Komplekslerinin $[Cu(H_2L)]$ Sentezi.....	66
2.2.3.2 Homodinükleer Cu(II) Komplekslerinin $[Cu(H_2L)Cu(phen)]$ Sentezi.....	68
2.2.3.3 Heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) Komplekslerinin $[Cu(H_2L)Ni(phen)]$ Sentezi.....	70
2.2.3.4 Homotrinükleer Cu(II) Komplekslerinin $[Cu_3(H_2L)_2]$ Sentezi.....	71
<b>3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>74</b>
3.1 Erime Noktası, Renk, Elementel Analiz ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	75
3.2 $^1H$ -NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi.....	77
3.3 $^{13}C$ -NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi.....	81
3.4 FT-IR Spektrumları.....	84
3.5 Kütle Spektrumları (MS).....	92
3.5.1 Ligantların Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	92
3.5.2 Komplekslerin Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	97
3.6 Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz.....	105
3.7 Manyetik Susseptibilite.....	113
3.8 Hesaplamalı Kimya.....	113
3.8.1 FT-IR Spektroskopi Analizi.....	114
3.8.2 NMR Spektroskopi Analizi.....	121
3.9 İletkenlik.....	126
<b>4. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>127</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>130</b>
<b>6. EKLER.....</b>	<b>145</b>
EK A: Çıkış Maddelerine ( $[H_1L^1]$ , $[H_1L^2]$ , $[H_1L^3]$ ) ait spektrumlar.....	145
EK B: Ligantlara ( $[H_2L^4]$ , $[H_2L^5]$ , $[H_2L^6]$ , $[H_2L^7]$ , $[H_2L^8]$ , $[H_2L^9]$ , $[H_2L^{10}]$ ) ait spektrumlar.....	149
EK C: Elde edilen komplekslerin FT-IR Spektrumları.....	167
EK D: Bazı komplekslerin TG-DTG Diyagramları.....	179
EK E: Bazı Komplekslerin LC-MS Spektrumları.....	182
EK F: $[H_2L^4]$ , $[H_2L^6]$ , $[H_2L^8]$ ve $[H_2L^9]$ bileşiklerinin titreşim modları.....	188
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>209</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: N-alkil salisilaldiminin metal kompleksi (Schiff 1869). .....	3
Şekil 1.2: İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması.....	5
Şekil 1.3: Okur ve Bekaroğlu (1981) tarafından sentezlenen kompleksin gösterimi ..	6
Şekil 1.4: Kapatıcı olarak kullanılan bazı ligantların yapıları.....	6
Şekil 1.5: Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi.....	9
Şekil 1.6: Nitrozolama yoluyla elde edilen reaksiyon.....	10
Şekil 1.7: Dede ve arkadaşlarının sentezlediği homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	15
Şekil 1.8: Karaböcek ve diğ. (2006 <sup>a</sup> ) sentezlediği mononükleer Cu(II) kompleksi ..	16
Şekil 1.9: Dong ve diğ. (2012) sentezlediği dinükleer Cu(II) kompleksi .....	16
Şekil 1.10: Maity ve diğ. (2008) tarafından sentezlenen trinükleer Ni(II) kompleksi	17
Şekil 1.11: Çolak ve diğ. (2009) tarafından sentezlenen kobalt(III) kompleksi .....	17
Şekil 1.12: Chai ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen Nikel(II) kompleksi.....	18
Şekil 1.13: Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterimi .....	28
Şekil 1.14: El-Asmy ve diğ. (2010) sentezlediği Schiff bazı ligantının formu.....	35
Şekil 1.15: Jeragh ve arkadaşlarının sentezlediği [Cu <sub>2</sub> (HBINH-3H)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OAc)].3H <sub>2</sub> O kompleksi .....	36
Şekil 1.16: Pahontu ve diğ. (2014) sentezlediği ligantlar ve komplekslerinin gösterimi .....	37
Şekil 1.17: Mohammadi ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen [VOL <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kompleksi.....	37
Şekil 1.18: Basu ve diğ. (2014) sentezleyip incelediği ligant .....	38
Şekil 1.19: Dede ve arkadaşlarının sentezlediği homodinükleer Cu(II) kompleksi ..	39
Şekil 1.20: Chai ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen Schiff bazlarına ait kimyasal form .....	40
Şekil 1.21: Luneau ve diğ. (1990) tarafından sentezlenen heteronükleer Ni(II)-Cu(II) kompleksi .....	40
Şekil 1.22: Dede ve arkadaşlarının sentezlediği a) mono-nükleer Cu(II), b) homodinükleer Cu(II) komplekslerinin genel gösterimi.....	41
Şekil 1.23: Uçan ve Mercimek (2005) tarafından sentezlenen ligantların ve komplekslerin genel gösterimi.....	42
Şekil 1.24: Şahin ve diğ. (2007) tarafından sentezlenen komplekslerin genel gösterimi .....	43
Şekil 1.25: Meyer ve diğ. (2005) tarafından sentezlenen tetranükleer nikel(II) kompleksi.....	43
Şekil 1.26: Polson ve diğ. (1997) tarafından sentezlenen imin/oksim ve kobaloksim B <sub>12</sub> model sisteminin gösterimi.....	44
Şekil 1.27: Karapınar ve Kabay (2007) tarafından sentezlenen kare düzlem/oktahedral metal kompleksi .....	44
Şekil 1.28: 1905 yılında Tschugaeff tarafından sentezlenen metal kompleksinin yapısı.....	45
Şekil 1.29: Chakravorty (1974) tarafından sentezlenen etilendiamin ve izonitrosoasetilaseton arasında oluşan imino oksimin kompleksleri.....	45

Şekil 1.30: Yatani ve arkadaşlarınca sentezlenen $[Cu_2(L_1)_2(pz)]^+$ kompleksi .....	46
Şekil 1.31: Karaböcek ve arkadaşlarınca sentezlenen Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin genel gösterimi.....	46
Şekil 1.32: Karaböcek ve arkadaşlarınca sentezlenen ( $H_2L$ ve $H_2L^1$ ) ligantları .....	47
Şekil 1.33: Chandra ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen metal komplekslerinin genel gösterimi.....	48
Şekil 1.34: Esmailzadeh ve diğ. (2014) tarafından sentezlenen metal komplekslerinin genel gösterimi.....	49
Şekil 1.35: Karipcin ve arkadaşlarınca sentezlenen mononükleer bakır(II) $[Cu(H_2L)(H_2O)](ClO_4)_2$ ve homotrinükleer bakır(II) $[Cu_3L_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ bileşikleri .....	51
Şekil 1.36: HMBBD ligantına ait mononükleer bakır kompleksi.....	51
Şekil 1.37: Ikechukwu ve Ajibade (2015) tarafından sentezlenen Schiff baz ligantının ve metal komplekslerinin genel gösterimi.....	52
Şekil 1.38: El-Tabl tarafından sentezlenen Ni(II) kompleksi .....	52
Şekil 1.39: Gök ve Bilgin (2001) tarafından sentezlenen ligant ve komplekslerin genel gösterimi.....	53
Şekil 1.40: Osowole ve diğ. (2008) tarafından sentezlenen ligantın genel gösterimi	53
Şekil 2.1: $[H_1L^1]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu .....	56
Şekil 2.2: $[H_1L^2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu .....	57
Şekil 2.3: $[H_1L^3]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu .....	57
Şekil 2.4: Ligantların genel gösterimi .....	58
Şekil 2.5: $[H_2L^4]$ bileşiğinin genel gösterimi .....	59
Şekil 2.6: $[H_2L^5]$ bileşiğinin genel gösterimi .....	60
Şekil 2.7: $[H_2L^6]$ bileşiğinin genel gösterimi .....	61
Şekil 2.8: $[H_2L^7]$ bileşiğinin genel gösterimi .....	62
Şekil 2.9: $[H_2L^8]$ bileşiğinin genel gösterimi .....	63
Şekil 2.10: $[H_2L^9]$ bileşiğinin genel gösterimi .....	64
Şekil 2.11: $[H_2L^{10}]$ bileşiğinin genel gösterimi.....	65
Şekil 2.12a: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	66
Şekil 2.12b : [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	67
Şekil 2.12c : [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	67
Şekil 2.12d: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin -bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	67
Şekil 2.12e: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	67
Şekil 2.12f: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	67
Şekil 2.12g: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi.....	67
Şekil 2.13a: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	68
Şekil 2.13b: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	69
Şekil 2.13c: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	69

Şekil 2.13d: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	69
Şekil 2.13e: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	69
Şekil 2.13f: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	69
Şekil 2.13g: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi.....	69
Şekil 2.14a: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi.....	70
Şekil 2.14b: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi.....	71
Şekil 2.14c: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi.....	71
Şekil 2.14d: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi.....	71
Şekil 2.14e: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi.....	71
Şekil 2.15a: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homotrinükleer Cu(II) kompleksi .....	72
Şekil 2.15b: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homotrinükleer Cu(II) kompleksi .....	73
Şekil 2.15c: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homotrinükleer Cu(II) kompleksi .....	73
Şekil 2.15d: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinükleer Cu(II) kompleksi .....	73
Şekil 2.15e: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinükleer Cu(II) kompleksi .....	73
Şekil 3.1: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.2: [H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] ligantının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.3: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	82
Şekil 3.4: [H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] ligantının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.5: [H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] ligantının FT-IR spektrumu .....	85
Şekil 3.6: [Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu .....	91
Şekil 3.7: [H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] ligantının homodinükleer, heterodinükleer ve homotrinükleer Cu(II) komplekslerinin FT-IR değerlerinin karşılaştırılmalı spektrumları.....	91
Şekil 3.8: [H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] ligantının kütle spektrumu .....	93
Şekil 3.9: [(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> )] ligantının fragmantasyon ürünleri .....	95
Şekil 3.10: [(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )] ligantının fragmantasyon ürünleri .....	96
Şekil 3.11: [(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )] ligantının fragmantasyon ürünleri.....	97
Şekil 3.12: [Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin kütle spektrumu .....	100
Şekil 3.13: [Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )] kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri.....	101
Şekil 3.14: [Cu(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> )Cu(phen)] kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri .....	102
Şekil 3.15: [Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )Ni(phen)] kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri .....	103
Şekil 3.16: [Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri.....	104

Şekil 3.17: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz sonuçlarına göre fragmantasyonu .....	109
Şekil 3.18: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz sonuçlarına göre fragmantasyonu .....	110
Şekil 3.19: $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^9)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz sonuçlarına göre fragmantasyonu.....	112
Şekil 3.20a: $[\text{H}_2\text{L}^4]$ molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı .....	115
Şekil 3.20b: $[\text{H}_2\text{L}^6]$ molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı .....	115
Şekil 3.20c: $[\text{H}_2\text{L}^8]$ molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı .....	115
Şekil 3.20d: $[\text{H}_2\text{L}^9]$ molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı .....	116
Şekil 3.21: $[\text{H}_2\text{L}^4]$ bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları .....	117
Şekil 3.22: $[\text{H}_2\text{L}^6]$ bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları .....	118
Şekil 3.23: $[\text{H}_2\text{L}^8]$ bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları .....	119
Şekil 3.24: $[\text{H}_2\text{L}^9]$ bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları .....	119
Şekil 3.25: a) $[\text{H}_2\text{L}^4]$ , b) $[\text{H}_2\text{L}^6]$ , c) $[\text{H}_2\text{L}^8]$ ve d) $[\text{H}_2\text{L}^9]$ moleküllerinin teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi .....	121
Şekil 3.26: a) $[\text{H}_2\text{L}^4]$ , b) $[\text{H}_2\text{L}^6]$ ve c) $[\text{H}_2\text{L}^8]$ bileşikleri için deneysel ve teorik $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri .....	124
Şekil 3.27: a) $[\text{H}_2\text{L}^4]$ , b) $[\text{H}_2\text{L}^6]$ ve c) $[\text{H}_2\text{L}^8]$ bileşikleri için deneysel ve teorik $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	125

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 1.1: Bazı oksimlerin önemli IR değerleri (KBr pellet, $\text{cm}^{-1}$ ).....	13
Tablo 1.2: Bazı oksim türevlerinin O-H ve aromatik protonlarına ait $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm) .....	20
Tablo 1.3: Bazı oksim türevlerinin ve bunların komplekslerindeki aldehit protonlarının kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm) .....	20
Tablo 1.4: Bazı oksimler türevleri ve bunların komplekslerindeki imin azotuna bağlı $>\text{CH}_2$ grubunda yer alan protonların kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm).....	21
Tablo 1.5: Bazı oksim türevlerinde aromatik veya alifatik gruba bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarının ve bunların komplekslerinde yer alan protonların kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm).....	22
Tablo 1.6: Bazı oksimlerin ( $\text{C}=\text{N}$ ) grubunda bulunan oksim karbonunun kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm).....	23
Tablo 1.7: Bazı oksim türevlerinde aromatik veya alifatik gruba bağlı $-\text{CH}_3$ karbonların ve bunların komplekslerinde yer alan protonların kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm).....	23
Tablo 1.8: Bazı oksim türevlerinde aromatik karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm) .....	23
Tablo 1.9: Karabacak ve arkadaşlarınca sentezlenen 4-BBA bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumlarının deneysel ve teorik verileri .....	50
Tablo 2.1: Ligantların şematize edilmiş gösterimi.....	58
Tablo 3.1: Ligantların analitik ve fiziksel verileri .....	75
Tablo 3.2: Komplekslerin analitik ve fiziksel verileri .....	76
Tablo 3.3: Ligantların $^1\text{H}$ -NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm).....	79
Tablo 3.4: Ligantların $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm).....	83
Tablo 3.5: Ligantların karakteristik FT-IR değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	86
Tablo 3.6: Metal komplekslerin karakteristik FT-IR değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	88
Tablo 3.7: Ligantların kütle spektrum verileri ve fragmentasyon ürünleri.....	94
Tablo 3.8: Bazı komplekslerin kütle Spektrum verileri ve fragmentasyon ürünleri..	98
Tablo 3.9: Ligantların termal analiz (TG-DTG) sonuçları.....	107
Tablo 3.10: $[\text{H}_2\text{L}^4]$ (a), $[\text{H}_2\text{L}^6]$ (b) ve $[\text{H}_2\text{L}^8]$ (c) bileşikleri için deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm). Kimyasal kayma hesaplamalarındaki işaretleme, Şekil 3.20'deki atom numaralandırılmasına göre yapıldı.....	122

## SEMBOL LİSTESİ

$\Omega$	:	Ohm
$S$	:	Siemens
$\delta$	:	Açı bükülme titreşim hareketi
$\nu$	:	Gerilme titreşimleri
$\gamma$	:	Düzlem Dışı Açı Bükülme hareketi
$\tau$	:	Burulma titreşimi hareketi
<b>B.M.</b>	:	Bohr Magnetonu
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	:	Fosforik asit
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	:	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Dönüslü İnfrared Spektrofotometre
<b>TG-DTG</b>	:	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri
<b>B.N.</b>	:	Bozunma noktası
<b>g</b>	:	Gram
<b>LC-MS</b>	:	Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi
<b>DMSO</b>	:	Dimetilsülfoksit

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon ve 4'-metilasetofenon türevleri nitrozolama işlemi uygulanarak literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir. İzonitrosoasetofenon bileşiklerinin aromatik aminlerle kondezasyon reaksiyonundan 7 yeni schiff bazı ligantı sentezlenmiş ve sentezlenen bu ligantların öncelikle mononükleer Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Daha sonra ligantların mononükleer Cu(II) kompleksleri kullanılarak homodi- ve trinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) kompleksleri olmak üzere 24 adet kompleks elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bazı ligantların teorik ve deneysel FT-IR ve NMR verileri karşılaştırılmıştır. Sonuçta sentezlenen ligant ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, LC-MS ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Araştırmanın gerçekleşmesinde beni yönlendiren, bilgi ve tecrübesi ile bana destek veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emin KARAPINAR'a, tez çalışmam sırasındaki öneri ve katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Emin ERDEM'e ve Sayın Doç. Dr. Nilgün KABAY'a bileşiklerin teorik verilerinin alınmasında ve hesaplanmasında yardımlarını hiç eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART'a, ayrıca doktora tezi çalışmalarımda gerekli hoşgörü ve müsamahayı gösteren, ilgi ve manevi desteklerini eksik etmeyen Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ'a, Sayın Prof. Dr. Vedat UYAK'a, Sayın Doç. Dr. Hidayet ARGUN'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Sibel Çukurluoğlu'na ve Çevre Mühendisliği bölümünün çok değerli tüm öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli arkadaşım Hasan Evşen'e ve bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.



## 1. GİRİŞ

17. yüzyılın ortalarında (1660) filojiston (yanma) kuramının ortaya çıkmasıyla birlikte özellikle kimyada büyük gelişmeler gözlenmiştir. Bu kuram; solunum ve demirin paslanması gibi temel kimyasal olaylara mantıklı ve bilimsel açıklamalar getirmiştir. Bu bilimsel açıklamalara ilişkin ispatlar 19. Yüzyılın sonuna kadar devam etmiştir. Kimya bugünkü anlamda sembolik dile, 19. Yüzyılda Mendelejev'in periyodik sınıflandırması ve Dalton'un atom ağırlığının şekillenmesi ile yaklaşmıştır (Tekeli ve diğ. 2001).

Kimya alanındaki bu hızlı değişmeler ve gelişmeler kimyada yeni alt dalların; Anorganik ve organik kimyanın oluşmasını sağlamıştır. Bu iki anabilim dalının kaynaşması sonucu ortaya çıkan yeni bir bilim dalı olan koordinasyon kimyasının temellerini oluşturmuştur. Koordinasyon kimyası, metal iyonlarının, ligant denilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. 1891 yılında Alfred Werner koordinasyon kimyasının ilk modern prensiplerini oluşturmuştur. Alfred Werner'in koordinasyon kimyası üzerine yaptığı çalışmalar çok önemlidir ve bu çalışmalar 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır (Basolo 1998).

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans bağ teorisi, asrın başlarında A. Werner tarafından aşılması ve bir katyonun valans sayısından başka, bir de koordinasyon sayısının olabileceğini gösterilmiştir. Daha sonra G. N. Lewis tarafından koordinasyon ve valans sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış ve pek çok bileşiğin yapıları N. V. Sidgwick tarafından belirlenmiş ve böylece koordinasyon kimyasının gelişmesi sağlanmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, pratik ve teorik gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri, enstrümental metotlarının gelişmesi, L. Pauling'in bağlar teorisi, susuz ortam tepkimelerinin hız kazanması, uzay projeleri ve atom pillerinin ortaya çıkması olmuştur. Zira uzay projeleri ve atom pilleri çok saf metallere ve materyallere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlar da ancak koordinasyon bileşikleri

üzerinden elde edilebiliyordu. Bu bileşikler ilk defa Sovyetler Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri tarafından keşfedildiğinden, koordinasyon kimyası esas olarak bu ülkelerde gelişmiştir (Gündüz 1994).

Şelatlar ve kompleksler genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen çok sayıda ligant olmasına rağmen metal ile koordine olabilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları kükürt, azot ve oksijendir. (Black ve Hartshorn 1972-1973).

Yapılan literatür araştırmasında, oksim ve metal komplekslerinin sentezi ile ilgili bir çok çalışmaya rastlanmıştır. Ancak sentezlemeyi düşündüğümüz türden maddeler yani aromatik amin grubu taşıyan oksim bileşikleri içeren Schiff bazları ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada planladığımız oksim türevlerini sentezlemek için ilk olarak 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon ve 4'-metilasetofenon çıkılarak nitrozoloma yoluyla izonitrosooksimler elde edilmiştir. Elde edilen oksim türevlerini diamin ile literatürde kaydına rastlanmayan yeni Schiff bazları sentezlenmiş ve bunların mono, homo- ve heteronükleer Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

### **1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları**

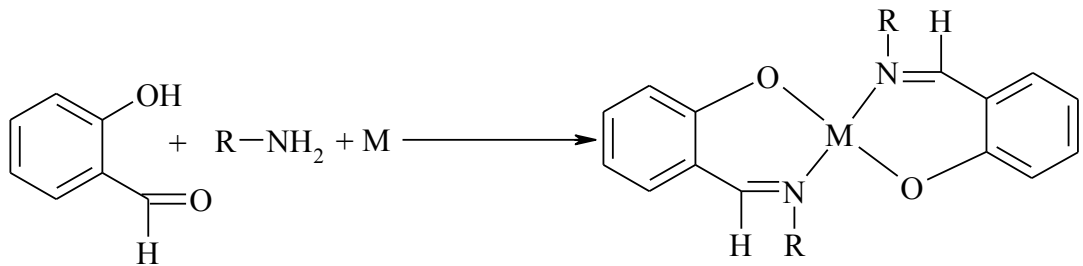
Koordinasyon bileşikleri, ilaç sanayinde, antioksidan, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Zishen ve diğ. 1987).

Koordinasyon bileşikleri biyolojik sistemlerde çok büyük bir öneme sahiptir. Klorofil ve hemoglobin bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu ve hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe<sup>2+</sup> metal iyonunun porfirin ile yaptığı bir

kompleksdir (Keskin 1975). Yine biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B<sub>12</sub> vitamini ve B<sub>12</sub> koenzimlerinin yapısını açıklamada, model bileşik olarak kobalt iyonu ve kompleks yapıcı ligant olarak da dimetilglioksim kullanılmıştır (Yohannes ve diğ. 1988).

## 1.2 Schiff Bazları (İminler)

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle reaksiyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında C=N bulunan bileşiklere “imin bileşikleri ya da azometin” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Schiff bazları, ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff 1869). Pfeiffer tarafından ise ligant olarak kullanılmıştır (Pfeiffer ve diğ. 1933). Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligant olarak davranırlar. Ligantın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda SH, OH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için daha dayanıklı kompleksler meydana getirirler. Salisilaldehit ile stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, sulu-alkollü veya alkollü ortamda, sodyum asetat veya az miktardaki sodyum hidroksit varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: N-alkil salisilaldiminin metal kompleksi (Schiff 1869).

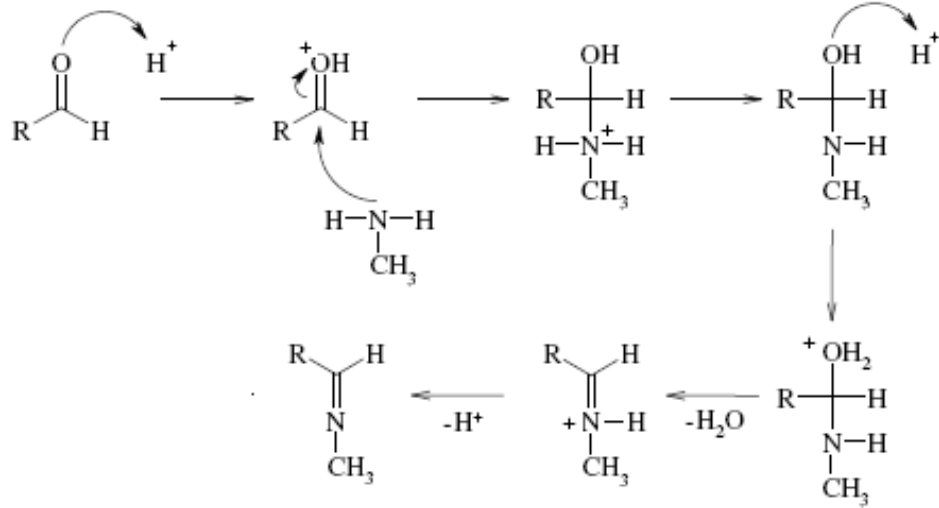
Aldehitler primer aminlerle kolayca schiff bazı oluşturdukları halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde

edilmesinde, reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, uygun pH aralığı ve uygun tepkime sıcaklığının seçimi, katalizör seçimi, gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir (Moffet ve Hoehn 1947; Grewe ve diğ. 1953).

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Alkil-aril ve Diaril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, dialkil ve aldehit ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına gerek duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir. Aromatik aldehitler, uygun bir çözücü ortamında ve düşük sıcaklıkta aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle reaksiyonunda, aldehitin para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin bulunması reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet 1961).

### 1.2.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

İmin oluşumu çok yüksek ve çok düşük pH'da yavaştır ve genellikle pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınrsa niçin asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılabilir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba ( $\text{OH}_2^+$ ) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, reaksiyon yine yavaşlar; çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. En uygun ortam 4-5 arasındaki bir pH değeridir (Şekil 1.2) (Solomons ve Fryhle 2002).

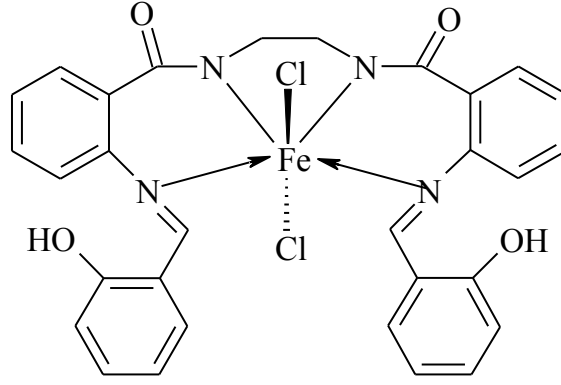


Şekil 1.2: İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması

### 1.2.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligantlar, merkez atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin grubundaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron salıcı olup bazik karakterlidir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

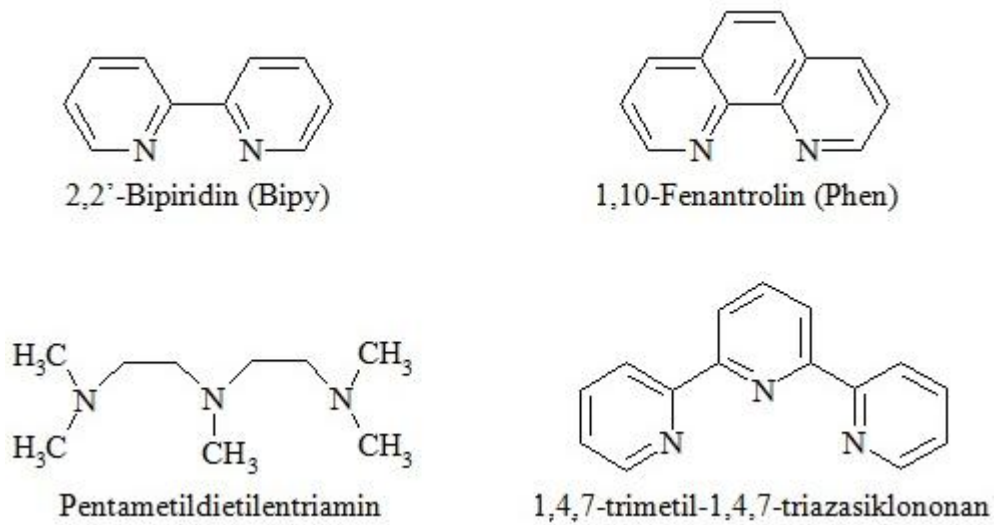
Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de  $\pi$ -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\pi$ -donör hem de  $\sigma$ -donör akseptör fonksiyon özelliği gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal bileşiklerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir (Canpolat 2003).  $\text{Fe}^{2+}$  iyonunun *N,N'*-bis-(2-aminobenzoil)-etilendiamin ile Salisilaldehitten oluşan *N,N'*-bis-(2-salisilideniminobenzoil)-etilendiamin'le oluşturduğu kompleks Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.3:** Okur ve Bekaroğlu (1981) tarafından sentezlenen kompleksin gösterimi

Azometin grubunun ligant olarak kararlı ve stabil kompleksler oluşturmasında ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmasıdır. Böylece beşli veya altılı şelat yapılar ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif koordine olduğu yapılardır (Öztürk 1998).

Geçiş metalleri ile bağ yapmış ligantlara “kapatıcı”, ortada olanlara ise “köprülü” ligantlar denir. Şekil 1.4’de birkaç farklı kapatıcı ligant gösterilmiştir. Bu gibi ligantların görevi istenmeyen oligomerleşmeyi önlemektir. Bazı di-, tri- ve tetra amin, fenantrolin ve bipyridin içeren poliaminler ticari olarak kolay bulunabildiklerinden dolayı kapatıcı ligant olarak kullanılabilir (Dede 2007).



**Şekil 1.4:** Kapatıcı olarak kullanılan bazı ligantların yapıları

### 1.2.3 Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşiklerinin eldesinde ligant olarak kullanılan Schiff bazlarıyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çok sayıda farklı kompleksler elde etmişlerdir. Elde edilen metal kompleksler renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin 1980).

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak Trafder ve Miah (1986), kemoterapi alanında Singh ve Rana (1986) kullanılmaktadır. Ayrıca tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak Allan ve diğ. (1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, bilgisayar ve televizyon ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde Öztürk (1998) ve daha birçok sanayi alanında kullanılırlar.

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik sıcaklık ve pH'da DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman ve diğ. 1979; McLachlan ve diğ. 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça büyük öneme sahiptir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligantlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin kimyasal ve fiziksel davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy 2000).

1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman 1984). Bleomisin Kane ve Hecht (1994), pirol Borah ve diğ. (1998), tiyoeter Dülger ve diğ. (2000), oksim Sağlam ve diğ. (2002), peptit Garcia ve diğ. (2003), imidazol Gonzalez-Alvarez ve diğ. (2002), gibi bazı ligantların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

### 1.3 Oksimler

Oksim kelimesi oksi ve imin kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur ( $C=NOH$ ). Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksimler azometin grubundan ( $C=N$ ) dolayı zayıf bazik, hidroksil grubu ( $OH$ ) bulundurması nedeni ile zayıf asidik özellik gösteren amfoter bileşiklerdir (Chakravorty 1974). Alfred Werner, Haltzsch ile yaptığı çalışmasında oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin,  $C=N$  grubuna çeşitli grupların bağlanmasından doğan farklı uzaysal düzenlenmeler olduğunu ileri sürmüştür. Oksimlerin geçiş metal iyonları ile verdikleri komplekslere ilk örnek 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev tarafından verilmiştir (Dimetilglioksim ve Nikel(II) tuzlarının reaksiyonu). Bu bileşikler *vic*-dioksimlerin ilk örnekleridir (Ungnade ve diğ. 1963). Tanımlardan da anlaşılacağı gibi oksimler ( $-NOH$ ) grubu bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşikler monooksim, dioksim, trioksim veya tetra oksimler şeklinde gruplandırılabilir.

Oksim ligantlarının farklı geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu bileşikler üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç olarak kullanabildikleri gibi, kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılır. Ek olarak dioksim ligantları geçiş metal iyonları için başarılı bir sıralayıcı bileşik özelliğine de sahiptir. Geçiş metalleriyle koordine olabilen polimerik maddelere ilginin arttığında açıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterdiği bilinmektedir. Özellikle yarıiletkenler, kataliz, gaz ayırıcıları, ısıya dayanıklı maddeler alanlarında çok çalışılmaktadır (Köroğlu 2006). Oksimlerin metal komplekslerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri incelendiğinde bazı komplekslerin yarıiletken özellik gösterdiği gözlenmiştir (Karapınar 2013).

#### 1.3.1 Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, su içerisinde çok az çözünen, erime noktası yüksek olmayan genellikle renksiz maddelerdir (Singh ve diğ. 1979). Yapılarında bulunan azometin grubundan dolayı amfoter maddelerdir. Amit oksitler de, R gruplarından birinin

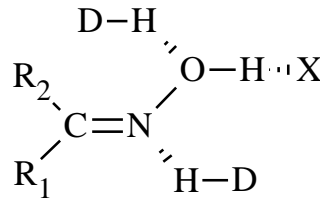


yerini NH aldığında molekülün bazikliğinin biraz artmasına rağmen bu oksimler de amfoter özellik göstermektedir (Chakravorty 1974).

Oksim bileşikleri, derişik mineral asitlerde çok az çözünürler, suyla seyreltme durumunda çökerler ve hidroklorür kristalleri oluşur (Karipcin 2001).

Basit oksimlerin pKa'sı 10-12 arasındadır (Brady ve Chokshi 1929). Örneğin Metilglioksimin pKa'sı 9.7, dimetilglioksiminki 10.7 civarındadır (Ungnade ve Kissinger 1963). Karapınar (2004) çalışmasında bazı oksim türevleri için pKa değerleri Fenilglioksim'de 13.06, p-tolilglioksim'de 13.67, 4'-bifenilglioksim'de ise 12.64'de görüldüğünü belirtmiştir.

Oksimler yapılarındaki azot atomu ve hidroksil grubu (–OH) varlığından dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem hidrojen donörü olarak davranabilmektedir (X: Hidrojen bağı alıcısı, D: Hidrojen donörü) (Şekil 1.5). Bu özelliğinden dolayı yeni supramoleküllerin sentezinde kullanılmaktadırlar (Kukushkin ve diğ. 1997; Constantinos ve diğ. 2006; Purtaş 2006).



**Şekil 1.5:** Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi

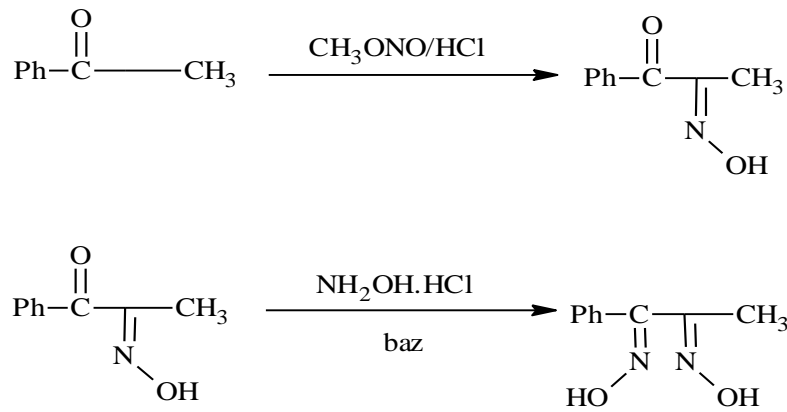
Oksim bileşikleri yapılarındaki O ve N atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bundan dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Constantinos ve diğ. 2006; Kukushkin ve diğ. 1997; Prushan 2001).

### 1.3.2 Oksimlerin Sentezi

Oksimlerin birçok sentez yöntemi vardır. Bunlardan önemli olanları aşağıda sıralanmıştır;

- 1) Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan (Nakamura ve diğ. 1979).
- 2) Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonlarından (Kurtoğlu 1999).
- 3) Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden (Abiraj ve Godwa 2004).
- 4) Olefinlere NOCI Katılmasıyla (Constantinos ve diğ. 2006).
- 5) Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi (Serin 1980).
- 6) Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi (Lijser ve diğ. 2002; Armor 1985).
- 7) Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla (Grundmann ve diğ. 1965).
- 8) Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonundan (Britzinger ve Titzmann 1952).
- 9) Nitrozolama Metoduyla

Nitrozolama Metodu,  $\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanmasında kullanılan metotlardan en kullanışlısıdır. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır (Thompson ve Busch 1964). Bu aktif gruplara  $SO_2OR$ ,  $CHO$ ,  $CO-OR$ ,  $COO^-$ ,  $COR$ ,  $CONR$ ,  $NO_2$  ve  $CN$  örnek verilebilir. Bu gruplar  $C=N$  grubunda bulunan karbon atomuna bağlanarak karbonu aktive ederler (Amarasekara 2005). Nitrozolama metodunun genel elde edilme reaksiyonu Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6: Nitrozolama metoduyla elde edilen reaksiyon

Sentezlediğimiz oksimler nitrozolama metodu kullanılarak elde edilmiştir.

#### 1.4 Geçiş Metalleri ve Renk

Hidratlaşmış geçiş metal iyonları genellikle renklidir. Ancak  $d^{10}$  ve  $d^0$  yapısındaki iyonlar renksizdir. Renkli iyonlara örnek olarak yeşil  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , gök mavisi  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , soluk yeşil  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , soluk pembe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , pembe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  verilebilir.  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  bileşiğinin  $d$  orbitalleri tamamen dolu olduğu için renksizdir. Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri yükseltgenme basamaklarının çok farklı olması,  $d$  ve  $f$  orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Elektronik geçişleri ile ilgili enerjinin ışık spektrumunun görünür bölgesine denk gelmesi halinde bileşikler renkli görülür. Renksiz görünmesi durumu ise yarı dolu orbital olmadığını gösterir (Leibermeister 1950).

Geçiş metal komplekslerinin renkli olmalarının  $d$  orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünür. Elektron geçişleri temel olarak ikiye ayrılır. Bunlardan birincisinde metalin  $d$  orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir  $d$  orbitaline geçer böyle geçişlere  $d-d$  geçişleri denir.  $d-d$  geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine ise yük transferi geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligant ağırlıklı bir orbitale ( $M \rightarrow L$ ) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligant ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ( $L \rightarrow M$ ) elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi olduğundan, bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişleri izinli geçişler olduğundan ışık soğurması çok şiddetlidir.  $d-d$  geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir ve ışık soğurması zayıftır. Yük transfer geçişleri koyu renklere sebep olurken,  $d-d$  geçişleri soluk renklere neden olurlar (Tunalı ve Özkar 1999).

## 1.5 Karakterizasyon Yöntemleri

### 1.5.1 Infrared (IR) Spektrumları

IR ışınları, elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boyludur. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler vibrasyon (titreşim) veya rotasyon (dönme) enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde kullanılır. Bantların şiddeti geçirgenlik (T) veya absorbans (A) olarak ifade edilir. CO<sub>2</sub> spektrumunda moleküldeki asimetrik gerilmeden kaynaklanan 2400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında bir piki gözlenir. H<sub>2</sub>O için iki pik vardır. Çift ışınlı bir IR spektrofotometresinde ışık kaynağı, örnek yerleştirme kısmı, fotometre, monokromatör ve dedektör ana kısımları bulunur (Boybay ve Arslan 2010).

Ligant metal atomuna karbonil oksijeni ve oksim azotu ile bağlanıyorsa kompleks IR spektrumlarında, N-O gerilme titreşimi yüksek frekansa, C=O ve C=N gerilme titreşimleri ise daha düşük frekansa kayar (Das ve diğ. 1994; Reddy ve Reddy 2000). Metal iyonuna oksim oksijeni ile bağlanma olursa N-O gerilme titreşimi yüksek alana kayar (Abdel-Latif ve diğ. 2003). İminler'de, R-C=N grubuna ait C=N piki 1670 cm<sup>-1</sup>'de, Ar-C=N grubuna ait C=N piki 1620 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Erdik 1998).

Oksimlerde, O-H, C=N ve N-O titreşimleri karakteristik FT-IR titreşimleridir. Tablo 1.1'de yer alan bazı oksimlerin IR spektrumlarında gözlenen titreşim değerleri incelendiğinde O-H gerilme titreşiminin 3500-2500 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında, C=N<sub>imin</sub> gerilme titreşiminin 1672-1619 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında, C=N<sub>oksim</sub> gerilme titreşiminin 1695-1428 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında ve N-O gerilme titreşiminin 1450-948 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında olduğu görülmektedir.

**Tablo 1.1:** Bazı oksimlerin önemli IR değerleri (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>).

(O-H)	(C=N) <sub>imin</sub>	(C=N)	(C=N) <sub>oksim</sub>	(N-O)	Kaynak
3500-3400*	1653*		1603*	-	Demir ve Pekacar 2005
3500-3400*	1653*		1605*	-	Demir ve Pekacar 2005
3219y	1664ş		1600ş	1379oş	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
3234y	1667ş		1601ş	1375oş	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
3201y	1660z		1606ş	1450ş	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
3255	-		1597	1020	Karapınar ve Coş. 2008
3198	-		1591	948	Karapınar ve Coş. 2008
3292y	1672ş		1598ş	1359oş	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
3292y	1668oş		1597ş	1359oş	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
3250y,ş	1650k		1475	1160	Riyazuddin 1980
2750-2500	1628oş		1605ş	1020ş, 1010ş	Aly 1999 <sup>a</sup>
3400-2800	1635ş		1622ş	1015ş, 995ş	Aly 1999 <sup>b</sup>
3208	1625		1651	1012	Bilgin ve diğ. 2000
3161	1654		1630	1220	Bilgin ve Gök 2001
3278k	1629		1428	1347	Serbest ve diğ. 2001
3230y	-	1645-1625ş	-	990z	Uçan ve diğ. 2005
3208y	-	1645-1621ş	-	990z	Uçan ve diğ. 2005
3260y	-	1650-1620ş	-	990z	Uçan ve Mercimek 2005
3256y	-	1645-1615ş	-	990z	Uçan ve Mercimek 2005
3478	-	1633	-	989	Şahin ve diğ. 2007
3456	-	1638	-	992	Şahin ve diğ. 2007
3430	-	1635	-	995	Şahin ve diğ. 2007
3253	-	1611	-	1286ş	Chai ve diğ. 2015
3300-2700	-	-	1695	965	Serin ve diğ. 2007
3477	-	1619	-	-	Dong ve diğ. 2012
3318-3243	1619	-	1593	1017	Çolak ve diğ. 2009

ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, k: keskin, y: yayvan, \*:Ortam belirtilmemiş

Komplekslerdeki su moleküllerinin titreşim pikleri 3800-3200 cm<sup>-1</sup> aralığında geniş ve yayvan olarak, yapıda bulunabilecek hidroksil (-OH) köprülerinin titreşim pikleri ise 3470 cm<sup>-1</sup> civarında şiddetli ve keskin olarak gözlenir (Agnus ve diğ. 1991). Bileşiğin yapısında bulunan su molekülü eğer koordine değilse 3450 cm<sup>-1</sup> Demir ve Pekacar (2005) ve üstünde yer alır (Sreerama ve Pal 2004). Serbest ve arkadaşlarının sentezledikleri oksim komplekslerindeki koordine su moleküllerine ait titreşim pikini 3550 cm<sup>-1</sup>'de yayvan olarak saptamışlardır (Serbest ve diğ. 2001). Koordine olmuş su molekülleri 880 cm<sup>-1</sup>'de eğilme ve 900, 760 ve 670 cm<sup>-1</sup> civarlarında metal-oksijen gerilme titreşimlerine sahiptir (Ramadan ve diğ. 1997). Kompleks bileşiklerde bulunabilecek koordine olmayan perklorat iyonu 1122-1080 cm<sup>-1</sup> ve 631-618 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gerilme titreşimlerine neden olur (Uhlig ve Dinjus 1971; Agnus ve diğ. 1991; Bilgin ve diğ. 2000; Serbest ve diğ. 2001; Sreerama ve Pal 2004; Moszner ve diğ. 2004; Protasiewyck ve diğ. 2005; Maity ve diğ. 2008; Maity ve diğ. 2009). Koordine perklorat iyonu 1120 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli, 1060 cm<sup>-1</sup>'de orta, 920 cm<sup>-1</sup>'de zayıf, 635-615 cm<sup>-1</sup>'de omuz olarak ve 465 cm<sup>-1</sup>'de

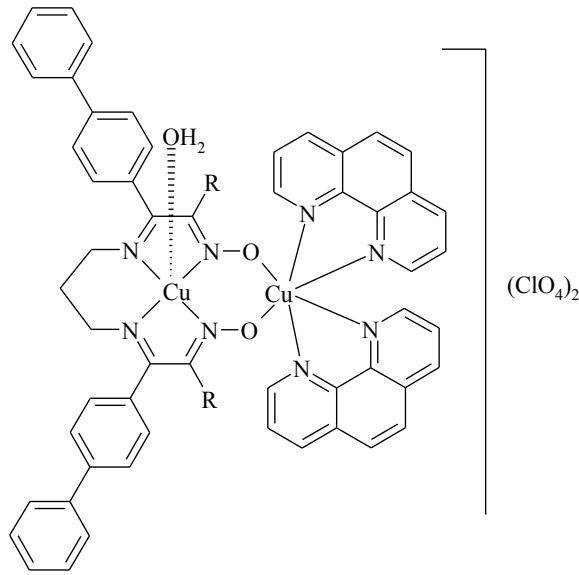
ise orta şiddette gerilme titreşimlerine sahiptir (Agnus ve diğ. 1991). El-Tabl klorür iyonları nedeniyle gözlenen M-Cl gerilme titreşimini  $350\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlemiştir (El-Tabl 2002).

Ligantlarda gözlenen karakteristik titreşim bantları kompleks oluşumu ile birlikte düşük alana veya yüksek alana kayar (Ramadan ve diğ. 1997). Serbest ligant ile metal komplekslerinin O-H titreşimleri karşılaştırıldığında oldukça büyük değerlerde düşük dalga sayısına kayması ve geniş bant olarak gözlenmesi hidrojen bağlarının oluştuğunu gösterir (Mohapatra ve Dash 1990; Ramadan ve diğ. 1997; Bilgin ve diğ. 2000). Kitiphaisalnont ve arkadaşları komplekslerdeki zayıf moleküliçi hidrojen bağlarına ait titreşim dalga sayılarının  $1783\text{-}1772\text{ cm}^{-1}$  bölgesine Kitiphaisalnont ve diğ. (2006),  $1782\text{-}1739\text{ cm}^{-1}$  bölgesine Bilgin ve Gök (2001),  $1750\text{ cm}^{-1}$  bölgesine Martin ve diğ. (1998) ve  $1680\text{ cm}^{-1}$  bölgesine Karaböcek ve diğ. (2006<sup>a</sup>) kadar kaydığını belirlemişlerdir.

Metal atomuna imino oksimlerdeki imin ve oksim gruplarının azot atomundan koordinasyonda C=N gerilme titreşim frekansları düşük frekanslara kayar (Mohapatra ve Dash 1990; Deveci ve İrez 1996; Ramadan ve diğ. 1997; Bilgin ve diğ. 2000; Bilgin ve Gök 2001; El-Tabl 2002; Demir ve Pekacar 2005; Uçan ve diğ. 2005; Kitiphaisalnont ve diğ. 2006). Aynı zamanda oksim azotundan koordinasyonda N-O titreşim bantları serbest liganta göre daha yüksek frekanslara kayar (Mohapatra ve Dash 1990; El-Tabl 2002). Çünkü oksim grubuna azot atomundan bağlanmayla oluşan N-O bağı, oksim oksijeni ile koordinasyon gerçekleştiğindeki N-O bağına göre daha fazla çift bağ karakterine sahiptir (Ramadan ve diğ. 1997). Ligantın metal atomuna imin veya oksim azotundan ya da oksim grubunun oksijen atomundan bağlanması sonucu oluşan kompleksin FT-IR spektrumunda  $580\text{-}481\text{ cm}^{-1}$  Mohapatra ve Dash (1990); Uçan ve diğ. (2005) ve  $490\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  Demir ve Pekacar (2005); Uçan ve diğ. (2005) dalga sayısı aralığında gözlenen sırasıyla M-N ve M-O gerilme titreşimlerine ait yeni bantlar oluşur. El-Tabl (2002) nikel(II) komplekslerindeki M-N titreşimini  $670\text{-}645\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlemiştir.

Dede ve diğ. (2009<sup>a</sup>) tarafından yapılan çalışmada, *N,N'*-Bis[1-bifenil-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin için oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi  $3219\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan,  $(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$  gerilme titreşimi için  $1664$

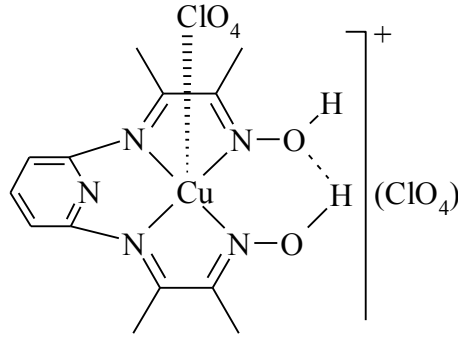
$\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli,  $(\text{C}=\text{N})_{\text{oksim}}$  gerilme titreşimi için  $1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli ve N-O gerilme titreşimi ise  $1379 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli gözlenmiştir. Schiff bazı ligantının homodinükleer Cu(II) kompleksi Şekil 1.7'de verilmiştir. Bu komplekse ait O-H gerilme titreşimi  $3519 \text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan,  $(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$  gerilme titreşimi için  $1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli,  $(\text{C}=\text{N})_{\text{oksim}}$  gerilme titreşimi için  $1598 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli ve N-O gerilme titreşimi  $1404 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli gözlenmiştir. M-O titreşimi  $526 \text{ cm}^{-1}$ 'de, M-N gerilme titreşimi ise  $418 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise zayıf pikler gözlenmiştir.



**Şekil 1.7:** Dede ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu homodinükleer Cu(II) kompleksi

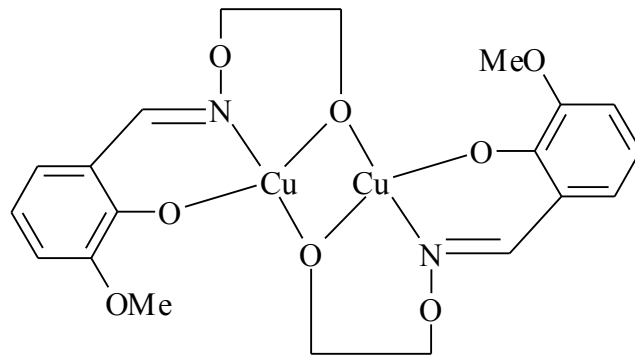
Karaböcek ve diğ. (2006<sup>a</sup>) tarafından yapılan çalışmada,  $(2E,3E)$ -3-[(6-[[ $(1E,2E)$ ]-2-(hidroksiimino)-1-metilpropilidin]amino]-piridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ligantının mononükleer Cu(II) kompleksi Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Bu komplekse ait O-H gerilme titreşimi  $3335 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi  $1634 \text{ cm}^{-1}$ 'de N-O gerilme titreşimi  $1430 \text{ cm}^{-1}$ 'de, koordine olmuş perklorat iyonlarına ait pikler  $1144, 1113, 1089 \text{ cm}^{-1}$ 'de, koordine olmamış perklorat iyonları ise  $627 \text{ cm}^{-1}$ 'de, O-H...O intramoleküler hidrojen bağına ait gerilme titreşimi ise  $1680 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Aynı ligantın homotrinükleer Cu(II) komplekslerinin  $(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimi  $1648 \text{ cm}^{-1}$ 'de N-O gerilme titreşimi  $1384 \text{ cm}^{-1}$ 'de, koordine olmuş perklorat iyonlarına ait pikler şiddetli olarak  $1138, 1110, 1088 \text{ cm}^{-1}$ 'de, koordine olmamış perkloratlar ise  $627 \text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenmiştir. FT-IR dataları incelendiğinde Cu(II)

metalinin O ve N donör grupları üzerinden köprü yaparak liganta bağlandığı gözlenmiştir.



**Şekil 1.8:** Karaböcek ve diğ. (2006<sup>a</sup>) sentezlediği mononükleer Cu(II) kompleksi

Literatürde yer alan ve Dong ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada monooksim bileşiği için O-H gerilim titreşimi  $3477\text{ cm}^{-1}$ , C=N gerilim titreşimi  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar-O grubuna ait titreşimler  $1235\text{ cm}^{-1}$ 'de, benzen halkasındaki C-C gerilim titreşimleri  $1537$ ,  $1472$  ve  $1406\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bakır(II) asetat monohidrat etanollü ortamda çözülmüş ve monooksim ligantına ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır ve Şekil 1.9'daki yapı elde edilmiştir. Elde edilen Bakır(II) kompleksi için C=N gerilim titreşimi  $1608\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar-O grubuna ait titreşimler  $1248\text{ cm}^{-1}$ 'de, Cu-N ve Cu-O gruplarına ait gerilme titreşimleri  $475$  ve  $433\text{ cm}^{-1}$ 'de, benzen halkasındaki C-C gerilim titreşimleri  $1575$ ,  $1504$  ve  $1408\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

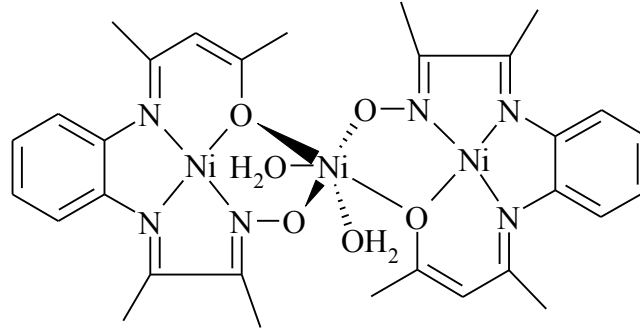


**Şekil 1.9:** Dong ve diğ. (2012) sentezlediği dinükleer Cu(II) kompleksi

Maity ve diğ. (2008) yaptığı çalışmada, asetilaseton ile diasetil monooksim metanol içerisinde çözülmüş ve *o*-fenilendiamin ile kondenzasyon reaksiyonuna tabii

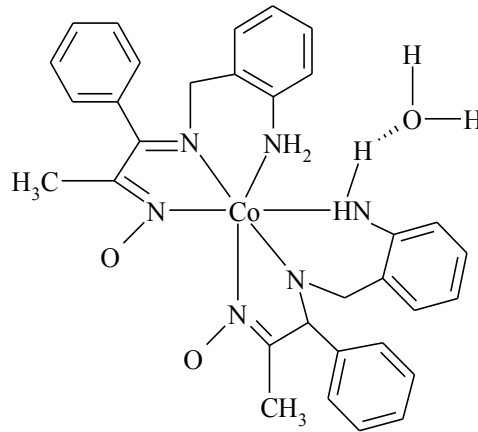


tutulmuştur. Sentezlenen liganta  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu ilave edilerek trinükleer Ni(II)  $[\text{Ni}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.10). Sentezlenen kompleks için C=O gerilme titreşimler  $1579 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak,  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün gerilme titreşimi  $3424 \text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan ve şiddetli bir şekilde ortaya çıkmıştır. Perklorat iyonunun gerilme titreşimi  $1088 \text{ cm}^{-1}$ 'de tek ve şiddetli gözlenmiştir.



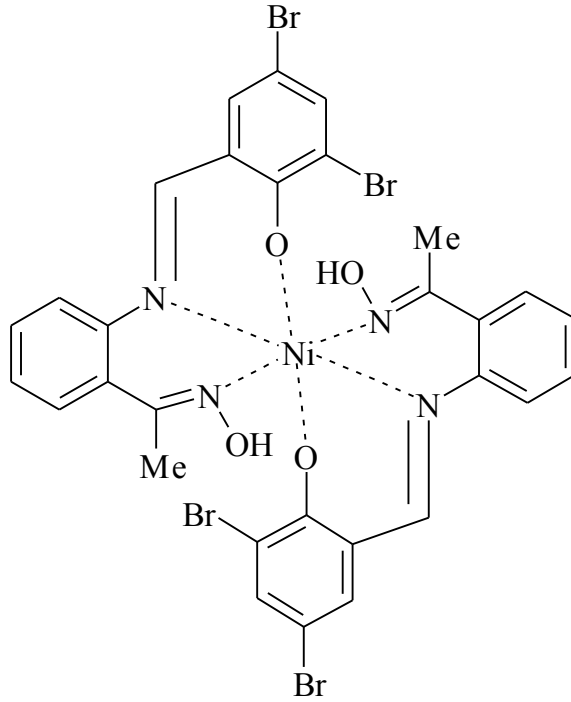
**Şekil 1.10:** Maity ve diğ. (2008) tarafından sentezlenen trinükleer Ni(II) kompleksi

Bis[1-(2-aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-on oksim]kobalt(III)klorür 1-fenil-1,2-propandion-2-oksım monohidrat koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 1.11). Bu yapıdaki benzen halkasının C-H gerilme titreşimleri  $2892\text{-}2836 \text{ cm}^{-1}$  aralığında zayıf ve orta şiddetli,  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$  gerilme titreşimi  $1619 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli,  $\text{H}_2\text{O}$  molekülüne ait gerilme titreşimi  $3318 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli, C=O gerilme titreşimi  $1657 \text{ cm}^{-1}$ 'de çok şiddetli ve  $\text{C}=\text{N}_{\text{oksım}}$  gerilme titreşimi  $1593 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli gözlenmiştir. O-H<sub>oksım</sub> gerilme titreşimi  $3234 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli, N-O titreşimi  $1017 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli, Co-N gerilme titreşimi ise  $443 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf şiddetli gözlenmiştir (Çolak ve diğ. 2009).



**Şekil 1.11:** Çolak ve diğ. (2009) tarafından sentezlenen kobalt(III) kompleksi

(*E*)-1-(2-aminofenil) etanon oksim ile 3,5-dibromo-2-hidroksibenzaldehit reaksiyonu ile elde edilen liganta Ni(II) metalinin eklenmesi sonucu oluşan kompleks Şekil 1.12’de gösterilmiştir. Bu bileşiğe ait FT-IR spektrumları incelendiğinde liganta ait C=N gerilme titreşimleri 1611 cm<sup>-1</sup>’de iken Ni(II) kompleksinde 1623 cm<sup>-1</sup>’de çıkmıştır. Ar-O gerilme titreşimi ligant için 1265 cm<sup>-1</sup>’de, Ni(II) kompleksi için ise 1294 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir, komplekste bu gerilme titreşimlerinin yüksek alana kayması fenolik oksijen ile Ni(II) metalinin Ni-O bağıını oluşturduğunu göstermektedir. Ligantta 1286 cm<sup>-1</sup>’de şiddetli bir şekilde gözlemlenen N-O gerilme titreşimi kompleks oluşumu ile kaybolmuştur. Ligantta 3253 cm<sup>-1</sup>’de gözlemlenen O-H gerilme titreşimi Ni(II) kompleksinde 3205 cm<sup>-1</sup>’de gözlemlenmiştir. Kompleks oluşumu ile birlikte Ni-N ve Ni-O gerilme titreşimleri 517 ve 450 cm<sup>-1</sup>’de ortaya çıkmıştır (Chai ve diğ. 2015).



**Şekil 1.12:** Chai ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen Nikel(II) kompleksi

### 1.5.2 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları

Bütün atom çekirdekleri bir yüke sahiptir. Bazı çekirdeklerde bu yükün eksenini etrafında dönmesi ile bir manyetik dipol oluşur. Bu dipolun büyüklüğü nükleer manyetik moment ( $\mu$ ) ile gösterilir. Yükün açısal momenti ise spin sayısı ile

belirlenir.  $C^{12}$  çekirdeklerinin proton ve nötron sayıları çifttir. Bunların spin sayısı (I) sıfır olup NMR sinyali vermezler. Radyo frekansı bölgesindeki bir radyasyon gönderilerek çekirdeğin spini ile ilgili bir halden daha yüksek enerjili hale geçişi sağlanabilir. Enerji farkı ( $\Delta E$ ) uygulanan manyetik alan ve çekirdeğin spin özelliklerine bağlıdır (Boybay ve Arslan 2010).

NMR spektroskopisiyle oksimlerin konformasyonları belirlenebilmekte ve birbirlerine dönüşüm tepkimeleri büyük ölçüde incelenebilmektedir. Örneğin aldoksimler de *anti-* ve *syn-* ekleriyle iki farklı geometrik izomerin, *vic*-dioksimler de ise *syn-*, *amfi-* ve *anti-* olmak üzere üç farklı geometrik izomerin bulunduğu  $^1H$ -NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Silverstein ve Webster, aldoksimlerdeki aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerini *anti-* formu için 6,65 ppm, *syn-* formu için ise 7,25 ppm olarak belirtmiştir (Silverstein ve Webster 1998).

Yapıdaki oksim grubunun amin protonları ve hidroksil protonu döteryum oksit ( $D_2O$ ) ilavesiyle  $^1H$ -NMR spektrumda kaybolan piklere sahip olup, döteryum oksidin hem bu tür protonların belirlenmesinde hem de bu protonlarla eşleşmenin yol açtığı spin yarılmasını önlediğinden spektrumun belirlenmesinde kullanıldığı bilinmektedir (Karaböcek ve diğ. (2006<sup>a</sup>); Deveci ve İrez 1996).

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait  $^1H$ -NMR pikleri 13.00-9.00 ppm aralığında gözlenir (Karataş ve diğ. 1991). Literatürde yer alan bazı oksimlerin  $^1H$ -NMR verileri dikkate alınarak hazırlanan Tablo 1.2'ye göre oksim grubuna bağlı OH protonuna ait kimyasal kayma değerleri 13,59-8,11 ppm arasında değişiklik göstermektedir. Aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri ise 8,51-5,89 ppm arasındadır (Tablo 1.2). Oksim grubuna ait aldehit protonunun kimyasal kayma değerleri 8,90-7,96 ppm arasında gözlemlenirken, oksim grubu komplekslerinin aldehit protonu 8,46-7,18 ppm değerleri arasında değişiklik göstermektedir (Tablo 1.3).

**Tablo 1.2:** Bazı oksim türevlerinin O-H ve aromatik protonlarına ait <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ; ppm)

(O-H) <sub>(oksim)</sub>	C-H <sub>(aromatik)</sub>	Çözücü	Kaynak
8,17	7,72-7,16	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
8,14	7,73-7,14	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
8,45	7,85-7,31	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
8,21	7,82-7,26	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
8,22	7,87-7,28	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
8,85	8,10-7,10	CDCl <sub>3</sub>	Karıpcin ve Akd. 2009
8,11	7,99-7,20	CDCl <sub>3</sub>	Karıpcin ve Akd. 2009
8,11	7,98-7,11	CDCl <sub>3</sub>	Karıpcin ve Akd. 2009
11,8	7,94-5,89	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>a</sup>
11,4	7,94-7,74	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>b</sup>
8,90	8,38-7,80	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
8,62	8,02-7,18	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
11,40	7,50-7,30	DMSO-d <sub>6</sub>	Demir ve Pekacar 2005
12,60	7,60-7,20	DMSO-d <sub>6</sub>	Demir ve Pekacar 2005
12,60	7,60-7,50	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007
12,90	7,70-7,50	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007
12,65	7,85-7,60	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007
13,39	7,58-6,92	Aseton-d <sub>6</sub>	Chai 2015
11,33-10,52*	7,51-6,34	DMSO-d <sub>6</sub>	Karapınar 2005
11,45-10,39*	7,58-6,30	DMSO-d <sub>6</sub>	Karapınar 2005
11,5	7,40-6,80	DMSO-d <sub>6</sub>	Babu ve diğ. 2009
12,48-12,04*	7,33-6,89	CDCl <sub>3</sub>	Karapınar ve Coş. 2008
11,80-10,95*	7,70-6,89	CDCl <sub>3</sub>	Karapınar ve Coş. 2008
13,59	7,94-7,02	CDCl <sub>3</sub>	Karapınar ve Coş. 2008
11,46	8,49-7,20	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
11,58	7,27-8,52	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
10,36	8,47-7,18	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
10,58	8,51-7,23	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
11,57	8,50-7,25	DMSO-d <sub>6</sub>	Maekawa ve diğ. 1999
11,43	8,48-7,20	DMSO-d <sub>6</sub>	Maekawa ve diğ. 1999
11,39	7,70	DMSO-d <sub>6</sub>	Bilgin ve Gök 2001
8,24	7,91-7,32	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>c</sup>
-	7,54-7,18	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
8,72	7,43-6,93	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
11,43	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Roy ve diğ. 2008
8,71	8,08-7,54	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005
8,62	8,04-7,46	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005

\*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

**Tablo 1.3:** Bazı oksim türevlerinin ve bunların komplekslerindeki aldehit protonlarının kimyasal kayma değerleri (δ; ppm)

Ligant(H-C=N)	Kompleks(H-C=N)	Çözücü	Kaynak
8,52	8,46	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
8,14	8,08	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
7,96	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>c</sup>
8,40	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Demir ve Pekacar 2005
8,20	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Demir ve Pekacar 2005

**Tablo 1.3:** (devam)

8,26	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Babu ve diğ. 2009
8,22	8,22-7,18*	DMSO-d <sub>6</sub>	Deveci ve İrez 1996
8,90	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007
8,85	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007
8,85	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007

\*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

Literatürde yeralan bazı oksimler ve onların metal komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR verileri dikkate alınarak hazırlanan Tablo 1.4'e göre imin azotuna bağlı >CH<sub>2</sub> grubunda yer alan protonların kimyasal kayma değerleri incelendiğinde ligantlarda 4,70-0,85 ppm arasında gözlemlenirken, komplekslerinde ise 5,97-3,16 ppm arasında gözlenmiştir bu durum imin azotuna bağlı >CH<sub>2</sub> grubuna ait kimyasal kayma değerinin ise imin azotundan metal atomuna bağlanma sonucu komplekslerde genelde zayıf alana doğru kaydığı söylenebilir. Oksim bileşiklerinde yapıya aromatik veya alifatik grup üzerinden bağlı -CH<sub>3</sub> protonları ligantlarda 2,68-1,00 ppm, bu ligantların bazı komplekslerinde ise 2,65-1,84 ppm değerleri arasında gözlemlenmiştir (Tablo 1.5).

**Tablo 1.4:** Bazı oksimler türevleri ve bunların komplekslerindeki imin azotuna bağlı >CH<sub>2</sub> grubunda yer alan protonların kimyasal kayma değerleri (δ; ppm)

Ligant(=N-CH <sub>2</sub> )	Kompleks(=N-CH <sub>2</sub> )	Çözücü	Kaynak
1,32-0,87*	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
1,29-0,85*	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
4,70	5,97-5,66*	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
3,74	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
2,35-1,28*	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>c</sup>
3,71	4,68-4,07*	DMSO-d <sub>6</sub>	Roy ve diğ. 2008
3,40	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Demir ve Pekacar 2005
3,55	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Demir ve Pekacar 2005
3,74-3,06*	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Maekawa ve diğ. 1999
4,69	4,83	DMSO-d <sub>6</sub>	Maekawa ve diğ. 1999
3,85	3,16	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
2,81	-	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005
2,96	-	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005
-	4,04	DMSO-d <sub>6</sub>	Polson ve diğ. 1997
-	4,32	Aseton-d <sub>6</sub>	Polson ve diğ. 1997
-	3,70-3,41*	CD <sub>3</sub> CN	Polson ve diğ. 1997

\*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

**Tablo 1.5:** Bazı oksim türevlerinde aromatik veya alifatik gruba bağlı -CH<sub>3</sub> protonlarının ve bunların komplekslerinde yer alan protonların kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm)

Ligant(-CH <sub>3</sub> )	Kompleks(-CH <sub>3</sub> )	Çözücü	Kaynak
2,62-2,41-1,93*	2,65-2,28-1,84*	DMSO-d <sub>6</sub>	Bilgin ve Gök 2001
2,23	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
2,49	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
2,38	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
1,95-1,89*	1,88-2,63*	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
2,14-2,00*	1,86-2,63*	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
2,38-2,05*	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>a</sup>
1,98	-	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
1,57	-	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
2,68-1,95*	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>b</sup>
2,46	-	Aseton-d <sub>6</sub>	Chai ve diğ. 2015
2,4	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Babu ve diğ. 2009
2,13-1,99*	2,22-1,87*	DMSO-d <sub>6</sub>	Maekawa ve diğ. 1999
1,94-1,89	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Maekawa ve diğ. 1999
2,02-1,90*	2,60-2,41*	DMSO-d <sub>6</sub>	Roy ve diğ. 2008
2,48	2,38	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
2,50	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Şahin ve diğ. 2007
1,00	-	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005

\*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda karbonil karbonlarının 250-150 ppm arasında soğurma yaptıkları, aldehit karbonili hariç şiddetleri en zayıf pikler olduğu, aromatik halkanın <sup>13</sup>C atomlarının kimyasal kayma aralıklarının 145-110 ppm olduğu belirtilmektedir (Erdik 1998). Gordon ve arkadaşları tarafından sentezlenen bazı oksim eterleri ve anti-oksimler için C=N-OH grubuna ait <sup>13</sup>C-NMR piklerinin 150-140 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir (Gordon ve diğ. 1984). Tablo 1.6, 1.7 ve 1.8'de literatürde yer alan bazı oksimlerin ve onların metal komplekslerinin <sup>13</sup>C-NMR verileri hazırlanmıştır. Oksimlerin karakteristik özelliğini taşıyan C=N<sub>oksim</sub> ve C=N<sub>imin</sub> grubu karbonların kimyasal kayma değerleri 197,36-142,20 ppm ve 186,72-147,54 ppm değerleri arasında olduğu bulunmuştur (Tablo 1.6). Oksim bileşiklerinde bulunan aromatik veya alifatik gruba bağlı -CH<sub>3</sub> karbonlarının ligantlarda 27,34-8,27 ppm, bunların komplekslerinde ise 21,68-10,67 ppm değerleri arasında rezonansa geldiği görülmektedir (Tablo 1.7). Oksim türevlerinin aromatik karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde 156,30-97,75 ppm arasında rezonansa geldiği görülmektedir (Tablo 1.8).

**Tablo 1.6:** Bazı oksimlerin (C=N) grubunda bulunan oksim karbonunun kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm)

$\underline{C=N}$ oksim	$\underline{C=N}$ imin	Çözücü	Kaynak
160,13	165,23	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
160,02	164,00	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
152,93	152,61	DMSO-d <sub>6</sub>	Bilgin ve Gök 2001
189,59	148,58	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
188,57	147,54	DMSO-d <sub>6</sub>	Uçan ve diğ. 2005
189,36	148,36	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005
189,58	148,55	CDCl <sub>3</sub>	Uçan ve Mercimek 2005
197,36	157,1	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>a</sup>
152,90	153,7	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>b</sup>
142,20	169,53	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>c</sup>
-	165,15	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
-	164,97	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
148,13	186,27	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
149,10	186,51	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
145,37	172,04	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
147,48	186,72	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
147,46	186,13	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>

**Tablo 1.7:** Bazı oksim türevlerinde aromatik veya alifatik gruba bağlı -CH<sub>3</sub> karbonların ve bunların komplekslerinde yer alan protonların kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm)

Ligant (-CH <sub>3</sub> )	Kompleks (-CH <sub>3</sub> )	Çözücü	Kaynak
22,55-19,63-9,24*	21,68-18,83-10,67*	DMSO-d <sub>6</sub>	Bilgin ve Gök 2001
20,72	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
27,32	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
27,34	-	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
12,91-8,98*	18,53-13,61*	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
13,62-9,03*	18,53-13,61*	DMSO-d <sub>6</sub>	Catalano ve diğ. 1996
25,15-8,27*	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>a</sup>
12,6	-	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
11,40	-	CDCl <sub>3</sub>	Karaböcek ve diğ. 2009
22,6-9,16*	-	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>b</sup>

\*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

**Tablo 1.8:** Bazı oksim türevlerinde aromatik karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ; ppm)

$\underline{C-H}$ (aromatik)	Çözücü	Kaynak
146,65-121,49	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
146,54-119,88	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
143,85-124,48	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>a</sup>
146,21-117,71	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
146,67-117,09	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>b</sup>
140,30-127,80	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>b</sup>
156,30-97,75	DMSO-d <sub>6</sub>	Karaböcek ve diğ. 2006 <sup>a</sup>
139,74-121,35	CDCl <sub>3</sub>	Dede ve diğ. 2009 <sup>c</sup>

### 1.5.3 Manyetik Süsseptibilite

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri önemli olup ikileşmemiş elektron sayısına bağlı olduğu kabul edilir. Paramanyetik olanlar manyetik alan tarafından çekilirler. İkileşmemiş elektron ihtiva etmeyen diyamanyetik kompleksler ise hafifçe itilirler. Uygulanan alan ile maddedeki elektronların etkileşmesi diyamanyetizmi oluşturur. Bir tek elektron bile ikileşmemiş olsa paramanyetik süsseptibilitesi etkili olur. Özellikle tranzisyon elementlerinin birinci serisi ile oluşan komplekslerde manyetik alan ile etkileşme derecesi esas alınarak ikileşmemiş elektronların sayısı tayin edilebilir. Bir kompleksin içerdiği ikileşmemiş elektronların sayısının bilinmesi karakterizasyona önemli ölçüde yardımcı olur (Boybay ve Arslan 2010).

Manyetik süsseptibilite ölçümleri ile elde edilen manyetik moment değerleri yardımıyla geçiş metallerinin oksim komplekslerinin elektronik konfigürasyonları, bağlanma mekanizmaları ve ligant alan parametreleri hakkında bilgi edinilebilir. Metal-oksim komplekslerinin yapı tayininde manyetik süsseptibilite ölçümünün kullanılmasına bir örnek Cu(II)-asiloin oksim bileşiğidir. Bu kompleks organik çözücülerin büyük bir kısmında çözünmemesi ve amorf yapısı nedeniyle molekül ağırlığı tayin yöntemleriyle ve X-ışını ölçümleriyle sağlıklı bir şekilde analiz edilememektedir. Bu tür komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri oda sıcaklığında 0.80-0.74 B.M. arasında sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuç, bakır atomları arasında anti ferromanyetik etkileşimlere dikkati çekmektedir. Her oksijen atomunun iki bakır iyonu arasında köprü oluşturduğu ve komşu oksim ligantının metale tesiri ile koordinasyon oluşturan yapılar belirlenmiştir (Küçükdumlu 2010).

Manyetik süsseptibilitenin deneysel olarak ölçümü için kullanılan bazı metotlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Aşağıdaki (Eşitlik 1.1, 1.2, 1.3 ve 1.4) denklemler kullanılarak maddelerin manyetik süsseptibilite değerleri hesaplanabilir.

$$X_g = \frac{C_{ter} \times 1 \times (R - R_0)}{10^9 \times m} \quad (1.1)$$



- $X_g$  : Gram duyarlık ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )  
 $l$  : Numunenin yüksekliği (cm)  
 $m$  : Numunenin ağırlığı (g)  
 $R_o$  : Boş tüp için okunan değer  
 $R$  : Numunenin doldurulduktan sonra okunan değer  
 $C_{\text{ter}}$  : Terazinin kalibrasyon sabiti ( $C=0,924$ )

$$X_m = X_g \times M_A \quad (1.2)$$

- $X_m$  : Molar duyarlık ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )  
 $M_a$  : Numunenin molekül ağırlığı  
 $T$  : Mutlak sıcaklık (K)  
 $\mu$  : Manyetik moment(B.M.)

$$\mu = 2,828 \times \sqrt{X_m \times T} \quad (1.3)$$

Spin manyetik momentlerin teorik değerleri ise aşağıdaki verilen formülle hesaplanır.

$$\mu_s = \sqrt{n(n + 2)} \quad (n: \text{tek elektron sayısı}) \quad (1.4)$$

Gouy metodunun prensibi manyetik alan uygulandığında maddenin ağırlığında meydana gelen değişimin bir düzenek ile tespit edilmesi esasına dayanır.

Birçok geçiş metalinin oksim komplekslerinde ölçülen manyetik moment değerleri farklı yapılar arasında küçük değişimler göstermektedir. Örneğin; Cu(II) oksim kompleksleri için 1.8-1.7 B.M. arası manyetik moment değeri hem tetragonal hem de kare düzlem simetrideki yapıyı göstermektedir (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Homodinükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik süsseptibilite verileri incelendiğinde iki  $d^9$  elektronik düzene sahip Cu(II) atomları arasındaki etkileşimden dolayı çok güçlü antiferromanyetik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Bakırın hem kendisiyle hem de diğer metallerle yaptığı antiferromanyetik etkileşim, metallerde bulunan ortaklanmamış elektron sayısının artmasıyla azalmaktadır ve sonuç olarak

Cu(II)Cu(II)>Cu(II)Ni(II)>Cu(II)Co(II)>Cu(II)Mn(II)>Cu(II)Fe(III) şeklinde bir sıralama ortaya çıktığı belirlenmiştir (Chaudhuri 2003).

(2E,3E)-3-[(6-[[[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropilidin]amino]-piridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim bileşiğinin mononükleer Ni(II) kompleksi için manyetik süsseptibilite değeri 2.45 B.M. olarak gözlemlenirken, heterodinükleer kompleksi için 2.98 B.M., homotrinükleer Cu(II) kompleksi için ise 1.76 B.M. değeri çıkmıştır (Karaböcek ve diğ. 2006<sup>b</sup>).

Demir ve Pekacar (2005) tarafından sentezlenen İzonitroso-p-Kloroasetofenon ile 1,4 diaminobütan ile reaksiyonu sonucu elde edilen ligantın CoCl<sub>2</sub> tuzu ile oluşturduğu kompleksin manyetik süsseptibilite değeri 4.12 B.M. çıkarken Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tuzları ile oluşturduğu kompleksler diamanyetik özellik göstermiştir.

#### 1.5.4 Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, programlı sıcaklık artışıyla maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri ölçmeye yarayan bir analiz tekniğidir. Analizi yapılacak madde kimyasal bir tepkimesinin ürünü de olabilir. Başlıca fiziksel özellikler sıcaklık, kütle, entalpi, vb.dir. Bir maddeye uygulanan termal işlemlerle, ısıtma veya soğutma sırasında meydana gelen reaksiyonlar nedeni ile enerji ve kütle değişimi bulunmasında kullanılan yöntemlere “termoanalitik yöntemler” denir.

Bu tanıma göre bir termal yöntemin termoanalitik bir yöntem olarak kabul edilebilmesi için;

- a) Fiziksel bir özellik ölçülmelidir.
- b) Ölçüm doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir.
- c) Ölçüm kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Termal analiz metotları çok değişik ve geniş bir endüstriyel yelpazede kullanılır. Özellikle polimerlerin, alaşımların, komplekslerin, killerin, tuzların, tuz

karişimlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontroller çalışmalarında kullanılır (Yıldız ve diğ. 1997).

İncelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğeri bir maddenin, programlı ısıtma sırasında, hacim, kütle ve diğeri özelliklerindeki farklarına dayanan çok farklı aletli yöntemler geliştirilmiştir. Bu termal metotlar arasında, daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemeye yarayan üç metot oldukça önemlidir. Bunlar; Termogravimetri (TG), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'dir (Gündüz 2002).

### **1.5.5 Termogravimetrik Analiz Metotları (TG)**

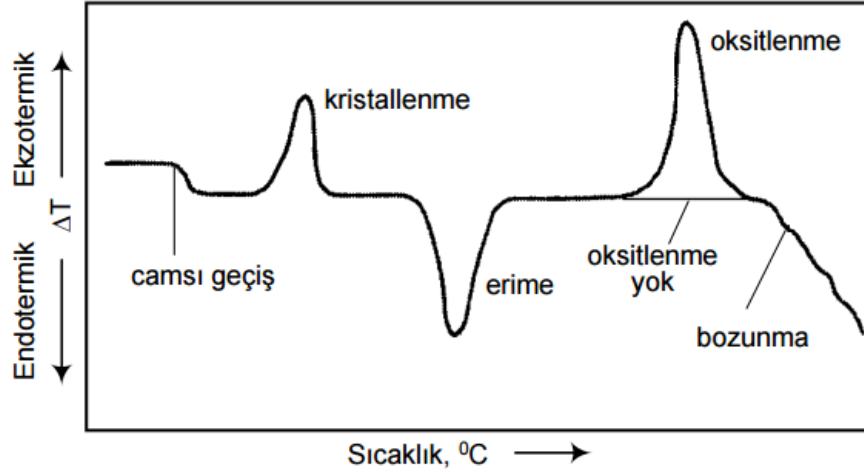
Termogravimetrik analiz metotlarında sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak programlı olarak arttırılan (bazen de eksiltelen) bir sıcaklık işleminde maddenin kütlesinde meydana gelen değışim incelenir. "Termogram" veya "termal bozunma eğrisi" zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı gösteren grafiğe denir (Gündüz 2002). Genel olarak kütle değışimlerinin nedeni, maddenin ayrışması veya su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıdır. TG ile erime gibi kütle değışimine neden olmayan faz değışimleri incelenmez (Yıldız ve diğ. 1997).

### **1.5.6 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

DTA'da numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi, aynı şartlarda ve eş zamanlı olmak üzere bir fırında ısıtılır. Sıcaklık artışının mümkün olduğu kadar lineer artması sağlanır. Referans ve numune maddesinin içinde birer termalçift bulunur. Termalçiftler birbirine bağlanırken referans ve numune maddeleri arasındaki potansiyel farkını ve dolayısıyla sıcaklık farkını ölçecek şekilde birbirlerine ters bağlanırlar (Yıldız ve diğ. 1997).

Referansın sıcaklığıyla ( $T_s$ ), Numunenin sıcaklığı ( $T_n$ ), arasındaki  $\Delta T$  farkı, devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline dönüştürülür. Böylece

Şekil 1.13'deki gibi bir diferansiyel termogram elde edilir. Bu termogramda, bir polimer bozunma sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Başlangıçta bir sıcaklık  $\Delta T$  azalması görülmektedir. Bu sıcaklık azalması birçok polimerde görülen camlı geçişten kaynaklanmaktadır. Camlı geçiş sıcaklığından hemen önce cam gibi sert ve amorf olan polimer, bu sıcaklıkta lastik gibi esnek hale gelir. Camlı geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) ile gösterilir.



**Şekil 1.13:** Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterimi

### 1.5.7 Kütle Spektroskopisi

Kütle Spektrometresi (MS) uzun yıllardan beri kullanılmakta olup ilk kez bir kütle spektrumu 1898'de Wien tarafından elde edilmiştir. 1905'de ise Thompson kararlı izotopların bulunduğunu göstermek için yapmış olduğu deneyde farklı pozitif iyonların kütle/yük ( $m/z$ ) oranına göre farklı parabolik yörünge kat ettiğini göstermiştir. Sıvı kromatografisi ve gaz kromatografisinde kütle spektrometresinin dedektör olarak kullanılmasıyla daha hassas sonuçlar elde edilmekte ve çalışmada kullanılan bileşikler hakkında daha çok bilgiler elde edilmektedir. Tüm organik bileşiklerde ortak bir fiziksel özellik olan kütleyle cevap verebilmesi en büyük özelliğidir.

Kütle Spektrometresini esaslı; gaz fazındaki numune, yüksek enerjili elektronlarla çarpışarak yüklü iyonlar haline dönüşmektedir. Hızlandırılan bu iyonlar

elektrik alanında ve/veya manyetik olarak saptırılmaktadır. İyonların sapması kütlelerine, hızlarına ve yüklerine bağlıdır. Eğer hız, yük ve saptırıcı güç stabil ise, sapma ağır parçacıklarda az hafif parçacıklarda çok olacaktır (Skoog ve diğ. 1998; Atila 2011; Suelter ve Watson 1990; Chapman 1985).

Kütle Spektrometresi, kütle bağımlı, evrensel ve yıkıcı (parçalayan) bir dedektörden oluşur. Her numune için sinyal verir. Kütle Spektrometresi şu kısımlardan oluşur. Bunlar;

1. Numune giriş sistemi
2. İyon kaynağı
3. Kütle analizörü
4. Dedektör

### **1.5.8 Kütle Spektrometresi (LC-MS)**

LC-MS; MS (Kütle Spektrometresi) ve HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) ünitelerinin birlikte çalıştırılarak miktar tayininde ve yapı aydınlatmasında kullanılan bir cihazdır. LC-MS yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahip çok güçlü ve kullanışlı bir analitik tekniktir. Genellikle belli bir karışım içerisinde (genellikle metanol) istenen bir kimyasal maddenin miktarını tayin etmek için kullanılır. Kütle spektroskopisinde farklı kütle analizörleri kullanılmaktadır bunlar single quadrapole, triple quadrapole, ion trap, TOF ve Q-TOF analizörleridir. Sıvı kromatografisi için uzun bir süre sabit bir akış hızı sağlamak zordur. Elektrosprey iyonizasyon yöntemi bu zorluğu yenmiştir. Interface genel olarak elektrosprey kaynağı ya da bunun değişik bir versiyonu olan nanosprey kaynağı kullanılır. Bunlara ek olarak atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon interface'i de kullanılmaktadır. Çok değişik kurutma teknikleri ve depozisyon kullanılmaktadır. Bunların içinde en çok kullanılanı Maldı'dır. LC-MS-EI tekniği HPLC nano sistemi ile elektron iyonizasyon kütle spektroskopisinin birleşimidir (Gündüz 2002).

Karaböcek ve diğ. (2007) ile yapılan çalışmada, (2*E*,3*E*,6*R*,9*E*,11*E*)-6-izopropenil-3,6,10-trimetil-5,8-diokso-4,9-diazadodeka-3,9-dien-2,11-dion dioksim

ligantı ile bu liganta ait mono-, homodinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) komplekslerinin LC-MS verileri sırasıyla (ESI)  $m/z = 574.46[M]^+$ , (ESI)  $m/z = 1016.73[M+3]^+$ , (ESI)  $m/z = 1202.56[M + 14]^+$  tespit edilmiştir.

## 1.6 Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

### 1.6.1 Hesaplamalı Kimya

Teorik kimya, temel fizik kanunlarını baz alarak kimyasal yapıları ve tepkimeleri açıklamaya çalışır. Teorik kimyanın geliştirdiği matematiksel yöntemleri kullanarak hesaplamalı kimya ile kimyasal yapılarını tanımlamış olur. Böylelikle deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir bağ kurulmuş olur. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı moleküller değil kararsız ara ürünlerinde incelenmesi sağlanır. Bu yöntemle de gözlem yolu ile açıklanamayan moleküller ve reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalarla elde edilen somut veya soyut veriler, kimyacıların çalışmalarında çok faydalı öngörü sahibi olmasını sağlar (Kaynaker 2011).

### 1.6.2 Hartree-Fock Metodu (HF)

Hartree-Fock yöntemi öz uyumlu alan yaklaşıklığı olarak da bilinir. En basit *ab-initio* hesaplama yöntemidir (Lewars 2003). Hartree tarafından, elektronların yer değiştirmesi dikkate alınmadan ortaya çıkmış, ancak daha sonra Fock, bu eksikliği görerek yöntemi geliştirmiş ve *ab-initio* metotlarının temelini atmıştır. Çok elektronlu atomlar için geliştirilen bu teori daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu teoriyle molekül içindeki her bir elektronun diğer elektronların ve çekirdek enerjisinin meydana getirdiği ortalama bir potansiyel alanda hareket edeceği kabul edilir.

Baz fonksiyonlarından faydalanılarak molekülün dalga fonksiyonları oluşturulup Schrödinger dalga denklemi ile çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Enerji varyasyon yönteminden yararlanılarak minimize edilir (Gören 2009).

Kimyasal olarak büyük öneme sahip çok elektronlu atomlar ve moleküllerin yaklaşık çözümlerinde kullanılan varyasyon yöntemiyle en uygun enerji frekansları ve değerleri hesaplanır (Sarıkaya 2004).

Bu yöntemin en belirgin dezavantajı elektron-elektron etkileşmesinin göz ardı edilmesidir. Bu sebepten dolayı, Hartree-Fock SCF teorisi yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplarına ilave edilerek ve farklı *ab-initio* yöntemleri kullanarak çözülmeye çalışılmıştır. Bu yöntemlerden birisi de “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi” metodudur (Gören 2009).

### 1.6.3 Yoğunluk Fonksiyonu Teoremi (DFT)

1960’larda Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan iki temel teorem üzerine DFT yöntemi ortaya çıkmıştır. Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen birinci teorem, potansiyel veya dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunun kullanılma fikridir. Buna göre, taban durum enerjisi  $E$ ’nin  $\rho(r)$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ( $E[\rho(r)]$ ) olarak yazılabilir. Hohenberg ve Kohn teoreminin ikincisi ise elektron yoğunluğu fonksiyonelinin önemli bir özelliğini tanımlamaktadır. Schrödinger dalga denklemleri baz alınarak oluşturulan bu yöntemin deneysel verilerle olan uyumu diğer *ab-initio* yöntemlerine kıyasla çok daha iyi sonuçlar vermiş ve kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. DFT metotları ile elde edilen sonuçların Hartree-Fock metotlarına göre elde edilen deneysel sonuçlarla daha iyi uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. D-bloğu metalleri ihtiva eden sistemlerde de DFT ile yapılan hesaplamalar HF metoduna göre, deneysel bulgulara daha yakın sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Elektron-elektron etkileşmelerinin sonucu olarak ortaya çıkan elektron korelasyon etkisi, Hartree-Fock teorisinde hesaplamaya dahil edilmemekte, diğer Post SCF metotlarında ise hesaplamaları zorlaştırmaktaydı fakat DFT metotlarında hesaplamaya dahil edilerek çok daha kolay ve deneysel veriler ile çok daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

DFT metodunun temel prensibi, bir elektron sisteminin enerjisinin elektron olasılık yoğunluğu terimleri içerisinde yazılabileceğidir. Temel seviye enerjisi ve diğer tüm temel seviye özelliklerinin elektron yoğunluğu ile açıklanması 1964 yılına kadar formülize edilememiştir. Hohenberg-Kohn tarafından yapılan teorem ile ilk kez formülize edilmiştir. Fakat bu teorem de enerjinin elektron yoğunluğu ile fonksiyonel ilişkisi hakkında çok fazla bilgi verilmemiş sadece böyle bir fonksiyonun varlığından söz etmek mümkün olmuştur. Kohn ve Sham tarafından geliştirilen DFT metoduyla, elektron yoğunluğu, teori içinden gelen bir tek elektron ile denklem setinin oluşturulması ve belirlenmesi sağlandı (Kecel 2009).

#### 1.6.4 Temel Setler

Temel set esas olarak, kısmi bir diferansiyel denklemin çözümünde kullanılan matematiksel fonksiyonun sınıflandırılması şeklinde ifade edilir. Sistemin istenilen kimyasal niteliklerini oluşturabilmesi için optimize edilen atomik orbitaller daraltılmış Gaussian tipi toplamıyla ifade edilir. Atom ve molekül orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde tasvir edilir. Başka bir ifadeyle, temel set (baz seti), atomik orbitallerden oluşan fonksiyon seti kullanılarak molekül orbitallerini elde edilmesinde kullanılır (Dorsett ve White 2000).

Bazı temel setler atomik orbitallerin oluşturulmasında kullanılır. Split valans setleri, difüz baz setleri ve polarize baz setleri bu temel setlere örnek verilebilir.

Split valans temel setinde esas olarak, her valans orbitali farklı büyüklükte temel fonksiyon içerir. Split valans temel setlerine 6-31G, 4-31G ve 3-21G setleri örnek verilebilir. Split valans baz seti orbitalin büyüklüğünü değiştirebilir ama şeklini değiştiremez. Polarize baz setleri, atom çekirdeğinin düzensiz yük değişmelerini azaltan ve kimyasal bağ türünün düzeltilmesini sağlayan polarizasyon fonksiyonları ekleyerek optimum düzeni sağlayan baz setidir. 6-31G\* (6-31G(d)), 4-21G\* (4-21G(d)) polarize baz setleri, d fonksiyonlarını kullanarak karbon atomları için kullanılır. Difüz baz seti ise, anyonlardaki bağ açılarını ve proton ve elektron ilgileri kullanılır. Bu baz setine örnek olarak, 3-21+G baz seti verilebilir ve en ayrıntılı baz setidir (Korkmaz 2015).



## 1.7 Spektroskopi

Elektromanyetik dalganın madde üzerindeki etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir (Woodward 1972). Maddelerin titreşim, dönme ve elektronik enerji değişimleri baz alınarak bağlararası açı, molekülün bağ uzunluğu, molekül simetrisi, bağ kuvvetleri ve elektronik dağılımı hakkında bilgi verir (Skoog ve diğ.1998)

## 1.8 Spektroskopik Yöntemler

### 1.8.1 Molekül Titreşim Spektroskopisi

Moleküler spektroskopi de birden fazla atom ve elektron olduğu için atomik spektroskopiden çok daha karmaşık ve analiz edilmesi zordur. Molekül içinde dönme hareketlerinin yanı sıra birbirine bağlı atomların titreşim ile elektronik uyarılmalarda söz konusudur. Bir molekülün dönme enerjisi, öteleme enerjisi, elektronik enerji nükleer dönme enerjisi ve titreşim enerjisi toplam enerjiyi oluşturur. Ancak diğer enerji katkılarının yanında nükleer dönme enerjisi ihmal edilecek kadar küçüktür. Öteleme enerjisi ortama sabit katkıda bulunduğundan dolayı toplam enerjiye dahil edilmez. Kızılötesi ve Raman spektroskopisi titreşim hareketlerinin ölçülmesinde kullanılan tekniklerdir (Chang 1971).

### 1.8.2 Molekül Titreşim Türleri

Molekülün titreşim hareketlerinin frekanslarının belirlenmesi işlemine işaretleme denir. Bu titreşim hareketlerinin belirlenmesi karmaşık olabilir. Bu karmaşıklığın giderilmesi için bu hareketler temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir (Gans 1971). Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri 4 farklı gruba ayrılarak incelenebilir (Alpert ve diğ. 1964).

- 1) Gerilme titreşimleri (Stretching)
- 2) Açık bükülme titreşimleri (Bending)

- 3) Düzlem dışı açılı bükülmesi (Out of plane bending)
- 4) Burulma (Torsion).

### **1.8.3 Gerilme Titreşimleri**

Bu titreşim türünde gerilmeler simetrik ve asimetric gerilme olarak gözlemlenir. Simetrik gerilme titreşimi, molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzayıp kısılması şeklinde oluşurken, asimetric gerilme titreşimi ise bağlardan birinin uzarken diğerinin kısılması şeklinde oluşur. Simetrik gerilme titreşim enerjisi, asimetric gerilme titreşim enerjisinden daha küçüktür. Gerilme titreşimleri  $\nu$  sembolü ile gösterilir.

### **1.8.4 Açılı bükülme Titreşimler**

Bu titreşim türünde bağlar arasındaki açının periyodik olarak değişmesi baz alınarak oluşan bir titreşim hareketidir. Açılı bükülme titreşim hareketi  $\delta$  sembolü ile gösterilir.

### **1.8.5 Düzlem Dışı Açılı Bükülmesi**

Düzlem dışı açılı bükülmesi genellikle kapalı halka oluşturan moleküllerde görülen bir titreşim türüdür. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile ifade edilir.

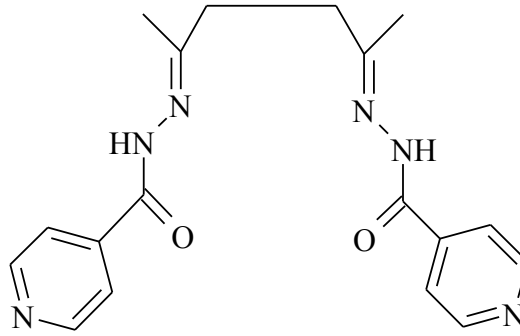
### **1.8.6 Burulma**

Bir bağ veya açığı deforme ederek iki düzlem arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketi baz alınarak tanımlanan bir titreşim türüdür. Burulma titreşiminin sembolü ise  $\tau$  işaretidir (Korkmaz 2015).

## 1.9 Literatür Taraması

1864'te H. Schiff tarafından keşfedilen ve primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazları (iminler) ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamış ve günümüzde de hızla devam etmektedir. Burada son yıllarda yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

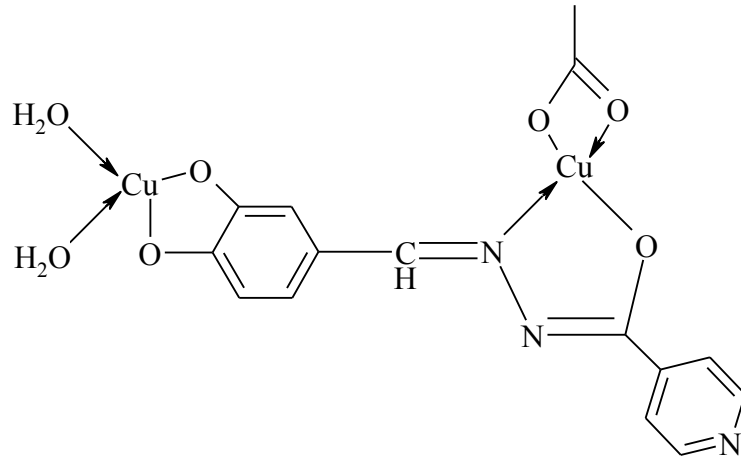
El-Asmy ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada, izonikotinic asit hidrazit ile 2,5-hekzadion etanollü ortamda 2 saat reflux edilmiştir ve Şekil 1.14'deki ligant elde edilmiştir. Bu liganta  $VO^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  tuzları ile 3 damla 0,05 M NaOH eklenerek 4-6 saat arasında reflux edilmiştir. Çöken ürün filtre edilmiş su ve dietileter yıkandıktan sonra susuz  $CaCl_2$  üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur.  $[Ni(HL)(OAc)].H_2O$ ,  $[Zn(L)(H_2O)_2]$  ve  $[Mn_2(H_2L)Cl_2(H_2O)_6]Cl_2$  komplekslerinin yapıları kütle spektrometresi ile  $[Zn(L)(H_2O)_2]$  kompleksinin yapısı ise  $^1H$ -NMR tekniği kullanarak desteklenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapıları FT-IR, termogravimetrik analiz, UV-Vis ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak  $[Cu(L)].2H_2O$  bileşiğinin kare düzlem,  $[VO(L)].H_2O$  bileşiğinin kare piramidal ve diğer bileşiklerin ise oktahedral yapıda oldukları bulunmuştur.



**Şekil 1.14:** El-Asmy ve diğ. (2010) sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantının formu

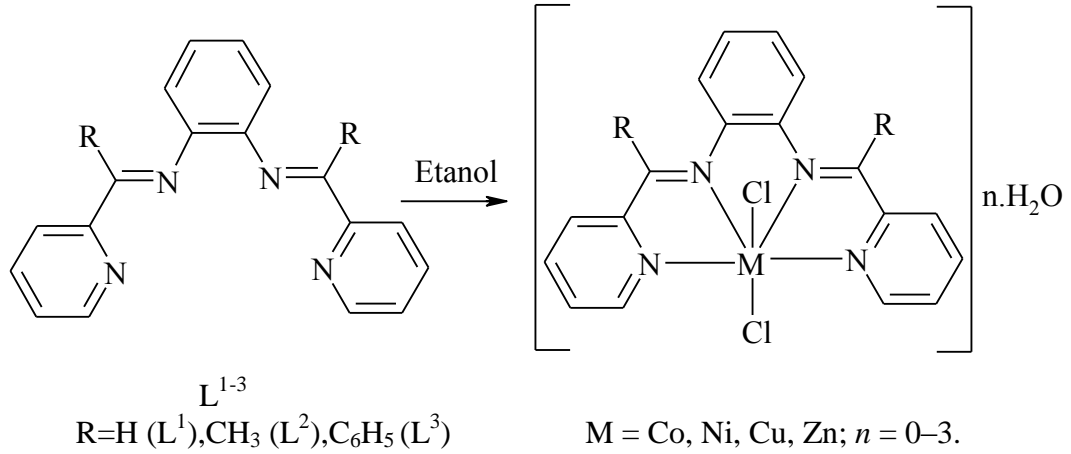
Jeragh ve diğ. (2015) yaptığı çalışmada, izonikotinic asit hidrazit ile 3,4-dihidroksibenzaldehit etanollü ortamda 3 saat reflux edilmiştir. Elde edilen bileşiğin yapısı X-ray kristalografisi alınarak yapısı aydınlatılmıştır. Liganta  $VO^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  ve  $Pd^{2+}$  tuzları ilave edilerek komplekslerin yapıları spektroskopik olarak karakterize edilmiştir.  $[Co(HBINH)(H_2O)Cl]Cl.H_2O$ ,

[Pd(HBINH)Cl<sub>2</sub>], [Zn(HBINH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Cd(HBINH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].1½H<sub>2</sub>O, [(VO)<sub>2</sub>(HBINH-3H)(OH)(H<sub>2</sub>O)], [Ni<sub>2</sub>(HBINH)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub>, [Cu<sub>2</sub>(HBINH-3H)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OAc)].3H<sub>2</sub>O, [Zr<sub>2</sub>(HBINH-3H)Cl<sub>4</sub>]Cl, [Hg<sub>2</sub>(HBINH)Cl<sub>4</sub>] ve dimer {[Cu(HBINH)Cl]Cl}<sub>2</sub> yapıları formülüne edilmiştir (Şekil 1.15). Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri tetrahedral, Pd(II) kompleksi kare düzlem, VO<sup>2+</sup> kompleksi kare piramit ve Ni(II) ve Cd(II) kompleksleri ise oktahedral geometriye sahip olduğu bulunmuştur. [Cd(HBINH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].1½H<sub>2</sub>O, [(VO)<sub>2</sub>(HBINH-3H)(OH)(H<sub>2</sub>O)] ve [Cu<sub>2</sub>(HBINH-3H)-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OAc)].3H<sub>2</sub>O *Bacillus* sp. M3010, *Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Slamonella* sp. PA393.bakterilerine karşı aktiviteleri incelenmiştir.



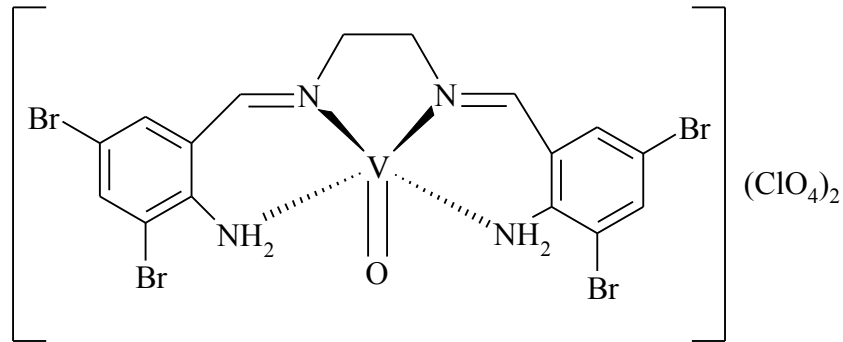
**Şekil 1.15:** Jeragh ve arkadaşlarının sentezlediği [Cu<sub>2</sub>(HBINH-3H)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OAc)].3H<sub>2</sub>O kompleksi

Pahontu ve diğ. (2014) 1,2-Fenilendiamin ile L<sup>1</sup>=(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO), L<sup>2</sup>=(-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO), L<sup>3</sup>=(-C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO); bileşikleri ile {L<sup>1</sup>-L<sup>3</sup>} etanollü ortamda 1:2 mol oranında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesinden 3 yeni ligant sentezlenmiştir (Şekil 1.16). Bu ligantların yine etanollü ortamda kobalt, nikel, bakır ve çinko klorür tuzları ile monomerik kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz, kondüktometrik ölçümler, FT-IR, termogravimetrik analiz ve manyetik ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmış, fizikokimyasal ve antikanser özellikleri incelenmiştir.



**Şekil 1.16:** Pahontu ve diğ. (2014) sentezlemiş olduğu ligantlar ve komplekslerinin gösterimi

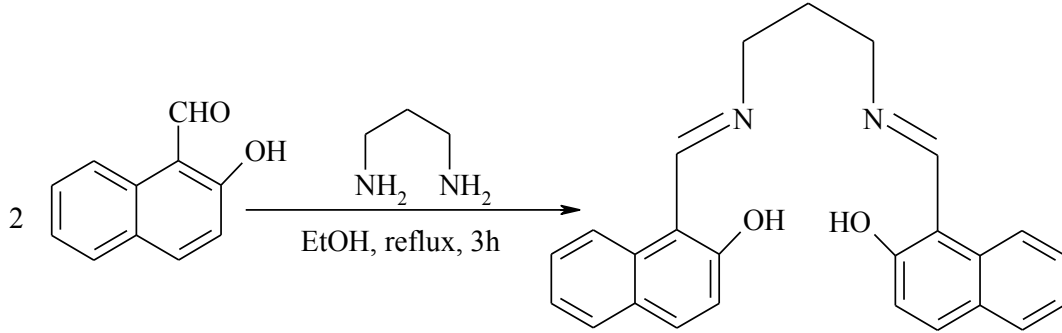
Mohammadi ve diğ. (2015) çalışmalarında, 2-amino-3,5 dibromobenzaldehit ve alifatik diaminlerle oluşturulan tetradent Schiff baz ligantları sentezlenmiştir.  $\{L^1-L^4\}$  Elde edilen ligantların nikel ve oksovanadyum (IV) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları  $^1H$ -NMR, kütle, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ve termogravimetrik çalışmalarla karakterize edilmiştir (Şekil 1.17). Termal çalışmalara göre oksovanadyum (IV)'un kinetik parametreleri hesaplanmış bu hesaplamalara göre oksovanadyum (IV) komplekslerinin termal kararlılıkları  $VOL^2(ClO_4)_2 > VOL^4(ClO_4)_2 > VOL^3(ClO_4)_2 > VOL^1(ClO_4)_2$  şeklinde oluşmuştur.



**Şekil 1.17:** Mohammadi ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen  $[VOL^1](ClO_4)_2$  kompleksi

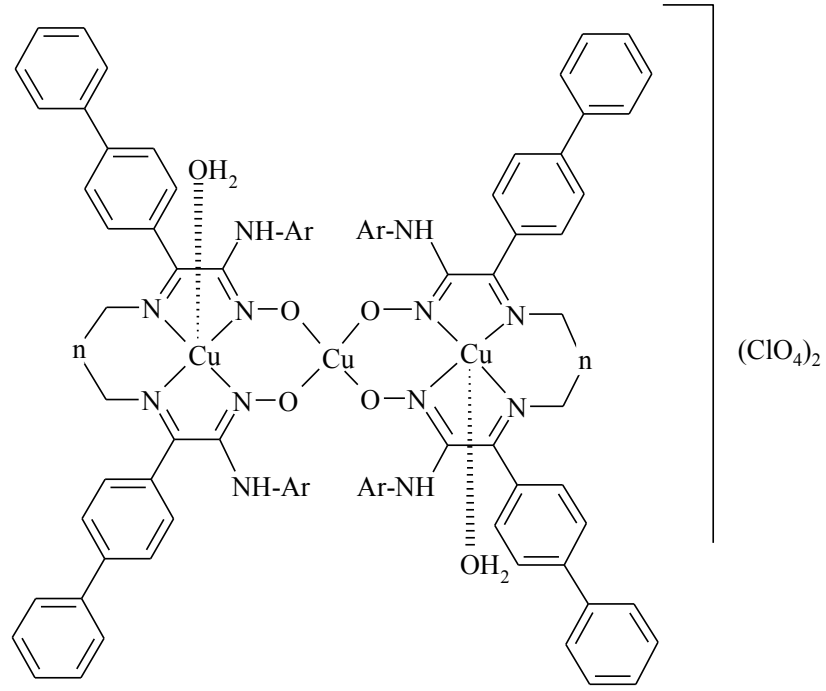
Basu ve diğ. (2014) yaptığı çalışmada, 1,3-diaminopropan ve 2-hidroksi-1-naftilaldehit ile etanollü ortamda 3 saat reflux edilmiş ve Şekil 1.18'deki ligant elde edilmiştir. Bu liganta  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  tuzu ilave edilmiş ve kırmızı-kahve renkli çözelti

2-3 gün açık havada tutulmuş, sonuçta koyu kahverengi kristali elde edilmiş ve hekzan ile yıkandıktan sonra X-ray kristalografisi yöntemi ile karakterize edilmiştir.



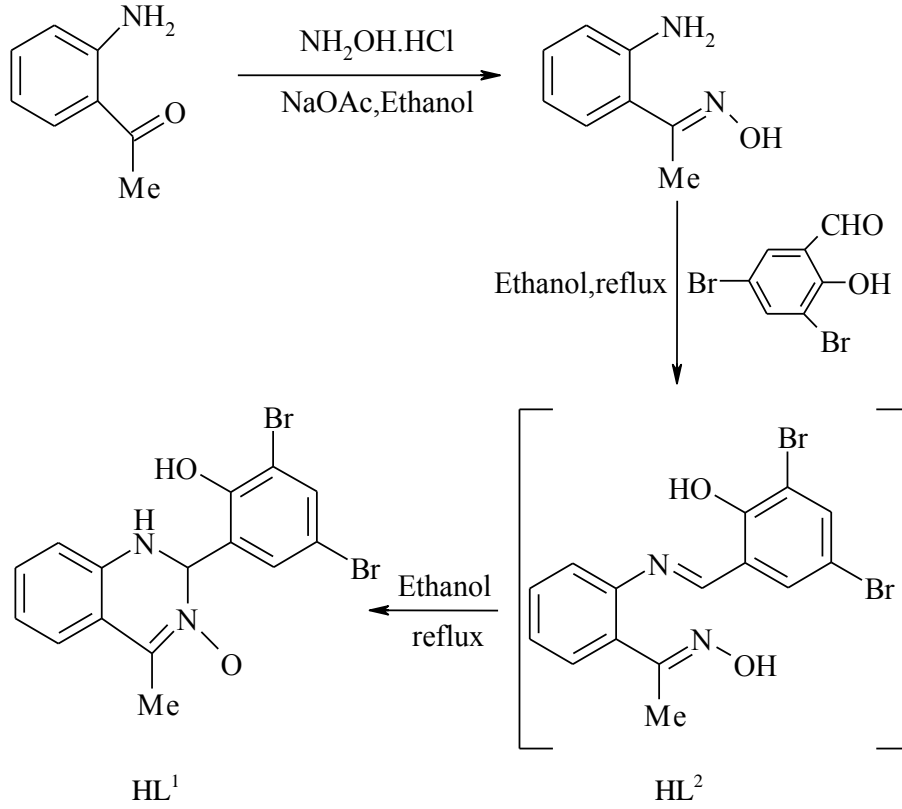
**Şekil 1.18:** Basu ve diğ. (2014) sentezleyip incelediği ligant

Dede ve diğ. (2009<sup>b</sup>) tarafından yapılan çalışmada, yeni dimin-dioksim ligantı içeren, N<sub>4</sub> donör grubuna sahip tetradent schiff bazı sentezlemiştir. 4-(arilaminoizonitrosoasetil)bifenil (ketoksim) ve diaminlerle ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ligantların homodi-, homotri ve heterodinükleer bakır(II) perklorat kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Elementel analiz, FT-IR, ESR, kondüktometrik ölçümler, manyetik moment ölçümleri ve termal analiz çalışmaları ile yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır. Metal komplekslerin elementel analiz ve stekiyometrik ve spektroskopik sonuçları incelendiğinde dinükleer bakır (II) kompleksi için metal:ligant oranı 2:1 iken, trinükleer bakır (II) komplekslerinde (Şekil 1.19) bu oran 3:2 bulunmuştur ve metal iyonları liganta oksim ve imin azot atomundan koordine olduğu bulunmuştur. Kloroform içerisinde hazırlanan Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> metal pikratları içeren bileşiklerin ekstraksiyon kabiliyetleri incelendiğinde Cu<sup>2+</sup> iyonlarının en yüksek olduğu bulunmuştur.



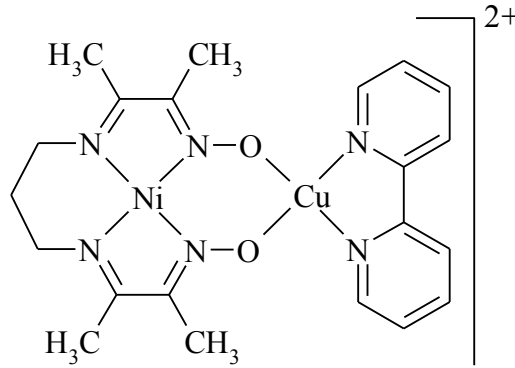
**Şekil 1.19:** Dede ve arkadaşlarınca sentezlenen homotrimerikler Cu(II) kompleksi

Chai ve diğ. (2015) çalışmalarında, 3,5-dibromo-2-hidroksibenzaldehit ile (*E*)-1-(2-aminofenil) etanon oksim, etanollü ortamda 55-60 °C’de 10 saat karıştırılmıştır. Bu liganta Ni(II) asetat tetra-hidrat tuzu ilave etmiştir. Elde edilen ligantın (Şekil 1.20) ve kompleksin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri karşılaştırılmış ve bunun yanında bileşiklerin elementel analiz, UV-Vis ve emisyon spektumları alınmıştır. Ligantın ve mononükleer Ni(II) kompleksinin kristal yapısı tek kristal X-ray difraktometre cihazı ile belirlenmiştir. Analitik, spektroskopik, elektrokimyasal ve kristal yapılar nikel(II) kompleksinin oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir.



**Şekil 1.20:** Chai ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen Schiff bazlarına ait kimyasal form

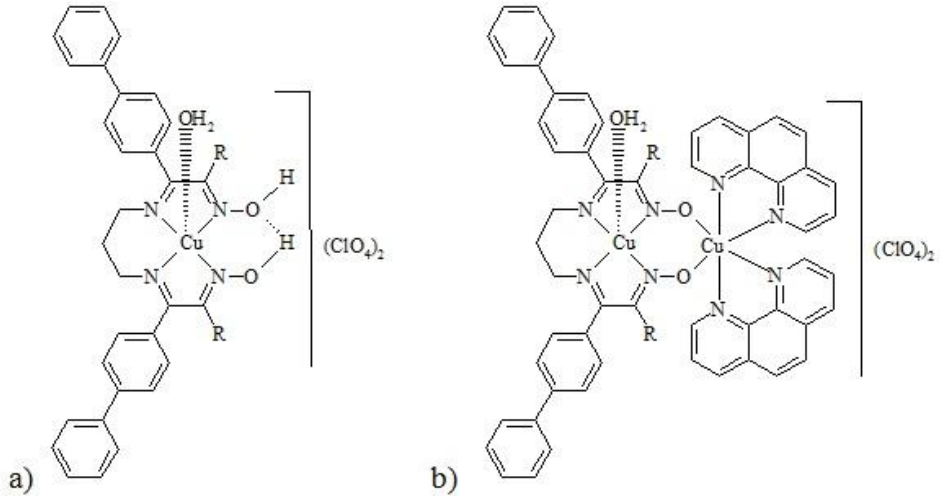
Luneau ve diğ. (1990) tarafından yapılan çalışmada, oksimato grupları ihtiva eden homo- ve heteronükleer metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilerek, manyetizmalarını ve karakteristiklerini ortaya konmuştur. Bu çalışma sonucunda da kuvvetli moleküller arası antiferromanyetik spin etkileşiminin olduğu gözlenmiştir. Nikel(II)-bakır(II) kompleksi (Şekil 1.21) için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri  $1,80 \mu_{\text{B}}$  iken, binükleer nikel(II) kompleksi için  $2,94 \mu_{\text{B}}$  değeri çıkmıştır ve bu da Ni(dopn) bileşiğinin diamanyetik olduğunu göstermektedir.



**Şekil 1.21:** Luneau ve diğ. (1990) tarafından sentezlenen heteronükleer Ni(II)-Cu(II) kompleksi

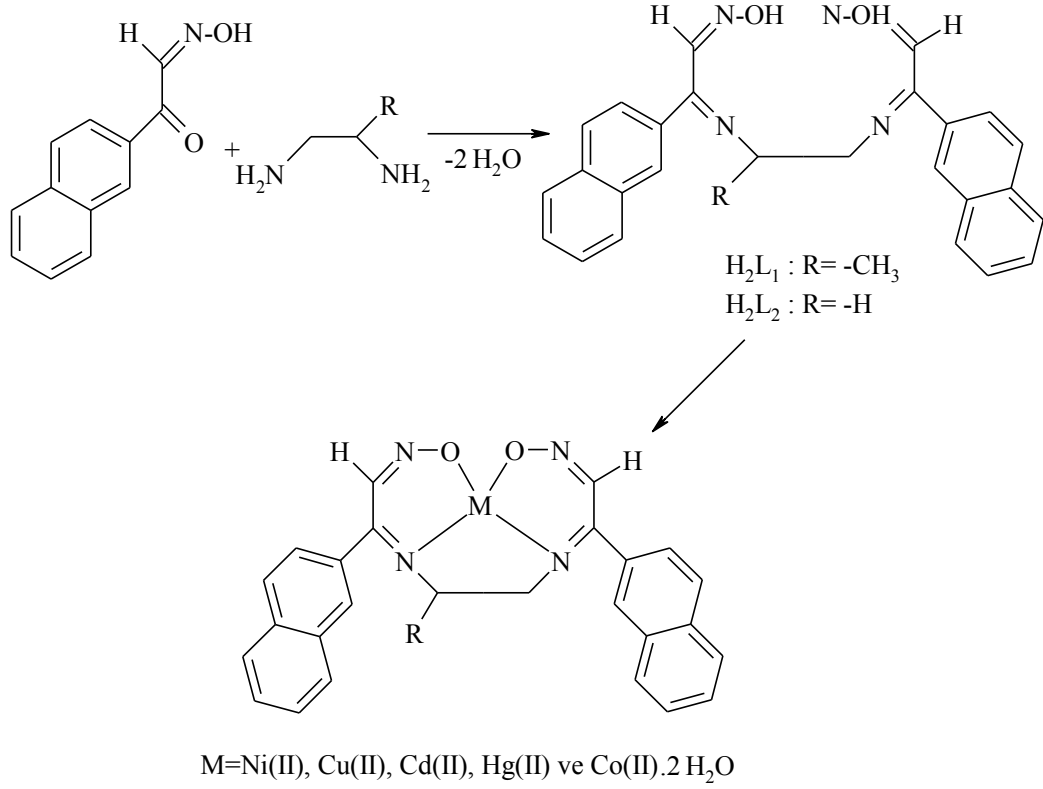


Dede ve diğ. (2009<sup>a</sup>) tarafından sentezlenen N<sub>4</sub> donör grubu ihtiva eden 3 adet schiff bazı sentezlenmiş, bu ligantlara ait 12 adet homo- ve heteronükleer bakır (II) kompleksleri elde edilmiştir. Şekil 1.22’de mononükleer Cu(II) kompleksi ve homodinükleer Cu(II) kompleksi gösterilmiştir. FT-IR, kondüktometrik ölçümler, manyetik moment ölçümleri ve termal analiz yöntemleri ile komplekslerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Schiff baz ligantlarına ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Manyetik moment değerleri di- ve tri nükleer komplekslerde çok güçlü antiferromanyetik etkinin olduğunu göstermiştir. Schiff baz ligantlarının (Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Hg<sup>2+</sup>) geçiş metal pikratlarına karşı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir.



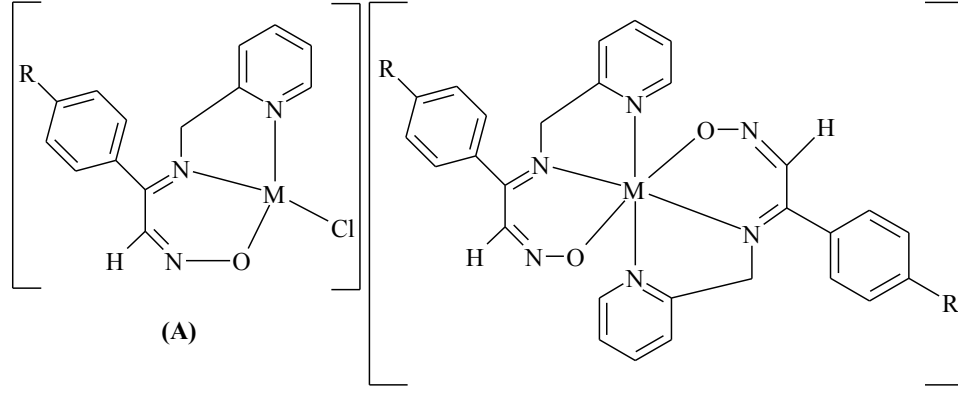
**Şekil 1.22:** Dede ve arkadaşlarınca sentezlenen a) mono-nükleer Cu(II), b) homodinükleer Cu(II) komplekslerinin genel gösterimi

İzonitroso-2-asetilnaftalenin çıkış maddesi kullanılarak 1,2-diaminopropan ve 1,2-diaminoetan diaminleri ile kondenzasyon tepkimesinden [1,2-propiliminobis(izonitroso-2-asetil-naftalen)] (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) ve [1,2-etiliminobis(izonitroso-2-asetil-naftalen)] (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>), iki yeni ligant sentezlenmiş; Bu ligantlara nikel(II), bakır(II), kobalt(II), çinko(II), kadmium(II) ve civa(II) metalleri eklenerek tetradent schiff baz içeren kompleksler elde edilmiştir (Şekil 1.23). Metaller 2 imin azotu ve 2 oksim oksijen atomları ile 4'lü koordinasyona girmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin elementel analiz, manyetik süsseptibilite, kütle, FT-IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır (Uçan ve Mercimek 2005).



**Şekil 1.23:** Uçan ve Mercimek (2005) tarafından sentezlenen ligantların ve komplekslerin genel gösterimi

İzonitrosoasetofenon ve p-metilizonitrosoasetofenonun dietileterdeki çözeltileri üzerine  $\alpha$ -pikolilamin ilave edilerek, oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra karışımdan 1 saat hidroklorik asit gazı geçirilerek, açık sarı renkli kristalleri elde edilmiştir (Verim %70). p-kloroizonitrosoasetofenon ve  $\alpha$ -pikolilamin ile gerçekleştirilen tepkimenin farkı hidroklorik asit geçirilmemesidir. Sentezlenen ligantlara ( $\alpha$ -pikoliliminoizonitrosoasetofenon hidroklorür), ( $\alpha$ -pikolilimino-p-metilizonitrosoasetofenon hidroklorür) ve ( $\alpha$ -pikolilimino-p-kloroizonitrosoasetofenon)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzları eklenerek kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.24). Ligantların  $^1\text{H-NMR}$  verileri incelendiğinde N-OH grubunda bulunan intramoleküler hidrojen bağına ait protonlar 12.90-12.65 ppm arasında çıkmıştır. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.85-7.50 ppm arasında gözlenmiştir. Sentezlenen tüm ligant ve komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR, elementel analiz ve manyetik süseptibilite özelliklerini inceleyerek yapılarını aydınlatmaya çalışmışlardır (Şahin ve diğ. 2007).

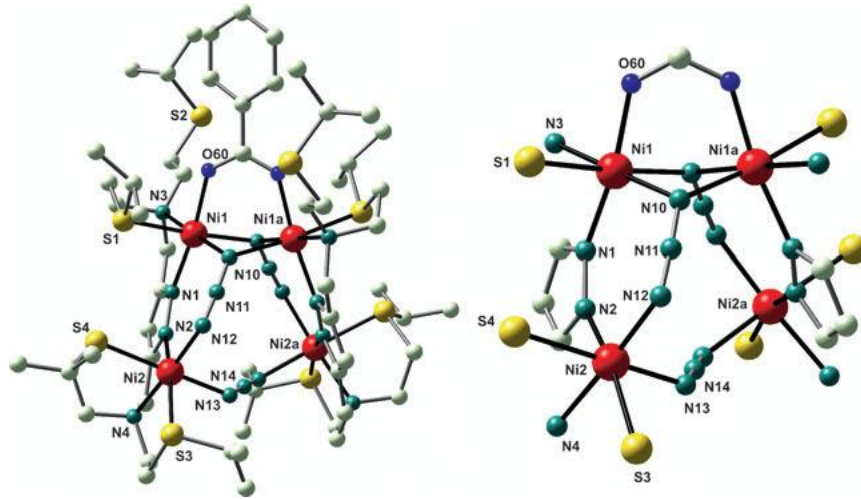


A için;  
 R = H, L<sup>1</sup>M, M = Cu(II);  
 R = CH<sub>3</sub>, L<sup>2</sup>M, M = Cu(II);  
 R = Cl, L<sup>3</sup>M, M = Ni(II), Cu(II), ve Co(II).

B için;  
 R = H, (L<sup>1</sup>H)<sub>2</sub>M, M = Co(II), Ni(II);  
 R = CH<sub>3</sub>, (L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>M, M = Co(II).

**Şekil 1.24:** Şahin ve diğ. (2007) tarafından sentezlenen komplekslerin genel gösterimi

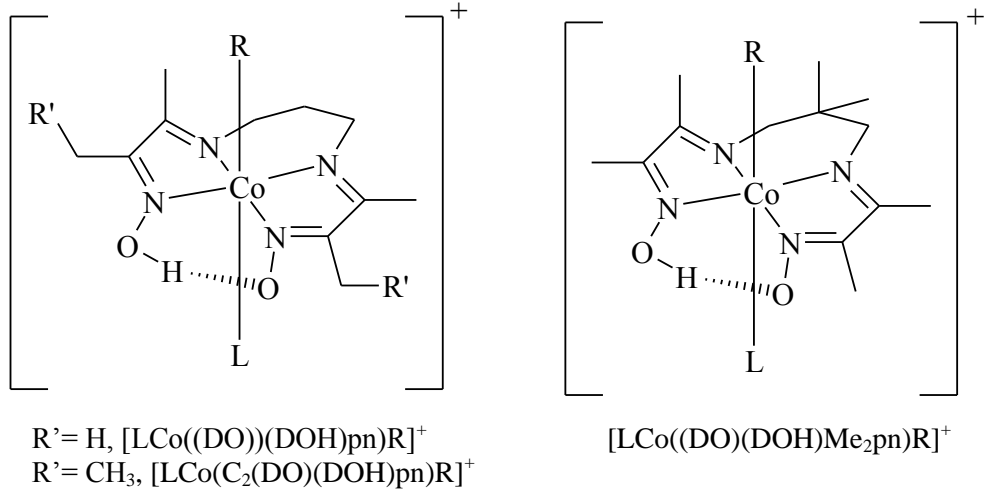
Meyer ve diğ. (2005) üç azido köprüsü ve bir karboksilat içeren tetranükleer nikel(II) kompleksini [L<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CR)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R=Me, Ph) sentezlemişler, yapısını ve farklı azido köprülerinde oluşan 2 tip ferromanyetik ve 2 tip antiferromanyetik etki gözlemleyerek manyetik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.25).



**Şekil 1.25:** Meyer ve diğ. (2005) tarafından sentezlenen tetranükleer nikel(II) kompleksi

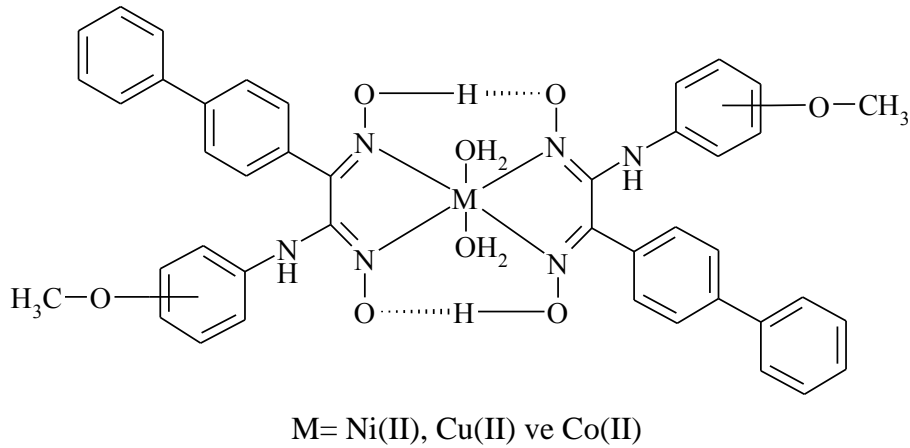
Polson ve diğ. (1997) tarafından yapılan çalışmada, 3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim) kullanılarak bir seri kobalt(III) ve kobalt(I) kompleksleri sentezlenerek yapıları karakterize edilmeye çalışılmıştır (Şekil 1.26).

Kompleksler de kobaltın 1+ yükseltgenme basamağına indirgenmesi için sodyum borhidür kullanılmış ve sentezin bu aşamasından sonra 15 dakika karbonmonoksit gazı geçirilmiştir. Elde edilen komplekslerin bazılarının X-ray kristalografisi alınarak yapıları aydınlatılmıştır.



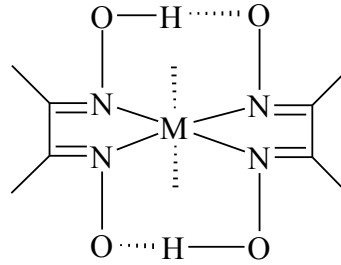
**Şekil 1.26:** Polson ve diğ. (1997) tarafından sentezlenen imin/oksım ve kobaloksım B<sub>12</sub> model sisteminin gösterimi

Karapınar ve Kabay (2007) yaptıkları çalışmada, metoksiaminobifenilglioksım ligantları ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlenmiştir (Şekil 1.27). Ligantlar ve kompleksler elementel analiz, kütle, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, termogravimetrik analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca bu ligantların alkali ve geçiş metallerine karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Yaptığı bu çalışmalar da en fazla Cu(II) metalinin ligantlar tarafından tutulduğunu, diğer alkali metallerin ise neredeyse hiç tutulmadığını belirtmiştir.



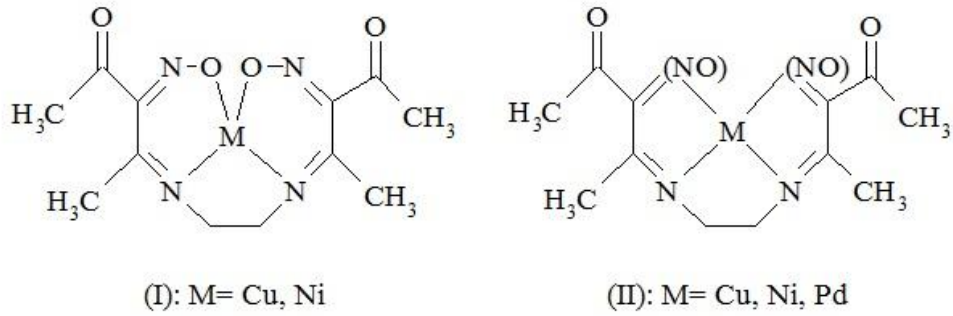
**Şekil 1.27:** Karapınar ve Kabay (2007) tarafından sentezlenen kare düzlem/oktahedral metal kompleksi

1905 yılında Tschugaeff tarafından ilk defa Nikelin gravimetrik tayininde kullanılarak ileriki yıllarda oksimler ile ilgili çalışmaların hızlanmasında önemli bir rol oynayan dimetilglioksim *vic*-dioksimlerin en bilinen örneğidir (Şekil 1.28). Metal atomunun kobalt olduğu örnekler kobaloksimler olarak bilinirler ve B<sub>12</sub> vitamini için model bileşik olarak kullanılırlar (Karaböcek ve Karaböcek 1998; Puzari ve Baruah 2000; Chakravorty 1974).



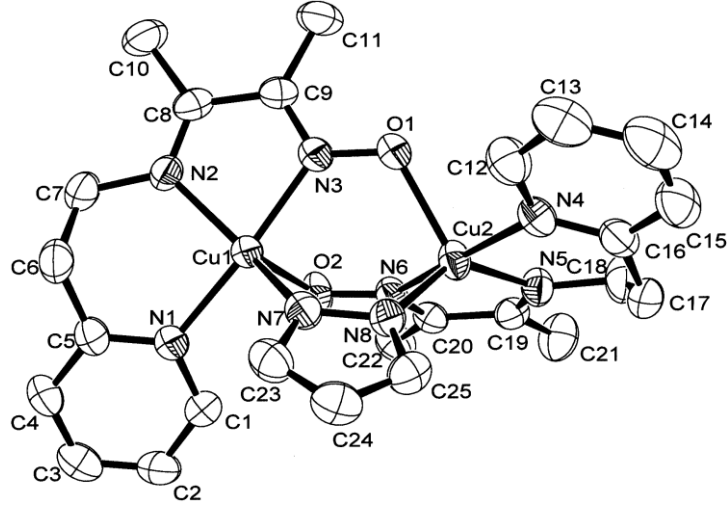
**Şekil 1.28:** 1905 yılında Tschugaeff tarafından sentezlenen metal kompleksinin yapısı

Chakravorty'e göre etilendiamin ve izonitrosoasetilaseton ile metal(II) tuzlarının tepkimesinden oluşan genel yapıları gösterilen kompleksler literatürde yer almaktadır (Chakravorty 1974) (Şekil 1.29).



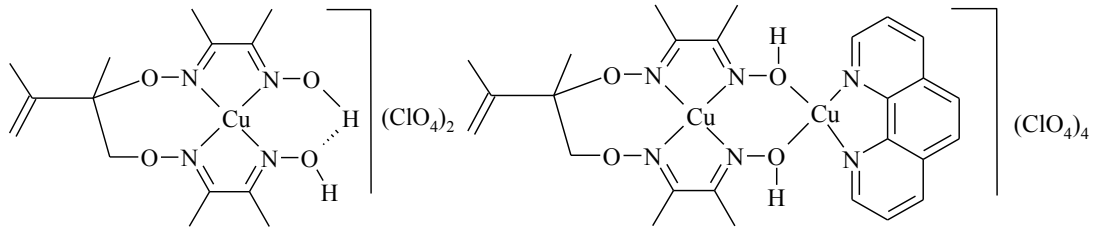
**Şekil 1.29:** Chakravorty (1974) tarafından sentezlenen etilendiamin ve izonitrosoasetilaseton arasında oluşan imino oksimin kompleksleri

Yatani ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmada, ikinci ligant olarak bir p<sub>z</sub>=pirazolat anyonunun ve bir p<sub>hta</sub>=ftalazinin kullanıldığı 2-[2-( $\alpha$ -piridil)etil]imino-3-bütanon oksimin köprülü dinükleer bakır(II) [Cu<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(p<sub>z</sub>)]ClO<sub>4</sub> (1) (Şekil 1.30) ve [Cu<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(p<sub>hta</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2) komplekslerini sentezlemişler, yapılarını X-ray kristalografisi tekniği kullanarak aydınlatmışlar ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen manyetik süsseptibilite ölçümlerinde her iki komplekste güçlü antiferromanyetik etkileşim gözlemişlerdir.



**Şekil 1.30:** Yatani ve arkadaşlarınca sentezlenen  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{pz})]^+$  kompleksi

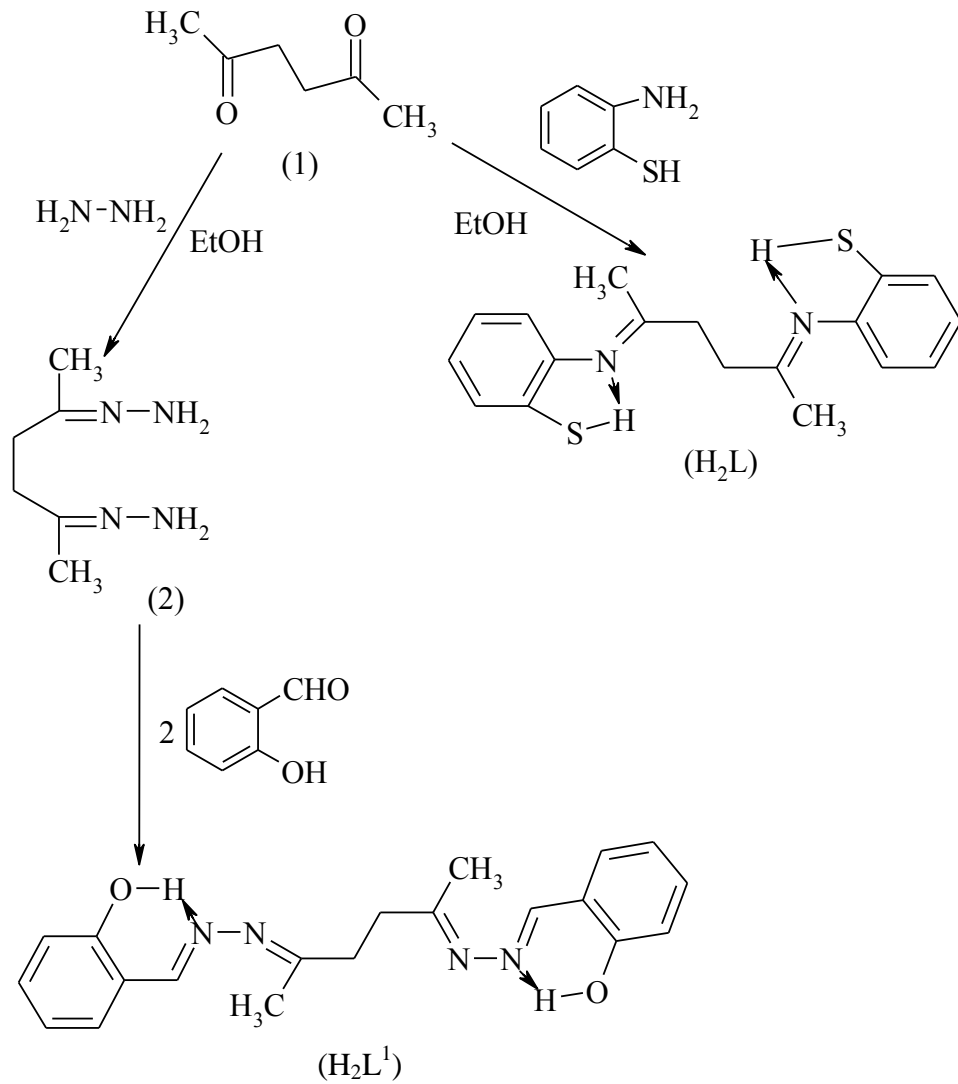
Karaböcek ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada, (2*E*,3*E*,6*R*,9*E*,11*E*)-6-izopropenil-3,6,10-trimetil-5,8-diokso-4,9-diazadodeka-3,9-dien-2,11-dion dioksim ( $\text{H}_2\text{hmdm}$ ) ligantı ile bu liganta ait mononükleer ve homodinükleer bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.31). Elementel analiz, steokiyometrik veriler ve spektroskopik datalar metal iyonlarının ligantlara oksim ve imin azot atomundan ( $\text{C}=\text{N}$ ) koordine olduğunu belirtmişlerdir. Dinükleer komplekslerde ise birinci Cu(II) iyonunun oksim ve imin grubundaki azot atomları üzerinden ikinci Cu(II) metalinin ise 1,10-fenantrolin azotu üzerinden bağ yaptıklarını belirtmişlerdir. Ligant ve mononükleer ve homodinükleer bakır(II) kompleksleri ( $\text{H}_2\text{hmdm}$ ) elementel analiz, manyetik süsseptibilite,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR ve kütle analizleri karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler ( $\text{H}_2\text{hmdm}$ ) ligantının ve komplekslerinin yapıyla uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir.



**Şekil 1.31:** Karaböcek ve arkadaşlarınca sentezlenen Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin genel gösterimi

Karaböcek ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 2,5-hekzadion ile *o*-aminotiyofenol ( $\text{H}_2\text{L}$ ) ve 2,5-hekzadion ile hidrazinhidrat ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) bileşiklerinin

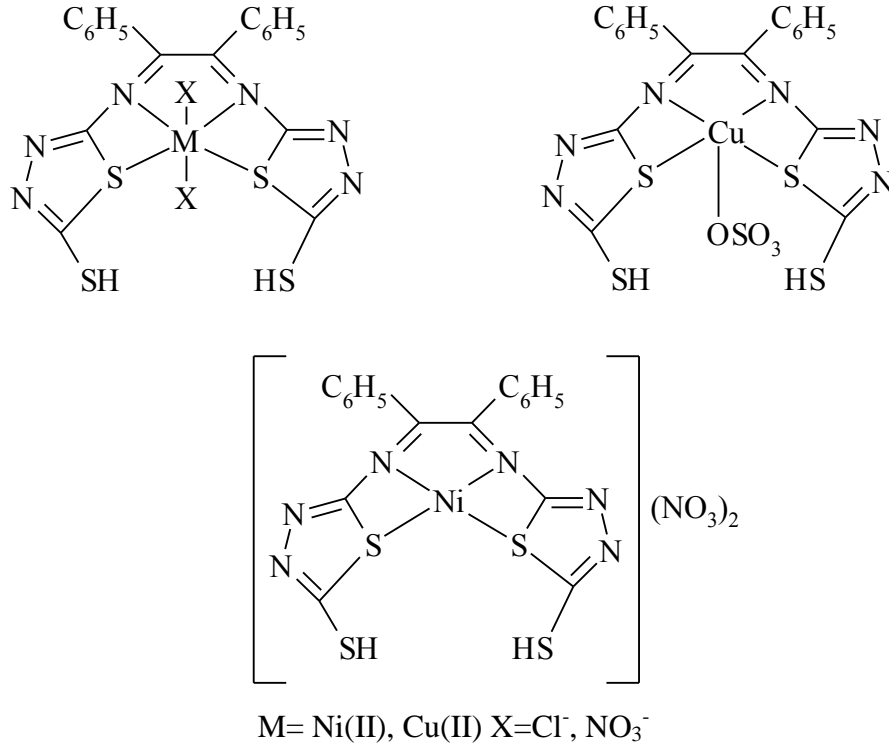
kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki yeni ligant sentezlenmiştir (Şekil 1.32). Bu ligantlara monomerik bakır(II) ve nikel (II) metalleri ilave ederek elementel analiz, manyetik moment ve kondüktometrik ölçüm,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, kütle ölçümleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Mononükleer metal kompleksleride ( $\text{H}_2\text{L}$ ) ve ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) ligantlarına bağlanma oranı 1:1 oranında bulunmuştur. Elementel analiz stokiyometrik ve spektroskopik datalar metal kompleks iyonlarının sülfür (-SH) ve (-OH) oksijen ve imin azot atomu ( $\text{C}=\text{N}$ ) üzerinden koordine olduklarını belirtmişlerdir.



**Şekil 1.32:** Karaböcek ve arkadaşlarınınca sentezlenen ( $\text{H}_2\text{L}$  ve  $\text{H}_2\text{L}^1$ ) ligantları

Chandra ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, benzil ve 5-amino-1,3,4-tiyodiazol-2-tiyol bileşiklerinin 1:2 mol oranında etanol içerisindeki tepkimesinden yeni bir schiff bazı ligantı olan benzil bis(5-amino-1,3,4- tiyodiazol-2-tiyol)'u

sentezlemişlerdir. Ligantın yapısı elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, kütle ve moleküler modelleme çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Sentezlenen liganta metal iyonları tiyol halkasındaki sülfür atomları ve imin grubundaki azot atomu üzerinden koordine olmuştur. Metal kompleksler elementel analiz, kondüktometrik ölçüm, manyetik süsseptibilite, FT-IR, elektronik spektrum, EPR, termal ve moleküler modelleme sistemi çalışmalarıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. [Cu(L)(SO<sub>4</sub>)] kompleksi kare piramidal, [Ni(L)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksi tetrahedral, geri kalan kompleksler oktahedral/tetragonal geometriye sahip oldukları bulunmuştur (Şekil 1.33). Sentezlenen ligant ve kompleksler patojenlere karşı çalışmalar yapılmış ve metal komplekslerin ligantlara göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

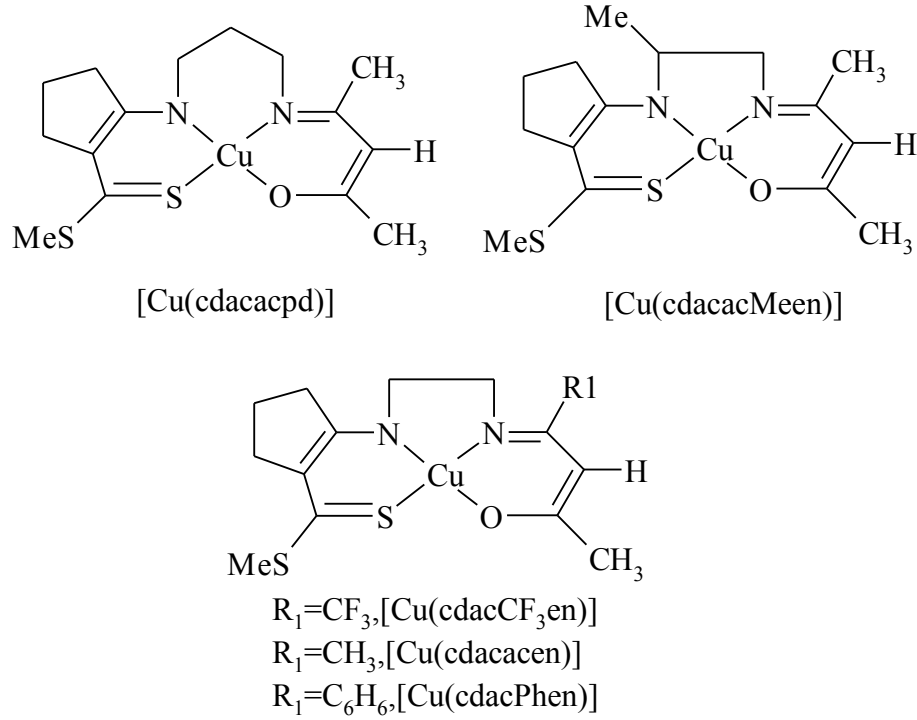


**Şekil 1.33:** Chandra ve diğ. (2015) tarafından sentezlenen metal komplekslerinin genel gösterimi

Esmailzadeh ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada, metil-2-(*N*-2'-aminoetan), (1-metil-2'-aminoetan), (3-aminopropilamino)siklopentenditiyokarboksilat'tan çıkılarak tetradent schiff bazlı 5 adet bakır(II) kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 1.34). Sentezlenen bileşiklerin yapılarını, manyetik ve spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Molar iletkenlik ve infrared spektrum verileri komplekslerin schiff baz ligantlarına



NNOS grupları üzerinden koordine olduklarını belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen manyetik süseptibilite çalışmalarında kompleksler için  $\mu_{\text{eff}}$  1.80-1.71 B.M. aralığında çıkmıştır bu da eşleşmemiş bir adet elektronun manyetik süseptibilite değerine karşılık gelmektedir. Komplekslerin yapılarını ve geometrik özelliklerini belirlenmesinde DFT hesaplama yöntemi ile çalışılmıştır. DFT sonuçlarına göre deneysel ve teorik verilerin yapıyla uyumlu oldukları belirtilmiştir.



**Şekil 1.34:** Esmailzadeh ve diğ. (2014) tarafından sentezlenen metal komplekslerinin genel gösterimi

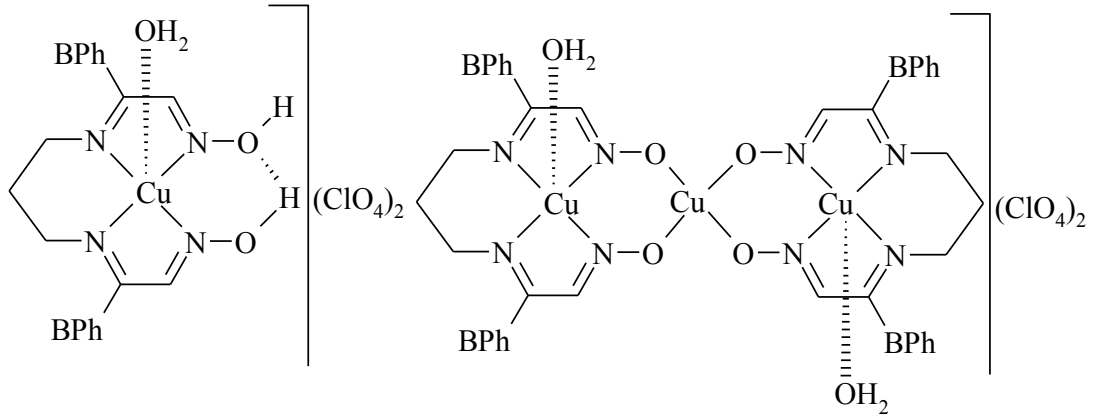
Karabacak ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada, 4-bütül benzoikası (4-BBA) bileşiğinin FT-IR 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  ve FT-Raman 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  spektrum aralığında ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Molekül yapısı optimize edilmiş, teorik olarak (DFT) kullanılarak B3LYP methodu ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapının özellikleri belirlenmiştir. Monomer ve dimer bileşikler de titreşim frekansları DFT metodundan elde edilen verileri ile deneysel veriler ile karşılaştırılmış ve deneysel ve teorik veriler birbiriyle uyum içerisinde oldukları bulunmuştur. Deneysel  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ -NMR verileri alınmış, teorik  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ -NMR verileri ise (GIAO) methodu kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 1.9). Bileşiklerin UV-visible spektrumları 200-400 nm aralığında alınmıştır ve elektronik özellikleri HOMO ve LUMO enerjileri TD-DFT yaklaşımı ile ölçülmüştür. Geometrik parametreler, bileşiklerin enerjileri,

harmonik titreşim frekansları, FT-IR ve Raman titreşimleri, kimyasal kayma ve absorpsiyon dalga boyları deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır.

**Tablo 1.9:** Karabacak ve arkadaşlarınca sentezlenen 4-BBA bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının deneysel ve teorik verileri

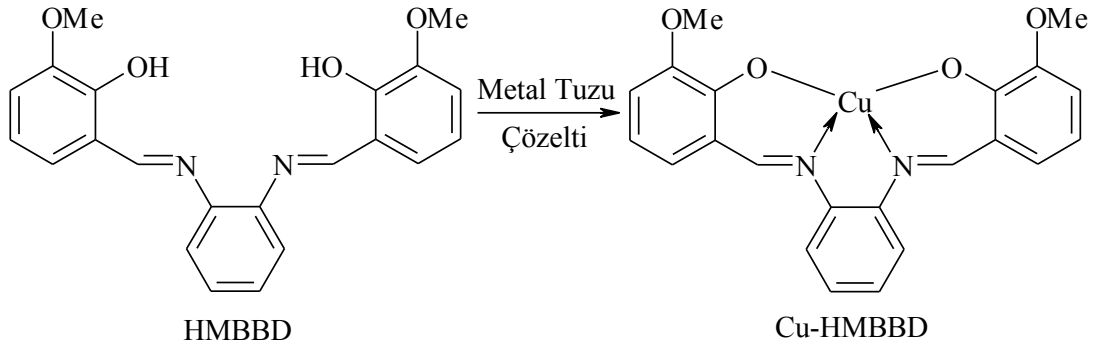
Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)	Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)
	DMSO	DMSO		DMSO	DMSO
H(7)	7.31	7.58	C(1)	128.90	133.72
H(8)	7.85	8.29	C(2)	148.19	157.45
H(12)	7.85	8.23	C(3)	128.90	128.87
H(13)	7.31	7.58	C(4)	129.80	136.83
H(18)	0.89	1.22	C(5)	128.74	128.76
H(19)	0.89	1.00	C(6)	129.80	135.74
H(20)	0.89	1.00	C(9)	167.76	172.60
H(21)	3.37	6.12	C(14)	35.21	37.79
H(22)	2.64	2.94	C(15)	33.19	31.41
H(23)	2.64	2.94	C(16)	22.16	27.49
H(24)	1.56	1.63	C(17)	14.17	15.13
H(25)	1.56	1.63			
H(26)	1.30	1.39			
H(27)	1.30	1.39			

Karipcin ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada,  $\text{AlCl}_3$  varlığında bifenili asetil klorür ile etkileştirerek 4-asetilbifenili sentezlemiş ve bazik ortamda alkin nitrit ile etkileştirerek 4-izonitrosoasetilbifenili elde etmişlerdir. 4-izonitrosoasetilbifenil ile 1,3-propandiaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu dioksim ligantı elde edilmiş ve bu ligantın mono- ve trinükleer bakır kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.35). Oda sıcaklığında ölçülen manyetik süsseptibilite sonuçlarına göre trinükleer bakır(II) kompleksi için 1.21 B.M. değeri bulunmuştur bu da kuvvetli moleküller arası antiferromanyetik spin etkileşiminin olduğunu göstermektedir. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ve spektroskopik ölçümlerle yapıları aydınlatılmış ve homotrinükleer Cu(II) kompleksinin optiksel absorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 1.35:** Karipcin ve arkadaşlarınınca sentezlenen mononükleer bakır(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  ve homotrinerikler bakır(II)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  bileşikleri

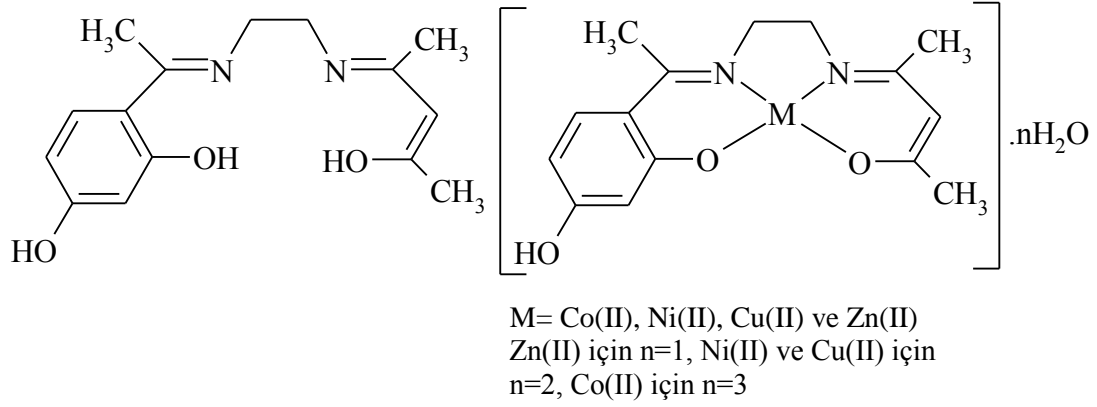
Routaray ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada, –ONNO– tipli tetradent schiff bazı olan *N,N'*-bis(2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit)benzen-1,2-diamin (HMBBD) ligantı sentezlenmiştir. Bu ligantın metanol içerisinde (Cu-HMBBD) mononükleer kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.36). X-ray difraktometre cihazı ile elde edilen sonuçlara göre kompleksin kare düzlem yapıda olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 1.36:** HMBBD ligantına ait mononükleer bakır kompleksi

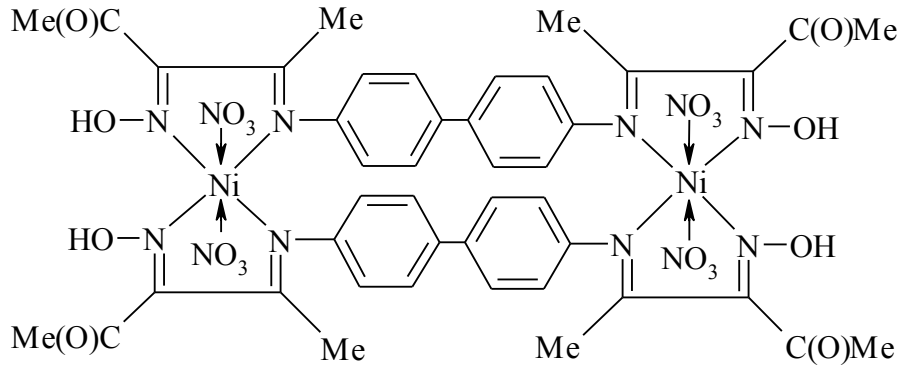
Ikechukwu ve Ajibade (2015) yaptıkları çalışmada, etilendiamin ile 2',4'-dihidroksiasetofenonun etanollü ortamda elde edilen çözeltisi yavaşça asetilaseton üzerine ilave edilmiş ve 4 saat reflux edilmiştir. Elde edilen liganta Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları ilave edilerek elementel analiz, iletkenlik, elektronik ve IR spektral, XRD ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 1.37). Mononükleer kompleksler fenolik ve azometin gruplarındaki oksijen ve azot atomları üzerinden koordine oldukları belirlenmiştir. Co(II) kompleksinin tetrahedral geometriye, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem geometriye sahip oldukları

bulunmuştur. Antibakteriyel çalışmalara göre metal komplekslerinin ligantlara göre daha aktif oldukları belirlenmiştir.



**Şekil 1.37:** Ikechukwu ve Ajibade (2015) tarafından sentezlenen Schiff baz ligantının ve metal komplekslerinin genel gösterimi

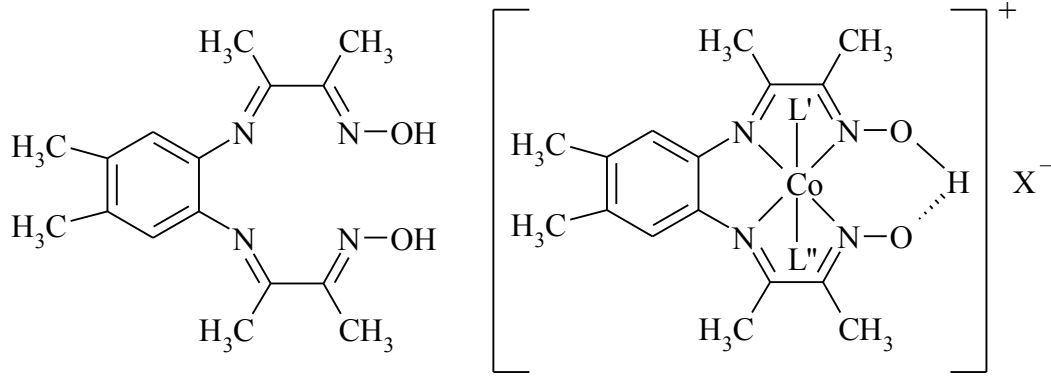
El-Tabl (2002) tarafından yapılan çalışmada Benzidinin ve diasetilmonooksim etanol içerisinde 2:1 mol oranında gerçekleştirilen tepkimesinden dört dişli  $\alpha$ -imino oksim ligantı ve bunun daha sonra nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) iyonlarıyla tepkimelerinden kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 1.38). Elde edilen kompleksler elementel analiz, iletkenlik, manyetik süsseptibilite, FT-IR, UV-Vis, termogravimetrik analiz ve elektron spin rezonans ölçümleri ile aydınlatılmıştır.



**Şekil 1.38:** El-Tabl tarafından sentezlenen Ni(II) kompleksi

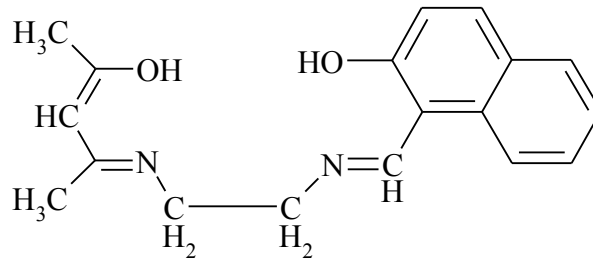
Bilgin ve Gök (2001) tarafından yapılan çalışmada, 2',3',3,8-tetrametil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksim ligantı diasetilmonooksimin ile 4,5-Dimetil-2,3-diaminobenzen'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu liganta kobalt(II) bromür hekzahidrat tuzu ilave edilerek dibromo [2',4',3,8-

tetrametil-5,6-benzo,4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksimato)- $N,N',N'',N'''$ ] kobalt(III) kompleksi oluşturulmuş, ligantın ve kompleksin yapısı  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR ve MS teknikleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 1.39).



**Şekil 1.39:** Gök ve Bilgin (2001) tarafından sentezlenen ligant ve komplekslerin genel gösterimi

Osovole ve diğ. (2008) çalışmalarında bir seri metal(II) kompleksleri içeren asimetrik schiff bazı sentezlemiştir. 2,4-pentadion, etilendiamin ve 2-hidroksinaftaldehit karışımından elde ettikleri Schiff bazı ligantları (Şekil 1.40) ile  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  asetat tuzlarını kullanarak kompleks oluşturmuşlar,  $\{\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OCH} : \text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{O})$ ,  $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  ve  $\text{Zn}(\text{II})$ , daha sonra bu kompleksleri alkol ortamında çözerek yine alkolde çözdükleri 2,2-bipiridin ve 1,10-fenantrolin bileşiklerini ayrı ayrı karıştırıp yeni kompleksler sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin mikroanaliz, manyetik süseptibilite, iletkenlik, FT-IR ve UV-Vis çalışmalarıyla yapılarını aydınlatmışlardır. Bileşiklerin bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitelerine bakmışlardır.



**Şekil 1.40:** Osovole ve diğ. (2008) tarafından sentezlenen ligantın genel gösterimi

## 2. MATERYAL METOT

### 2.1 Materyal

#### 2.1.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Sigma Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylede sodyum metali, bütıl nitrit, dietileter, sodyum asetat, hidroklorik asit, sodyum hidrosit, diklorometan, etanol, metanol, kloroform, dimetilsülfoksit, piridin, n-bütanol, 2-propanol, benzen, NaHCO<sub>3</sub>, asetik asit, etilasetat, hekzan, karbontetraklorür, 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon, 4'-metilasetofenon, asetofenon, aseton, trietilamin (ET<sub>3</sub>N), Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 1,2-fenilendiamin, 3,4-diaminotoluen, 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin, 1,10-fenantrolin monohidrat, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve CaCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Kristallendirme işlemlerinde etil alkol diğler deney basamaklarında mutlak etil alkol kullanılmıştır.

#### 2.1.2 Kullanılan Aletler

Erime Noktası Tayini :Stuart SMP10 Model (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

Termal Analiz :Shimadzu DTG-60/DTG-60A Termal Analiz Cihazı (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

Termal Analiz :Perkin-Elmer Diamond Model Termogravimetrik Analiz (TG/DTA) Cihazı (Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü/DENİZLİ)

Termal Analiz :Seiko SII TG/DTA 7200 Model (Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi/BURDUR)

Manyetik Süseptibilite :Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

NMR spektrofotometresi :Ultra Shield Plus 400 MHz /54 mm, "Ultra long hold time" Model (Fatih Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi/İSTANBUL)

NMR spektrofotometresi :Varian 400 MHz NMR Spectrometer Direct Drive Console Dell Precision 380 Model (Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü/İZMİR)

Infrared Spektrofotometresi :Perkin Elmer Marka FTIR-Spectrometer Spectrum Two Model (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

Kütle Spektrofotometresi :Agilent Micromass Quattro LC-MS/MS Model (Jasem Laboratuvar Sistem ve Çözümleri San. Tic. A.Ş./İSTANBUL)

Kütle Spektrofotometresi :Agilent LC/MSD Model (İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknik Araştırma Merkezi (İBTAM) İnönü Üniversitesi/MALATYA)

Kütle Spektrofotometresi :Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Model (Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü/KOCAELİ)

Kütle Spektrofotometresi :Thermo TSQ Quantum Access Max. (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı/RİZE)

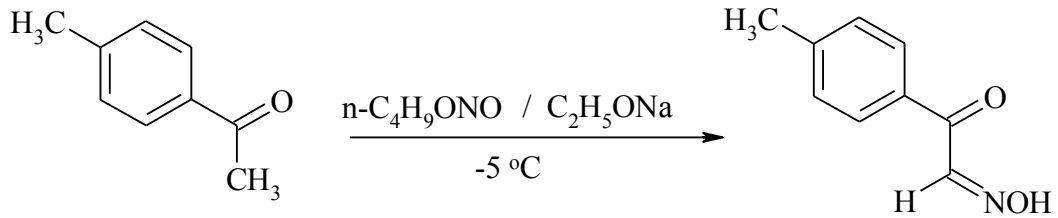
İletkenlik Ölçümleri :WTW inoLab Cond 7110 Model (Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü/DENİZLİ)

## 2.2 Deneysel Bölüm

### 2.2.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi

#### 2.2.1.1 İzonitrosometil-p-tolil keton'un Sentezi [ $H_1L^1$ ]

Literatürdeki bilgilerin ışığında, 4'-metilasetofenondan çıkılarak izonitrosometil-p-tolil keton sentezlendi (Sevindir 1992) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: [ $H_1L^1$ ] bileşiğinin sentez reaksiyonu

Verim : 8.65 g (%53), e.n.:108-110 °C

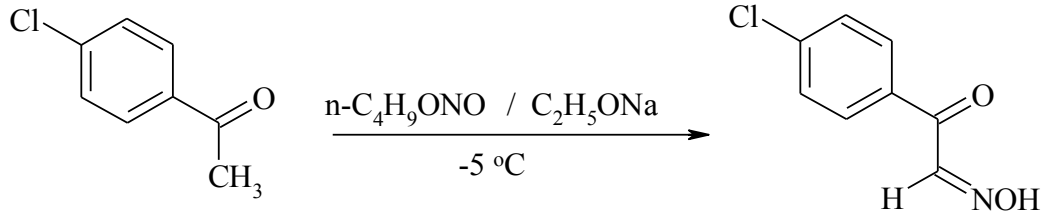
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :3231 (-OH), 1606 (C=N), 2918 (-C-H), 967 (=N-O-), 752 (-C-H), 1671 (-C=O).

İzonitrosometil-p-tolil keton; Etanol, DMSO ve DMF'de çözünür, CHCl<sub>3</sub> ve CCl<sub>4</sub>'de az çözünür, suda çözünmez.

#### 2.2.1.2 İzonitroso-p-kloroasetofenon'un Sentezi [ $H_1L^2$ ]

Literatürdeki bilgilerin ışığında, 4'-kloroasetofenondan çıkılarak izonitroso-p-kloroasetofenon sentezlendi (Pekacar 1994) (Şekil 2.2).





**Şekil 2.2:**  $[H_1L^2]$  bileşiğinin sentez reaksiyonu

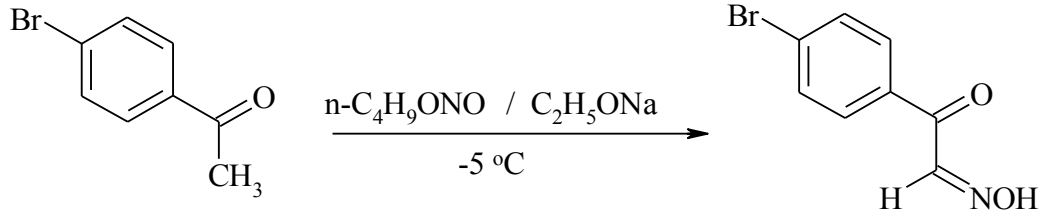
Verim : 13.77 g (%75), e.n.:158-160 °C

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :3232 (-OH), 1606 (C=N), 2918 (-C-H), 966 (=N-O-), 751 (-C-H), 1671 (-C=O), 680 (C-Cl)

İzonitroso-p-kloroasetofenon; Etanol, DMSO ve DMF’de çözünür,  $CHCl_3$  ve  $CCl_4$ ’de az çözünür, suda çözünmez.

### 2.2.1.3 İzonitroso-p-bromoasetofenon’un Sentezi $[H_1L^3]$

Literatürdeki bilgilerin ışığında, 4’-bromoasetofenondan çıkılarak izonitroso-p-bromoasetofenon sentezlendi (Pekacar 1994) (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3:**  $[H_1L^3]$  bileşiğinin sentez reaksiyonu

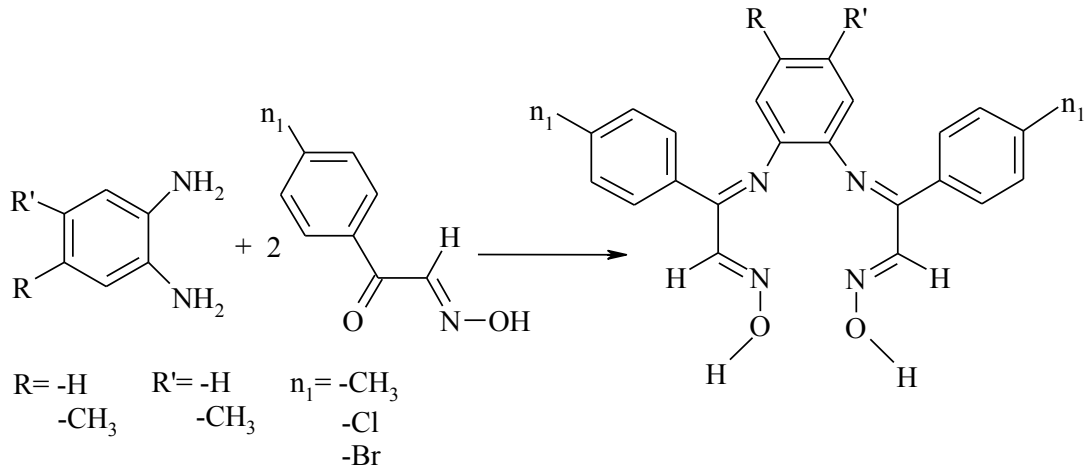
Verim : 12.65 g (%73), e.n.:160-162 °C

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :3225 (-OH), 1597 (C=N), 3092 (-C-H), 985 (=N-O-), 733 (-C-H), 1671 (-C=O), 479 (C-Br).

İzonitroso-p-bromoasetofenon; Etanol, DMSO ve DMF’de çözünür,  $CHCl_3$  ve  $CCl_4$ ’de az çözünür, suda çözünmez.

## 2.2.2 Ligantların Sentezi

Klasik yöntemle elde edilen 30 mmol izonitrosometil-p-tolil keton, izonitroso-p-kloroasetofenon, izonitroso-p-bromoasetofenon türevleri 30 mL mutlak alkolde çözüldü. Bu çözeltiye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 15 mmol (1,6221 g; 1-2 fenilendiamin, 1,8325 g; 3,4-diaminotoluen ve 2,043 g; 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin) 15 mL mutlak alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi (Etil asetat/n-Hekzan, 1/5). Meydana gelen ürün süzüldü ve su ile yıkandıktan sonra etil alkol-su (1/1) karışımında kristallendirildi. (Şekil 2.4). Elde edilen ürün dietileter ile yıkanıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur. Tablo 2.1'deki gösterim şekline göre kaydına rastlanmayan 7 farklı iminooksimli ligant sentezlenmiştir.

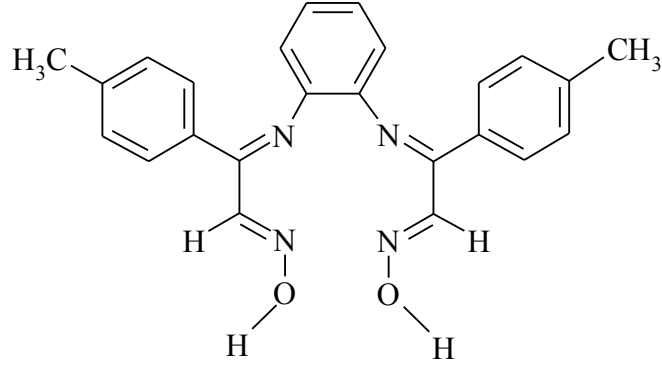


Şekil 2.4: Ligantların genel gösterimi

Tablo 2.1: Ligantların şematize edilmiş gösterimi

Ligant	R	R'	n <sub>1</sub>
H <sub>2</sub> L <sup>4</sup>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> L <sup>5</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> L <sup>6</sup>	-H	-H	-Cl
H <sub>2</sub> L <sup>7</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Cl
H <sub>2</sub> L <sup>8</sup>	-H	-H	-Br
H <sub>2</sub> L <sup>9</sup>	-H	-CH <sub>3</sub>	-Br
H <sub>2</sub> L <sup>10</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Br

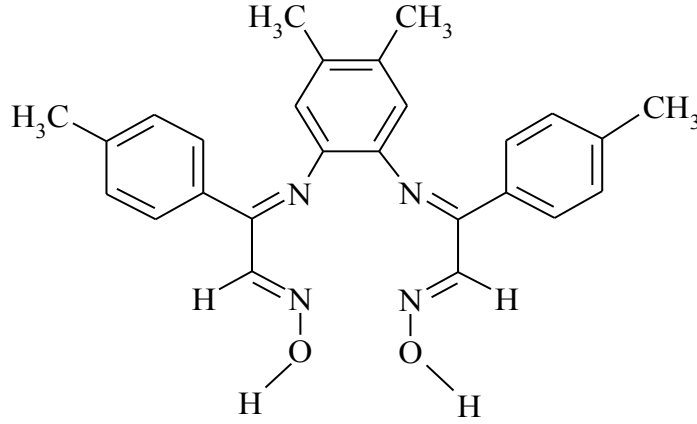
### 2.2.2.1 [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)][H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>]



Şekil 2.5: [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

<b>Verim</b>	: %81
<b>E.N.</b>	:101 °C
<b>IR</b>	: 3230 (-OH), 1672 (C=N) <sub>imin</sub> , 1607 (C=N) <sub>oksim</sub> , 2917 (C-H <sub>Ar</sub> ), 992 (=N-O-), 730 (-C-H), 1586 (C=C <sub>Ar</sub> ).
<b>Kütle</b>	: C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> için, Hesaplanan (ESI) m/z: 398,4 Bulunan (ESI) m/z: 396,2
<b>Elementel Analiz</b>	:Hesaplanan (%) C: 72.34; H: 5.57; N: 14.06 :Bulunan (%) C: 72.25; H: 5.19; N: 14.67
<b><sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ</b>	: 9.31 (s, 2H, O-H), 8.16-7.37 (m, 12H, Ar-H), 8.12 (s, 2H, H-C=N), 2,46 (s, 6H, Ar-CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ</b>	: 151.83 (C=N <sub>imin</sub> ), 143.26 (C=N <sub>oksim</sub> ), 141.38, 140.51, 133.94, 130.21, 129.89, 129.51, 129.31, 129.05, 127.42, (C <sub>aromatik</sub> ), 21.43 (Ar-CH <sub>3</sub> ).

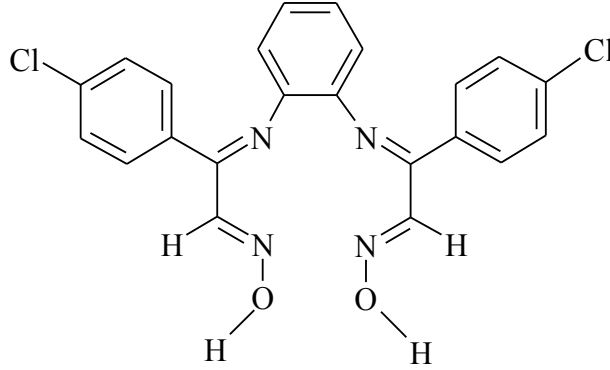
2.2.2.2 [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]  
[H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>]



Şekil 2.6: [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

- Verim** : %85
- E.N.** :138 °C
- IR** : 3148 (-OH), 1689 (C=N)<sub>imin</sub>, 1627 (C=N)<sub>oksim</sub>, 2915 (C-H<sub>Ar</sub>), 990 (=N-O-), 715 (-C-H), 1535 (C=C<sub>Ar</sub>).
- Kütle** : C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> için,  
Hesaplanan (ESI) m/z: 426,5  
Bulunan (ESI) m/z: 425,3
- Elementel Analiz** :Hesaplanan (%) C: 73.22; H: 6.14; N: 13.14  
:Bulunan (%) C: 73.42; H: 6.49; N: 13.34
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 9.20 (s, 2H, O-H), 8.07-7.34 (m, 10H, Ar-H), 7.88 (s, 2H, H-C=N), 2.50 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 6H, Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 149.61 (C=N<sub>imin</sub>), 141.83 (C=N<sub>oksim</sub>), 141.08, 140.97, 140.59, 136.09, 135.47, 129.22, 128.55, 128.51, 128.13 (C<sub>aromatik</sub>), 20.36 (Ar-CH<sub>3</sub>), 20,35 (Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).

### 2.2.2.3 [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)][H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>]



Şekil 2.7: [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

**Verim** : %57

**E.N.** :144 °C

**IR** : 3232 (-OH), 1668 (C=N)<sub>imin</sub>, 1584 (C=N)<sub>oksim</sub>, 2989 (C-H<sub>Ar</sub>), 1012 (=N-O-), 714 (-C-H), 674 (C<sub>Ar</sub>-Cl),1568 (C=C<sub>Ar</sub>).

**Kütle** : C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> için,

Hesaplanan (ESI) m/z: 435,2

Bulunan (ESI) m/z: 435,0

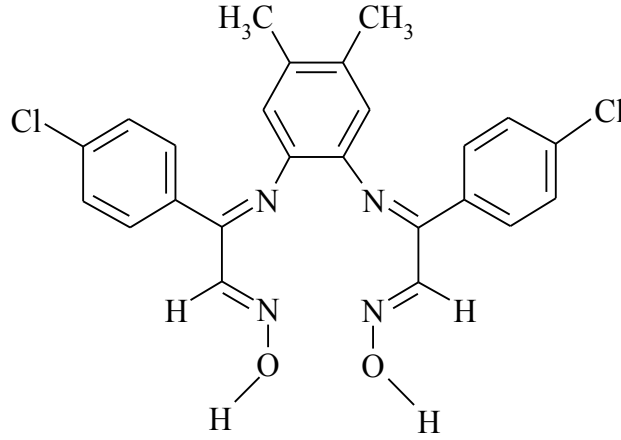
**Elementel Analiz** :Hesaplanan (%) C: 60.15; H: 3.67; N: 12.75

:Bulunan (%) C: 60.25; H: 3.73; N: 12.74

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 9.29 (s, 2H, O-H), 8.16-7.52 (m, 12H, Ar-H), 8.14 (s, 2H, H-C=N).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 150.52 (C=N<sub>imin</sub>), 142.82 (C=N<sub>oksim</sub>), 142.16, 141.59, 136.54, 135.11, 130.45, 129.76, 129.36, 129.12, 128.73 (C<sub>aromatik</sub>).

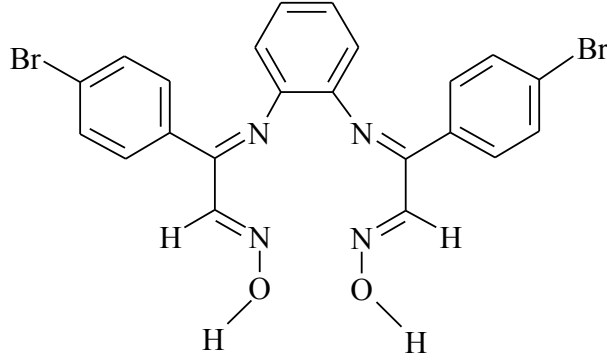
2.2.2.4 [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]  
[H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>]



Şekil 2.8: [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

- Verim** : %59
- E.N.** : 167 °C
- IR** : 3172 (-OH), 1627 (C=N)<sub>imin</sub>, 1592 (C=N)<sub>oksim</sub>, 2972 (C-H<sub>Ar</sub>), 1000 (=N-O-), 717 (-C-H), 675 (C<sub>Ar</sub>-Cl), 1533 (C=C<sub>Ar</sub>).
- Kütle** : C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> için,  
Hesaplanan (ESI) m/z: 467,3  
Bulunan (ESI) m/z: 467,3
- Elementel Analiz** : Hesaplanan (%) C: 61.68; H: 4.31; N: 11.99  
: Bulunan (%) C: 62.07; H: 4.74; N: 11.52
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 9.16 (s, 2H, O-H), 8.10-7.49 (m, 10H, Ar-H), 7.51 (s, 2H, H-C=N), 2.49 (s, 6H, Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 149.63 (C=N<sub>imin</sub>), 141.76 (C=N<sub>oksim</sub>), 141.07, 140.60, 140.40, 135.88, 132.17, 128.74, 128.54, 128.12, 124.48 (C<sub>aromatik</sub>), 21.38 (Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).

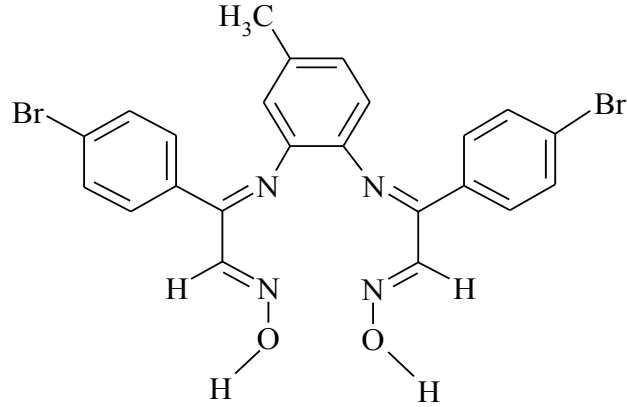
### 2.2.2.5 [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)][H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>]



Şekil 2.9: [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

<b>Verim</b>	: %57
<b>E.N.</b>	:145 °C
<b>IR</b>	: 3230 (-OH), 1672 (C=N) <sub>imin</sub> , 1598 (C=N) <sub>oksim</sub> , 3092 (C-H <sub>Ar</sub> ), 1009 (=N-O-), 734 (-C-H), 480 (C <sub>Ar</sub> -Br),1583 (C=C <sub>Ar</sub> ).
<b>Kütle</b>	: C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> için, Hesaplanan (ESI) m/z: 528,1 Bulunan (ESI) m/z: 528,0
<b>Elementel Analiz</b>	:Hesaplanan (%) C: 50.03; H: 3.05; N: 10.61 :Bulunan (%) C: 49.79; H: 3.02; N: 10.86
<b><sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ</b>	: 9.29 (s, 2H, O-H), 8.12-7.68 (m, 12H, Ar-H), 8.09 (s, 2H, H-C=N).
<b><sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ</b>	: 150.59 (C=N <sub>imin</sub> ), 142.76 (C=N <sub>oksim</sub> ), 142.18, 135.56, 132.32, 130.47, 129.80, 129.57, 129.13, 128.97, 124.97 (C <sub>aromatik</sub> ).

### 2.2.2.6 [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)][H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>]



Şekil 2.10: [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

**Verim** : %74

**E.N.** :69 °C

**IR** : 3233 (-OH), 1673 (C=N)<sub>imin</sub>, 1599 (C=N)<sub>oksim</sub>, 2914 (C-H<sub>Ar</sub>), 1044 (=N-O-), 734 (-C-H), 480 (C<sub>Ar</sub>-Br),1583 (C=C<sub>Ar</sub>).

**Kütle** : C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> için,

Hesaplanan (ESI) m/z: 542,2

Bulunan (ESI) m/z: 541,3

**Elementel Analiz** :Hesaplanan (%) C: 50.95; H: 3.35; N: 10.33

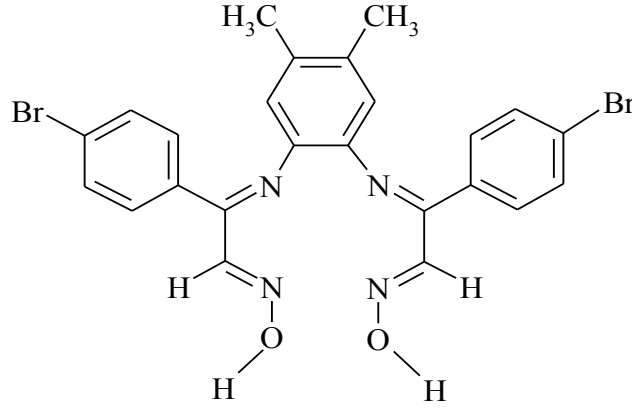
:Bulunan (%) C: 50.65; H: 3.28; N: 10.30

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) δ** : 12.75 (s, 1H, O-H), 9.50 (s, 1H, O-H), 8.00-7.70 (m, 11H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, H-C=N), 8.26 (s, 1H, H-C=N), 2.57 (s, 3H, Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO) δ**: 187.96 (C=N<sub>imin</sub>), 150.81 (C=N<sub>imin</sub>), 148.88 (C=N<sub>oksim</sub>), 142.55 (C=N<sub>oksim</sub>), 141.79, 141.45, 140.86, 139.79, 135.58, 134.59, 133.13, 132.44, 132.40, 131.70, 131.63, 129.03, 128.93, 128.78, 128.40, 128.35, 127.71, 125.03 (C<sub>aromatik</sub>), 21.95 (Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).



2.2.2.7 [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]  
[H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>]



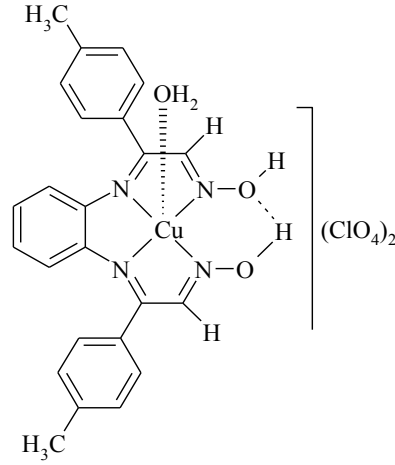
Şekil 2.11: [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

- Verim** : %48
- E.N.** : 145 °C
- IR** : 3172 (-OH), 1658 (C=N)<sub>imin</sub>, 1628 (C=N)<sub>oksim</sub>, 2971 (C-H<sub>Ar</sub>), 1004 (=N-O-), 737 (-C-H), 495 (C<sub>Ar</sub>-Br), 1586 (C=C<sub>Ar</sub>).
- Kütle** : C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,  
Hesaplanan (ESI) m/z: 556,2  
Bulunan (ESI) m/z: 553,0
- Elementel Analiz** : Hesaplanan (%) C: 51.82; H: 3.62; N: 10.07  
: Bulunan (%) C: 51.64; H: 3.97; N: 9.82
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ** : 9.16 (s, 2H, O-H), 8.04-7.65 (m, 10H, Ar-H), 7.86 (s, 2H, H-C=N), 2.50 (s, 6H, Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR (DMSO) δ** : 148.90 (C=N<sub>imin</sub>), 142.31 (C=N<sub>oksim</sub>), 141.05, 140.52, 140.19, 135.46, 131.99, 129.13, 128.02, 127.69, 123.86 (C<sub>aromatik</sub>), 19.81 (Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub>).

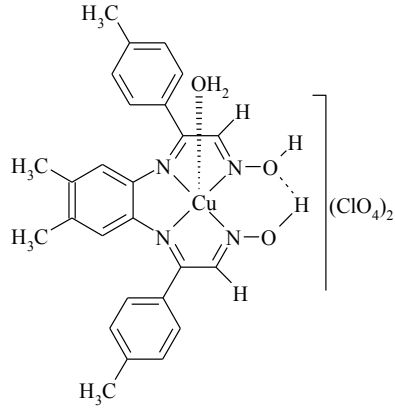
## 2.2.3 Komplekslerin Sentezi

### 2.2.3.1 Mononükleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu(H<sub>2</sub>L)] Sentezi

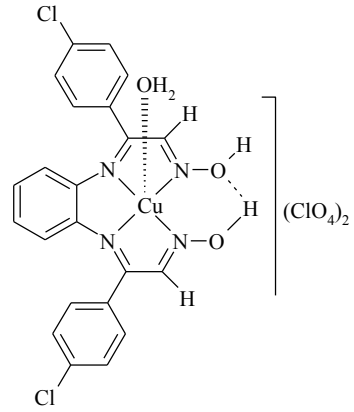
1 mmol (0,37 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 10 mL asetondaki çözeltisine yine 10 mL asetonda çözülmüş olan 1 mmol ligant ilave edildikten sonra karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi (Etil Asetat/n-Hekzan, 1/5) ve 1 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışım süzüldü ve süzüntü soğutularak oluşan kompleks süzüldü ve su, dietileter ile yıkayıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen mononükleer Cu(II) kompleksleri Şekil 2.12a-2.12g'de sırası ile verilmiştir.



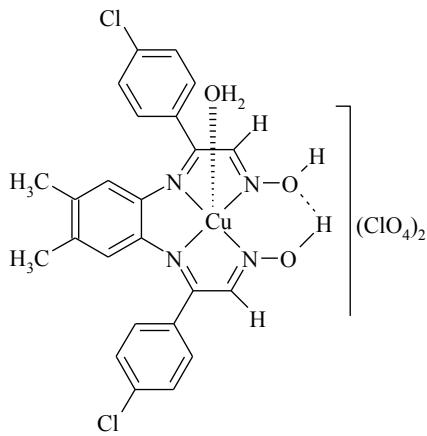
**Şekil 2.12a:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi



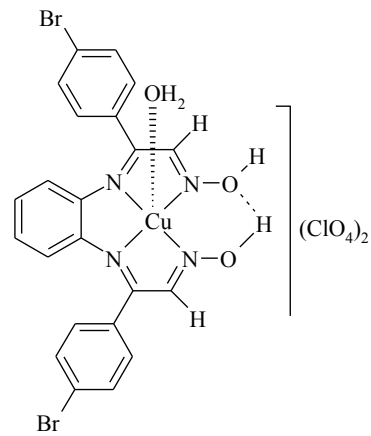
**Şekil 2.12b :** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi



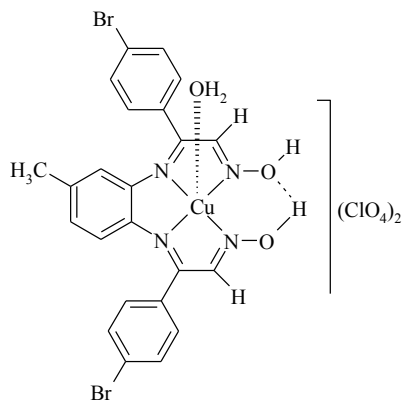
**Şekil 2.12c :** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi



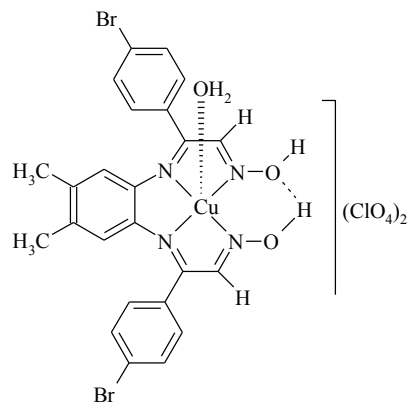
**Şekil 2.12d:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin -bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.12e:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi



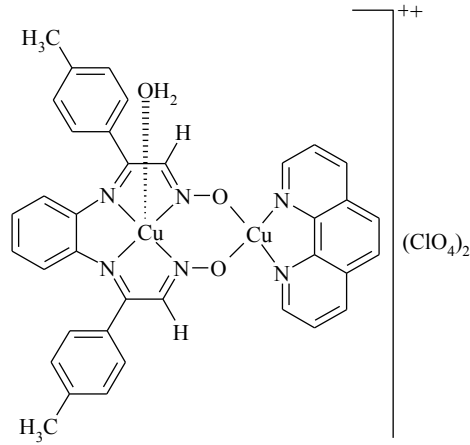
**Şekil 2.12f:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi



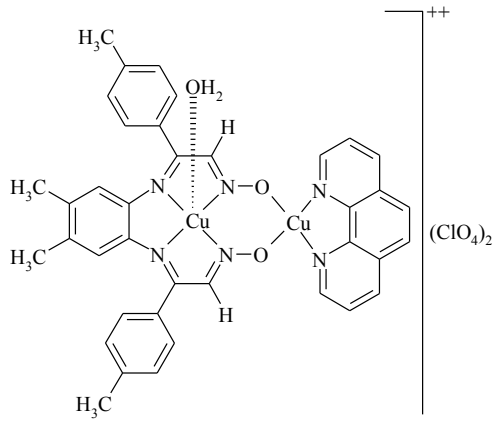
**Şekil 2.12g:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksi

### 2.2.3.2 Homodinükler Cu(II) Komplekslerinin [Cu(H<sub>2</sub>L)Cu(phen)] Sentezi

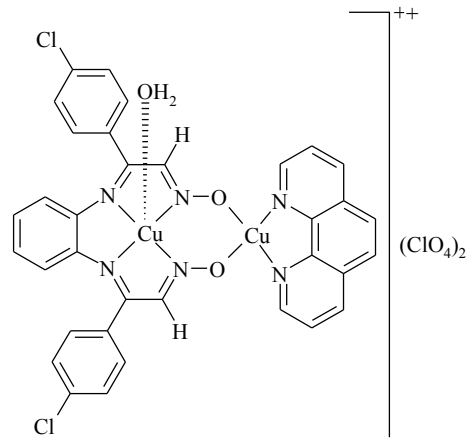
1 mmol mononükler bakır kompleksi 20 mL metil alkolde çözülüp üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin (Et<sub>3</sub>N) ilave edilip elde edilen karışım 30 dakika karıştırıldı. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL metil alkolde çözülerek hazırlanan 1 mmol (0,37 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 1 mmol (0,2 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edildi. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi (Etil Asetat/n-Hekzan, 1/5). Daha sonra çözelti sıcak olarak süzüldü ve süzüntü yavaşça konsantre edildi. Çöken katı madde su ve dietileter ile yıkanıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen homodinükler Cu(II) kompleksleri Şekil 2.13a-2.13g'de sırası ile verilmiştir.



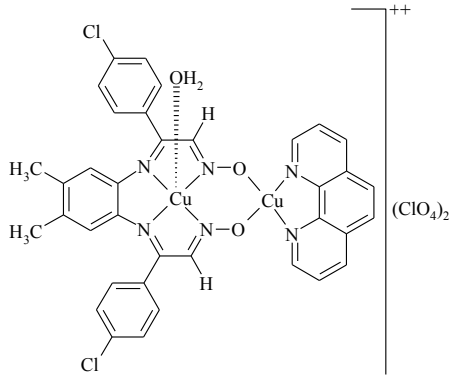
**Şekil 2.13a:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homodinükler Cu(II) kompleksi



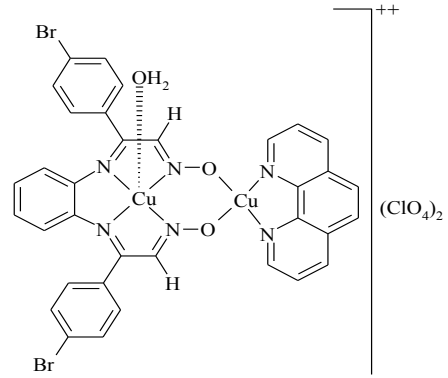
**Şekil 2.13b:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi



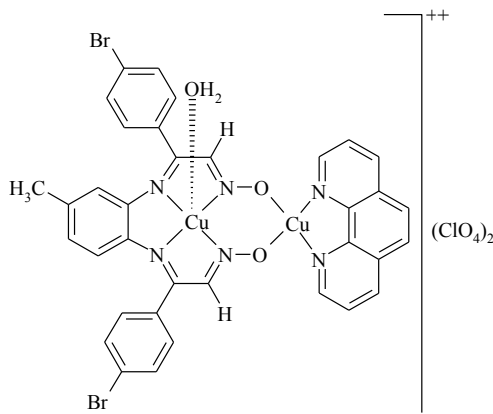
**Şekil 2.13c:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi



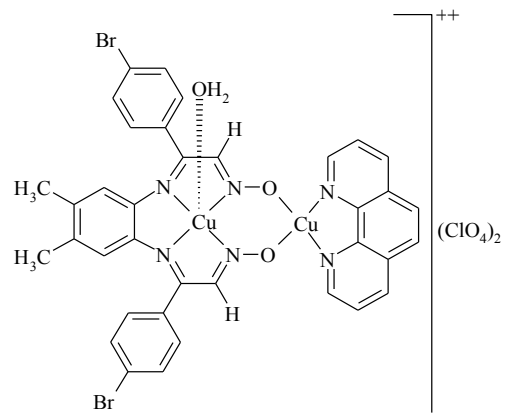
**Şekil 2.13d:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.13e:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.13f:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi

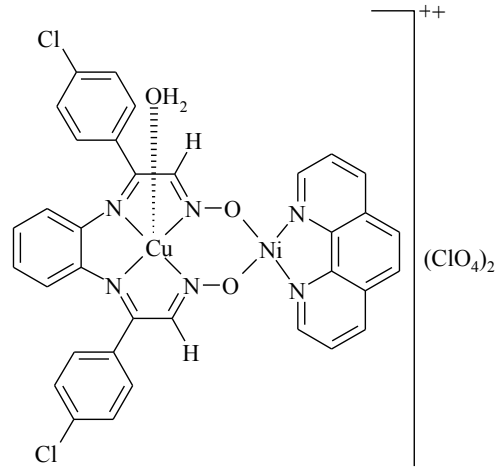


**Şekil 2.13g:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksi

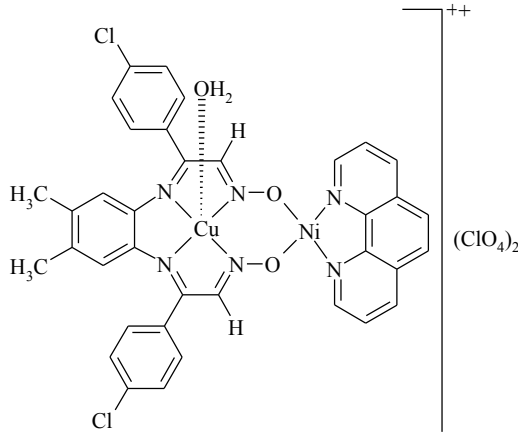
### 2.2.3.3 Heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) Komplekslerinin [Cu(H<sub>2</sub>L)Ni(phen)]

#### Sentezi

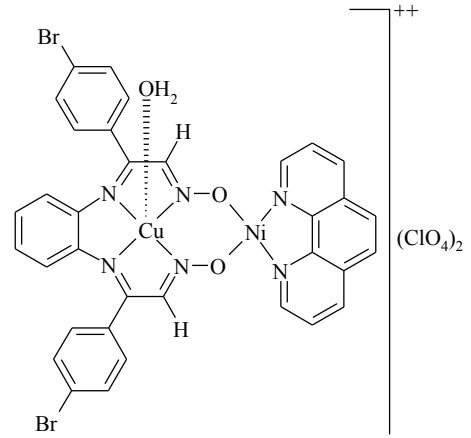
1 mmol mononükleer bakır kompleksi 20 mL metil alkolde çözülüp üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin (Et<sub>3</sub>N) ilave edilip elde edilen karışım 30 dakika karıştırıldı. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL metil alkolde çözülerek hazırlanan 1 mmol (0,366 g) Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ve 1 mmol (0,2 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edildi. Daha sonra karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi (Etil Asetat/n-Hekzan, 1/5). Daha sonra çözelti sıcak olarak süzüldü ve süzüntü yavaşça konsantre edildi. Çöken katı madde su ve dietileter ile yıkayıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen heterodinükleer Cu(II) kompleksleri Şekil 2.14a-2.14e'de sırası ile verilmiştir.



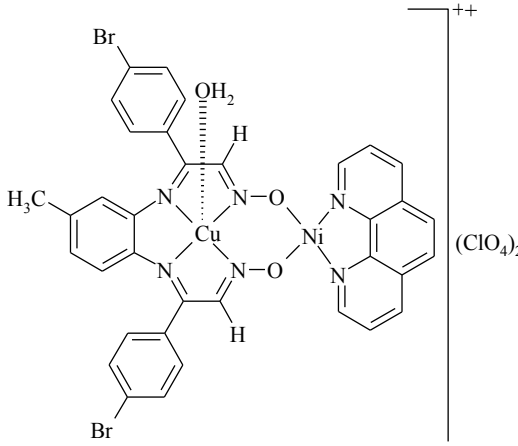
Şekil 2.14a: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi



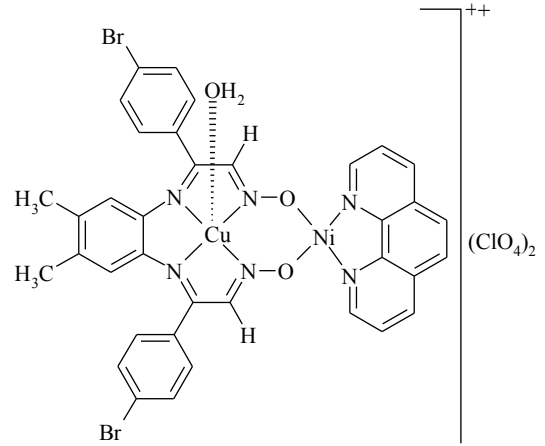
**Şekil 2.14b:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.14c:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.14d:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi

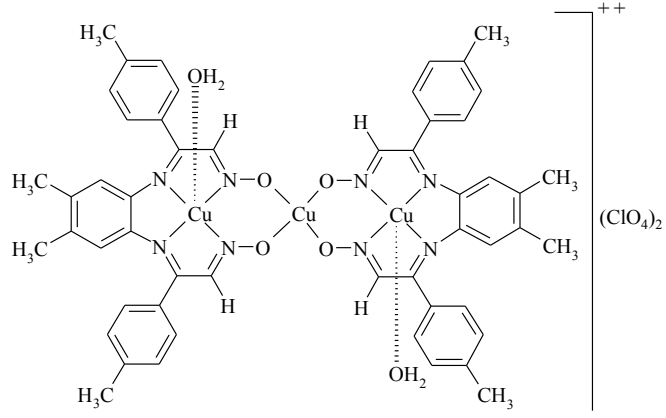


**Şekil 2.14e:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksi

### 2.2.3.4 Homotrinerikler Cu(II) Komplekslerinin [Cu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>] Sentezi

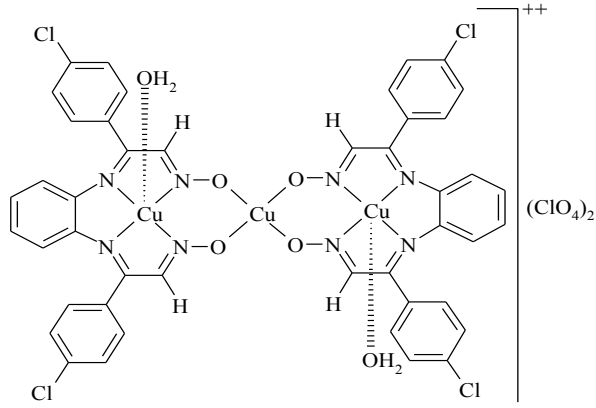
1 mmol mononükleer bakır kompleksi 25 mL metil alkolde çözülüp üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin (Et<sub>3</sub>N) ilave edilip elde edilen karışım 1 saat karıştırıldı. Karışımın üzerine daha sonra 10 mL metil alkolde çözülerek hazırlanan 0,5 mmol (0,19 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edildi. Daha sonra karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi (Etil Asetat/n-Hekzan, 1/5). Daha sonra çözelti sıcak olarak süzüldü ve süzüntü yavaşça konsantre edildi. Çöken katı madde

su ve dietiler ile yıkanıp  $P_2O_5$  üzerinde kurutuldu. Sentezlenen homotrinükler Cu(II) kompleksleri Şekil 2.15a-2.15e’de sırası ile verilmiştir.

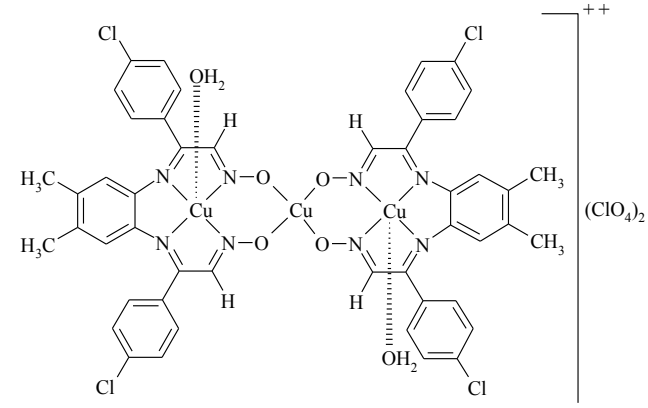


**Şekil 2.15a:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]’un homotrinükler Cu(II) kompleksi

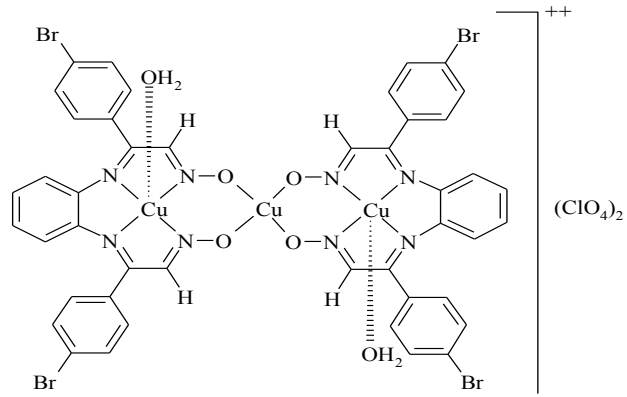




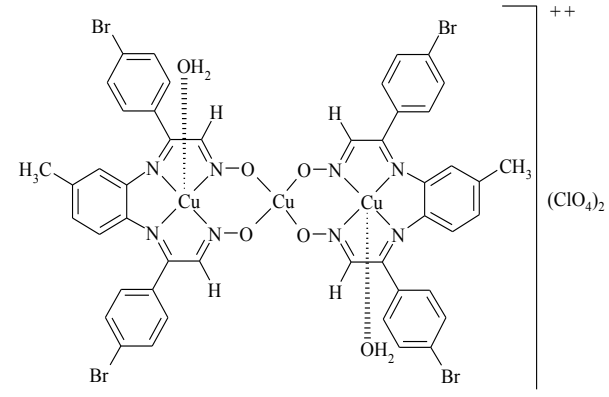
**Şekil 2.15b:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homotrinerükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.15c:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homotrinerükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.15d:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinerükleer Cu(II) kompleksi



**Şekil 2.15e:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinerükleer Cu(II) kompleksi

### 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan oksim türevli malzemeler deneysel kısımda açıklandığı gibi sentezlenmiştir. Yapıların doğruluğu önceki verilerle karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Çalışmada planladığımız oksim türevlerini sentezlemek için ilk olarak 4'-kloroasetofenon, 4'-bromoasetofenon ve 4'-metilasetofenon nitrosoloma yoluyla izonitrosooksimler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin erime noktaları literatürde belirtildiği gibi sırasıyla 158, 162 ve 108 °C olarak tespit edilmiştir. Başlangıç maddelerinin hepsinin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve LC-MS ölçümleri yapılmış ve ligantların sentezinde kullanılmıştır. Başlangıç maddelerinin FT-IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları sırasıyla Ek A'da gösterilmiştir.

İzonitrosoasetofenon türevlerinin farklı aromatik aminler (3,4-diaminotoluen, 1,2-fenilendiamin ve 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin) ile reaksiyonlarından yedi yeni ligant sentezlenmiştir. Schiff bazlı ligantlara Cu(II) ve Ni(II) metal tuzlarının ilavesiyle 24 yeni homo ve heterodinükleer bakır(II) kompleksi elde edilmiştir. Sentezlenen ligantların ve komplekslerin yapıları <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik, termogravimetrik analiz (TGA) ve LC-MS ölçümleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Tüm ligantların FT-IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, termogravimetrik analiz (TGA) diyagramları ve LC-MS spektrumları Ek B'de, komplekslerin FT-IR spektrumları Ek C'de yer almaktadır. Bazı komplekslerin termogravimetrik analiz (TGA) diyagramları ve LC-MS spektrumları sırasıyla Ek D ve Ek E'de gösterilmiştir. 6-31G(d,p) baz seti ile DFT/B3LYP yöntemi kullanarak hesaplanan FT-IR titreşim verileri ile deneysel veriler Ek F'de yer almaktadır.

### 3.1 Erime Noktası, Renk, Elementel Analiz ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligantların verimleri, erime noktaları, renkleri ve kütle spektrum verileri Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Ligantların analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	E.N. °C	Verim %	Renk	Kütle
[H <sub>1</sub> L <sup>1</sup> ] C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	109	53	Koyu sarı	163,17[M-1] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	101	81	Açık Kahve	398,45[M-2] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	138	85	Hardal Sarısı	426,51[M-1] <sup>+</sup>
[H <sub>1</sub> L <sup>2</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	159	75	Açık Sarı	183,59[M] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	144	57	Açık Kahve	439,29[M] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	167	59	Koyu Sarı	467,34[M] <sup>+</sup>
[H <sub>1</sub> L <sup>3</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>2</sub>	161	73	Açık Sarı	228,04[M-1] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	145	57	Krem	528,19[M] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ] C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	69	74	Açık Hardal Sarısı	542,22[M-1] <sup>+</sup>
[H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	145	48	Açık Krem	556,24[M-3] <sup>+</sup>

Ligantların verimlerinin dağılım aralığı %85-48 dir. En düşük verim %48 ile [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğine ait iken en yüksek verim %85 ile [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>] [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğine aittir. Deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçlarıyla teorik olarak bulunan elementel analiz sonuçları birbirleriyle uyum içersindedir. Sentezlenen komplekslerin verimleri, bozunma noktaları, renkleri, iletkenlik değerleri, manyetik susseptibilite ve kütle spektrum verileri Tablo 3.2’de verilmiştir. Komplekslerin verimlerinin dağılım aralığı %67-22

arasındadır. Erime noktalarının dağılım aralığı ligantlarda 69-167°C’de gözlenirken komplekslerde ise erime noktası gözlenememiştir. Buna karşılık bozunma noktası 163-276°C arasında çıkmıştır. Bütün ligantlar etanol, metanol, kloroform, DMSO çözünür, aseton, diklorometan da az çözünür, hekzan ve eter de çözünmez. Kompleksler ise metanol, aseton ve kloroformda çözünür, diklorometan ve etanol de az çözünür, etil asetat, eter, su ve hekzan da çözünmez.

**Tablo 3.2:** Komplekslerin analitik ve fiziksel verileri

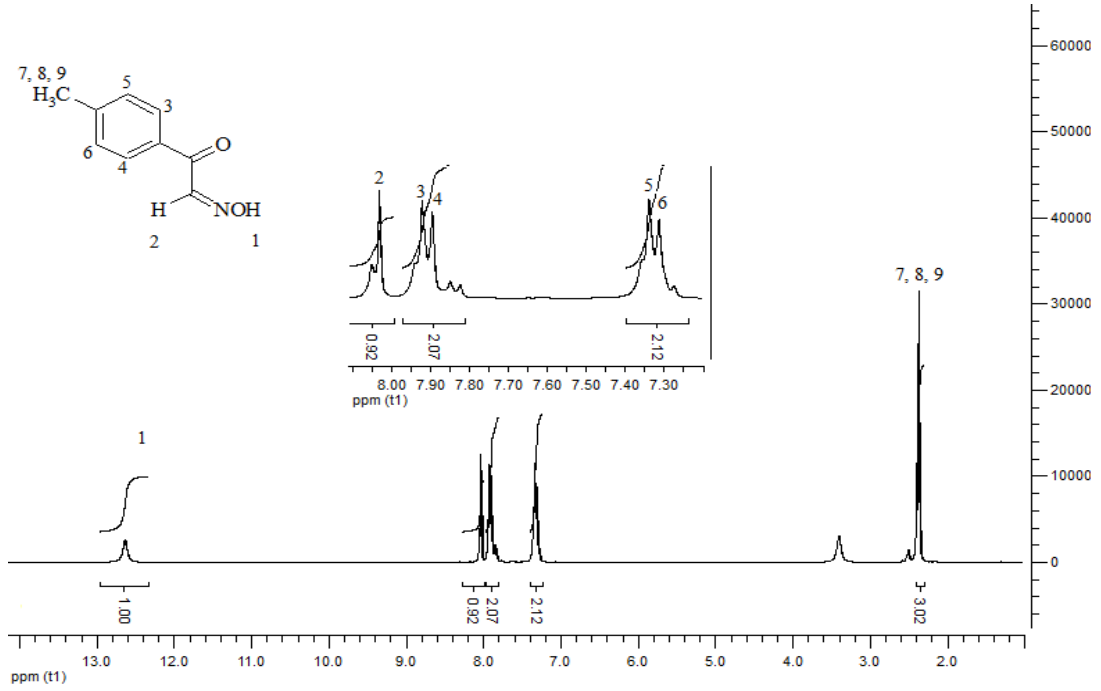
Bileşik	B.N. °C	Verim %	Renk	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	$\Delta_M S$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^2$ $\text{mol}^{-1}$ )	Kütle
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> )(H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O) C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	249	43	Açık yeşil	1,56	325	498,0[M] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O) C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	217	36	Koyu Kahve	1,94	473	757,7[M+2] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> )(H <sub>2</sub> O)] C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	185	30	Açık Yeşil	1,56	127	508,0[M+7] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O) C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	256	59	Koyu Kahve	2,03	78	767,8[M+4] <sup>+</sup>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>52</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	247	47	Koyu Kahve	1,44	126	1075,6[M+4] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )(H <sub>2</sub> O)] C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	252	22	Kahve rengi	1,33	214	520,8[M+2] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O) C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	239	63	Yeşil	2,10	437	780,6[M+4] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O) C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	260	50	Kahve	2,84	208	793,7[M] <sup>+</sup>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2(H <sub>2</sub> O) C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	254	59	Kahve Yeşil	2,53	463	1137,2[M] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )(H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O) C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	254	26	Açık Kahve rengi	2,01	240	566,9[M+4] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O) C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	261	55	Koyu Yeşil	2,21	459	826,6[M+6] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	239	60	Kahve rengi	3,14	102	803,8[M+1] <sup>+</sup>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O) C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	264	59	Açık Kahve rengi	1,74	472	1175,3[M+1] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> )(H <sub>2</sub> O)] C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	248	23	Açık Yeşil	1,89	195	609,7[M+1] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O)] C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	260	67	Yeşil	2,11	151	851,4[M+1] <sup>+</sup>

**Tablo 3.2:** (devam)

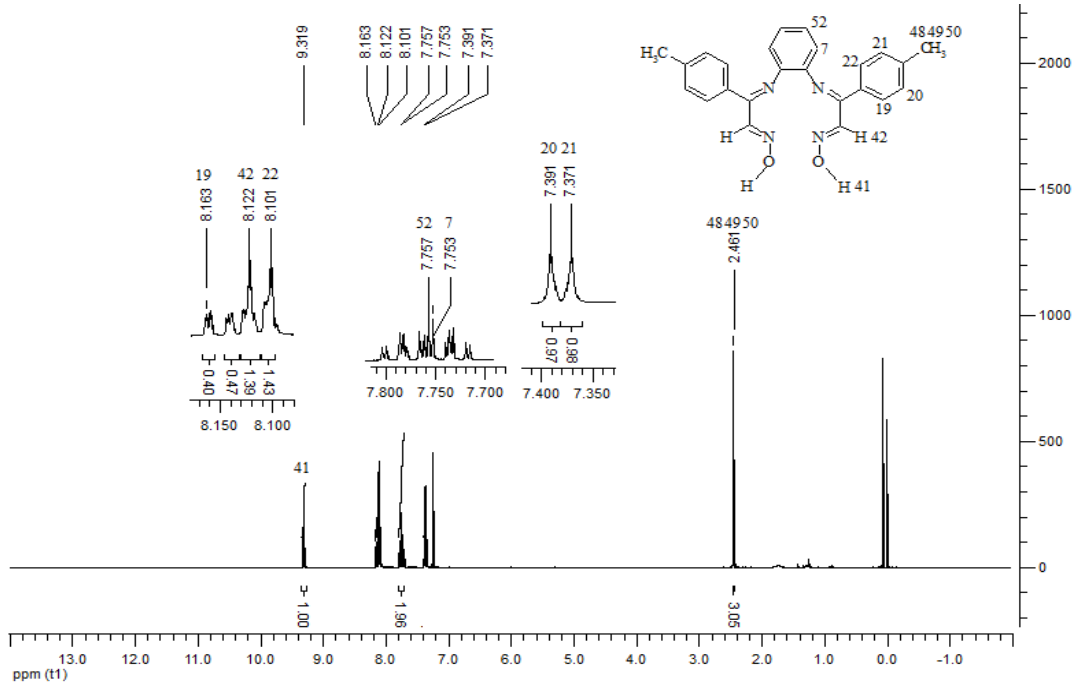
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> )Ni(phen)] C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	269	59	Açık Kahve	2,54	189	828,6[M-2] <sup>+</sup>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	258	62	Kahve rengi	2,22	440	1279,0[M-1] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )(H <sub>2</sub> O)].3(H <sub>2</sub> O) C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	204	22	Yeşil	1,70	296	677,8[M+6] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	163	60	Yeşil	2,30	410	883,5[M+5] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O) C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	243	43	Yeşil	2,95	643	878,6[M+4] <sup>+</sup>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ) <sub>2</sub> ].3(H <sub>2</sub> O) C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	241	53	Yeşil	2,13	551	1325,0[M-2] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )].(H <sub>2</sub> O) C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	226	36	Kahve rengi	1,82	260	637,8[M+2] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	262	49	Koyu Yeşil	2,37	121	897,5[M] <sup>+</sup>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O) C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	276	59	Kahve rengi	2,98	320	892,7[M+4] <sup>+</sup>

### 3.2 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi

Ligantların ve başlangıç maddelerinin hepsinin <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınmıştır. Başlangıç maddelerinin izonitrosometil-p-tolil keton [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>], izonitroso-p-kloroasetofenon [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] ve izonitroso-p-bromoasetofenon [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>] spektrumları değerlendirildiğinde (-OH)<sub>oksim</sub> kimyasal kayma değerleri 12,63, 12,77 ve 12,77 (1H) ppm' de singlet pik olarak, aromatik (-CH) protonlarına ait multipler pikler ise [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>] bileşiği için 7,92-7,31 (4H) ppm, [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] bileşiği için 7,98-7,59 (4H) ppm, [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>] bileşiği için ise 7,92-7,74 (4H) ppm değerleri arasında gözlenmiştir (Şahin ve diğ. 2007; Chai ve diğ. 2015; Karapınar 2005). Örnek olarak da izonitrosometil-p-tolil keton ve bu çıkış maddesinin 1,2-fenilendiamin ile vermiş olduğu kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Çıkış maddelerine ait (H-C=N) grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>] bileşiği için 8,03 (1H) ppm, [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] ve [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>] bileşikleri için ise 8,01 (1H) ppm singlet pik olarak gözlenmiştir (Uçan ve diğ. 2005). [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>] çıkış maddesine ait aromatik halkaya bağlı (-CH<sub>3</sub>) grubuna ait protonların piki ise 2,37 (3H) ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.1: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 3.2:  $[\text{H}_2\text{L}^4]$  ligantının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Çıkış maddelerinin ve ligantların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları DMSO- $d_6$  veya Kloroform- $d_6$  çözücüsünde çözülerek alınmıştır ve rezonans değerleri Tablo 3.3’de, spektrumları ise Ek A ve Ek B’de verilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları oksimlerin

hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı sübsitüentlere göre karakteristik olan değerler gösterilmiştir.

**Tablo 3.3:** Ligantların <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri (δ, ppm)

Bileşikler	O-H(oksım)	C-H(aromatik)	(H-C=N)	(-CH <sub>3</sub> )
[H <sub>1</sub> L <sup>1</sup> ] C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	12,63 (s,1H)	7,92-7,31 (m,4H)	8,03 (s, 1H)	2,37 (s,3H) (Ar-CH <sub>3</sub> )
[H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,31 (s,2H)	8,16-7,37 (m,12H)	8,12 (s,2H)	2,46 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> )
[H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,20 (s,2H)	8,07-7,34 (m,10H)	7,88 (s,2H)	2,50 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 2,44 (s,6H) (Ar <sub>amin</sub> - CH <sub>3</sub> )
[H <sub>1</sub> L <sup>2</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	12,77 (s,1H)	7,98-7,59 (m,4H)	8,01 (s, 1H)	-
[H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,29 (s,2H)	8,16-7,52 (m,12H)	8,14 (s,2H)	-
[H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,16 (s,2H)	8,10-7,49 (m,10H)	7,51 (s,2H)	2,49 (s,6H) (Ar <sub>amin</sub> - CH <sub>3</sub> )
[H <sub>1</sub> L <sup>3</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>2</sub>	12,77 (s,1H)	7,92-7,74 (m,4H)	8,01 (s, 1H)	-
[H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,29 (s,2H)	8,12-7,68 (m,12H)	8,09 (s,2H)	-
[H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ] C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,75(s,1H) 9,50 (s,1H)	8,00-7,70 (m,11H)	8,28 (s,1H) 8,26 (s,1H)	2,57 (s,3H) (Ar <sub>amin</sub> - CH <sub>3</sub> )
[H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,16 (s,2H)	8,04-7,65 (m,10H)	7,86 (s,2H)	2,50 (s,6H) (Ar <sub>amin</sub> - CH <sub>3</sub> )

(\*) δ<sub>çözücü</sub> : CDCl<sub>3</sub>: 7.24 ppm, DMSO: 2.50 ppm

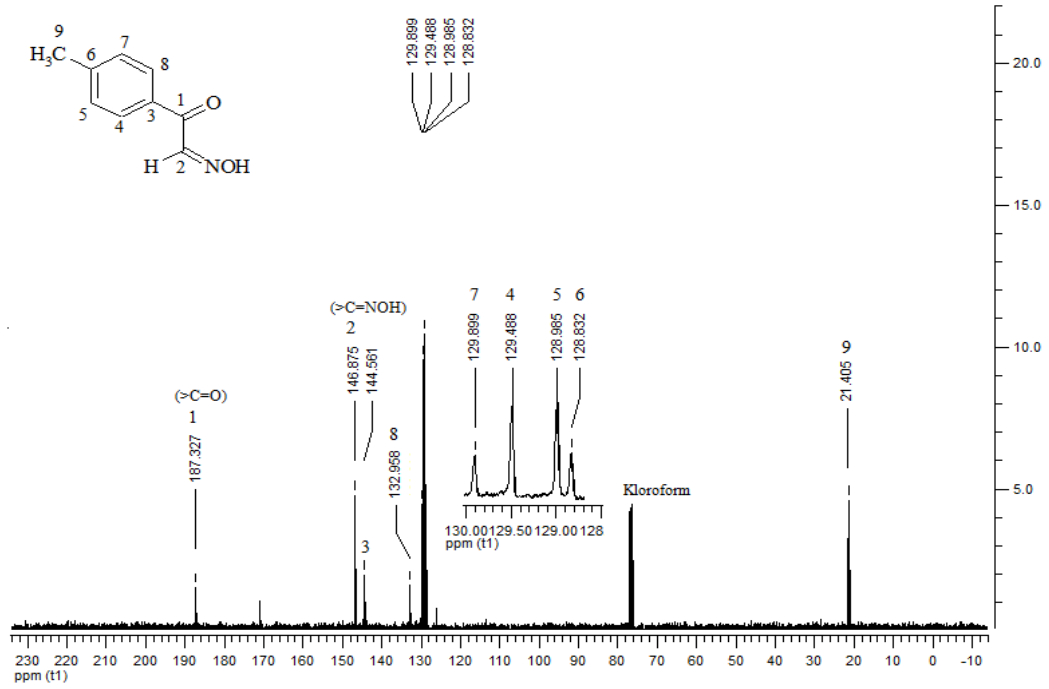
Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (-OH) kimyasal kayma değerleri 13,00-9,00 ppm arasında gözlenir (Karataş ve diğ. 1991). Elde ettiğimiz [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] ligantlarının (OH)<sub>oksım</sub> grubuna ait protonların kimyasal kayma spektrumları incelendiğinde 9,31-9,16 (2H) ppm aralığında bileşiklerin simetrik olmasından dolayı iki oksim grubuna ait iki protona karşılık gelen singlet pik gözlenmekte; [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] ligantındaki (-OH)<sub>oksım</sub> grubuna ait spektrumlar ise bileşiğin simetrik olmamasından dolayı 12,75 ve 9,50 (1H), (1H) ppm' de olmak üzere iki ayrı pik gözlenmiştir (Dede 2007). Ligantlardaki aromatik (-CH) protonlarına ait multipler pikler ise 8,16-7,34 ppm aralığında görülmektedir. [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşiklerine ait aromatik bölgedeki proton sayıları (12H), [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] bileşikleri için (10H) ve [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] bileşiğinin için ise (11H) proton çıkmıştır. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum

halindedir (Canpolat 2003).  $[H_2L^5]$ ,  $[H_2L^7]$ ,  $[H_2L^9]$  ve  $[H_2L^{10}]$  ligantlarındaki aromatik diamin yapısına bağlı (-CH<sub>3</sub>) grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri 2,57 ile 2,44 ppm değerleri arasında singlet olarak gözlenmiştir.  $[H_2L^4]$  ve  $[H_2L^5]$  ligantlarındaki aromatik halkaya bağlı (-CH<sub>3</sub>) grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri 2,50 ve 2,46 (6H) ppm çıkmıştır (Bilgin ve Gök 2001). Ligantlara ait (H-C=N) grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri  $[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^5]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^7]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^{10}]$  bileşiklerinin simetrik olmasından dolayı iki (H-C=N) grubuna ait iki protona karşılık gelen singlet pik gözlenmiş ve sırasıyla 8,12 (2H), 7,88 (2H), 8,14 (2H), 7,51 (2H), 8,09 (2H) ve 7,86 (2H) değerleri elde edilmiştir.  $[H_2L^9]$  ligantındaki (H-C=N) grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri ise bileşiğin simetrik olmamasından dolayı 8,28 ve 8,26 (1H), (1H) ppm'de olmak üzere iki ayrı pik gözlenmiştir. Başlangıç maddelerinin aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri ligant oluşumu ile birlikte daha düşük alana kaydığı gözlenmiştir.  $[H_2L^5]$ ,  $[H_2L^7]$  ve  $[H_2L^{10}]$  bileşiklerinin Ar<sub>amin</sub> gruplarında bulunan (-CH<sub>3</sub>) protonlarına ait integrasyon değerleri beklenen değerden iki kat fazla gözlenmiştir bu yapıdaki izomer etkisinin Ar<sub>amin</sub>-CH<sub>3</sub> protonlarını rezonansa uğrattıkları şeklinde yorumlanmıştır.  $[H_2L^4]$  ve  $[H_2L^6]$  ligantlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde,  $[H_2L^4]$  ligantının aromatik halkaya bağlı (-CH<sub>3</sub>) protonlarının elektron verici özellik göstermesinden dolayı H(20) ve H(21) 7,39 ve 7,37 ppm değerlerinde (Şekil 3.2),  $[H_2L^6]$  ligantının aromatik halkaya bağlı (-Cl) protonlarının elektron çekici özelliklerinden dolayı H(20) ve H(21) 8,16 ile 8,12 ppm'de gözlenmiştir (Şekil B.13). Bu durum elektron çekici özelliğe sahip grupların aromatik halkada bulunan protonları daha düşük alana kaydırıldığını göstermektedir. Sentezlenen iminooksim ligantlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde, benzer bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR verileri ile uyum içinde olduğu ve ligantların yapıları diğer analiz sonuçları ile birbirini desteklemektedir (Prushan ve diğ. 2005; Uçan ve Mercimek 2005; Karapınar 2005).

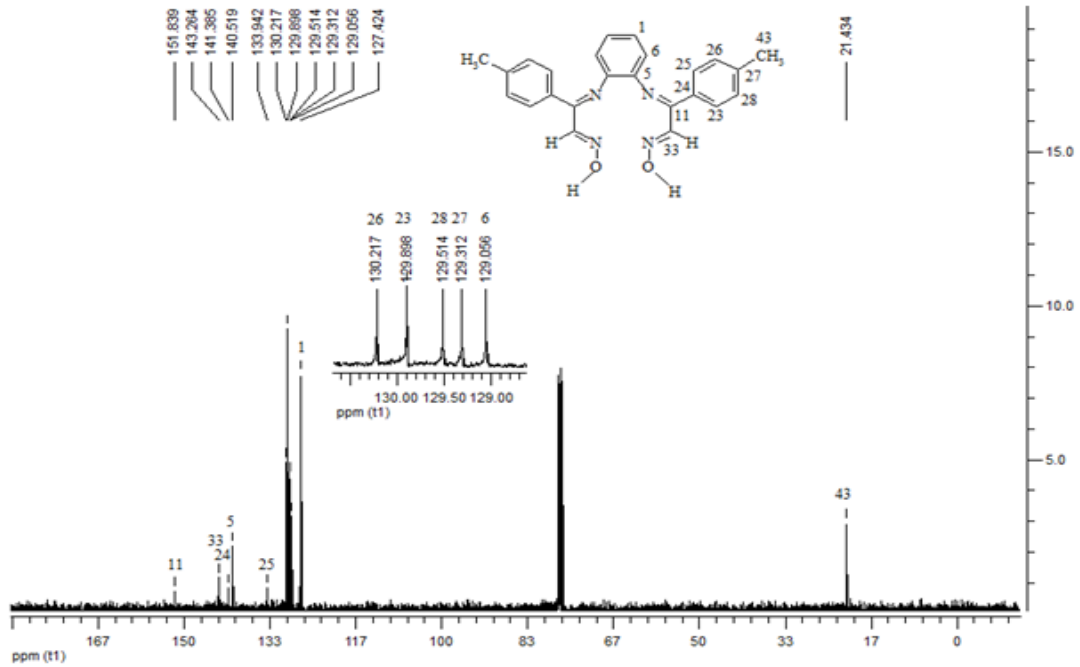


### 3.3 <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve iminooksim ligantlarının <sup>13</sup>C-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> ve/veya Kloroform-d<sub>6</sub> çözücüsünde çözülerek alınmıştır. Başlangıç maddelerinin (izonitrosometil-p-tolil keton [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>], izonitroso-p-kloroasetofenon [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] ve izonitroso-p-bromoasetofenon [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>]) <sup>13</sup>C-NMR spektrumları değerlendirildiğinde 187 ppm’de birer pik gözlenmiştir. Düşük bölgede ortaya çıkan bu pikler sırasıyla [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>], [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] ve [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>] maddelerinin karbonil karbonuna aittir. Yine çıkış maddelerinin oksim karbonuna ait pikler değerlendirildiğinde [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>] için 146 ppm, [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] için 148 ppm ve [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>] için ise 148 ppm’de, aromatik halkadaki karbonları ise [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>] için 144-128 ppm, [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>] için 132-128 ppm ve [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>] için ise 134-128 ppm değerleri arasında gözlenmiştir. [H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>] çıkış maddesine ait aromatik halkaya bağlı (-CH<sub>3</sub>) grubuna ait karbonun piki ise 21 ppm’de gözlenmiştir (Bilgin ve Gök 2001). Örnek olarak da izonitrosometil-p-tolil keton ve bu çıkış maddesinin 1,2-fenilendiamin ile vermiş olduğu kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Çıkış madde türevlerindeki ([H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]) karbonil karbonuna ait pik diamin katılmasıyla birlikte kaybolmuş ve bunun yerine schiff bazına ait (-C=N) iminik karbonuna ait pik gözlenmiştir. Elde ettiğimiz [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] ligantlarının <sup>13</sup>C-NMR spektrumları incelendiğinde 151-148 ppm aralığında bileşiklerin simetrik olmasından dolayı iki iminik karbona karşılık gelen singlet pik gözlenmektedir. [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] ligantındaki iminik karbonlara ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları 187 ve 150 ppm’de bileşiklerin simetrik olmamasından dolayı iki ayrı pik gözlenmiştir. Benzer şekilde [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] ligantlarındaki oksim karbonlarının <sup>13</sup>C-NMR spektrumları değerlendirildiğinde 143-141 ppm aralığında bileşiklerin simetrik olmasından dolayı iki oksim karbonuna karşılık gelen singlet pik gözlenmektedir. [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] ligantındaki oksim karbonlarına ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları 148 ve 142 ppm’de bileşiklerin simetrik olmamasından dolayı iki ayrı pik gözlenmiştir.



Şekil 3.3: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.4:  $[\text{H}_2\text{L}^4]$  ligantının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Ligantların aromatik halkadaki karbonları  $[\text{H}_2\text{L}^4]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^5]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^6]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^7]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^8]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^9]$  ve  $[\text{H}_2\text{L}^{10}]$  bileşikleri için sırasıyla 141-127, 141-128, 142-128, 141-124, 142-124, 141-125 ve 141-123 ppm değerleri arasında gözlenmiştir. Sentezlenen  $[\text{H}_2\text{L}^5]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^7]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^9]$  ve  $[\text{H}_2\text{L}^{10}]$  ligantlarının aromatik diamin yapısına bağlı ( $-\text{CH}_3$ )

grubuna ait karbonun kimyasal kayma değerleri 21-19 ppm arasında singlet pik olarak ortaya çıkmıştır.  $[H_2L^4]$  ve  $[H_2L^5]$  ligantlarındaki aromatik halkaya bağlı ( $-CH_3$ ) grubuna ait karbonların kimyasal kayma değerleri 21 ve 20 ppm'de gözlenmiştir (Bilgin ve Gök 2001).  $[H_2L^5]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^7]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^{10}]$  bileşiklerinin  $^{13}C$ -NMR spektrumları incelendiğinde bir tane karbon pikinin fazladan çıktığı bu da yapıdaki izomer etkisinin aromatik halkadaki karbonları rezonansa uğrattığı şeklinde yorumlanmıştır. Başlangıç maddelerinin aromatik halkadaki karbonlarının kimyasal kayma değerleri yine ligant oluşumu ile birlikte daha yüksek alana kaydığı gözlenmiştir. Sentezlenen 7 adet iminooksim ligantlarının  $^{13}C$ -NMR spektrum verileri literatürdeki benzer yapıli bileşiklerle uyum içindedir. Ligantların ve çıkış maddelerinin  $^{13}C$ -NMR spektrumlarının rezonans değerleri Tablo 3.4'de, spektrumları ise EK B'de verilmiştir (Steinborn ve diğ. 1998; Kılıç ve diğ. 2006; Sanchez ve diğ. 2006; Aranha ve diğ. 2007).

**Tablo 3.4:** Ligantların  $^{13}C$ -NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm)

Bileşikler	C=O	C=N(imin)	C=N(oksım)	C(aromatik)	(-CH <sub>3</sub> )
$[H_1L^1]$ $C_9H_9NO_2$	187,32	-	146,87	144,56, 132,95, 129,89, 129,48, 128,98, 128,83	Ar-CH <sub>3</sub> 21,40
$[H_2L^4]$ $C_{24}H_{22}N_4O_2$	-	151,83	143,26	141,38, 140,51, 133,94, 130,21, 129,89, 129,51, 129,31, 129,05, 127,42	Ar-CH <sub>3</sub> 21,43
$[H_2L^5]$ $C_{26}H_{26}N_4O_2$	-	149,61	141,83	141,08, 140,97, 140,59, 136,09, 135,47, 129,22, 128,55, 128,51, 128,13	Ar-CH <sub>3</sub> 20,36, Ar <sub>imin</sub> - CH <sub>3</sub> 20,35
$[H_1L^2]$ $C_8H_6ClNO_2$	187,24	-	148,47	132,64, 131,55, 131,36, 128,97, 128,85, 128,79	-
$[H_2L^6]$ $C_{22}H_{16}Cl_2N_4O_2$	-	150,52	142,82	142,16, 141,59, 136,54, 135,11, 130,45, 129,76, 129,36, 129,12, 128,73	-
$[H_2L^7]$ $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_2$	-	149,63	141,76	141,07, 140,60, 140,40, 135,88, 132,17, 128,74, 128,54, 128,12, 124,48	Ar <sub>imin</sub> - CH <sub>3</sub> 20,38

**Tablo 3.4:** (Devam)

[H <sub>1</sub> L <sup>3</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>2</sub>	187,45	-	148,87	134,38, 131,89, 131,75, 131,68, 131,50, 128,94	-
[H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-	150,59	142,76	142,18, 135,56, 132,32, 130,47, 129,80, 129,57, 129,13, 128,97, 124,97	-
[H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ] C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-	187,96 150,81	148,88 142,55	141,79, 141,45, 140,86, 139,79, 135,58, 134,59, 133,13, 132,44, 132,40, 131,70, 131,63, 129,03, 128,93, 128,78, 128,40, 128,35, 127,71, 125,03	Ar <sub>imin</sub> - CH <sub>3</sub> 21,95
[H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-	148,90	142,31	141,05, 140,52, 140,19, 135,46, 131,99, 129,13, 128,02, 127,69, 123,86	Ar <sub>imin</sub> - CH <sub>3</sub> 19,81

(\*) δ<sub>çözücü</sub>: CDCl<sub>3</sub>:77.23 ppm, DMSO: 39.5 ppm

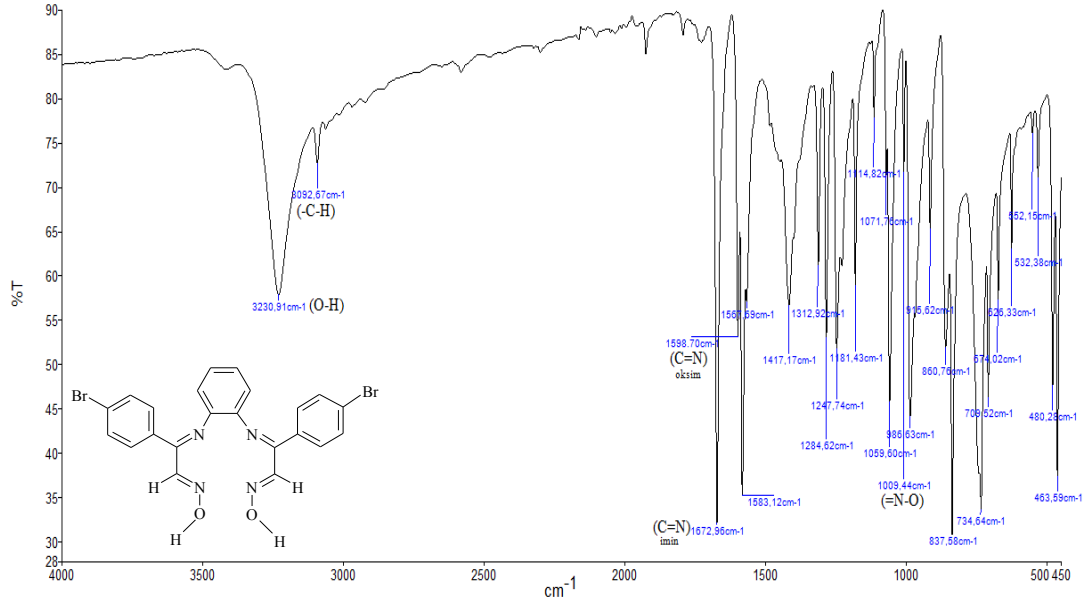
### 3.4 FT-IR Spektrumları

Sentezlenen çıkış maddelerinin ve ligantların kırmızı ötesi (IR) spektrum verileri Tablo 3.5’de, komplekslerin ise Tablo 3.6’da, tüm bileşiklerin spektrumları ise EK B ve Ek C’de verilmiştir. Çalışmamızda bulunan değerler ile literatürde verilen bulgularla uyum içersinde olduğu tespit edilmiştir.

Çıkış madde türevlerindeki ([H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>], [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>], [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>]) karbonil grubuna ait pikler 1671 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmektedir. Çıkış maddelerine diamin katılmasıyla karbonil pikleri kaybolmuş ve bu piklerin yerine ligantlarda 1689-1627 cm<sup>-1</sup> aralığında (C=N<sub>imin</sub>) gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Yine çıkış maddelerine ait (O-H) gerilmesine ait pikler 3232-3225 cm<sup>-1</sup>’de görülmektedir (Uçan 2002).

Sentezlenen ligantların FT-IR spektrumları incelendiğinde 3233-3148 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıkan (O-H) pikleri, kompleks oluşumuyla birlikte mononükleer

Cu(II) için 3664-3351  $\text{cm}^{-1}$ , homodinükleer Cu(II) için 3521-3338  $\text{cm}^{-1}$ , heterodinükleer Cu(II) için 3661-3468  $\text{cm}^{-1}$ , homotriniükleer Cu(II) için 3582-3510  $\text{cm}^{-1}$  aralığına kaymış veya  $\text{H}_2\text{O}$  pikleri ortaya çıkmıştır. Bu bantlar mononükleer Cu(II), homo-heterodinükleer Cu(II) ve homotriniükleer Cu(II) komplekslerinde bulunan koordinasyon veya hidrat  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünü göstermektedir (Dede 2007).  $[\text{H}_2\text{L}^8]$  ligantına ait FT-IR spektrumu Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.5:**  $[\text{H}_2\text{L}^8]$  ligantının FT-IR spektrumu

Ligantların imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşimleri metal tuzları ile kompleksleşmesi sonucunda gerilme titreşimlerinde azalma gözlemlenmiş ve pikler daha yüksek alana kaymıştır. Benzer şekilde ligantlardaki oksim grubuna ait (C=N) gerilme titreşimleri 1628-1584  $\text{cm}^{-1}$  arasında ortaya çıkarken bu pikler kompleks oluşumu ile birlikte gerilme titreşimlerinde azalma meydana gelerek pikler daha yüksek alana kaymıştır. Bu kayma imin ve oksim grubuna ait azot atomunun metal-azot (M-N) bağının kompleks oluşumunda yer aldığını göstermektedir. Başka bir ifade ile azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Ramadan ve El-Mehasseb 1997; Demir ve Pekacar 2005).

**Tablo 3.5:** Ligantların karakteristik FT-IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Ligantlar	(O-H)	(C=N) (imin)	(C=N) (oksim)	(=N-O)	(C=O)	(C <sub>Ar</sub> -Cl)	(C <sub>Ar</sub> -Br)
[H <sub>1</sub> L <sup>1</sup> ] C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	3231,9y	-	1606,6ş	967,5ş	1671,6ş	-	-
[H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3230,9y	1672,6ş	1607,6ş	992,2o	-	-	-
[H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3148,9y	1689,4o	1627,9z	990,5o	-	-	-
[H <sub>1</sub> L <sup>2</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	3232,8y	-	1606,7ş	966,9o	1671,3ş	680,3o	-
[H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3232,3y	1668,3ş	1584,5ş	1012,1o	-	674,4o	-
[H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3172,2z	1627,0z	1592,8o	1000,6ş	-	675,0z	-
[H <sub>1</sub> L <sup>3</sup> ] C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>2</sub>	3225,5y	-	1597,1o	985,3o	1671,6ş	-	479,3o
[H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3230,9y	1672,9ş	1598,7ş	1009,4o	-	-	480,2o
[H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ] C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3233,1y	1673,8ş	1599,0ş	1044,3o	-	-	480,6o
[H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3172,2z	1658,9z	1628,0o	1004,8ş	-	-	495,1ş

ş:şiddetli, o:orta, z:zayıf, y:yayvan

Başlangıç maddelerinin ([H<sub>1</sub>L<sup>1</sup>], [H<sub>1</sub>L<sup>2</sup>], [H<sub>1</sub>L<sup>3</sup>]) (N-O) grubuna ait gerilme titreşimleri 985-966 cm<sup>-1</sup> arasında ortaya çıkarken bu bileşiklere diamin katılmasıyla birlikte pikler daha düşük alana kaymıştır. Ligantların (N-O) gerilme titreşimleri orta şiddette 1044-990 cm<sup>-1</sup> arasında gözlemlenirken kompleks oluşumuyla birlikte (N-O) gerilme titreşimlerinin 1490-1428 cm<sup>-1</sup> bandına kaydığı görülmüştür. Düşük alana kaydığı belirlenen (N-O) gerilme titreşimlerinin, mono, homo-heterodinükler ve trinükler bakır komplekslerinde metal ile ligantın, oksim (C=N-O) grubundaki oksijen atomu üzerinden koordinasyona girdiğini kanıtlamaktadır (Blinc ve Hadzi 1958). Ayrıca mononükler Cu(II) komplekslerinde 2326-2285 cm<sup>-1</sup> de omuz şeklinde ortaya çıkan band intramoleküler hidrojen bağının varlığına yorumlandı (Tang ve diğ. 2002; Karapınar ve Coşkun 2008).

Ligantların aromatik (C-H) gerilme titreşimleri zayıf pikler halinde 3092-2914 cm<sup>-1</sup> de, (C=C) gerilme titreşimleri ise 1586-1533 cm<sup>-1</sup> arasında görülmektedir. Aromatik (C-H) bağları kompleks oluşumuna katılmadıkları için, komplekslerde (C-H) gerilme titreşimleri genelde aynı bölgede çıkmışlardır (Çolak ve diğ. 2009). Çıkış maddelerinin aromatik halkaya bağlı -Cl ve -Br iyonlarına ait gerilme titreşim pikleri 680 ve 479 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>] ligantlarının -Cl iyonlarına ait

gerilme titreşimleri 674 ve 675  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -Br iyonlarına ait gerilme titreşimleri ise  $[\text{H}_2\text{L}^8]$  ve  $[\text{H}_2\text{L}^9]$  ligantları için 480  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve  $[\text{H}_2\text{L}^{10}]$  ligantı için 495  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait FT-IR bandlarının gerilme titreşimleri, metal-oksijen için 574-514  $\text{cm}^{-1}$  ve metal-azot için 498-468  $\text{cm}^{-1}$  aralığında zayıf şiddette gerilme titreşimleri görülmektedir ki bu bantlar sırasıyla (M-O) ve (M-N) bağlarına karşılık gelmektedir. Ligantların spektrumunda görülmeyen bu pikler, kompleks oluşumu sırasında ligantların azot ve oksijen atomları üzerinden koordine olduklarını göstermektedir. Diğer bir ifade ile azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal iyonları ile koordinasyona girdiğini göstermiştir (Canpolat 2003).  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^5)_2]$  kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Homodinükleer ve heterodinükleer  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Cu}(\text{phen})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Ni}(\text{phen})]$  komplekslerinde (Cu-N) ve (Cu-O) gerilme titreşimi 472  $\text{cm}^{-1}$  ve 551  $\text{cm}^{-1}$ 'de diğer komplekslerin bu bantlardaki gerilme titreşimlerinden daha şiddetli olarak gözlenmiştir (Reddy ve Reddy 2000; Ramadan ve diğ. 1997).

Mononükleer Cu(II) kompleksleri için 1101-1040  $\text{cm}^{-1}$ , homodinükleer kompleksleri için 1092-1035  $\text{cm}^{-1}$ , heterodinükleer kompleksleri için 1089-1044  $\text{cm}^{-1}$  ve homotrinükleer kompleksleri için 1101-1040  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kuvvetli antisimetrik gerilme bantları ve mononükleer Cu(II) kompleksleri için 621-616  $\text{cm}^{-1}$ , homodinükleer kompleksleri için 620-618  $\text{cm}^{-1}$ , heterodinükleer kompleksleri için 621-617  $\text{cm}^{-1}$ , homotrinükleer kompleksleri için ise 620-619  $\text{cm}^{-1}$  arasında keskin antisimetrik eğilme bantları görülmektedir ki ortaya çıkan bu gerilme titreşimleri koordine olmamış perklorat anyonlarını göstermektedir (Maity ve diğ. 2008).

Homo-heterodinükleer komplekslerde gözlenen 741-740, 1440-1428, 1538-1521  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan bandlar 1,10 fenantrolin grubuna ait olup önerilen yapıyı doğrulamaktadır (Blinç ve Hadzi 1958).

**Tablo 3.6:** Metal komplekslerin karakteristik FT-IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

<b>Kompleksler</b>	<b>(OH veya H<sub>2</sub>O)</b>	<b>(O···H- H)</b>	<b>(C=N) (imin)</b>	<b>(C=N) (oksim)</b>	<b>(N-O)</b>	<b>(ClO<sub>4</sub>)</b>	<b>(M-O)</b>	<b>(M-N)</b>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> )(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	3516,0y	2320,0y	1613,5o	1592,4z	1428,9 z	1091,8 § 1046,8 § 618,1 §	-	474,9o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	3338,4y	-	1610,1z	1589,1z	1429,7o	1035,9§ 618,3§	557,1o	475,3z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> )(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3357,7y	2323,0y	1609,3o	1579,5z	1486,7o	1101,2§ 1040,0§ 619,8§	-	481,6z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3521,3y	-	1609,1z	1588,2z	1488,9o	1092,9§ 1053,1§ 620,1§	520,0o	484,8z
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>52</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	3581,4o 3548,3o 3510,0o	-	1609,7o	1576,4z	1485,3o	1101,8§ 1040,0§ 619,9§	514,5o	495,8o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3664,6y	2326,2y	1611,2z	1592,1o	1489,4o	1090,1§ 1048,2§ 621,7o	-	475,7z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3509,0y	-	1610,6z	1590,7z	1489,0z	1035,5§ 619,1§	557,0z	477,0z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	3538,0	-	1611,2z	1591,8o	1485,6o	1089,2§ 1044,1§ 617,7§	553,1o	479,9o



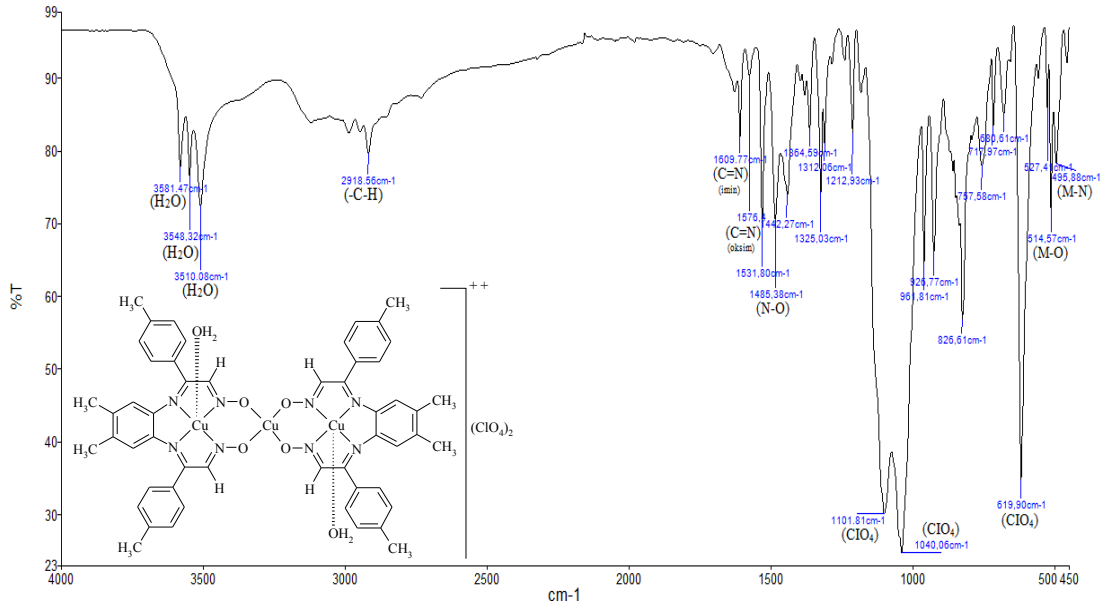
**Tablo 3.6:** (Devam)

[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2(H <sub>2</sub> O) C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	3582,4z 3547,8z 3512,4z	-	1611,2z	1592,2o	1489,1o	1089,3ş 1046,9ş 620,8ş	550,1o	474,9o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	3351,4y	2323,0y	1625,9o	1592,3o	1486,9o	1088,8ş 1047,9ş 619,0ş	-	472,8z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	3348,2y	-	1627,0z	1591,6o	1485,0o	1086,0ş 1035,8ş 619,4ş	530,9z	498,1o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3661,5z	-	1627,0z	1593,7o	1484,9ş	1088,3ş 1045,8ş 621,8ş	531,9o	498,6ş
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3582,4z 3547,5z 3514,0z	-	1626,0z	1593,5o	1482,7o	1088,1ş 1046,5ş 620,4ş	567,4o	472,7z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> )(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3490,6y	2323,0 y	1610,6z	1586,9ş	1488,4o	1072,0ş 1048,0ş 620,7ş	-	468,7o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3512,0z	-	1610,0z	1586,7o	1483,7o	1069,4ş 1045,7ş 620,8ş	551,8o	472,8o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> )Ni(phen)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3480,5y	-	1628,4z	1586,5o	1483,7o	1069,8ş 1045,4ş 621,4ş	551,4o	472,2o

**Tablo 3.6:** (Devam)

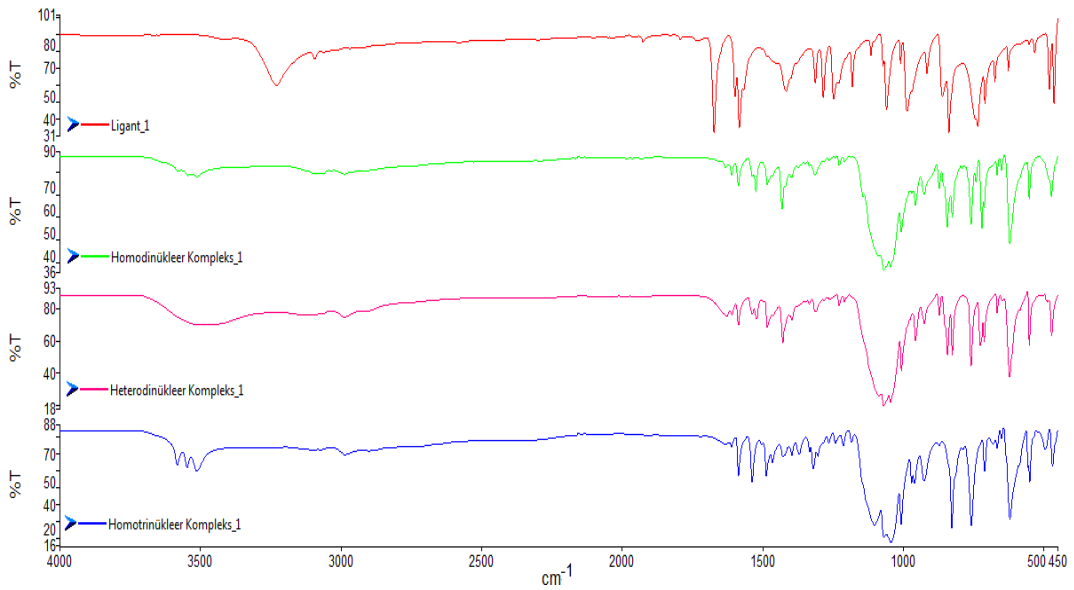
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	3582,7o 3547,6o 3512,7o	-	1611,0z	1586,1o	1487,2o	1069,7ş 1044,4ş 620,4ş	550,1o	468,9o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .3(H <sub>2</sub> O) C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	3391,2y	2323,0o	1619,2o	1586,8o	1490,1o	1070,9ş 1045,2ş 620,8ş	-	479,6o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3511,3z	-	1620,7z	1586,9o	1489,7o	1042,0ş 619,5ş	574,2o	479,8z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3468,1y	-	1620,9o	1587,3o	1490,3o	1046,8ş 620,0ş	569,9o	478,6z
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .3(H <sub>2</sub> O) C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3582,4z 3547,5z 3510,7z	-	1618,5o	1586,6o	1489,8o	1070,6ş 1045,5ş 620,6ş	574,1o	478,5o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3436,0y	2285,1y	1620,0o	1588,2o	1484,2o	1069,6ş 1050,2ş 616,8ş	-	490,6z
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )Cu(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3354,5y	-	1623,8z	1586,6o	1481,9o	1070,4ş 1042,8ş 619,3ş	520,4o	490,4o
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )Ni(phen)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3469,6y	-	1625,9o	1587,7o	1485,0o	1049,2ş 620,0ş	519,8o	495,3o

ş:siddetli, o:orta, z:zayıf, y:yayvan



**Şekil 3.6:**  $[Cu_3(H_2L^5)_2]$  kompleksinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.7’de [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] ligantının homodinükleer Cu(II) kompleksi  $[Cu(H_2L^8)Cu(phen)]$ , heterodinükleer Cu(II) kompleksi  $[Cu(H_2L^8)Ni(phen)]$  ve homotriniükleer  $[Cu_3(H_2L^8)_2]$  kompleksinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumları gösterilmiştir. Liganta metal tuzlarının ilavesi ile Schiff bazı gruplarına ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimlerinde dikkate değer önemli değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir.



**Şekil 3.7:**  $[H_2L^8]$  ligantının homodinükleer, heterodinükleer ve homotriniükleer Cu(II) komplekslerinin FT-IR değerlerinin karşılaştırılmalı spektrumları

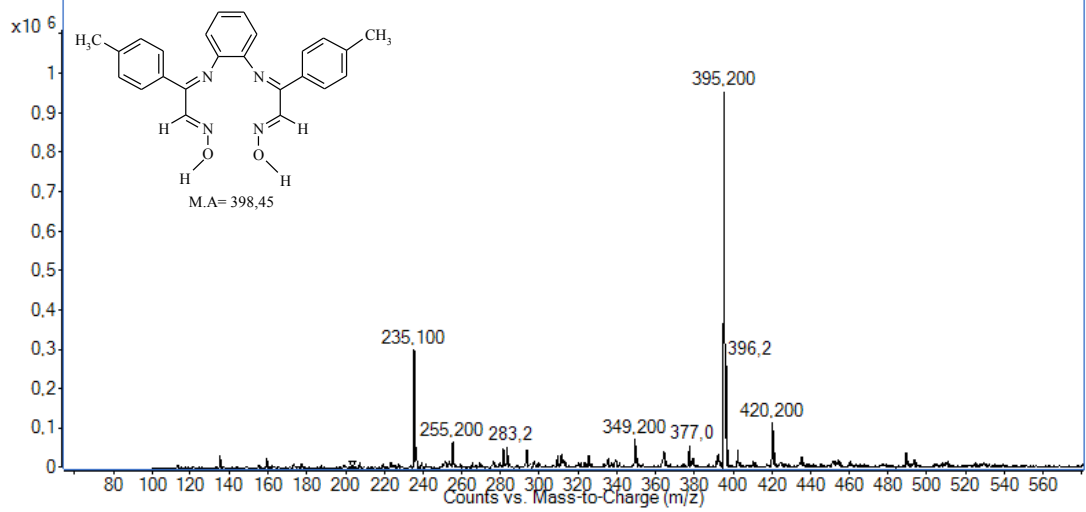
Sentezlediğimiz ligant ve komplekslerin spektrumundan elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bantların yüksek veya düşük alana kayması, bantların kaybolması, yeni bantların ortaya çıkması, Cu(II) ve Ni(II) metallerinin ligantlardaki iki imin azotu ve iki oksim azotu üzerinden bağlandığını göstermekte ve spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer yapıli bileşiklerle uyum içersinde olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.5 Kütle Spektrumları (MS)

#### 3.5.1 Ligantların Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Tüm ligantların LC-MS ile metanol içersinde alınan kütle spektrumları Ek-B'de verilmektedir.

İzonitrosometil-p-tolil keton'un diaminlerle vermiş olduğu kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşun  $H_2L^4$  ve  $H_2L^5$  ligantlarının teorik moleköl ağırlıkları sırasıyla 398,4 ve 426,5 g/mol olup bu ligantlara ait kütle spektrumlarında moleköl iyon pikleri m/z 396,2  $[M-2]^+$  ve 425,3  $[M-1]^+$ 'da çıkmıştır. İzonitroso-p-kloroasetofenon'un türevleri olan  $H_2L^6$  ve  $H_2L^7$  ligantlarının teorik moleköl ağırlıkları sırasıyla 439,2 ve 467,3 g/mol olup bu ligantlara ait kütle spektrumlarında moleköl iyon pikleri m/z 439,0  $[M]^+$  ve 467,3  $[M]^+$ 'de gözlemlenirken, izonitroso-p-bromoasetofenon'un türevleri olan  $H_2L^8$ ,  $H_2L^9$  ve  $H_2L^{10}$  ligantlarının teorik moleköl ağırlıkları sırasıyla 528,1, 542,2 ve 556,2 g/mol olup bu ligantlara ait kütle spektrumlarında moleköl iyon pikleri m/z 528,0  $[M]^+$ , 541,1  $[M-1]^+$  ve 553,0  $[M-3]^+$ 'de gözlenmiştir. Şekil 3.8'de  $[H_2L^4]$  bileşiğine ait kütle spektrumu gösterilmiştir.



**Şekil 3.8:**  $[H_2L^4]$  ligantının kütle spektrumu

Ligantların kütle spektrumları değerlendirildiğinde teorik olarak hesaplanan moleküler pik sinyalleri ile deneysel olarak bulunan moleküler sinyaller arasında  $[M]^+$ - $[M-3]^+$  değerleri arasında pikler gözlenmiştir. Bu farklılığın sebebi iminoksimleri oluşturan elementlerin farklı izotoplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 3.7’de her bir ligant için bağıl bolluk (%), fragmentasyon ve tahmini molekül yapıları bileşenleri ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Örneğin  $[H_2L^4]$  ligantının (m/z, ESI) 398,45  $[M-3]^+$  moleküler pik sinyali %100 bağıl bolluğunda gözlenmiş ve ligantın temel piki olarak bulunmuştur. Yine aynı ligantın fragmente bileşenleri incelendiğinde temel pikten sonra en yüksek bağıl bolluğa sahip (%31,59), (m/z, ESI) 238,28  $[M-3]^+$  sinyali yapının parçalanması sonucu oluşacak en muhtemel yapıyı göstermektedir.  $[H_2L^6]$  ligantının (m/z, ESI) 439,20  $[M]^+$  moleküler pik sinyali %6,4 bağıl bolluğunda bulunmuştur, bu ligantın fragmente bileşenleri incelendiğinde %100 bağıl bolluğuna sahip temel pik olarak nitelendirilen pik (m/z, ESI) 258,7  $[M-3]^+$ ’de gözlenmiş ve yapının parçalanma ürünleri içerisinde en kararlı hali olarak belirlenmiştir.  $[H_2L^{10}]$  ligantının (m/z, ESI) 556,2  $[M-3]^+$  moleküler pik sinyali %6,2 bağıl bolluğunda bulunmuştur. Bu bileşiğin fragmente ürünleri incelendiğinde %100 bağıl bolluğuna sahip temel pik (m/z, ESI) 241,0  $[M]^+$  olarak gözlenmiş ve parçalanma ürünleri içerisinde en kararlı formu olarak belirlenmiştir.

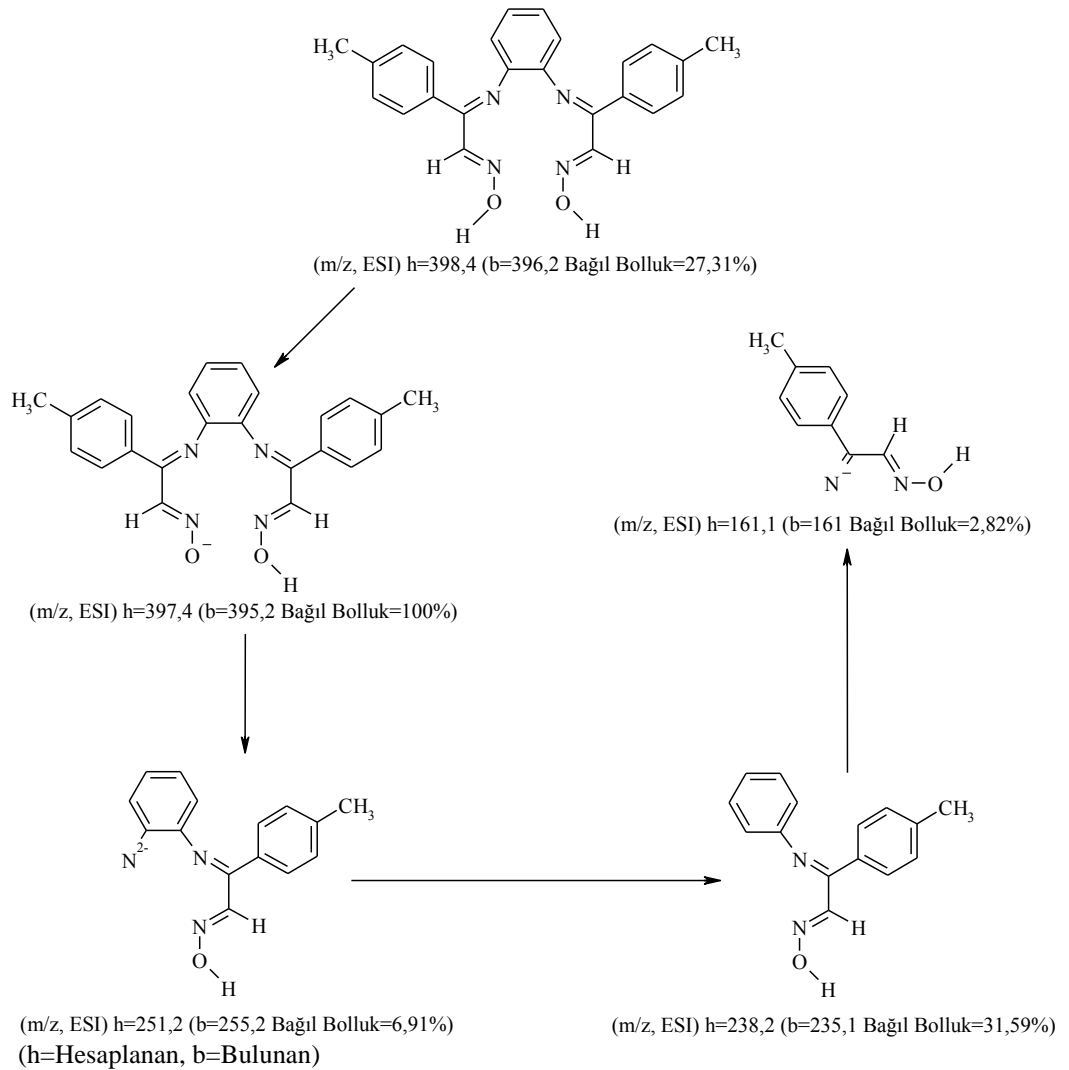
**Tablo 3.7:** Ligantların kütle spektrum verileri ve fragmantasyon ürünleri

Bileşimin Formülü	Bileşimin Mol Kütlesi (g)		m/e	Bağlı Bolluk (%)	Fragment (Tahmini Molekül Yapıları)
	Hesaplanan	Deneyisel			
[H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	398,4	396,2	396,2 395,2 349,2 255,2 235,1 161,0	27,3 100,0 7,8 6,9 31,5 2,8	[M-2] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-2] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-6] <sup>+</sup> C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O [M+4] <sup>+</sup> C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O [M-3] <sup>+</sup> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O [M] <sup>+</sup> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O
[H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	426,5	425,3	425,3 377,1 341,1 263,1 161,0	5,9 100,0 18,3 17,2 13,6	[M-1] <sup>+</sup> C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-6] <sup>+</sup> C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O [M-6] <sup>+</sup> C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O [M-3] <sup>+</sup> C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O [M] <sup>+</sup> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O
[H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	439,2	439,0	439,0 387,0 313,0 255,0 182,0	6,4 6,1 21,1 100,0 29,0	[M] <sup>+</sup> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M] <sup>+</sup> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>4</sub> O [M] <sup>+</sup> C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O [M-3] <sup>+</sup> C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O [M+1] <sup>+</sup> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>2</sub> O
[H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	467,3	467,3	467,3 368,0 351,0 283,1 181,9	5,4 13,9 25,9 100,0 17,2	[M] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M+3] <sup>+</sup> C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O [M-2] <sup>+</sup> C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O [M-3] <sup>+</sup> C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O [M] <sup>+</sup> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>2</sub> O
[H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	528,1	528,0	528,0 383,9 298,9 225,8	3,9 8,5 100,0 6,2	[M] <sup>+</sup> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-1] <sup>+</sup> C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> O [M-5] <sup>+</sup> C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O [M-1] <sup>+</sup> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrN <sub>2</sub> O
[H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ] C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	542,2	541,1	541,1 420,9 313,0 241,0 226,0	4,6 6,8 100,0 14,57 11,8	[M-1] <sup>+</sup> C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M] <sup>+</sup> C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> O [M-4] <sup>+</sup> C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O [M] <sup>+</sup> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O [M-1] <sup>+</sup> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrN <sub>2</sub> O
[H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	556,2	553,0	553,0 327,0 299,0 241,0 225,9	6,2 66,2 5,2 100,0 39,4	[M-3] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-4] <sup>+</sup> C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O [M-4] <sup>+</sup> C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O [M] <sup>+</sup> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O [M-1] <sup>+</sup> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrN <sub>2</sub> O

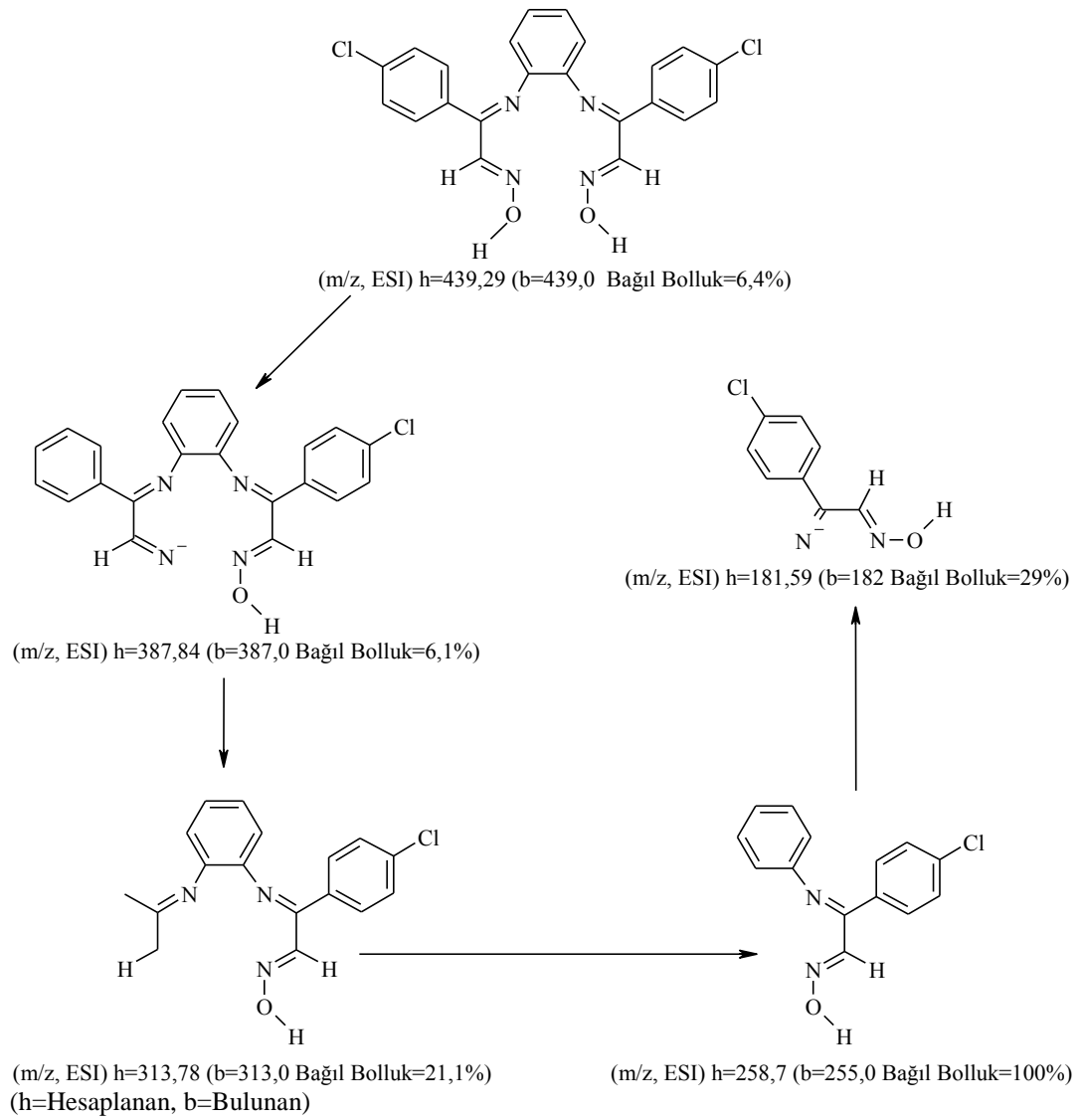
[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] bileşiklerinin Karaböcek ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışma örnek alınarak fragmente ürünleri Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Diğer ligantlarında benzer fragmente ürünleri verdiği tespit edilmiştir. Sentezlenen ligantların kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyonun ve ligantın oluştuğunu göstermektedir. Moleküler pik sinyalinin temel pik sinyaline en yakın olan ligantlar incelendiğinde izonitrosometil-p-tolil keton'un 1-2 fenilendiamin ve 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin ile oluşturdukları kondenzasyon türevlerinin diğer ligantlardan daha kararlı bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. İzonitroso-p-kloroasetofenon ve izonitroso-p-bromoasetofenon

türevli bileşiklerin moleküler pik sinyallerinin bağıl bollukları (%6,4-%3,9) arasında değişim göstermektedir. Bu sonuçta izonitrosometil-p-tolil keton türevli ligantların daha stabil bir yapıda olduklarını destekler niteliktedir. Bunun nedeni olarak klor ve brom atomlarının doğada farklı izotoplarının bulunması ve daha yüksek molekül ağırlığına ve hacmine sahip olmalarının molekülün kararlılığını etkilediği düşünülmektedir. Bu durumun klor ve brom içeren oksim türevli bileşiklerin daha kolay parçalanabileceğini göstermektedir.

Bazı ligantların fragmantasyon ürünleri;

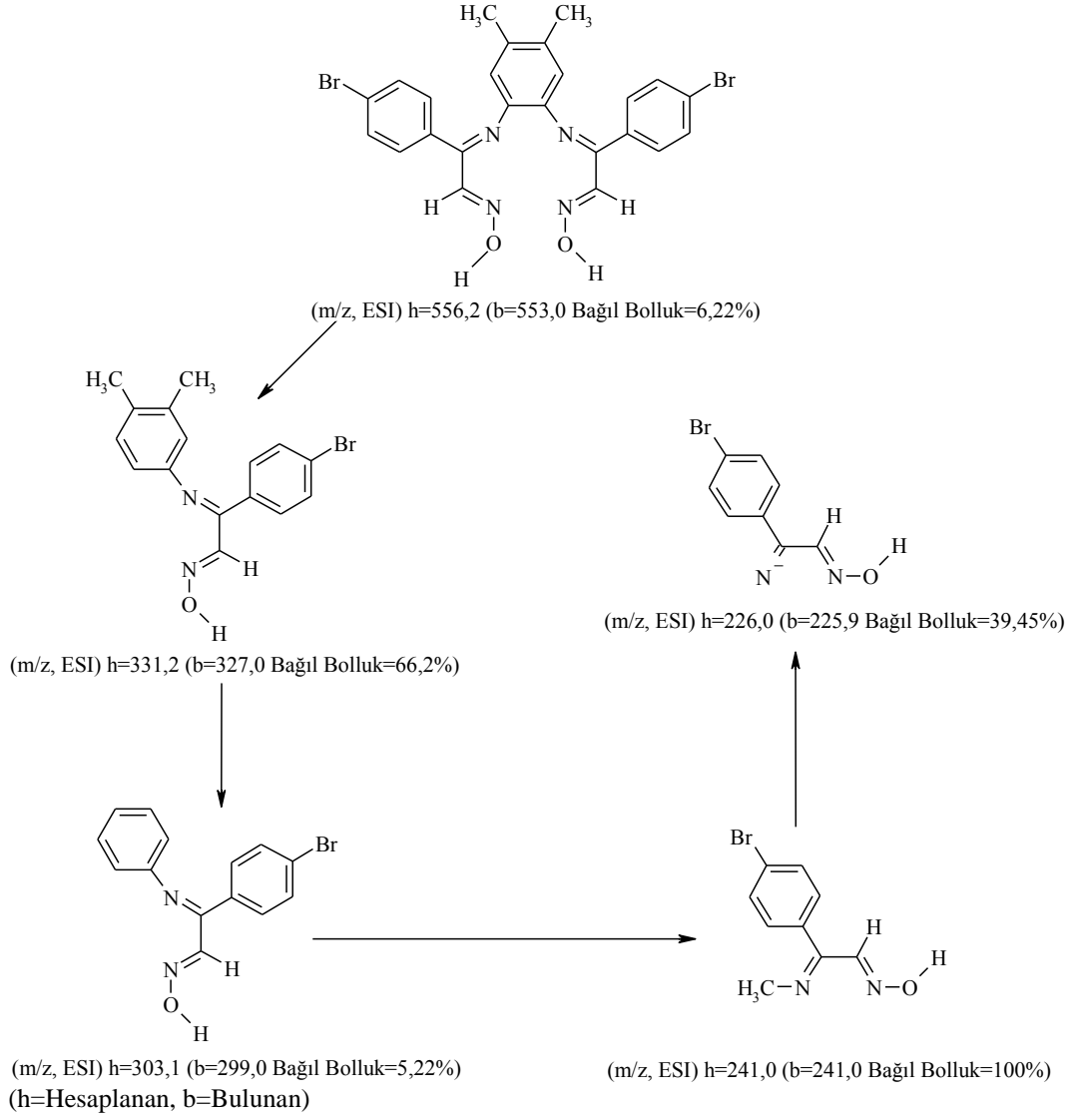


**Şekil 3.9:** [(H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>)] ligantının fragmantasyon ürünleri



**Şekil 3.10:**  $[(H_2L^6)]$  ligantının fragmantasyon ürünleri





**Şekil 3.11:** [(H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>)] ligantının fragmentasyon ürünleri

### 3.5.2 Komplekslerin Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Tüm komplekslerin kütle spektrumları LC-MS ile metanol içerisinde alınmış ve bazı komplekslerin spektrumları Ek-E’de verilmiştir.

Komplekslerin kütle spektrumları değerlendirildiğinde teorik olarak hesaplanan moleküler pik sinyalleri ile deneysel olarak bulunan moleküler sinyaller arasında [M+7]<sup>+</sup>-[M-2]<sup>+</sup> değerleri arasında pikler gözlenmiştir. Tablo 3.8’de bazı kompleksler için bağlı bolluk (%), fragmentasyon ürünleri ve tahmini molekül yapıları ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

$[\text{H}_2\text{L}^4]$  ligantının mononükleer kompleksi için  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$  (m/z, ESI) 498,03 $[\text{M}]^+$  de, homodinükleer kompleksi için ise  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})$  (m/z, ESI) 757,78 $[\text{M}+2]^+$  de iyon pikleri gözlenmiştir.

$[\text{H}_2\text{L}^5]$  ligantının mononükleer kompleksinin  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})]$  kütle spektrumunda gözlenen iyon piki (m/z, ESI) 508,07 $[\text{M}+7]^+$  de, homodinükleer kompleksinin  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$  iyon piki (m/z, ESI) 767,82 $[\text{M}+4]^+$  de ve homotrinnükleer kompleksinin  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  iyon piki ise (m/z, ESI) 1075,65 $[\text{M}+4]^+$  de gözlenmiştir.

**Tablo 3.8:** Bazı komplekslerin kütle Spektrum verileri ve fragmentasyon ürünleri

Bileşimin Formülü	Bileşimin Mol Kütlesi (g)		m/e	Bağıl Bolluk (%)	Fragment (Tahmini Molekül Yapıları)
	Hesap.	Deney.			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^4)]$ $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_4$	498,0	498,0	498,0 379,6 238,7 216,8	19 27 100 63	$[\text{M}]^+\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_4$ $[\text{M}-1]^+\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}+1]^+\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}-5]^+\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)]$ $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CuN}_4\text{O}_3$	508,0	515,2	515,2 421,2 249,1 135,0 101,0	1,25 3,0 100 24 1,0	$[\text{M}+7]^+\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CuN}_4\text{O}_3$ $[\text{M}-3]^+\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2$ $[\text{M}+3]^+\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$ $[\text{M}-5]^+\text{C}_8\text{H}_{10}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})]$ $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}_3$	637,8	639,4	639,4 554,5 326,2 303,1 214,2	2,5 1,0 1,0 100 1,0	$[\text{M}+2]^+\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}_3$ $[\text{M}]^+\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}-4]^+\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}$ $[\text{M}+1]^+\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_2\text{O}$ $[\text{M}+5]^+\text{C}_8\text{H}_5\text{BrN}_2$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)\text{Cu}(\text{phen})]$ $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$	767,8	771,3	771,3 515,2 421,1 265,1 249,0 134,9	1,0 2,0 4,0 3,0 100 23	$[\text{M}+4]^+\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$ $[\text{M}+9]^+\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_3$ $[\text{M}-3]^+\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}]^+\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2$ $[\text{M}+2]^+\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)\text{Cu}(\text{phen})]$ $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_5$	826,6	832,7	832,7 787,5 614,5 553,8 519,8	43 31 57 95 100	$[\text{M}+4]^+\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_5$ $[\text{M}-3]^+\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_3$ $[\text{M}+4]^+\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$ $[\text{M}+7]^+\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CuCl}_2\text{N}_4\text{O}_3$ $[\text{M}-10]^+\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuCl}_2\text{N}_4\text{O}_2$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)\text{Cu}(\text{phen})]$ $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$	883,5	888,0	888,0 867,6 683,4 609,7 426,1	28 18 51 62 100	$[\text{M}+5]^+\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$ $[\text{M}+2]^+\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_3$ $[\text{M}-2]^+\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_3$ $[\text{M}+6]^+\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+7]^+\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrN}_3\text{O}$

**Tablo 3.8:** (Devam)

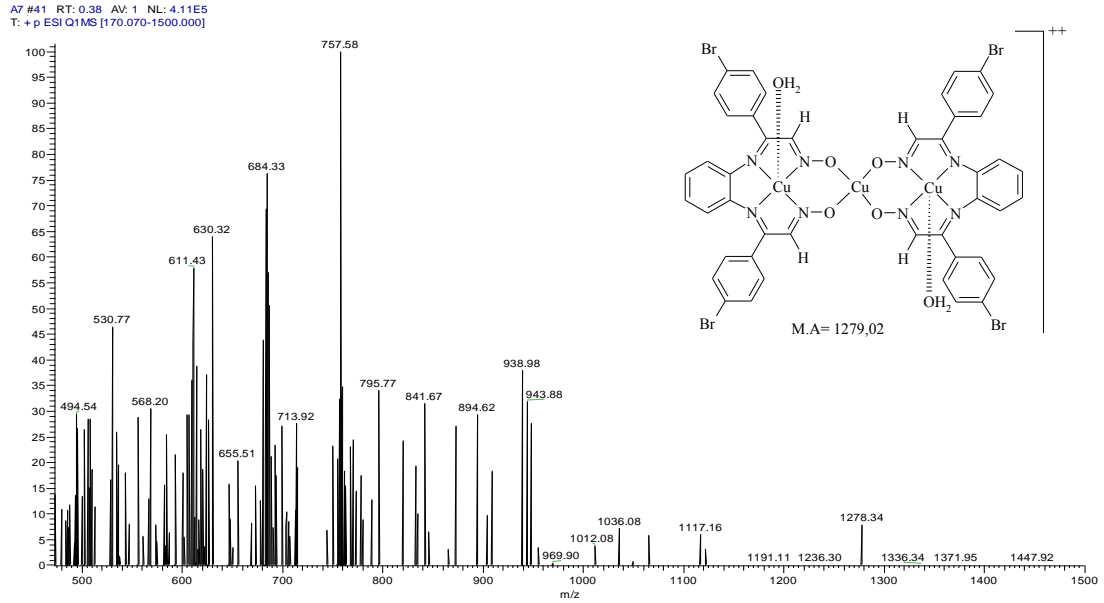
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> )Ni(phen)] C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> NiO <sub>4</sub>	803,8	804,9	804,9 610,1 592,2 414,1	3,0 61,0 14,0 100	[M+1] <sup>+</sup> C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> NiO <sub>4</sub> [M+5] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> NiO <sub>3</sub> [M+5] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> [M+5] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
[Cu(H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )Ni(phen)] C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	892,7	896,8	896,8 699,0 641,0 559,0 517,0	2,0 1,0 1,0 4,0 100	[M+4] <sup>+</sup> C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> [M+5] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> CuNiN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> [M+6] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> [M+5] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-5] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ] C <sub>52</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	1075,6	1079,7	1079,7 959,8 488,0 303,1 135,0	1,0 1,0 1,0 100 5,0	[M+4] <sup>+</sup> C <sub>52</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> [M+10] <sup>+</sup> C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> [M] <sup>+</sup> C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [M-3] <sup>+</sup> C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O [M+3] <sup>+</sup> C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> ] C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1175,3	1176,3	1176,3 1124,1 734,8 688,8 538,8	1,0 1,0 100 33 18	[M+1] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> [M+3] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> [M+2] <sup>+</sup> C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> [M+8] <sup>+</sup> C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> [M+10] <sup>+</sup> C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ] C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1279,0	1278,3	1278,3 943,8 757,5 713,9 611,4 530,7	8,0 32 100 28 58 47	[M-1] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> [M-8] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> [M-2] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> [M+10] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> [M+4] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> [M+4] <sup>+</sup> C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>

[H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ligantına ait mononükleer [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>)(H<sub>2</sub>O)], homodinükleer [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>)Cu(phen)(H<sub>2</sub>O)].(H<sub>2</sub>O), heterodinükleer [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>)Ni(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].(H<sub>2</sub>O) ve homotrinükleer [Cu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2(H<sub>2</sub>O) komplekslerinin kütle spektrumlarında görülen iyon pikleri sırasıyla (m/z, ESI) 520,85[M+2]<sup>+</sup>, 780,60[M+4]<sup>+</sup>, 793,76[M]<sup>+</sup> ve 1137,25[M]<sup>+</sup> olup bu veriler komplekslerin oluştuğuna ait en büyük delillerden biridir.

[H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>] ligantının Cu(II) kompleksleri için mononükleer yapıdaki [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>)(H<sub>2</sub>O)].(H<sub>2</sub>O) için (m/z, ESI) 566,92[M+4]<sup>+</sup>de, homodinükleer için [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>)Cu(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].(H<sub>2</sub>O) (m/z, ESI) 826,67[M+6]<sup>+</sup>de, heterodinükleer için [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>)Ni(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (m/z, ESI) 803,80[M+1]<sup>+</sup>de ve homotrinükleer için ise [Cu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].(H<sub>2</sub>O) (m/z, ESI) 1175,34[M+1]<sup>+</sup>de iyon pikleri gözlenmiştir. Bu veriler tahmini yapının oluştuğunun bir göstergesidir.

[H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ligantına ilave edilen metal tuzları ile oluşan mononükleer Cu(II) kompleksi [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>)(H<sub>2</sub>O)] (m/z, ESI) 609,75[M+1]<sup>+</sup>de, homodinükleer Cu(II) kompleksi [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>)Cu(phen)(H<sub>2</sub>O)] (m/z, ESI) 851,49[M+1]<sup>+</sup>de, heterodinükleer

Cu(II)-Ni(II) kompleksi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Ni}(\text{phen})]$  ( $m/z$ , ESI)  $828,62[\text{M}-2]^+$ 'de ve homotrinükleer Cu(II) kompleksi için ise  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^8)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $m/z$ , ESI)  $1279,02[\text{M}-1]^+$ 'de iyon pikleri gözlenmiştir. Bu ligantın homotrinükleer Cu(II) kompleksine ait kütle spektrumu Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



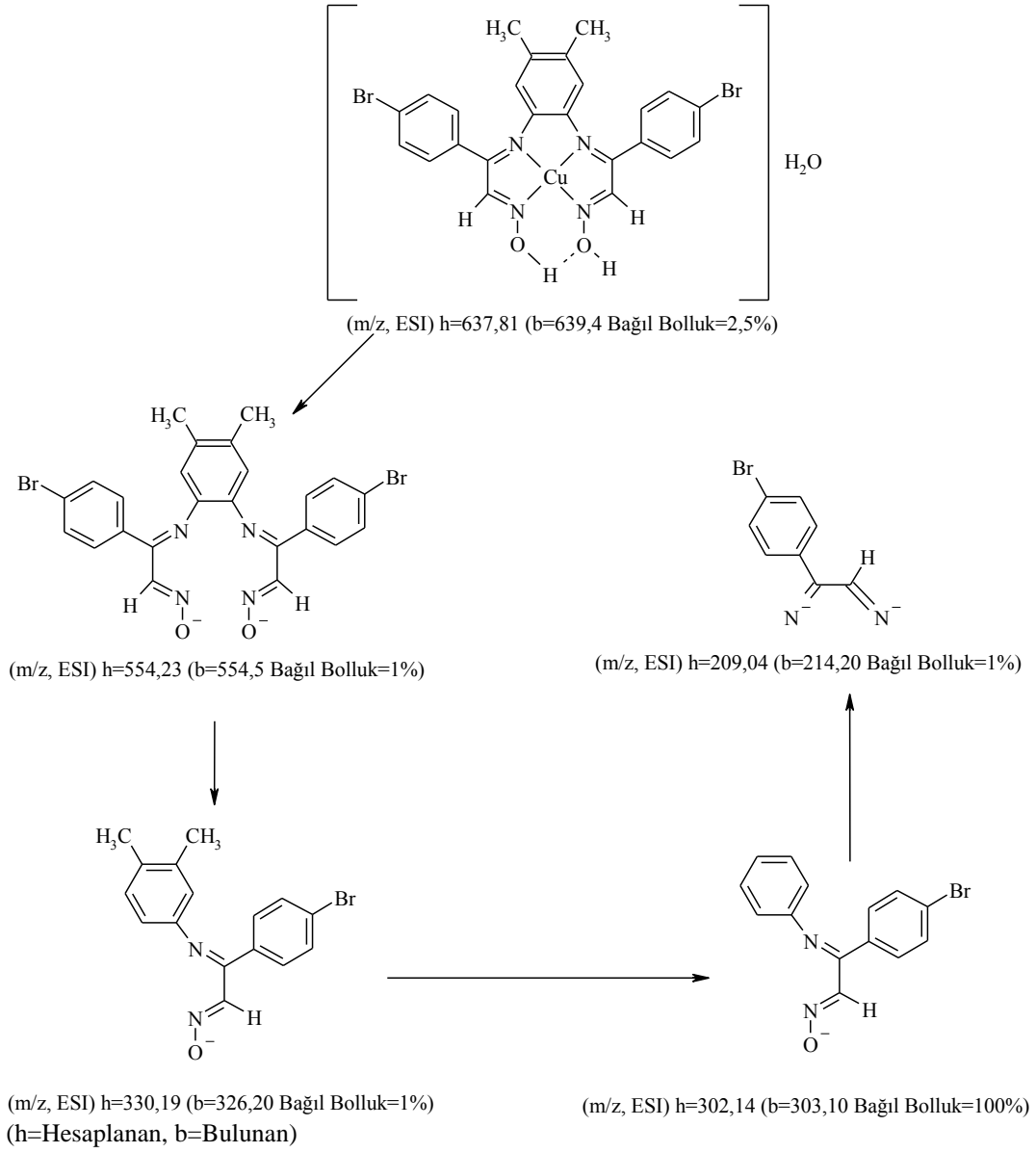
**Şekil 3.12:**  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^8)_2]$  kompleksinin kütle spektrumu

$[\text{H}_2\text{L}^9]$  ligantının mononükleer kompleksi için  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{H}_2\text{O})].3(\text{H}_2\text{O})$  ( $m/z$ , ESI)  $677,82[\text{M}+6]^+$ 'de, homodinükleer kompleksi için  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $m/z$ , ESI)  $883,53[\text{M}+5]^+$ 'de, heterodinükleer kompleksi için  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$  ( $m/z$ , ESI)  $878,68[\text{M}+4]^+$ 'de ve homotrinükleer kompleksi için ise  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^9)_2].3(\text{H}_2\text{O})$  ( $m/z$ , ESI)  $1325,09[\text{M}-2]^+$ 'de iyon pikleri gözlenmiştir.

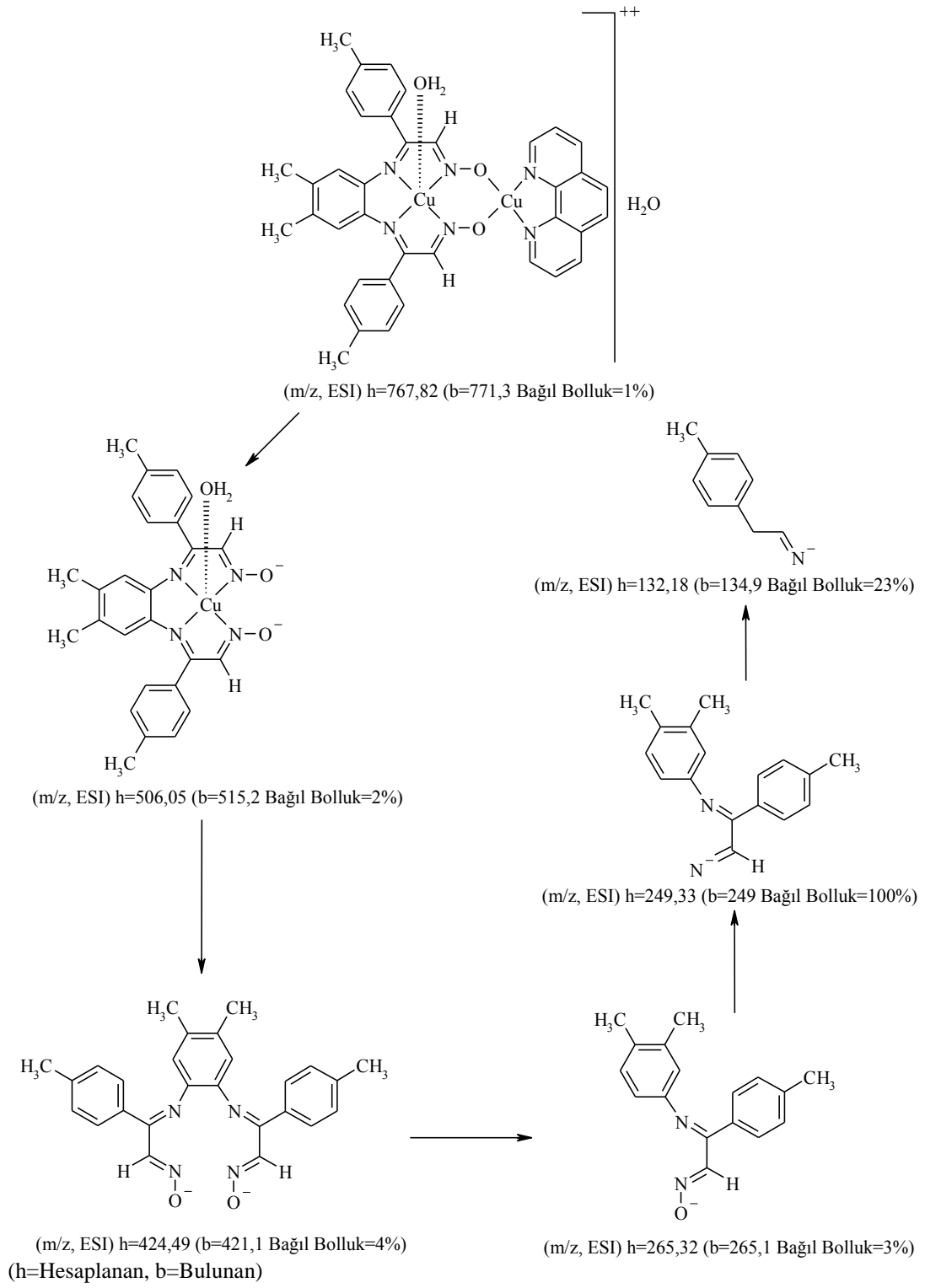
$[\text{H}_2\text{L}^{10}]$  ligantına ait mononükleer  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})].(\text{H}_2\text{O})$ , homodinükleer  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ve heterodinükleer  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$  komplekslerinin kütle spektrumlarında görülen iyon pikleri sırasıyla ( $m/z$ , ESI)  $637,81[\text{M}+2]^+$ ,  $897,56[\text{M}]^+$  ve  $892,70[\text{M}+4]^+$  olup bu veriler komplekslerin oluştuğuna ait en büyük delillerden biridir.

Mononükleer Cu(II) kompleksi, homodinükleer Cu(II) kompleksi, heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) kompleksi ve homotrinükleer Cu(II) komplekslerinin

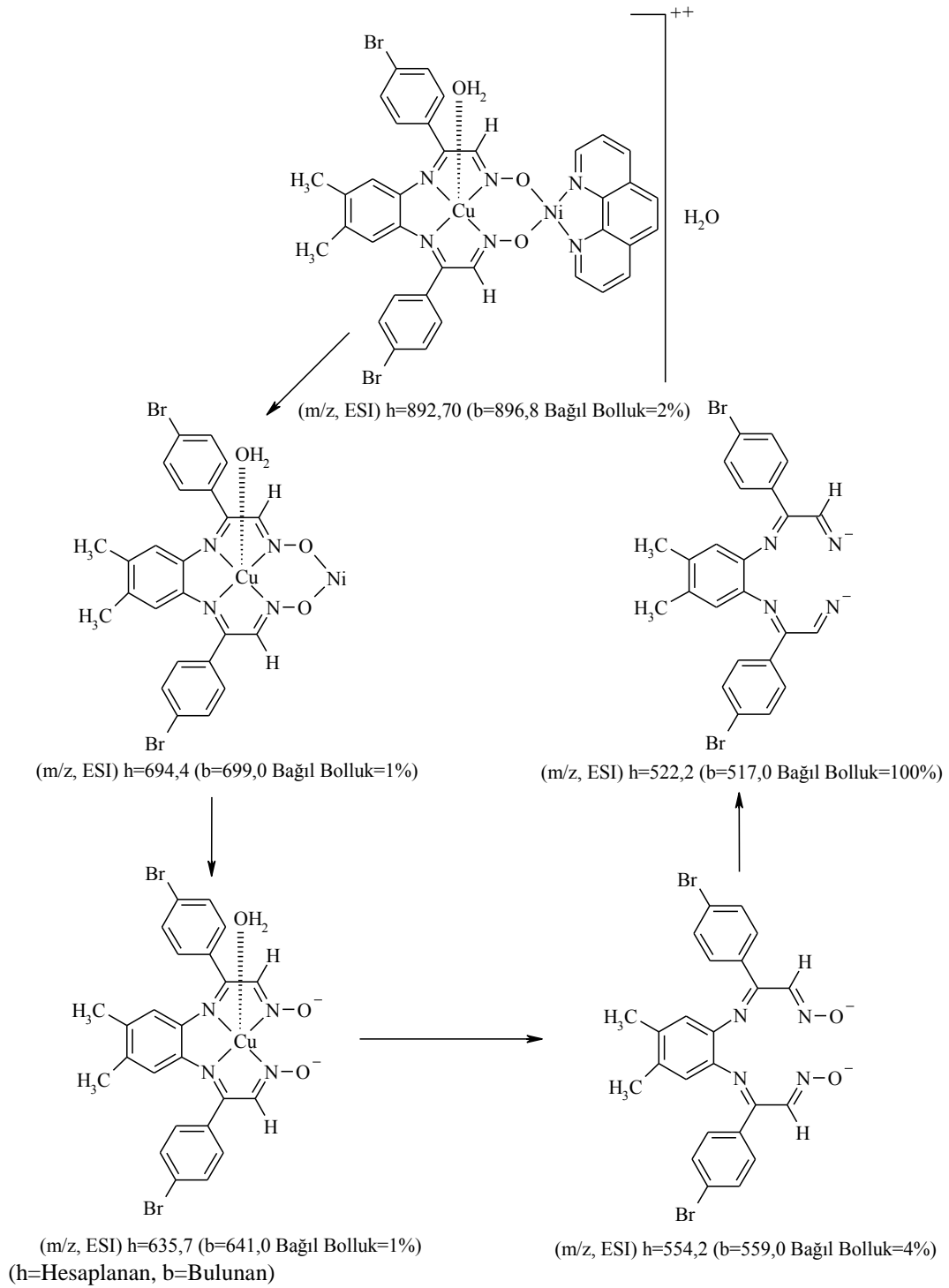
ayrıntılı fragmanter ürünleri ve tahmini moleköl yapıları Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



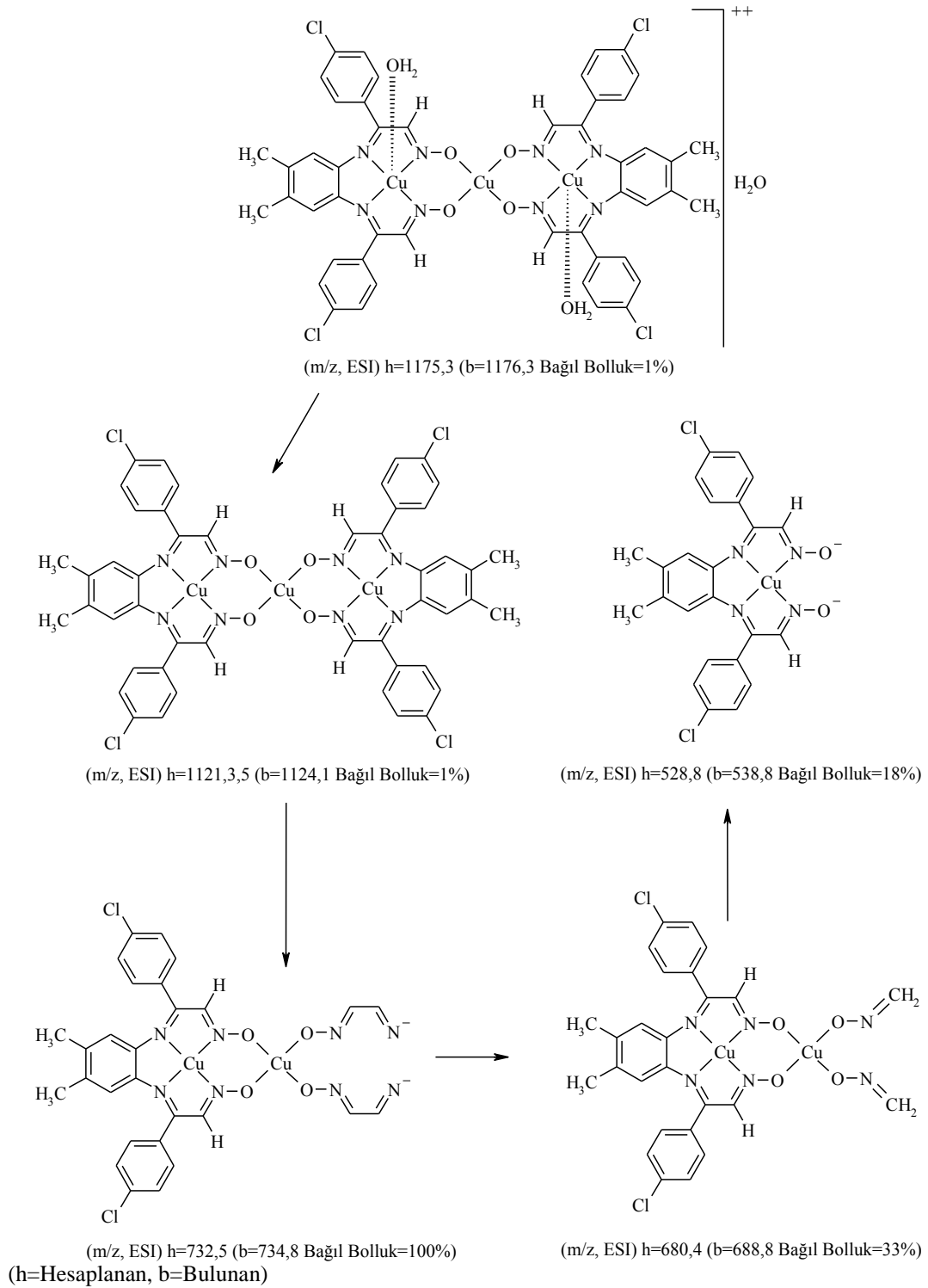
**Şekil 3.13:** [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>)] kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri



**Şekil 3.14:**  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)\text{Cu}(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri



**Şekil 3.15:**  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})\text{Ni}(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri



**Şekil 3.16:**  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^7)_2]$  kompleksinin kütle spektrumunun fragmantasyon ürünleri

Tüm komplekslerin kütle spektrumları pozitif scan modunda alınmış ve mol kütesinden perklorat iyonları ayrıldığında kalan molekül ağırlığının sinyali moleküler pik sinyali olarak kabul edilmiştir. Tablo 3.8'deki komplekslerin fragmante ürünleri incelendiğinde molekül piklerinin bağıl bolluklarının %43-1



arasında değişim gösterdiği ve düşük responsta dedekte edildiği belirlenmiştir. Bu durumun elde edilen bileşiklerin yüksek sıcaklık (300 °C) ve kapiler voltaj altında kararsız bir yapıda olduğunu ve kolay parçalanabildiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde mononükleer Cu(II) komplekslerinin, moleküler iyon piki komplekste bir mol ligant molekülünün, bir mol bakırın ve yapıya bağlı olan hidrat veya koordinasyon suyunun varlığını göstermektedir. Homodinükleer bakır komplekslerinin moleküler iyon piki komplekste bir mol ligant molekülünün, iki mol bakırın, bir mol 1,10 fenantrolin molekülünün ve yapıya dahil olan hidrat veya koordinasyon suyunun varlığını göstermektedir. Heterodinükleer bakır komplekslerinin moleküler iyon piki komplekste bir mol ligant molekülünün, bir mol bakırın, bir mol nikelin, bir mol 1,10 fenantrolin molekülünün ve yapıya bağlı olan olan hidrat veya koordinasyon suyunun varlığını göstermektedir. Homotrinükleer bakır komplekslerinin moleküler iyon piki molekülde iki mol ligantın, üç mol bakırın ve yapıya dahil olan hidrat veya koordinasyon suyunun varlığını göstermektedir. Kompekslerin LC-MS spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir.

### 3.6 Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Elde edilen 7 adet ligantın ve 24 adet kompleksin termogravimetrik analizleri azot atmosferinde, 25-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızı ve referans olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanarak gerçekleştirildi. Ligantların ve bazı komplekslerin termogravimetrik analiz (TGA) diyagramları sırasıyla Ek B ve Ek D’de verilmiştir.

Ligantların termik analiz diyagramları incelendiğinde moleküllerin benzer basamaklar üzerinden bozunduğu gözlenmiştir. Ligant molekülleri sıcaklık artışıyla birlikte bulunan 2 OH, 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve 2 asetofenon grubunun parçalanması gözlenmiştir. [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşiği hariç diğer ligantların 1000 °C’de parçalanması tamamlanmaktadır. İlk bozunma basamağının karakteristik piki [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] için 92-186 sıcaklık aralığında 96 °C’de, [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>] için 111-174 °C sıcaklık aralığında 133°C’de, [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] için 84-221 °C sıcaklık aralığında 142 °C’de, [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>] için 34-130 °C sıcaklık aralığında 112 °C’de [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] için 100-183 °C sıcaklık aralığında 135 °C’de, [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>]

için 116-189 °C sıcaklık aralığında 138 °C'de ve [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] 85-233 °C sıcaklık aralığında 142 °C dir (Tablo 3.9).

İkinci basamakta [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] için 186-255 sıcaklık aralığında 253 °C'de, [H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>] için 174-285 °C sıcaklık aralığında 280°C'de, [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] için 221-314 °C sıcaklık aralığında 310 °C'de, [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>] için 130-240 °C sıcaklık aralığında 176 ve 208 °C'de, [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] için 189-293 °C sıcaklık aralığında 292 °C'de ve [H<sub>2</sub>L<sup>10</sup>] 233-313 °C sıcaklık aralığında 309 °C'de bozunmanın tamamlandığı, [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşiği için bozunmanın devam ettiği görülmektedir. Karapınar ve diğ. (2013) tarafından yapılan çalışma örnek alınarak termik analiz diyagramlarına göre parçalanma ürünleri gösterilmiştir (Tablo 3.9).

Ligantların kararlılıkları karşılaştırıldığında en kararsız yapının [H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>] bileşiğinin olduğu ve termal bozunmasının 240 °C'de tamamlandığı görülmüştür.

**Tablo 3.9:** Ligantların termal analiz (TG-DTG) sonuçları

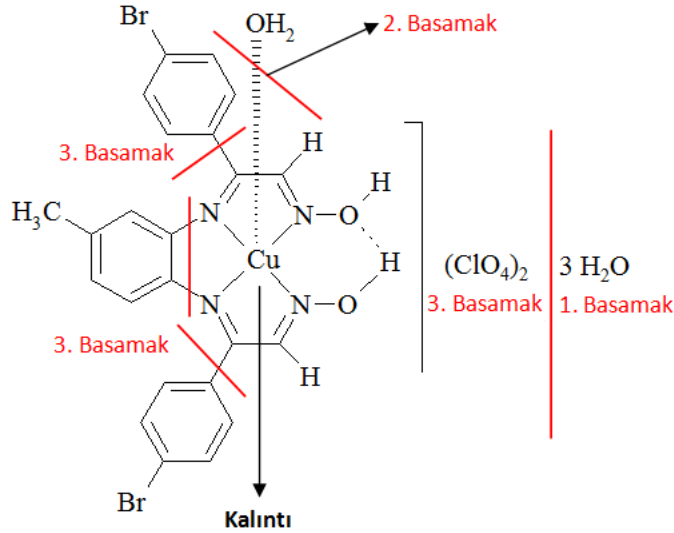
Bileşik	TG aralığı (°C)	DTA maks.(°C)	Bulunan Kütle kaybı %	Hesaplanan Kütle Kaybı %	Ayrılan grup	Bozunma Ürünü
[H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	92-186	96(+)	7,97	8,53	2*OH	-
	186-255	253(+)	92,03	91,47	4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4'-metilasetofenon	-
[H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	111-174	133(+)	2,82	3,98	OH	-
	174-285	280(+)	97,18	96,02	OH, 4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4'-metilasetofenon	-
[H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	84-221	142(+)	5,44	7,74	2*OH	-
	221-314	310(+)	94,56	92,26	4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4'-kloroasetofenon	-
[H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	34-130	112(+)	1,73	3,63	OH	-
	130-240	176(-) 208(+)	98,27	96,37	OH, 4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4'-kloroasetofenon	-
[H <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ] C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	100-183	135 (+)	3,53	3,21	OH	Bozunma Devam Ediyor
	183-1000	279 (+) 850(-)	93,38	96,79	OH, 4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4'-bromoasetofenon	
[H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ] C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	116-189	138(+)	2,67	3,13	OH	-
	189-293	292(+)	97,33	96,87	OH, 4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4'-bromoasetofenon	-
[H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ] C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	85-233	142(+)	8,23	6,11	2*OH	-
	233-313	309(+)	91,77	93,89	4*CN, Ar <sub>amin</sub> , 2*4bromoasetofenon,	-

(+) : Endotermik; (-) : Ekzotermik; \*:Matematiksel çarpı işareti

[C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>11</sub>] genel formülüne sahip [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 35-82 °C sıcaklık aralığında tahmini %0,9'luk kütle kaybı ile yapıda bulunan nemin ayrıldığı, ikinci basamakta ise 193 °C'ye kadar toplam tahmini %2,30'luk kütle kaybı ile 1 mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı =% 2,54). Üçüncü basamakta 193-1000 °C aralığında %91,46'lık kütle kaybı ile ikişer mol perklorat, 2 mol 4'-metilasetofenon, 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve kalan grupların parçalanması gerçekleşerek bir mol Cu kaldığı düşünülmektedir. Tahmini toplam kütle kaybı %93,76 (hesaplanan toplam kütle kaybı= 91,01).

[C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>14</sub>] genel formülüne sahip [Cu(H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O kompleksi 3 basamakta bozulduğu görülmektedir. Birinci basamakta 36-96 °C tahmini %7,59'luk kütle kaybı ile 3 mol hidrat suyunun ayrıldığı gözlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %6,15). İkinci basamakta ise 96-176 °C arasında tahmini %2,36'lık kütle kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %2,05). Üçüncü basamakta 176-201 °C arasında tahmini kütle kaybı %82,38 ile 2 mol perklorat, 2 mol 4'-bromoasetofenon, 4 CN ve Ar<sub>amin</sub> grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %80,41). 201-1000 °C arasında bozunmanın devam ettiği ve son kalıntı ürün miktarının hesaplanan 1 mol CuO %9,07 değerinden düşük çıktığı belirlenmiştir.

Tüm komplekslerin termogravimetrik analizleri alınmış olup, bileşiklerin yapılarında bulunan perkloratlar (güçlü patlayıcı özellik gösteren iyonik yapı) nedeniyle bazı komplekslerin son kalıntı ürünleri teorik hesaplamalardan elde edilen verilerden daha düşük çıktığı belirlenmiştir. Termik analiz verileri ile yapıda bulunan hidrat ve koordinasyon sularının tayin edilmesinde ve miktarlarının belirlenmesinde (TG-DTG) grafiklerinden efektif bir şekilde yararlanıldı. Termik analiz sonuçlarına göre [C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>14</sub>] mononükleer Cu(II) kompleksinin Şekil 3.17'deki gibi fragmente olduğu görülmektedir. Diğer mononükleer Cu(II) bileşiklerinde benzer basamaklar üzerinden parçalandığı gözlenmiştir (Alaghaz ve diğ. 2014).



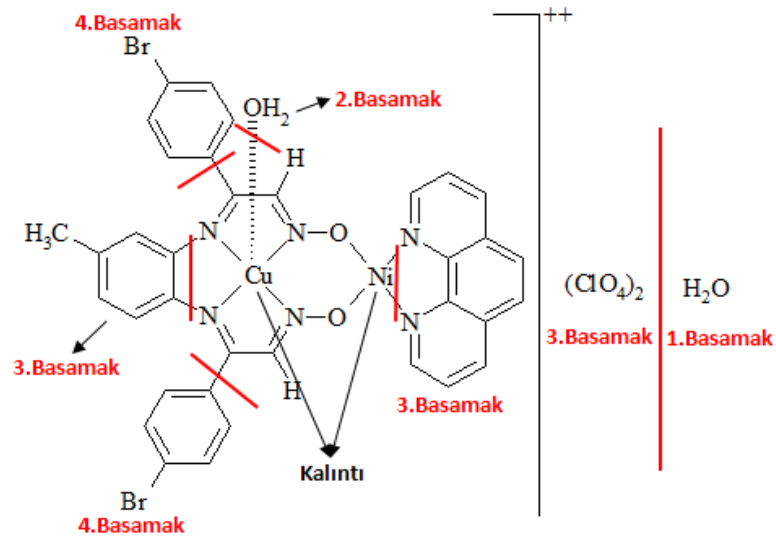
**Şekil 3.17:**  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termik analiz sonuçlarına göre fragmantasyonu

$[\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{13}]$  genel formülüne sahip  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  bileşiğinin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 22-104 °C'ye kadar tahmini %1,83'lük kütle kaybı ile bir mol hidrat suyunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,75). İkinci basamakta 104-186 °C'ye kadar tahmini %3,34'lik kütle kaybı ile 2 mol koordinasyon suyunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %3,50). Üçüncü basamakta ise 186-232 °C arasında tahmini %88,3'lük kütle kaybı ile yapıdan ikişer mol perklorat, 2 mol 4'-kloroasetofenon, 1 mol 1-10 fenantrolin, 4 CN,  $\text{Ar}_{\text{amin}}$  ve kalan organik grupların parçalandığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta (232 °C)'de son kalan ürün miktarı teorik olarak hesaplanan 2 mol CuO %15,51 değerinden düşük çıkmıştır ve bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$  genel formülündeki  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  kompleksinin termal olarak dört basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 37-124 °C sıcaklık aralığında tahmini %0,1'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kaybın kompleksteki nemin sıcaklık artışıyla birlikte ayrıldığını göstermektedir. İkinci basamakta 124-223 °C arasında tahmini %3,75'lik kütle kaybı ile kompleksteki iki mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %3,28). Üçüncü basamakta ise 223-293 °C sıcaklık aralığında tahmini %42,34'lik kütle kaybı ile iki mol perklorat, bir mol 1-10 fenantrolin ve  $\text{Ar}_{\text{amin}}$  grubunun parçalanması gerçekleşmektedir. (hesaplanan kütle kaybı= %44,07).

Dördüncü basamakta 293-1000 °C sıcaklık aralığında tahmini %33,18'lik kütle kaybı ile 2 mol 4'-bromoasetofenon ve 4 CN gruplarının ayrıldığı belirlenmiştir (hesaplanan toplam kütle kaybı= %37,94). 1000 °C'de bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

$C_{35}H_{28}Br_2Cl_2CuNiN_6O_{12}$  genel formülündeki  $[Cu(H_2L^9)Ni(phen)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot (H_2O)$  kompleksinin termal bozunması dört basamakta gerçekleşmektedir. Termik analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin Şekil 3.18'deki gibi fragmante olduğu görülmektedir. Diğer homodinükler Cu(II) ve heterodinükler Cu(II)-Ni(II) komplekslerinin benzer basamaklar üzerinden bozulduğu görülmektedir. İlk basamakta 36-104 °C sıcaklık aralığında tahmini %2,42'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kaybın kompleksteki bir mol hidrat suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,67). İkinci basamakta 104-172 °C sıcaklık aralığında tahmini %2,48'lik bir kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,67). Üçüncü basamakta 172-309 °C aralığında tahmini %39,54'lük kütle kaybı ile iki mol perklorat, bir mol 1-10 fenantrolin ve  $Ar_{amin}$  grubunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %43,54). Dördüncü basamakta 309-1000 °C sıcaklık aralığında tahmini %29,48'lik kütle kaybı ile 2 mol 4'-bromoasetofenon gruplarının kompleksten ayrıldığı belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı= %28,95). 1000 °C'de bozunmanın devam ettiği görülmektedir.



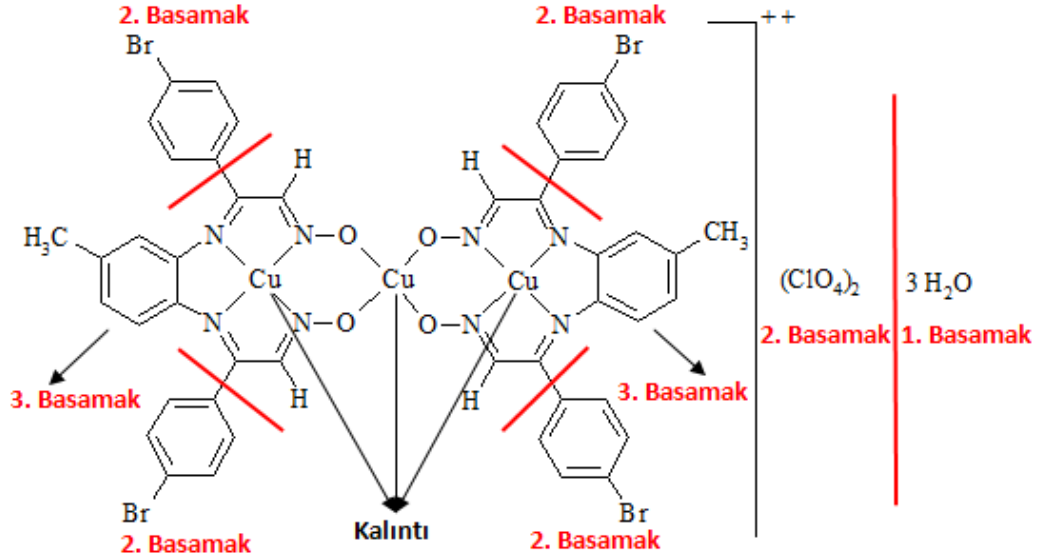
Şekil 3.18:  $[Cu(H_2L^9)Ni(phen)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  kompleksinin termik analiz sonuçlarına göre fragmantasyonu

$C_{34}H_{28}Cl_4CuNiN_6O_{13}$  genel formülündeki  $[Cu(H_2L^6)Ni(phen)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot (H_2O)$  kompleksi termik analiz sonuçlarına göre üç basamakta bozulduğu görülmektedir. İlk basamakta 46-106 °C sıcaklık aralığında tahmini %1,19'lük kütle kaybı ile yapıdan bir mol hidrat suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,81). İkinci basamakta 106-172 °C sıcaklık aralığında tahmini %3,34'lük kütle kaybı ile kompleksten iki mol koordinasyon suyunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %3,62). Üçüncü ve son basamakta ise 172-271 °C sıcaklık aralığında %90,65'lik kütle kaybı ile ikişer mol perklorat, bir mol 1-10 fenantrolin, 2 mol 4'-kloroasetofenon, 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve kalan organik grupların parçalandığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta (271 °C)'de son kalan ürün miktarı teorik olarak hesaplanan CuO ve NiO %15,53 değerinden düşük çıkmıştır ve bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

$C_{38}H_{36}Cl_2CuNiN_6O_{12}$  genel formülündeki  $[Cu(H_2L^5)Ni(phen)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot (H_2O)$  kompleksi termik analiz sonuçlarına göre üç basamakta bozulduğu görülmektedir. Birinci basamakta 20-96 °C sıcaklık aralığında tahmini %1,51'lik kütle kaybı ile yapıdan bir mol hidrat suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,87). İkinci basamakta 96-208 °C sıcaklık aralığında tahmini %2,69'lük kütle kaybı ile kompleksten bir mol koordinasyon suyunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,87). Üçüncü ve son basamakta ise 208-266 °C sıcaklık aralığında %88,82'lik kütle kaybı ile ikişer mol perklorat, 2 mol 4'-metilasetofenon, bir mol 1-10 fenantrolin, 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve kalan organik grupların parçalandığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta son kalan ürün miktarı teorik olarak hesaplanan CuO ve NiO %16,03 değerinden düşük çıkmıştır ve bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

$C_{46}H_{38}Br_4Cl_2Cu_3N_8O_{15}$  genel formülüne sahip  $[Cu_3(H_2L^9)_2](ClO_4)_2 \cdot 3(H_2O)$  kompleksi termik analiz sonuçlarına göre üç basamakta bozulduğu görülmektedir. Termik analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin Şekil 3.19'daki gibi fragmante olduğu görülmektedir. İlk basamakta 35-93 °C sıcaklık aralığında tahmini %4,40'lik kütle kaybı ile yapıda bulunan üç mol hidrat suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %3,54). İkinci basamakta 93-330 °C sıcaklık aralığında tahmini %55,27'lik kütle kaybı ile kompleksten ikişer mol perklorat ve 4 mol 4'-bromoasetofenon gruplarının ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=

%53,99). Üçüncü ve son basamakta ise 330-1000 °C sıcaklık aralığında ise %24,77'lik kütle kaybı 2 mol Ar<sub>amin</sub> ve 8 CN gruplarının ayrıldığı düşünülmektedir. (hesaplanan kütle kaybı= %25,48). 1000 °C'de %15,56'lık son kalıntı ürünü kalarak 3 mol CuO kaldığı görülmektedir. Tahmini toplam kütle kaybı= 84,44 (hesaplanan kütle kaybı= %83,01).



**Şekil 3.19:**  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^9)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termik analiz sonuçlarına göre fragmantasyonu

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_{16}$  genel formülüne sahip  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  kompleksi termik analiz sonuçlarına göre üç basamakta bozulduğu görülmektedir. İlk basamakta 22-103 °C sıcaklık aralığında tahmini %2,82'lik kütle kaybı ile yapıda bulunan iki mol hidrat suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %2,68). İkinci basamakta 103-210 °C sıcaklık aralığında tahmini %2,55'lik kütle kaybı ile kompleksten iki mol koordinasyon suyunun ayrıldığı görülmektedir. Üçüncü basamakta 210-275 °C aralığında ikişer mol perklorat, 4 mol 4'-bromoasetofenon, 2 mol Ar<sub>amin</sub> ve 8 CN gruplarının ayrıldığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta son kalan ürün miktarı teorik olarak hesaplanan 3 mol CuO %17,85 değerinden düşük çıkmıştır ve bozunmanın devam ettiği görülmektedir. (TG-DTG) analiz verileri ile LC-MS verilerinin birbiriyle uyum içersinde oldukları ve ligantların ve komplekslerin termik analiz sonuçlarına göre parçalanma ürünleri, tahmini yapıyı destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir.



### 3.7 Manyetik Susseptibilite

Manyetik susseptibilite ölçümleri ile hesaplanan manyetik moment değerleri ile geçiş metallerinin oksim komplekslerinin geometrik yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olmaktadır. Komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve bütün komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Mononükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,33-2,01 B.M. değerleri arasında bulunmuştur. Bu değerler Cu(II)'nin tek elektronuna karşılık gelen 1,73 B.M. değerine yakınlık göstermektedir. Homodinükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değeri 1,94-2,37 B.M. değerleri arasında çıkmıştır. Bu değerler  $d^9$  elektron düzenine sahip bakır iyonunun 1,73 B.M. olan değerinden bir miktar yüksek, dinükleer bakır kompleksleri için beklenen 2,83 B.M. değerinden düşüktür (Güp ve Kırkan 2006). Homotrinükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,44-2,53 B.M. değerleri bulunmuştur. Bu değerler de trinükleer bakır kompleksleri için beklenen değerden düşüktür. Heterodinükleer Cu(II) komplekslerinin 2,54-3,14 B.M. değerleri arasında bulunmuştur. Homodinükleer, heterodinükleer ve homotrinükleer Cu(II) komplekslerinin ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinin beklenen değerlerden daha düşük olduğu sonucu ile karşılaşılmıştır. Manyetik susseptibilite değerlerinin beklenenden düşük çıkmasına, iki ve üç bakır metali arasındaki antiferromanyetik etkileşim sebep olmaktadır (Patel ve diğ. 2007). Bu durumun sebebinin oksimato ve oksamidato köprülü ligantların di- ve trinükleer komplekslerinin, oda sıcaklığında kuvvetli moleküller arası spin değişim etkisinden dolayı, antiferromanyetik özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ruiz ve diğ. 1993; Serbest ve diğ. 2001).

### 3.8 Hesaplamalı Kimya

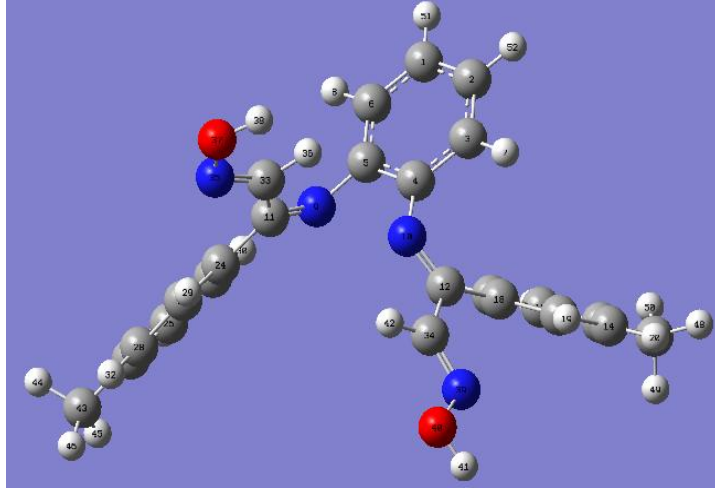
Bu çalışmada  $[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^9]$  ligantlarının Gaussian 09w paket programı ile yapısal ve spektroskopik değerleri yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile taban durumunda hesaplanmıştır (Foresman ve Frisch 1996; Frisch 2009).  $[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^9]$  bileşiklerinin kararlı geometrik yapıları Şekil 3.20a, Şekil 3.20b, Şekil 3.20c ve Şekil

3.20d'de gösterilmiştir.  $[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$  ve  $[H_2L^8]$  ligantlarının kloroformlu/ $(CDCl_3)$  ortamda, GIAO-DFT(Gauge-Including Atomic Orbitals) metodu uygulanarak  $^{13}C$  ve  $^1H$ -NMR kayma sabitleri elde edildi (Frisch 2009). Polarize süreklilik modelinin (IEFPCM), integral denklem formülü kullanılarak  $^1H$  ve  $^{13}C$  için kimyasal kayma hesapları belirlendi. VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis, Titreşim Enerji Dağılım Analizi) hazır paket programı (Jamroz 2004), titreşim frekanslarının herbiri için Potansiyel Enerji Dağılımını (Potential Energy Distribution, PED) elde etmek için kullanılmıştır. PED hesaplamaları, iç koordinatların molekülün herbir titreşim moduna göre göreceli katkısını gösterir. Böylece, herbir mod karakterinin sayısal olarak belirlenmesi mümkün olur (Korkmaz 2015).

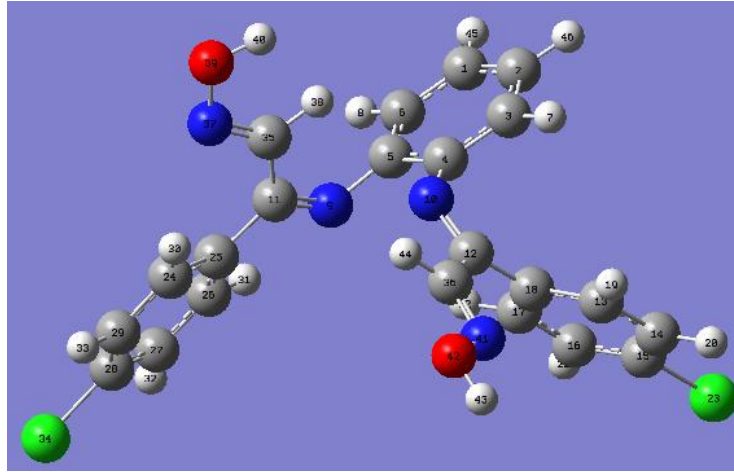
### 3.8.1 FT-IR Spektroskopi Analizi

Temel titreşim modları deneysel bantların işaretlenmesi için kendi potansiyel enerji diyagramları ile detaylıca karakterize edilmiştir. *Ab-initio* metodları ile elde edilen harmonik frekanslar, deneysel frekanslar ile karşılaştırılabilmesi için uygun düzeltme faktörü ile çarpıldı (Scott ve Radon 1996). *Ab-initio* hesaplamalarında sonlu baz setinin kullanımı ve korelasyonunun uyumsuzluğu bazı sistematik hatalara yol açmaktadır. Bu nedenle, DFT/B3LYP metodu için 0,9614 düzeltme faktörleri molekülün titreşim spektrumunu doğru bir şekilde belirlemek için kullanıldı (Scott ve Radon 1996).

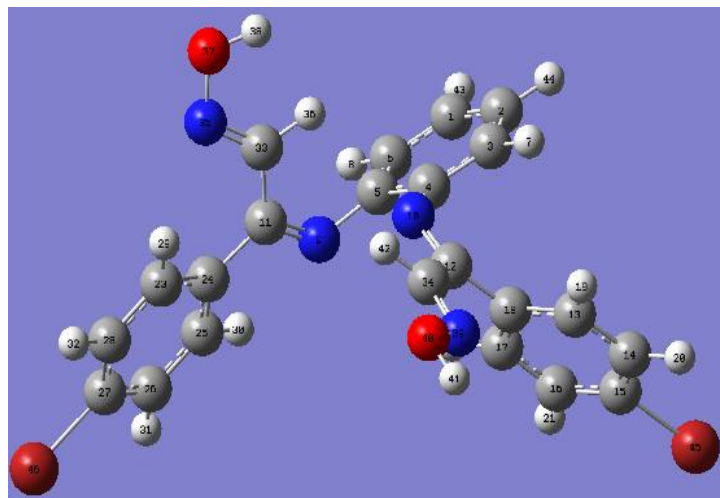
Elde ettiğimiz  $[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$  ve  $[H_2L^8]$  bileşiklerinin *ab-initio* hesaplama yöntemi ile elde edilen teorik NMR ve FT-IR spektrum özellikleri ile  $[H_2L^9]$  bileşiğinin FT-IR spektrum özellikleri deneysel verilerle karşılaştırıldı ve yorumlandı (Özdemir Kart ve diğ. 2015).



Şekil 3.20a:  $[H_2L^4]$  molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı



Şekil 3.20b:  $[H_2L^6]$  molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı

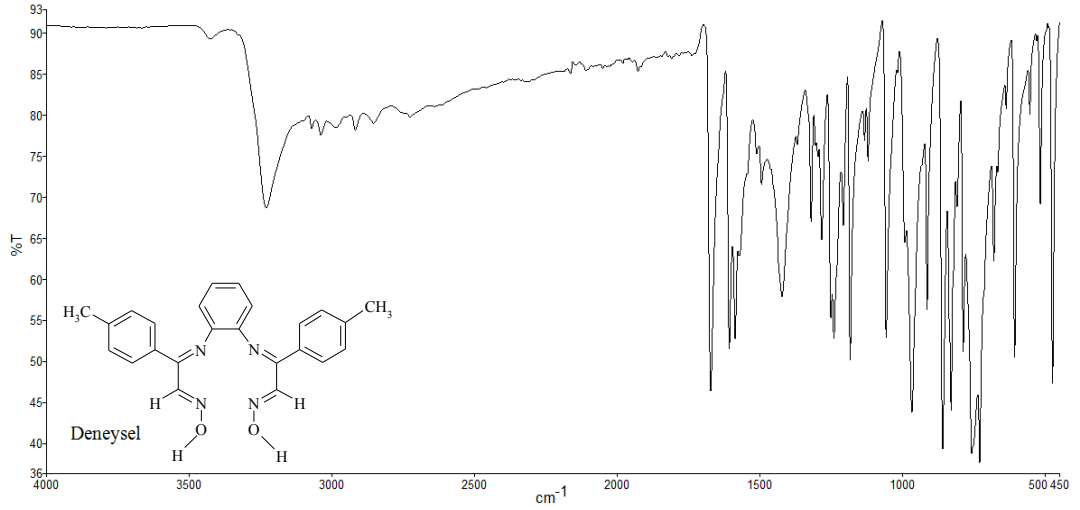


Şekil 3.20c:  $[H_2L^8]$  molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı

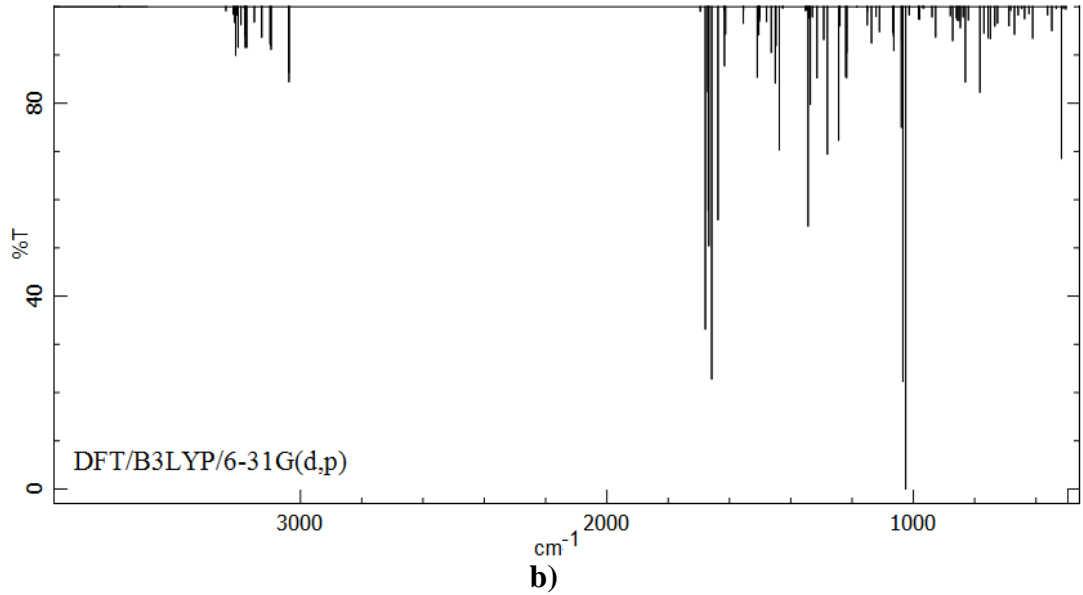


**Şekil 3.20d:**  $[H_2L^9]$  molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı

$[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^9]$  moleküllerinin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metodu ile optimize edilip yapısal parametreleri araştırılmıştır.  $[H_2L^9]$  molekülünün 49 atomu ve 141 temel titreşim modu bulunurken,  $[H_2L^6]$  ve  $[H_2L^8]$  molekülleri eş atom sayısına ve eş temel titreşim moduna sahip olup 46 atomu ve 132 temel titreşim modu bulunmuştur.  $[H_2L^4]$  molekülünde ise 52 atomu ve 150 temel titreşim modu bulunmaktadır.  $[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^9]$  moleküllerinin 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP yöntemi ile hesaplanan teorik FT-IR spektrumları ve deneysel FT-IR spektrumları (Şekil 3.21a ve Şekil 3.21b), (Şekil 3.22a ve Şekil 3.22b), (Şekil 3.23a ve Şekil 3.23b) ve (Şekil 3.24a ve Şekil 3.24b)'de gösterilmiştir.  $[H_2L^9]$  molekülü 141 temel titreşim modundan 48 modu gerilme titreşimi, 47 tanesi açı bükülme, 39 tanesi burulma ve 7 tanesi düzlem dışı açı bükülme moduna sahiptir.  $[H_2L^6]$  ve  $[H_2L^8]$  moleküllerinin 132 titreşim modundan 45 modu gerilme titreşimi, 44 tanesi açı bükülme, 37 tanesi burulma ve 6 tanesi düzlem dışı açı bükülmesine sahiptirken,  $[H_2L^4]$  molekülü 150 titreşim modundan 51 modu gerilme titreşimi, 50 tanesi açı bükülme, 43 tanesi burulma ve 6 tanesi düzlem dışı açı bükülmesine sahiptir (Özdemir Kart ve diğ. 2015).



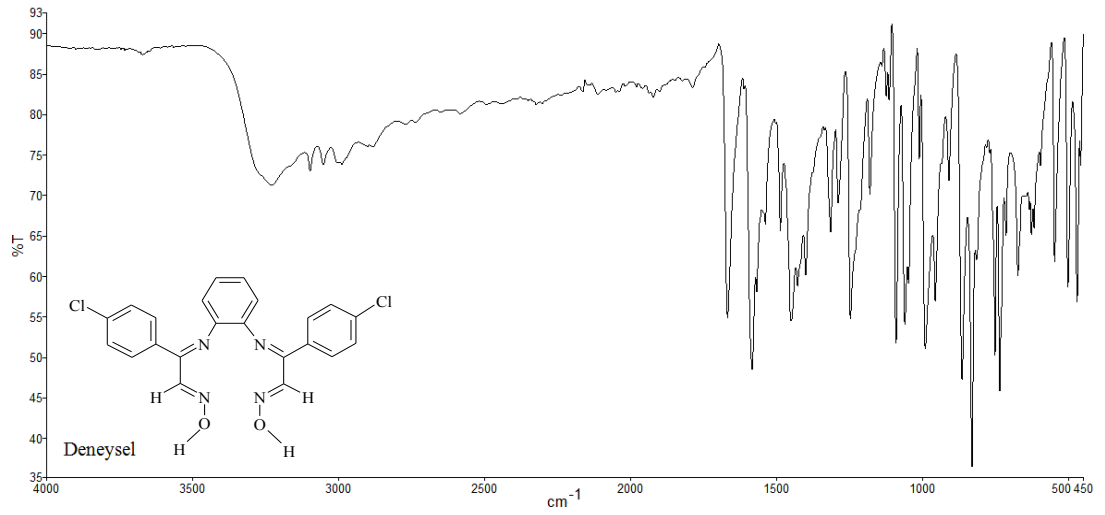
a)



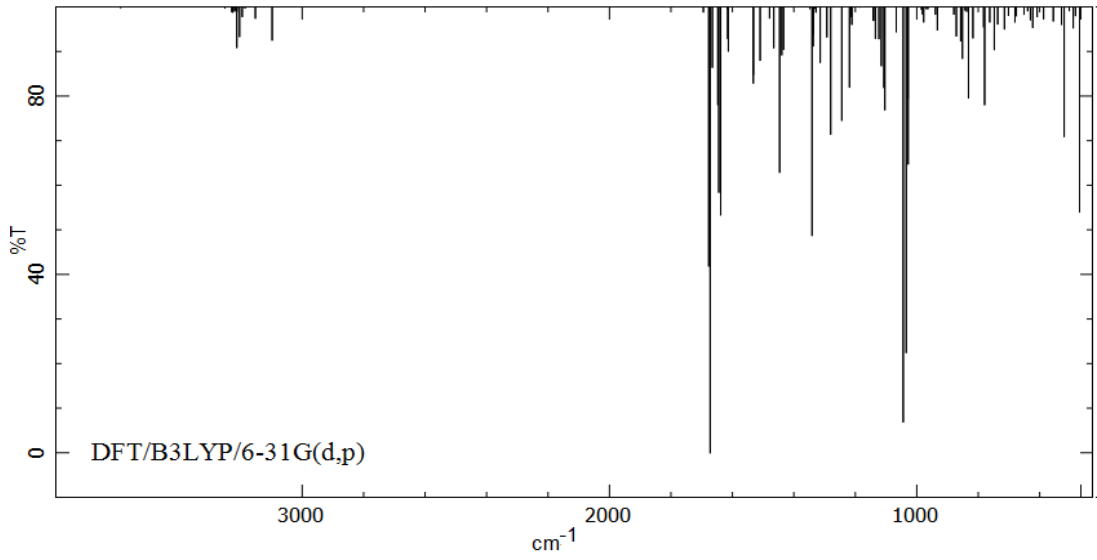
b)

**Şekil 3.21:**  $[H_2L^4]$  bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları

DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi ile elde edilen sonuçlara göre oldukça iyi korelasyon değerleri elde edilmiştir ( $R^2 > 0.99$ ). Bu sonuçlarda elde edilen ligantların deneysel verileri ile teorik verilerinin birbiriyle uyum içerisinde oldukları şeklinde yorumlandı (Şekil 3.25a, Şekil 3.25b, Şekil 3.25c ve Şekil 3.25d).

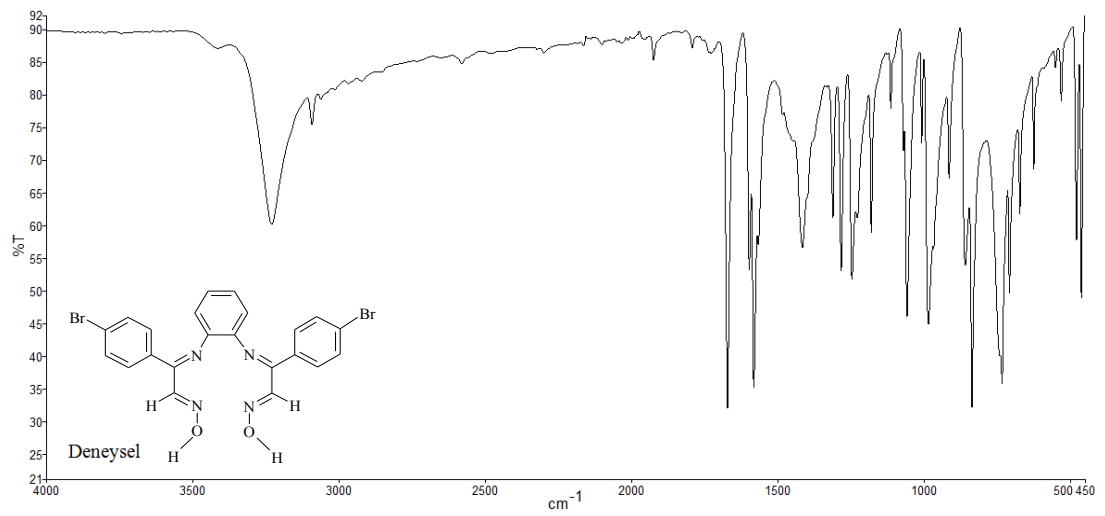


(a)

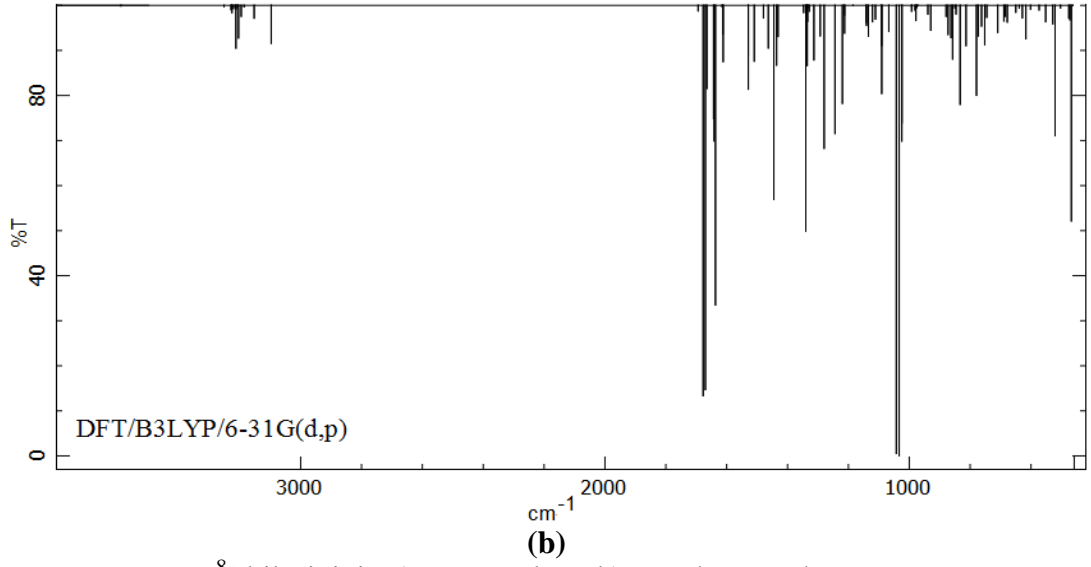


(b)

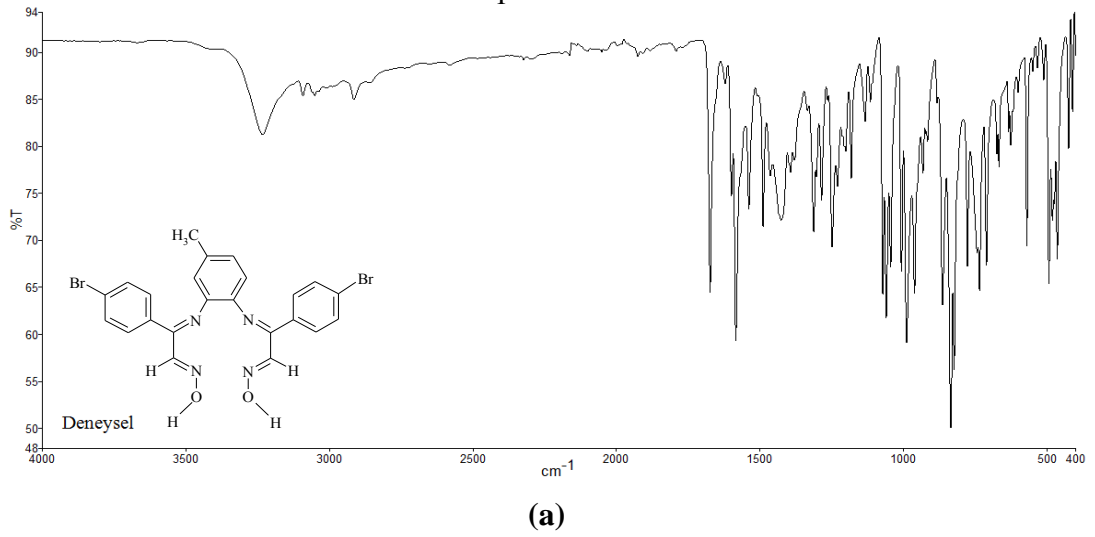
Şekil 3.22: [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları



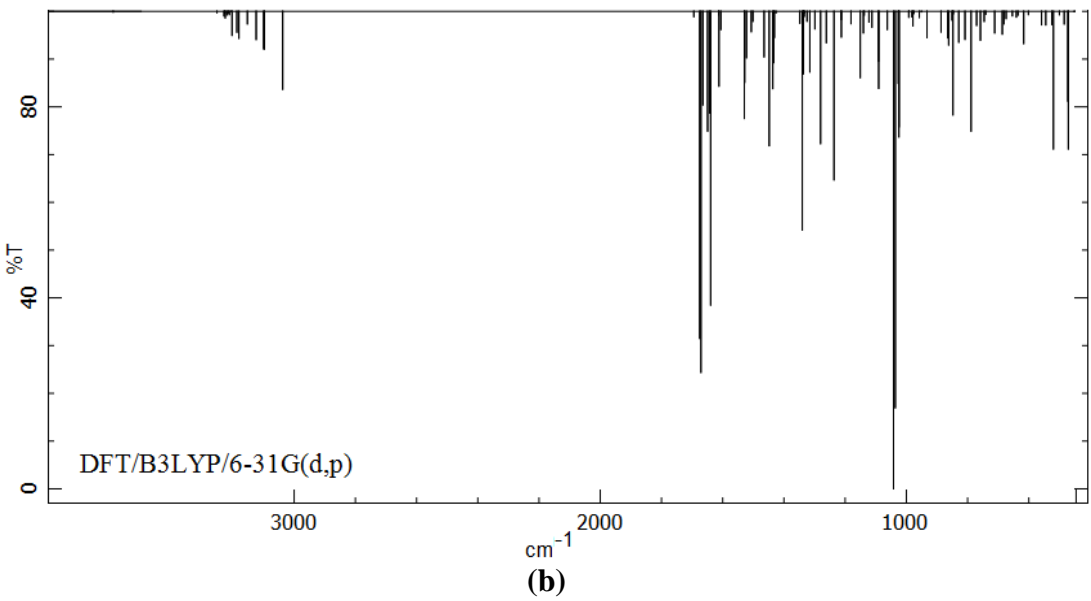
(a)



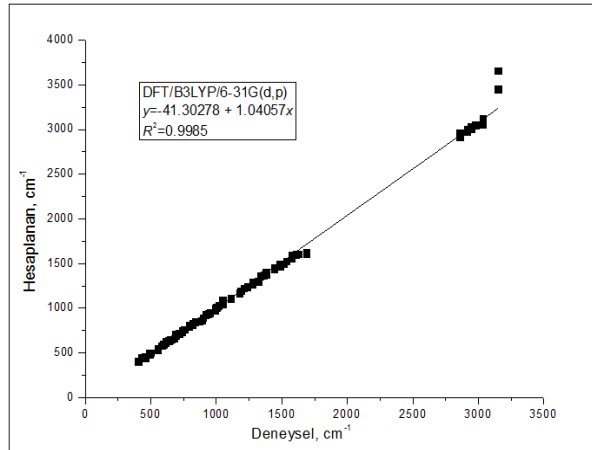
Şekil 3.23:  $[H_2L^8]$  bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları



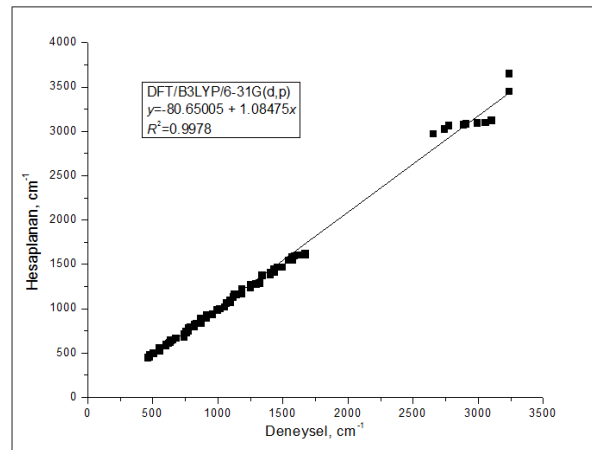
Şekil 3.24:  $[H_2L^9]$  bileşiğinin a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teorik FT-IR spektrumları



$[H_2L^4]$ ,  $[H_2L^6]$ ,  $[H_2L^8]$  ve  $[H_2L^9]$  moleküllerinin DFT/B3LYP metodu ile hesaplanmış titreşim frekansları deneysel verilere göre korelasyon grafikleri (Şekil 3.25a, Şekil 3.25b, Şekil 3.25c ve Şekil 3.25d'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde deneysel ve teorik frekanslar arasındaki korelasyon doğrusaldır. Eşitlikler  $[H_2L^4]$  bileşiği için  $y=-41.30278+1.04057x$  ( $R^2=0.9985$ ),  $[H_2L^6]$  bileşiği için  $y=-80.65005+1.08475x$  ( $R^2=0.9978$ ),  $[H_2L^8]$  bileşiği için  $y=-35.57236+1.03138x$  ( $R^2=0.9985$ ) ve  $[H_2L^9]$  bileşiği için  $y=-43.5240+1.0493x$  ( $R^2=0.9984$ ) olarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre teorik veriler ile deneysel verilerin birbirleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. 6-31G(d,p) baz seti ile DFT/B3LYP yöntemi kullanarak hesaplanan bu titreşim verileri, FT-IR'da gözlenen değerleri ile de yakınlık göstermektedir. Bileşiklere ait diğer gözlemlenen titreşim modları Ek F'de yer almaktadır. Fakat titreşim bandlarının karmaşıklığından dolayı tüm bandları deneysel değerleri ile işaretlemek oldukça zordur. Bundan dolayı, sadece karakteristik titreşim bandlarının işaretlemesi bu tabloda listelenmiştir.

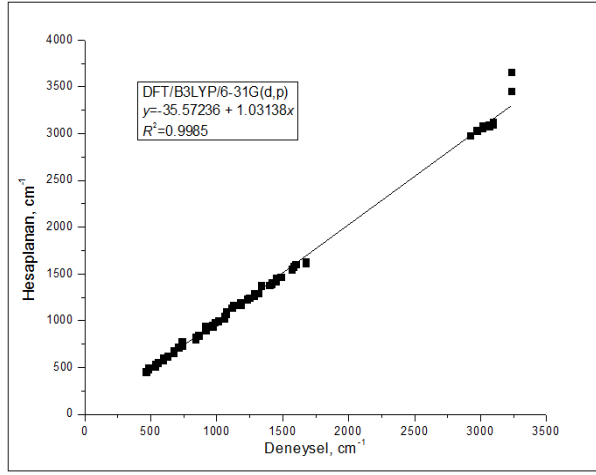


(a)

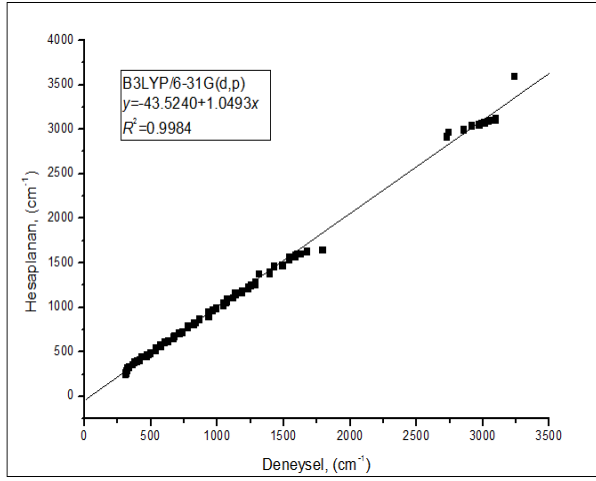


(b)





(c)



(d)

**Şekil 3.25:** a)[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], b)[H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>], c)[H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ve d)[H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] moleküllerinin teorik DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi

### 3.8.2 NMR Spektroskopi Analizi

[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] moleküllerinin spektrumları kloroformlu/(CDCl<sub>3</sub>) ortamda uygulanarak <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri elde edilmiştir. Bu deneysel çalışmalara teorik hesaplamalar ile eşlik etmek için, kararlı yapının DFT/B3LYP metodu kullanarak kloroform çözeltisinde TMS'ye göre GIAO, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C kimyasal kayma hesaplamaları gerçekleştirilmiştir (Özdemir Kart ve diğ. 2015). Bu veriler mevcut deneysel verileriyle (Tablo 3.10a, Tablo 3.10b ve Tablo 3.10c)'de verildi.

**Tablo 3.10:** [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] (a), [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] (b) ve [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] (c) bileşikleri için deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanan <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm). Kimyasal kayma hesaplamalarındaki işaretleme, Şekil 3.20'deki atom numaralandırılmasına göre yapıldı

(a)

Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)	Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)
	Kloroform	Kloroform		Kloroform	Kloroform
H(42)	8.12	7.99	C(11)	151.83	133.72
H(19)	8.16	7.66	C(33)	143.26	157.45
H(20)	7.39	7.28	C(24)	141.38	128.87
H(22)	8.10	7.19	C(5)	140.51	136.83
H(21)	7.37	7.13	C(25)	133.94	128.76
H(52)	7.75	6.85	C(26)	130.21	135.74
H(7)	7.75	6.22	C(23)	129.89	172.60
H(49)	2.46	2.55	C(28)	129.51	37.79
H(50)	2.46	2.15	C(27)	129.31	31.41
H(48)	2.46	2.10	C(6)	129.05	27.49
H(41)	9.31	6.92	C(1)	127.42	15.13
			C(43)	21.43	15.13

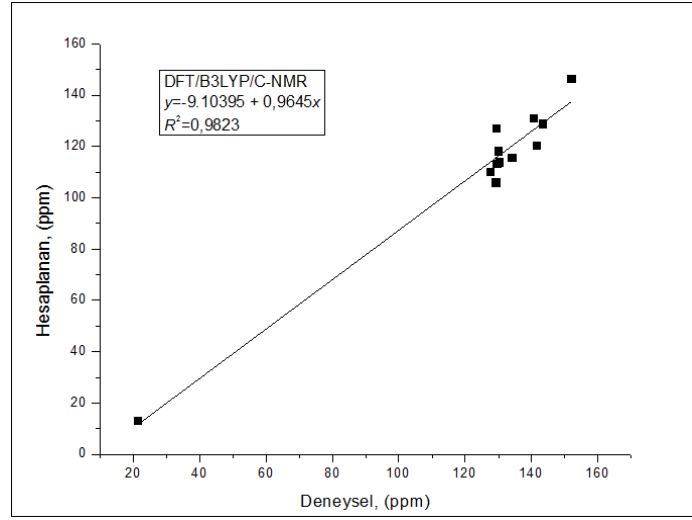
(b)

Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)	Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)
	Kloroform	Kloroform		Kloroform	Kloroform
H(44)	8.14	8.01	C(11)	150.52	146.28
H(19)	7.54	7.73	C(35)	142.82	129.44
H(43)	9.29	7.56	C(25)	142.16	121.41
H(20)	8.16	7.42	C(5)	141.59	129.34
H(21)	8.12	7.22	C(26)	136.54	116.77
H(22)	7.52	7.13	C(27)	135.11	114.16
H(46)	7.77	7.05	C(24)	130.45	118.85
H(7)	7.77	6.32	C(29)	129.76	113.39
			C(28)	129.36	131.85
			C(6)	129.12	106.38
			C(1)	128.73	110.44

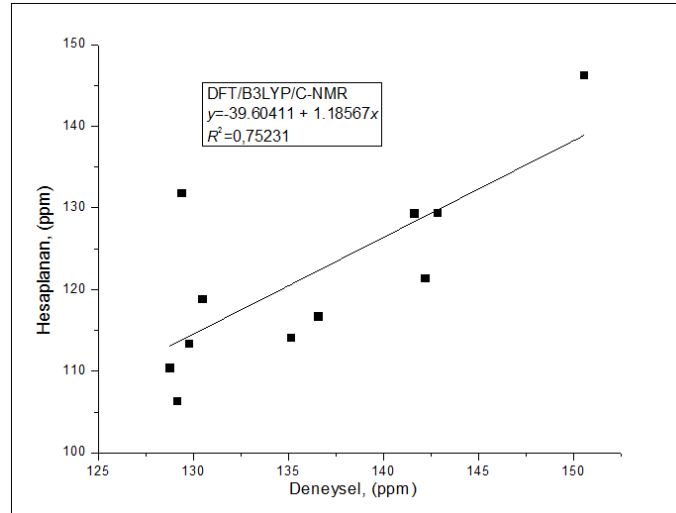
(c)

Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)	Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)
	Kloroform	Kloroform		Kloroform	Kloroform
H(42)	8.09	8.00	C(12)	150.59	151.21
H(19)	7.70	7.75	C(34)	142.76	138.90
H(41)	9.29	7.55	C(18)	142.18	119.25
H(2)	8.12	7.53	C(4)	135.56	124.75
H(21)	8.07	7.32	C(17)	132.32	117.20
H(22)	7.68	7.11	C(16)	130.47	116.75
H(44)	7.77	7.03	C(13)	129.80	118.70
H(7)	7.77	6.32	C(14)	129.57	116.34
			C(15)	129.13	129.35
			C(3)	128.97	104.88
			C(2)	124.97	108.89

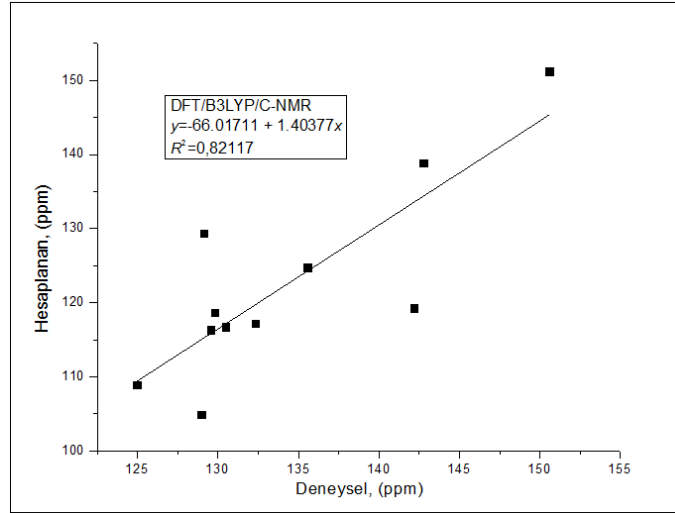
Bileşikler simetrik özellik gösterdiği için  $^1\text{H-NMR}$  için, iki oksim grubuna ait iki protona karşılık gelen singlet pik gözlenmekte ve teorik veriler de bu özelliğe göre sıralanmıştır. Yine  $^{13}\text{C-NMR}$  için, bileşiklerin simetrik özelliğinden dolayı iki oksim grubuna ait iki karbona karşılık gelen singlet pik gözlenmekte ve teorik veriler de bu özelliğe göre sıralanmıştır.  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma verileri DFT/B3LYP metodu kullanılarak elde edilen teorik verilerinin doğrusal korelasyon grafikleri ve doğrusal korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri hesaplanıp (Şekil 3.26a, Şekil 3.26b ve Şekil 3.26c)'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

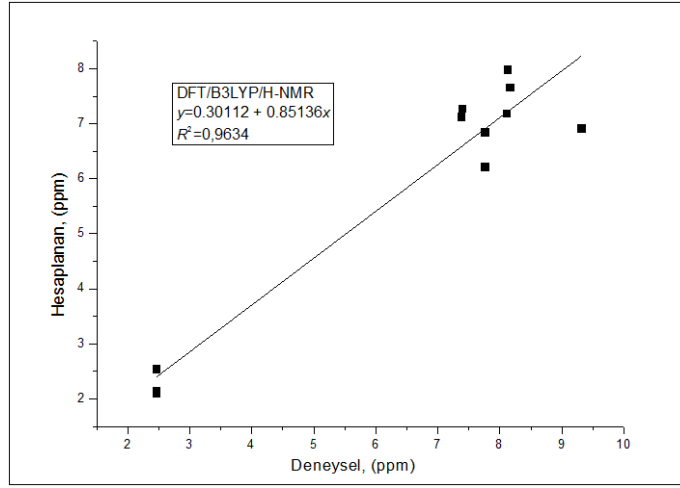


(c)

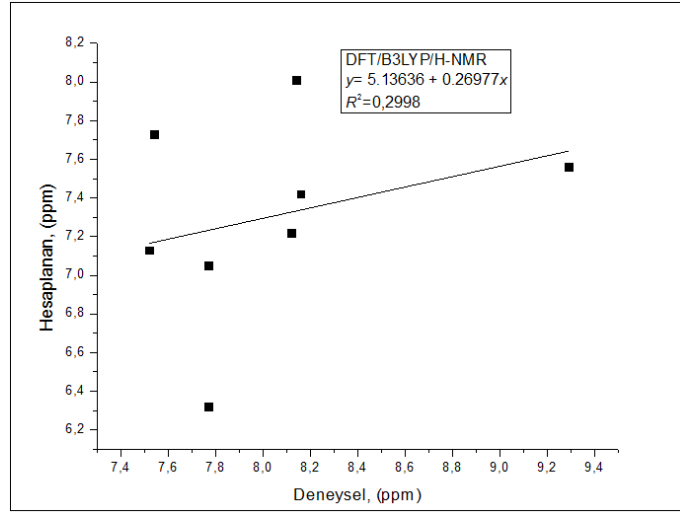
**Şekil 3.26:** a)[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], b)[H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve c)[H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşikleri için deneysel ve teorik <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

<sup>13</sup>C-NMR için eşitlikler [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] bileşiği için  $y = -9.10395 + 0.9645x$  ( $R^2 = 0.9823$ ), [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] bileşiği için  $y = -39.60411 + 1.18567x$  ( $R^2 = 0.75231$ ) ve [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşiği için  $y = -66.01711 + 1.40377x$  ( $R^2 = 0.82117$ ) değerleri bulunmuştur. <sup>13</sup>C-NMR sonuçları karşılaştırıldığında, deneysel ve teorik verilerle en uyumlu sonucun [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] bileşiğinde olduğu belirlenmiştir.

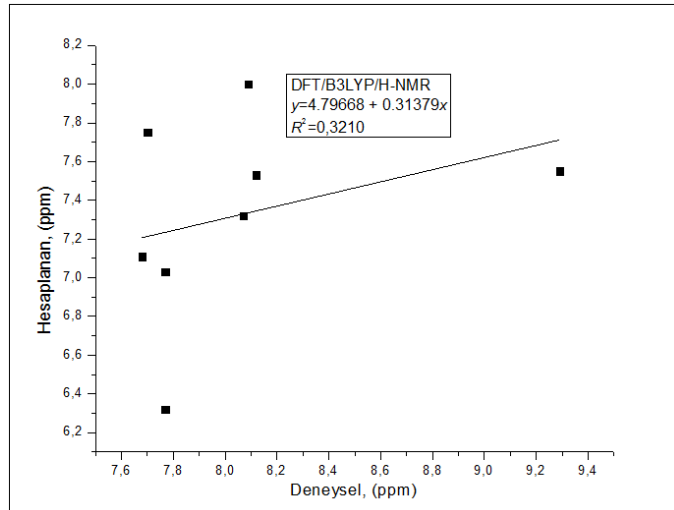
<sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma verileri DFT/B3LYP metodu kullanılarak elde edilen teorik verilerinin doğrusal korelasyon grafikleri ve doğrusal korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri hesaplanıp ve (Şekil 3.27a, Şekil 3.27b ve Şekil 3.27c)'de gösterilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR için eşitlikler [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] bileşiği için  $y = 0.30112 + 0.85136x$  ( $R^2 = 0.9634$ ), [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] bileşiği için  $y = 5.13636 + 0.26977x$  ( $R^2 = 0.2998$ ) ve [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşiği için  $y = 4.79668 + 0.31379x$  ( $R^2 = 0.3210$ ) değerleri bulunmuştur. <sup>1</sup>H-NMR sonuçları karşılaştırıldığında, [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] ligantının  $R^2 = 0,96$ 'lık değeriyle en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir. [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] molekülü için <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR teorik ve deneysel veriler açısından başarılı sonuçlar elde edilmiştir. LC-MS sonuçlarına göre de [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] ligantının diğer yapılara göre kararlı ve stabil yapıda olması bu sonucu destekler niteliktedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.27: a)[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], b)[H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve c)[H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] bileşikleri için deneysel ve teorik <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

DFT/B3LYP metodu kullanılarak elde edilen  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ile deneysel verilerin birbirleriyle uyum içersinde oldukları söylenbilir.

### 3.9 İletkenlik

Sentezlenen bütün komplekslerin iletkenlikleri metanol ile  $2 \times 10^{-5}$  M'lık özetileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Komplekslerde bulunan perklorat tuzları nedeniyle bileşikler elektrolit özellik kazanmıştır. Komplekslerin molar iletkenlikleri ölçüldüğünde değerlerin  $643-78$  [ $\text{S}(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$ ] arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 3.2). Bu sonuçlar komplekslerin elektrolit olduğunu göstermektedir. (Geary 1971; Kandil ve diğ. 2002; Chohan ve diğ. 2007).

#### 4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen ligantlar ve bu ligantların mono, di ve trinükleer Cu(II)-Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.  $[H_2L^9]$  ligantından elde edilen sonuçlar Science Citation Index'te bulunan Optics and Spectroscopy dergisinde yayımlanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları ile elde edilen iyon pikleri ile moleküler pik sinyallerinin uyumlu olması tahmini yapının oluştuğunun bir göstergesidir. Kompleksler için yapılan kütle spektrum sonuçlarına göre mononükleer komplekslerde metal:ligant oranı 1:1, homo- ve heterodinükleer komplekslerde metal:ligant oranı 2:1, homotrinükleer komplekslerde metal:ligant oranı 3:2 olarak bulunmuştur. Sentezlenen metal komplekslerinin spektroskopik ve stokiyometrik verileri incelendiğinde homodinükleer ve heterodinükleer komplekslerdeki Cu(II) iyonu, imin ve oksim grubunda bulunan azot atomlarıyla koordine bağ oluşturmuş, ikinci metal iyonu [M: Cu(II) veya Ni(II)] ise oksijen atomlarına koordine bağlanarak ve bir 1,10-fenantrolinin azot atomlarıyla köprü meydana getirmiştir. Homotrinükleer Cu(II) komplekslerinde ise üçüncü Cu(II) iyonu, iki mononükleer Cu(II) kompleksin dianyonik oksijen atomlarıyla koordine olmuştur.

Komplekslerin termogravimetrik sonuçları değerlendirildiğinde genel olarak mononükleer Cu(II) komplekslerinin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta hidrat suyunun, ikinci basamakta koordinasyon suyunun, üçüncü basamakta ise perklorat ve kalan organik grupların parçalandığı görülmektedir. Homo- ve heterodinükleer komplekslerin hidrat ve koordinasyon suyuna takiben perklorat, 1,10-fenantrolin ve kalan grupların parçalandığı, trinükleer Cu(II) komplekslerinde ise yine hidrat ve koordinasyon suyunun ayrılmasından sonra perklorat ve kalan grupların parçalanması gerçekleşerek komplekslerin genel olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir. Tüm ligantların ve komplekslerin termal

bozunmaları azot atmosferinde alınmış, komplekslerin termal parçalanma ürünü olarak geriye kalan kalıntıların metal ve metal oksitler olduğu belirlenmiştir. Bileşiklerin yapılarında bulunan perkloratlar (güçlü patlayıcı özellik gösteren iyonik yapı) nedeniyle bazı komplekslerin son kalıntı ürünleri teorik hesaplamalardan elde edilen verilerden daha düşük çıktığı belirlenmiştir. Termik analiz verileri ile yapıda bulunan hidrat ve koordinasyon sularının tayin edilmesinde ve miktarlarının belirlenmesinde (TG-DTG) grafiklerinden efektif bir şekilde yararlanıldı.

[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] ligantlarının Gaussian 09w paket programı ile yapısal ve spektroskopik değerleri yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile taban durumunda hesaplanmıştır. Ligantların FT-IR korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>>0.99) olarak elde edilmiştir ve deneysel verileri ile teorik verilerinin birbiriyle uyum içersinde oldukları belirlenmiştir. [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ligantlarının teorik ve deneysel veriler açısından NMR spektrum korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde, <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerlerinin <sup>1</sup>H-NMR değerlerine göre daha başarılı olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde kaydına rastlanmayan 7 yeni Schiff bazı ve 24 adet metal kompleksi sentezlenmiş ve sentezlenen ligant ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, LC-MS ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Bu çalışmanın devamı olarak; ligantların, metal ekstraksiyonunda kullanıp kullanılmayacaklarının araştırılması, polimer üretim çalışmaları, anti-tümör ve anti-kanser hücrelerine karşı aktivitelerinin belirlenmesi, diğer geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılma çalışmaları yapılabilir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür.

Son yıllarda aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından oldukça ilgi çekmişlerdir. Bu kompleksler sadece bir enzim model bileşiği değil aynı zamanda moleküler mknatis özelliğine de sahiptirler (Chand ve diğ. 2000). Bakır içeren bazı redoks aktif koordinasyon



komplekslerinin nükleik asitler üzerine etkileri de bilinmektedir. Bis-(1,10-fenantrolin)-bakır iyon kompleksi DNA sarmalında gevşemeyi sağlayan ilk koordinasyon kompleksidir (McGhee ve von Hippel 2000). Bu yüzden nükleik asitlerle etkileşen ve zincirleri kesen yeni metal komplekslerinin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için kullanımını sağlayacağı aşikârdır (McGhee ve Von Hippel 2000).

## 5. KAYNAKLAR

Abdel-Latif, S., El-Roudi, O., Mohamed, M., "Chelation Behaviour of Nitroso-Pyrazolones with Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)", *J. of Therm. Anal. Calorim.*, 73 (3), 939-950, (2003).

Abiraj, K. and Gowda, D. C., "Magnesium-Catalyzed Proficient Reduction of Oximes to Amines Using Ammonium Formate", *Synthetic Communications*, 34 (4), 599–605, (2004).

Agnus, Y., Louis, R., Metz, B., Boudon, C., Gisselbrecht, J. P., Gross, M., "Trinuclear Copper(II) Hydroxo and Hexanuclear Copper(II) Oxo Complexes with the Ligand 3-(Benzylimino)butanone 2-Oxime. Syntheses and Spectral, Structural and Redox Characteristics", *Inorg. Chem.*, 30 (16), 3155-3161, (1991).

Alaghaz, A-N. M. A., Ammar, A. Y., Bayoumi, H. A., Aldhlmani, S. A., "Synthesis, spectral characterization, thermal analysis, molecular modeling and antimicrobial activity of new potentially N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> azo-dye Schiff base complexes", *Journal of Molecular Structure*, 1074, 359-375, (2014).

Allan, J. R., Gardner, A. R., Mc Cloy, B., Smith W. E., "Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene", *Thermoch. Acta*, 208, 125-131, (1992).

Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A., *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 370, (1964).

Aly, M. M., "Features of A Flexible Backbone in The Coordination Compounds of Dioxime Ligand: The Characterization of Supramolecular and Dinuclear Metal Complexes", *J. of Coord. Chem.*, 47 (4), 505-521, (1999<sup>b</sup>).

Aly, M. M., "The Interactions Between Peripheral and Central Units In Supramolecular and metallosupramolecular Structures: The Characterization of Some Mono-, Di- and Trinuclear Complexes of A Vicinal Oxime-Imine Ligand", *J. Coord. Chem.*, 47 (1), 173-198, (1999<sup>a</sup>).

Amarasekara, A. S., "Nitrosation of  $-\beta'$ -hydroxylamino- $\alpha,\beta$ -unsaturated Oximes: Synthesis of 1,7-dioxa-2,6-diaza-spiro[4,4]nona-2,8-Diene ring System", *Tetrahedron Letters*, 46, 2635–2638. (2005).

Aranha, P. E., Dos Santos, M. P., Romera, S., Dockal, E. R., "Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies of Tetradentate Schiff Base Chromium(III) Complexes", *Polyhedron*, 26 (7), 1373-1382, (2007).

Armor, J. N., "Catalytic Oxidation of Primary Amines to Oximes by Elemental Oxygen", *United State Patent*, US4504681A, (1985).

Atila, A., "Bazı non steroidal antiinflamatuvar ilaçların ratlarda oral uygulama sonrası kan adrenalın düzeyleri üzerine etkisi", Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2011).

Babu, M. S. S., Krishna, P. G., Reddy, K. H., Philip, G. H., "Synthesis, characterization, electrochemical studies, DNA binding, and cleavage activity of mixed copper(II)oxime DMSO complexes", *Main Group Chemistry*, 8 (2), 101-114, (2009):

Basolo, F., *XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry*, Italy, 19, (1998).

Basu, K. P., Mitra, M., Ghosh, A., Thander, L., Lin, C. H. and Ghosh R., "Synthesis, crystal structure and catecholase activity of a Ni(II) complex derived from a tetradentate Schiff base ligand", *J. Chem. Sci. Vol*, 126 (6), 1635–1640, (2014).

Bilgin, A., Gök, Y., "Synthesis and Characterization of A New Dioxime and Its Cobalt(III) complexes as Vitamin B<sub>12</sub> Models", *Synth. React. Inorg. and Met.-Org. Chem.*, 31 (9), 1717-1730, (2001).

Bilgin, A., Serbest, K., Gök, Y., "A novel tetraoxime and its dinuclear and tetranuclear transition metal complexes", *Transit. Metal Chem.*, 25, 63-68, (2000).

Black, D. S. C. and Hartshorn, A. J., "Ligand design synthesis", *Coord. Chem. Rev.*, 9, 219-274, (1972-1973).

Blinç, R. and Hadzi, D., "The infra-red spectra of some ferroelectric compounds with short hydrogen bonds", *Molecular Physics: An International Journal at the interface between Chemistry and Physics*, 1 (4), 391-405, (1958).

Blinç, R., Hadzi, D., "Infrared Spectra and Hydrogen Bonding in the Nickel-Dimethylglyoxime and Related Complexes", *J. Chem. Soc.*, 4536-4540, (1958).

Borah, S., Melvin, M. S., Lindquist, N., Manderville, R. A., "Copper-Mediated Nuclease Activity of a Tambjamine Alkaloid", *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (19), 4557-4562, (1998).

Boybay, M., Arslan, M., *Anorganik Kimya Laboratuvar Uygulamaları*, Elazığ: Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, (2010).

Brady, O. L., Chokshi, N. M., "The Isomerism of The Oximes", *Journal Chemical Society*, 2271-2274, (1929).

Britzinger, H. and Titzmann, R., "Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime", *Chemische Berichte*, 85 (4), 344-345, (1952).

Canpolat, E., “İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Elazığ, (2003).

Catalano, L., Dreos, R., Nardin, G., Randaccio, L., Tauzher, G., Vuano, S., “Synthesis, structure and reactivity of cobalt(III) complexes with tridentate imino- and amino-oxime ligands”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4269-4274, (1996).

Chai, L. Q., Zhang, H. S., Huang, J. J., Zhang, Y. L., “An unexpected Schiff base-type Ni(II) complex: Synthesis, crystal structures, fluorescence, electrochemical property and SOD-like activities”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 661–669, (2015).

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

Chand, D. K., Schneider, H.-J., Aguilar, J. A., Escarti, F., Garcia-Espana, E. ve Luis, S. V., “Copper Complexes of Polyaza[n]cyclophanes and Their Interaction with DNA and RNA”, *Inorg. Chim. Acta*, 316, 71-78, (2000).

Chandra, S., Gautam, S., Rajor, H. K., Bhatia, R., “Syntheses, spectroscopic characterization, thermal study, molecular modeling, and biological evaluation of novel Schiff’s base benzil bis(5- amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol) with Ni(II), and Cu(II) metal complexes”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 749-760, (2015).

Chang, R., *Basic Principles of Spectroscopy*, New York: Mc Graw Hill, 1-100, (1971).

Chapman, J. R., *Practical Organic Mass Spectrometry*, London: John Wiley and Sons Ltd., 27-37, (1985).

Chaudhuri, P., “Homo- and Hetero-polymetallic Exchange Coupled Metal-Oximates”, *Coord. Chem. Rev.*, 243, 143-190, (2003).

Chohan, Z.H., Arif, M., Sarfraz, M., “Metal-based Antibacterial and Antifungal Amino Acid Derived Schiff Bases: Their Synthesis, Characterization and *in vitro* Biological Activity”, *Appl. Organomet. Chem.*, 21, 294–302, (2007).

Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C. and Perlepes, S. P., “The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes”, *Polyhedron*, 25, 134–194, (2006).

Coşkun, A., Karapınar, E., “Synthesis of N-(4'-Benzo[15-crown-5]) thiophenoxyphenylaminoglyoxime and its complexes with some transition metals”, *J. of Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 60, 59-64, (2008).

Çolak, A. T., İrez, G., Mutlu, H., Hökelek, T., Çaylak, N., “A Co(III) complex with tridentate amine-imine-oxime ligand from 1,2,3,4-tetrahydroquinazolin: synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal characterization”, *J. of Coord. Chem.*, 62 (6), 1005-1014, (2009).

Das, P. K., Sinha, S., Ghosh, B. K., “Synthesis and Characterization of trans dihalogeno(isonitroso-ketonato)(isonitrosoketone)osmium(III)”, *Transit. Metal Chem.*, 19, 632-635, (1994).

Dede, B., “Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Isparta, (2007).

Dede, B., Karipcin, F. and Cengiz, M., “Synthesis, characterization and extraction studies of N,N"- bis[1-biphenyl-2-hydroxyimino-2-(4-acetylanilino)-1-ethylidene]-diamines and their homo-and heteronuclear copper(II) complexes” *J. Chem. Sci.*, 121 (2), 163-171, (2009<sup>b</sup>).

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

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

Demir, İ., Pekacar, A. İ., “Synthesis and Characterization of Some Nickel(II), Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived From The Reaction of Isonitroso-p-chlorophenone and 1,2-Diaminoethane with 1,4- Diaminobutane”, *Synth.and React. In Inor., Met.-Org., and Nano-Metal Chem.*, 35, 825-828, (2005).

Deveci, M. A., İrez, G., “The synthesis of some imino-oxime derivatives and investigation of their Ni(II), Co(II), Co(III) and Cu(II) complexes”, *Synth.and React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26 (5), 871-881, (1996).

Dong, W. K., Zhang, S. T., Sun, Y. X., Wang, Y. and Wang, L., “Study on Synthesis and Crystal Structure of an Unexpected Dialkoxo-Bridged Dinuclear Cu(II) Complex”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42 (4), 583-589, (2012).

Dorsett, H., White, A., “Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials”, *Defence Science and Technology Organisation*, (2000).

Dülger, S., Sağlam, N., Beldüz A. O., Güner, S., Karaböcek, S., “DNA Cleavage by Homo- and Heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) Complexes with Tetrathioether-Tetrathiol Moiety”, *Biometals*, 13 (3), 261-265, (2000).

Ejidike, P. I. and Ajibade, P. A., “Synthesis, Characterization, Antioxidant, and Antibacterial Studies of Some Metal(II) Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligand:(4E)-4-[(2-{(E)-[1-(2,4-Dihydroxyphenyl)ethylidene]amino}ethyl)imino]pentan-2-one”, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2015, 9, (2015).

El-Asmy, A. A., Al-Abdeen, A. Z., El-Maaty, A. A. W. M., Mostafa, M. M., "Synthesis and spectroscopic studies of 2,5-hexanedione bis(isonicotinylhydrazone) and its first row transition metal complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 1516–1522, (2010).

El-Tabl, A. S., "Synthesis and physico-chemical studies on cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of benzidine diacetyloxime", *Transit. Metal Chem.*, 27, 166-170, (2002).

Erdik, E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitapevi, İkinci Baskı, 97-347, (1998).

Esmailzadeh, S., Azimian, L., Shekoohi, K., Mohammadi, K., "Coordination chemistry, thermodynamics and DFT calculations of copper(II) NNOS Schiff base complexes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 579-590, (2014).

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

Frisch, M.J et al., *Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc.*, Wallingford CT, (2009).

Gans, P., *Vibrating Molecules*, London: Chapman and Hall, 18-59, (1971).

Garcia-Raso, A., Fiol, J. J., Adrover, B., Moreno, V., Mata, I., Espinosa, E., Molins, E., "Synthesis, Structure and Nuclease Properties of Several Ternary Copper(II) Peptide Complexes with 1,10-Phenanthroline", *J. Inorg. Biochem.*, 95 (2-3), 77-86, (2003).

Geary, W.J., "The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds", *Coord. Chem. Rev.*, 1(1), 81-122, (1971).

Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Macias, B., Del Olmo, M., Liu-Gonzalez, M., Sanz F., "Nuclease Activity of [Cu(sulfathiazolato)<sub>2</sub>(benzimidazole)<sub>2</sub>]2MeOH. Synthesis, Properties and Crystal Structure", *J. Inorg. Biochem.*, 89 (1-2), 29-35, (2002).

Gordon, M. S., Sojka, S. A. and Krause, J. G., "Carbon-13 NMR of Para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers: Substituent Effects on the Iminyl Carbon", *Journal Organic Chemistry*, 49 (1), 97-100, (1984).

Gören, Y., "Fenazopridin Molekülünün Konformasyon Analizi ve Ab initio DFT yöntemleri titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2009).

Grewe, R., Hamann, R., Jacobsen, G., Nolte, E., Riecke, K., "Die Darstellung Von Oktahydro-Isochinolin-Derivaten Durch Ringschluss", *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 581, 85-116, (1953).

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M., Frommheld, H. D., “Über Nitrioxyl, IV. Dicyan-Di-N-Oxyd”, *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 687 (1), 191-214, (1965).

Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*, Ankara: Gazi Kitapevi, 101- 1273, (2002).

Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, Ankara: Bilge Yayıncılık, (1994).

Güp, R., Kırkan, B., “Synthesis and Spectroscopic Studies of Mixed-Ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes with Bis-acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1,10-Phenanthroline”, *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 809–815, (2006).

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

Jeragh, B., Ali, M. S., El-Asmy, A. A., “Crystal structure, complexation, spectroscopic characterization and antimicrobial evaluation of 3,4-dihydroxybenzylidene isonicotinyl-hydrazone”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 295–301, (2015).

Kandil, S.S., Ali, G.Y., El-Dissouky, A., “Cobalt(II, III) and Copper(II) Complexes of 3-(2-Furylidene)hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine”, *Transition Met. Chem.*, 27, 398-406, (2002).

Kane, S. A., Hecht, M. S., “Polynucleotide Recognition and Degradation by Bleomycin”, *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.*, 49, 313-352, (1994).

Karabacak, M., Cinar, Z., Kurt, M., Sudha, S., Sundaraganesan, N., “FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–vis spectra, vibrational assignments and DFT calculations of 4-butyl benzoic acid”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 85 (1), 179-189, (2012).

Karabocek, S., Bayraktar, U., Karabocek, N., Sahin, Z. S., Isik, S. and Muhsir, S., “Synthesis of (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimethyl-5,9-dioxa-4,10-diazatrideca-3,10-diene-2,12-dione dioxime and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes”, *Journal of Coordination Chemistry*, 65-7, 1118-1129, (2012).

Karaböcek, N., Armutçu, A., Karaböcek, S., “Synthesis and structural studies of (2E,3E)-3-[(6-[(1E-2E)-2-(hydroxyimino)-1-methylpropylidene]amino}pyridin-2-yl)imino]butan-2-one oxime, ligand and its mono-, di-, and trinuclear copper(II) complexes”, *Transit. Metal Chem.*, 31, 938-942, (2006<sup>a</sup>).

Karaböcek, N., Kucukdumlu, A., Ekmekcioglu, P., Karabocek, S., “Synthesis and Structural Studies of 2,2'-[(2E,5E)-hexane-2,5-diylidenedi-nitrilo] dibenzenethiol and 2-Hydroxybenzaldehyde (2E,5E)-hexane-2,5-diylidenehydrazone ligands and their Mononuclear Cu(II) and Ni(II) Complexes”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46 (10), 1007-1014, (2009).

Karaböcek, S., Karaböcek, N. and Armutcu, A., “Synthesis and structural studies of 2-(hydroxyimino)-1-methylpropylideneaminophenyliminobutan- 2-one oxime,

ligand and its complexes with Cu<sup>(II)</sup> and Ni<sup>(II)</sup>”, *Transition Metal Chemistry*, 31, 459–464, (2006<sup>b</sup>).

Karaböcek, S., Karaböcek, N., “A New Binucleating Macrocyclic Incorporating Exocyclic Oxime Groups and its Polynuclear Complexes”, *Transition Metal Chemistry*, 23, 29-32, (1998).

Karapınar, E. and Kabay, N., “Synthesis, characterization and liquid–liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals”, *Transition Metal Chemistry*, 32, 784–790, (2007).

Karapınar, E., “Synthesis and Characterization of a New (E,E)-Dioxime and its Homonuclear Complexes”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53, 171-175, (2005).

Karapınar, N., “Oksimlerin Bazı Analitik Uygulamalarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya, (2004).

Karapınar, E., Karabulut, O. and Karapınar N., “Thermal, Electrical, and Optical Properties of Synthesized (1E, 2E)-(4-bromophenyl)(hydroxyimino)acetaldehyde Oxime Complexes”, *Journal of Chemistry*, (2013).

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H. İ. and Bedük, A. D., “The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 21 (6-7), 1031-1040, (1991).

Karipcin, F. and Başkale-Akdoğan, G., “Synthesis and Characterization of Novel Oxime-Imine Ligands and their Heteronuclear Ruthenium(III) Complexes”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 35 (8), 588–596, (2009).

Karipcin, F., “Bis(Fenilglioksim)Metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya, (2001).

Karipcin, F., Dede, B., Çağlar, Y., Hür, D., İlcan, S., Çağlar, M., Sahin, Y., “A New Dioxime Ligand and its Trinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization and Optical Properties”, *Opt. Commun.*, 272 (1), 131-137, (2007).

Kaynaker, E., “3- Florobenzil Alkol Molekülünün Titreşim Spektrum ve Atamalarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Isparta, (2011).

Kecel, S., “Pro-Tyr, Glu-asn ve Alia-Gln Dipeptidlerinin Konformasyon Analizi ve Ab initio DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2009).

Keeney, M. E. and Asare, K. O., “Transition Metal Hydroxyoxime Complexes”, *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141-201, (1984).



Keskin, H., *Gıda Kimyası*, İstanbul: İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, (1975).

Kılıç, A., Tas, E., Gümgüm, B., Yılmaz, İ., “Synthesis, Spectral Characterization and Electrochemical Properties of New *vic*-dioxime Complexes Bearing Carboxylate”, *Transition Metal Chem.*, 31, 645-652, (2006).

Kitiphaisalnont, P., Thohinung, S., Hanmungtum, P., Chaichit, N., Patrarakorn, S., Siripaisarnpipat, S., “Effect of metal ions and length of alkylene bridge on the strength of hydrogen bonds in diiminedioxime cobalt(III) and nickel(II) complexes”, *Polyhedron*, 25 (14), 2710-2716, (2006).

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

Köroğlu, A. M., “Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomerleri ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Afyon, (2006).

Kucukdumlu, A., Karaböcek, N. and Karaböcek, S., “Synthesis and structural studies of (2*E*,3*E*,6*R*,9*E*,11*E*)-6-isopropenyl-3, 6,10-trimethyl-5,8-dioxa-4,9-diazadodeca-3,9-diene-2,11-dione dioxime, ligand and its Mono-, homo, and heterodinuclear copper(II)/nickel(II) complexes”, *Transition Metal Chemistry*, 32, 1096–1100, (2007).

Kukushkin, V. Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K. and Kinoshita, I., “Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximate Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages”, *Inorganic Chemistry*, 36 (27), 6157-6165, (1997).

Kurtoğlu, M., “Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerinin Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Adana, (1999).

Küçükumlu A., “Bazı Oksim ve Schiff Bazları İle Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Trabzon, (2010).

Leibermeister, K., *Naturforsch, Z.*, 5B, 79, (1950).

Lewars, G. E., *Computational Chemistry*, New York: Kluwer Academic Publishers, (2003).

Lijser, H. J. P., Fardoun, F. H., Sawyer, J. R. and Quant, M., “Photosensitized Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes”, *Organic Letters*, 4 (14), 2325-2328, (2002).

Luneau, D., Oshio, H., Okawa, H., Koikowa, M. and Kida, S., "Synthesis, Structure, and Magnetism of Binuclear Cu(II)Cu(II), Cu(II)Ni(II), and Ni(II)Ni(II) Complexes Doubly Bridged By Oximate Groups", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2212-2217, (1990).

Maekawa, M., Kitagawa, S., Nakao, Y., Sakamoto, S., Yatani, A., Mori, W., Kashino, S., Munakata, M., "Syntheses, crystal structures and autoreduction behavior of antiferromagnetically coupled dicopper(II) oximate complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 293, 20-29, (1999).

Maity, D., Chattopadhyay, S., Ghosh, A., Drew, M. G. B., Mukhopadhyay, G., "Syntheses, characterization and X-ray crystal structures of Ni(II) complexes of tridentate monocondensed and tetradentate dicondensed Schiff bases", *Polyhedron*, 28 (4), 812-818, (2009).

Maity, D., Mukherjee, P., Ghosh, A., Drew, M. G. B., Mukhopadhyay, G., "A novel trinuclear nickel(II) complex of an unsymmetrical tetradentate ligand involving bridging oxime and acetylacetonate functions", *Inorg. Chim. Acta*, 361, 1515-1519, (2008).

Martin, J. D., Abboud, K. A., Dahmen, K. H., "Characterization and Crystal Structure of Nickel Complexes of Imine Oximes Containing Tautomerized Enolate Ligands". *Inorg. Chem.*, 37, 5811-5815, (1998).

McGhee, J. D. and von Hippel, P. H., "Theoretical Aspects of DNA-Protein Interaction: Co-operative and Non-co-operative Binding of Large Ligands to a One-Dimensional Homogeneous Lattice", *J. Mol. Biol.*, 86, 469-489, (2000).

Mc Lachlan, G. A., Muller, J. G., Rokita, S. E., Burrows, C., "Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 251 (1-2), 193-199, (1996).

Meyer, F., Demeshko, S., Leibel, G., Kersting, B., Kaifer, E., and Pritzkow, H., "Structures and Magnetic Properties of Tetranuclear Nickel(II) Complexes with Unusual  $\mu_3$ -1,1,3 Azido Bridges", *Chem. Eur. J.* 11, 1518-1526, (2005).

Moffett, R. B. and Hoehn, W. M., "Analgesics .II. The Grignard Reaction with Schiff Bases", *Journal of The American Chemical Society*, 69 (7), 1792-1794, (1947).

Mohammadi, K., Azad, S. S., Amoozgar, A., "New tetradentate Schiff bases of 2-amino-3,5-dibromobenzaldehyde with aliphatic diamines and their metal complexes: Synthesis, characterization and thermal stability", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 146, 221-227, (2015).

Mohapatra, M., Dash, K. C., "Cobalt(III) chelates of tetradentate dioxime schiff bases", *Indian J. Chem. Section a-inorganic Bio-inorganic physical theoretical & analytical Chemistry*, 29 (4), 342-345, (1990).

Moszner, M., Kübiak, M., Ziolkowski, J. J., “New rhodium complexes of the tetradentate ligand bis(diacetylmonoxime-imino)propane 1,3 (H<sub>2</sub>dopn): synthesis and crystal structure of *trans*-[Rh(Hdopn)Cl]<sub>2</sub> and *trans*-[Rh(Hdopn)(I)<sub>2</sub>]”, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (1), 115-124, (2004).

Nakamura, A., Konishi, A. and Otsuka, S., “Cobalt(II) and Some Other Transition-Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands Derived from D-Camphor and L-β-Pinene”, *J. Chem Soc. Dalton*, 488-495, (1979).

Okur, A. İ., Bekaroglu, Ö., Bull. Tech. Univ. İstanbul, 34 (2). 34(C.A.96:14544z). (1981).

Osoyole, A. A., Kolawole, G. A. and Fagade, O. E., “Synthesis, Characterization and Biological Studies on Unsymmetrical Schiff Base Complexes of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) and Adducts with 2,2'-dipyridine and 1,10-phenanthroline”, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 1046-1055, (2008).

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

Öztürk, N. S., “Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, İstanbul, (1998).

Pahontu, E., Gulea, A. P., Poirier, D. and Tsapkov, V. I., “Coordination Compounds of Cobalt, Nickel, Copper, and Zinc with *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>2</sup>-Bis(pyridin-2-ylmethylidene)benzene-1,2-diamine and Its Derivatives”, *Russian Journal of General Chemistry*, 84 (9), 1767–1770, (2014).

Patel, R.N., Singh, N., Gundla, V.L.N., Chauhan, U.K., “Copper(II) Complexes of Tridentate *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine: Superoxide Dismutase and Inhibitory Activity Against Bacteria and Fungi”, *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 726–731, (2007).

Pekacar A. İ., “Değişik Substitue Amin Grupları Bulunduran Farklı Fenilglioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya (1994).

Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., Tsumaki, T., “Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe”, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 503 (1), 84-130, (1933).

Polson, S. M., Cini, R., Pifferi, C., Marzilli, L. G., “Synthesis and X-ray Structures of Elusive Imine/Oxime-Type Organcobalt B<sub>12</sub> Complexes. NMR Study Suggesting Steric Strain within the Axially Ligated Benzimidazole”, *Inorg. Chem.*, 36 (3), 314-322, (1997).

Pope, L. E., Sigman, D. S., "Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex", *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 81 (1), 3-7, (1984).

Pratt, E. F., and Kamlet, M. J., "Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes", *J. of Org. Chem.*, 26 (10), 4029-4031, (1961).

Protasiewyck, G. M., Evans, D. J., Toma, H. E., Nunes, F. S., "Synthesis, spectroscopic characterization and semi-empirical calculations for a low spin carbonyl, pyridine( $\alpha$ -iminooxime)iron(II) macrocyclic complex", *Spectrochim. Acta A*, 61 (4), 727-731, (2005).

Prushan, M. J., "Thioether -oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II)", Ph.D Thesis, *Drexel University*, Philadelphia, (2001).

Prushan, M. J., Addison, A. W., Butcher, R. J., Thompson, L. K., "Copper(II) Complexes of Tetradentate Thioether-Oxime Ligands", *Inorg. Chim. Acta*, 358, 3449-3456, (2005).

Purtaş, F., "Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş, (2006).

Puzari, A., Baruah, J. B., "Cobalt(II) Diacetylmonoxime Complex-Catalysed Oxidative Coupling Reactions of few Aromatic Compounds", *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 153, 1-6, (2000).

Ramadan, E. A. M., El-Mehasseb, I. M., Issa, R. M., "Synthesis, characterization and superoxide dismutase mimetic activity of ruthenium(III) oxime complexes", *Transit. Metal Chem.*, 22, 529-534, (1997).

Reddy, K. H., Reddy, P. S., Babu, P. R., "Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline", *Transition Met. Chem.*, 25 (5), 505-510, (2000).

Reddy, P. S., Reddy, K. H., "Transition metal complexes of benzil- $\alpha$ -monoxime (BMO); X-ray structure determination of  $\text{Co}(\text{BMO})_3$ ", *Polyhedron*, 19 (14), 1687-1692, (2000).

Riyazuddin, P., "Spectrophotometric Determination of Nickel with Diacetyl Monoxime Glycinimine", *Analyst*, 105, 1196-1199, (1980).

Routaray, A., Nath, N., Mantria, S., Maharana, T., Sutar, A. K., "Synthesis and structural studies of copper(II) complex supported by-ONNO- tetradentate ligand: Efficient catalyst for the ring-opening polymerization of lactide", *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (5), 764-770, (2015).

Roy, A. S., Weyhermüller, T., Ghosh, P., “A new cobalodioxime and its three levels of H-bondings to 1D helical strand, 2D helices and 3D framework”, *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2), 167-170, (2008).

Ruiz, R., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Munoz, M.C., Solans, X., “A Study of the Exchange Interaction Through Phenolato, Oximato and Oxamidato Bridges in MnIICuII Dimers. Crystal Structure of [Cu(salen)Mn(hfa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>”, *Inorg. Chim. Acta*, 213 (1-2), 261-268, (1993).

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Dülger, S., Güner, S., Karaböcek, S., Beldüz, A. O., “Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-Type Ligand”, *Biometals*, 15 (4), 357-365, (2002).

Sanchez, C. O., Bustos, C. J., Alvarado, F. A., Gatica, N., Fernandez, N., “Synthesis and Characterization Of Oligo(azomethine) Hybrids. Part II”, *Polymer Bull.*, 57, 505-512, (2006).

Sarıkaya, Y., *Fiziko Kimya*, Ankara: Gazi Kitabevi, (2004).

Schiff, H., “Untersuchungen über salicinderivate”, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150(2), 193-200, (1869).

Scott, A. P., Radon, L., “Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors”, *J. Phys. Chem.*, 100, 41, 16502-16513, (1996).

Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S., “Mono-, di- and trinuclear copper(II) dioxime complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino) ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime”, *Transit. Metal Chem.*, 26, 375-379, (2001).

Serin, M., Karayel, G. and Güp, R., “Homo- and Heteronuclear Complexes of a New, Vicinal Dioxime Ligand”, *Institute of Chemistry Slovak Academy of Sciences*, 61 (4), 286-291, (2007).

Serin, S., “1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik izomerleri ve Bazı Transzasyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, (1980).

Sevindir, E., “Değişik Substituent İhtiva eden Eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya, (1992).

Sigman, D. S., Graham, D. R., D’Aurora, V., Stern, A. M., “Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of Escherichia coli DNA Polymerase I”, *J. of Biol. Chem.*, 254 (24), 12269-12272, (1979).

Silverstein, R. M., Webster, F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 166-211, (1998).

Singh, D. P., Rana, V. B., “Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines”, *Transition Met. Chem.*, 11 (1), 23-26, (1986).

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

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

Solomons, G., T. W.O. and Fryhle, C. B., *Organik Kimya*, (Çev: G. Okay ve Y. Yıldırım), Literatür Yayıncılık Dağıtım Birinci Baskı, İstanbul, (2002).

Sreerama, S. G., Pal, S., “A Triiron Complex Containing the Carboxylate-Free  $\{\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\}^{7+}$  Core and Distorted Pentagonal-Bipyramidal Metal Centres”, *Eur. J. of Inorg. Chem.*, 2004 (23), 4718-4723, (2004).

Steinborn, D., Rausch, M., Bruhn C., “An Unusual Selective Reduction of an Oxime into an Imine Group in Halogenomethyl Rhodoximes”, *J. Organomet. Chem.*, 561, 191-197, (1998).

Suelter, C. H., Watson, J. T., *Practical Aspects of Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, New York: John Wiley and Sons Ltd., 2-42, (1990).

Şahin, M., Koçak, N., Uçan, H. İ., Devenci, M. A., “Synthesis of Iminooxime Derivatives and Investigation of Their Complexes”, *Russ. J. of Coord. Chem.*, 33 (9), 680-684, (2007).

Tang, J. K., Si, S. F., Gao, E., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. and Yan, S. P., “Heterobinuclear copper(II)–nickel(II) complexes of macrocyclic oxamide with diamines and tetraazacyclam as blocking ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties”, *Inorg. Chim. Acta*, 332, 146-152, (2002).

Tarafder, M. T. H., Latif-Miah, M. A., “Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands”, *Inorg. Chem.*, 25 (13), 2265-2268, (1986).

Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., *Bilim Tarihine Giriş*, Ankara: Nobel Basımevi, (2001).

Thompson, M. C. and Busch, D. H., “Reactions of Coordination Ligands. VI. Metal Ion Control in the Synthesis of Planar Nickel(II) Complexes of  $\alpha$ -Diketo-bis-mercaptoimines”, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (2), 213-217, (1964).

Tschugaeff, L., “Über ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 38 (3), 2520-2522, (1905).

Tunalı, N. K. ve Özkar, S., *Anorganik Kimya*, Ankara: Gazi Kitabevi, Dördüncü Baskı, (1999).

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

Uçan, S. Y., Mercimek, B., “Synthesis and Characterization of Tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Base Ligands and Their Transition Metal Complexes”, *Synth. and React. Inorg., Met.-Org. and nano-metal Chem.*, 35, 197-201, (2005).

Uçan, S. Y., Uçan, M., Mercimek, B., “Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35 (5), 417-421, (2005).

Uhlig, E., Dinjus, E., “Anomales magnetisches Verhalten bei Kobalt(II)-Komplexen des Diacetylmonoxim-anils”, *Z. für Anorg. und Allg. Chem.*, 384 (1), 27-33, (1971).

Ungnade, H. E., Fritz, G. and Kissinger, L. W., “Structure and Physical Properties of Glyoximes”, *Tetrahedron*, 19, 235-248, (1963).

Woodward, L.A., *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*, Oxford: 252-270, (1972).

Yatani, A., Fujii, M., Nakao, Y., Kashino, S., Kinoshita, M., Mori, W., Suzuki, S., “Synthesis, structures and properties of the dinuclear copper(II) complexes triply bridged by two oximato and one pyrazolato or one phthalazine”, *Inorganica Chimica Acta*, 316, 127-131, (2001).

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektas, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:A64, (1997).

Yohannes, P. G., Bresciani-Pahor, N., Randaccio, L., Zangrando, E., Marzilli, L. G., “Organocobalt B12 models bearing axial substituents on Costa-type equatorial ligand: structural, rate, and spectroscopic consequences”, *Inorg. Chem.*, 27 (26), 4738-4744, (1988).

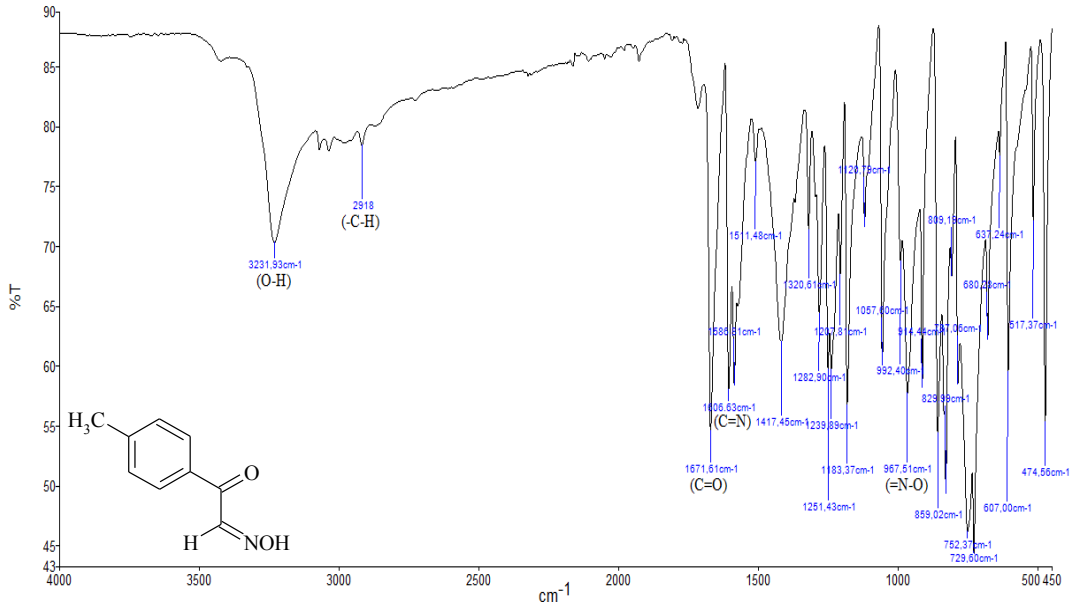
Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., *XXV. International Conference on Coordination Chemistry*, China, 663, (1987).

# **EKLER**

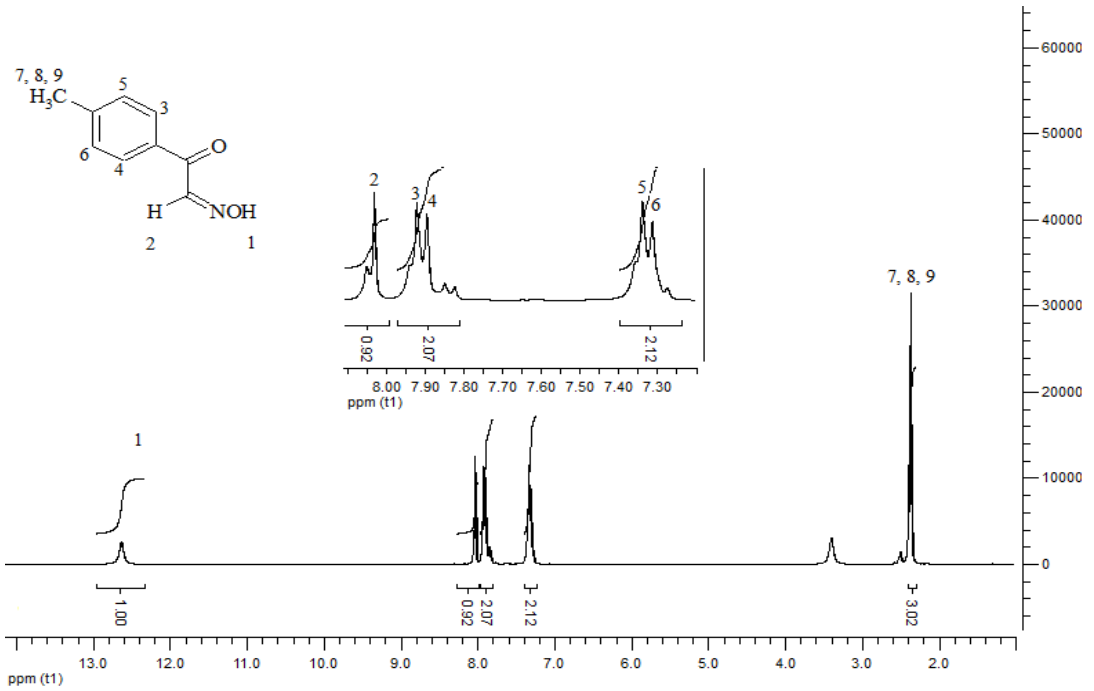


## 6. EKLER

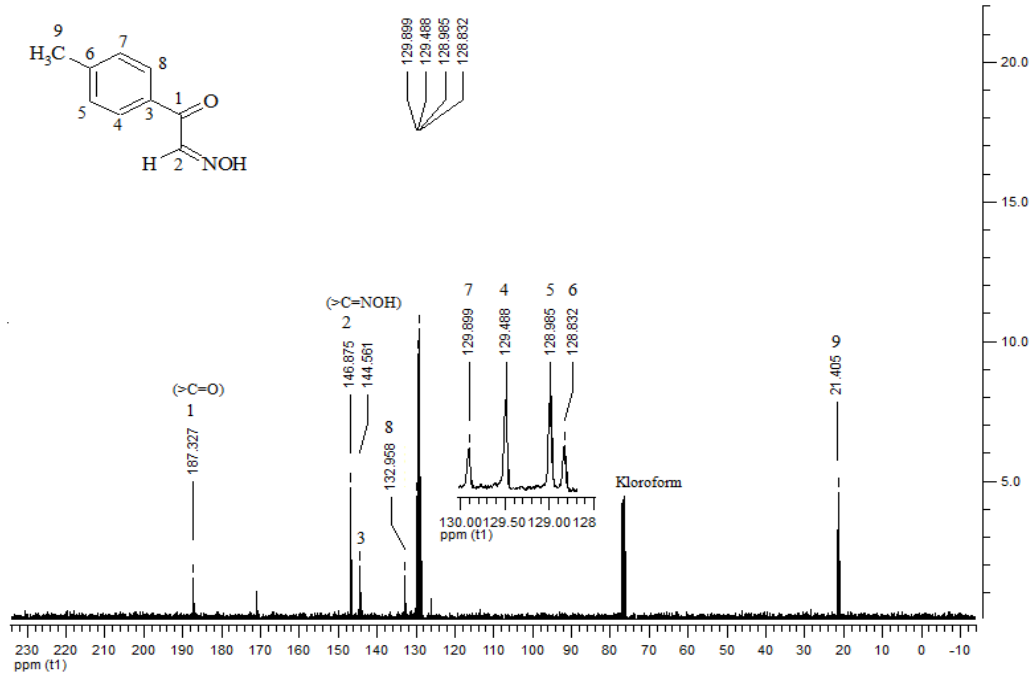
### EK A: Çıkış Maddelerine ( $[H_1L^1]$ , $[H_1L^2]$ , $[H_1L^3]$ ) ait spektrumlar



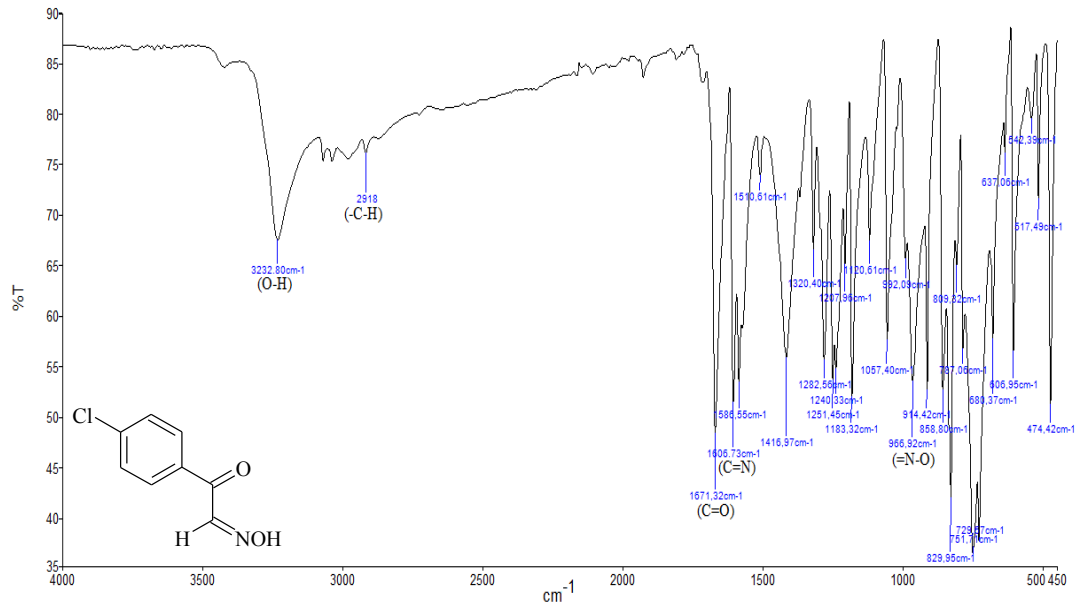
Şekil A.1: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiğinin FT-IR spektrumu



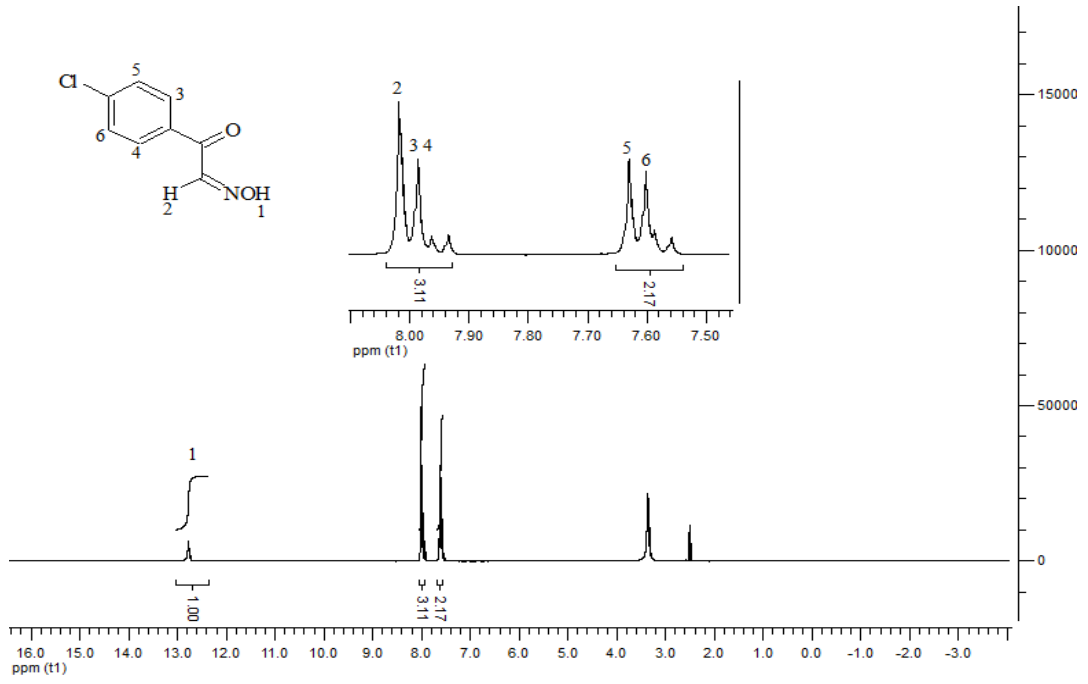
Şekil A.2: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumu



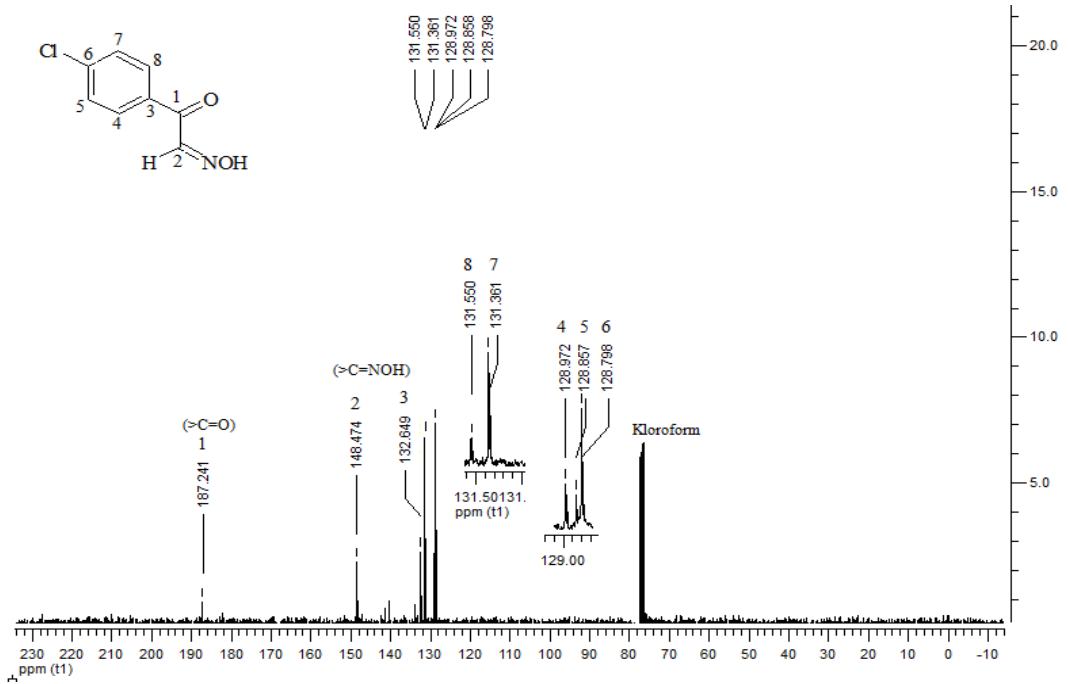
Şekil A.3: İzonitrosometil-p-tolil keton bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



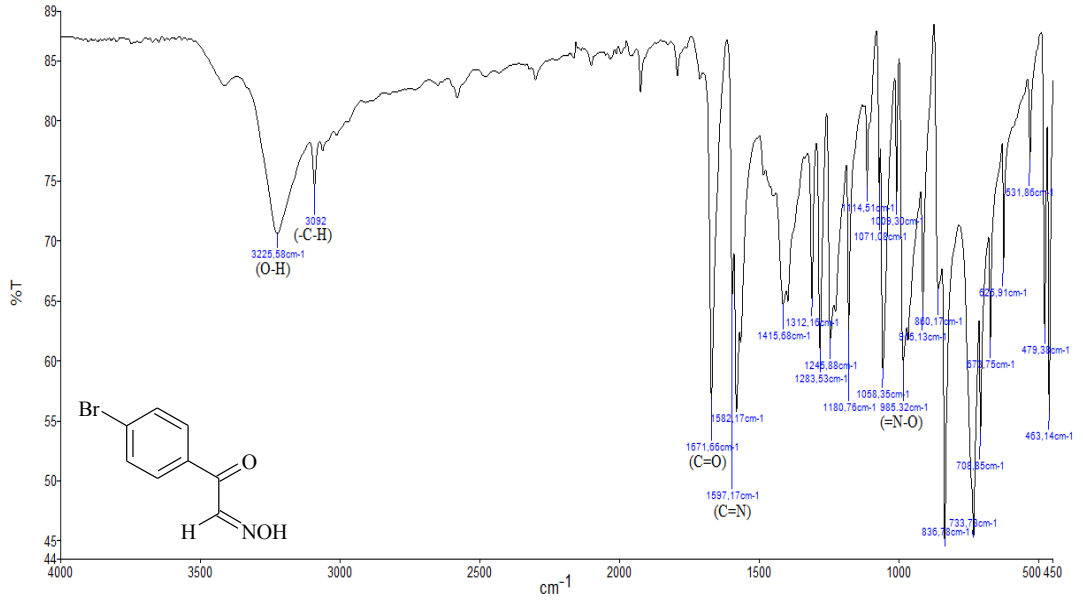
Şekil A.4: İzonitroso-p-kloroasetofenon bileşiğinin FT-IR spektrumu



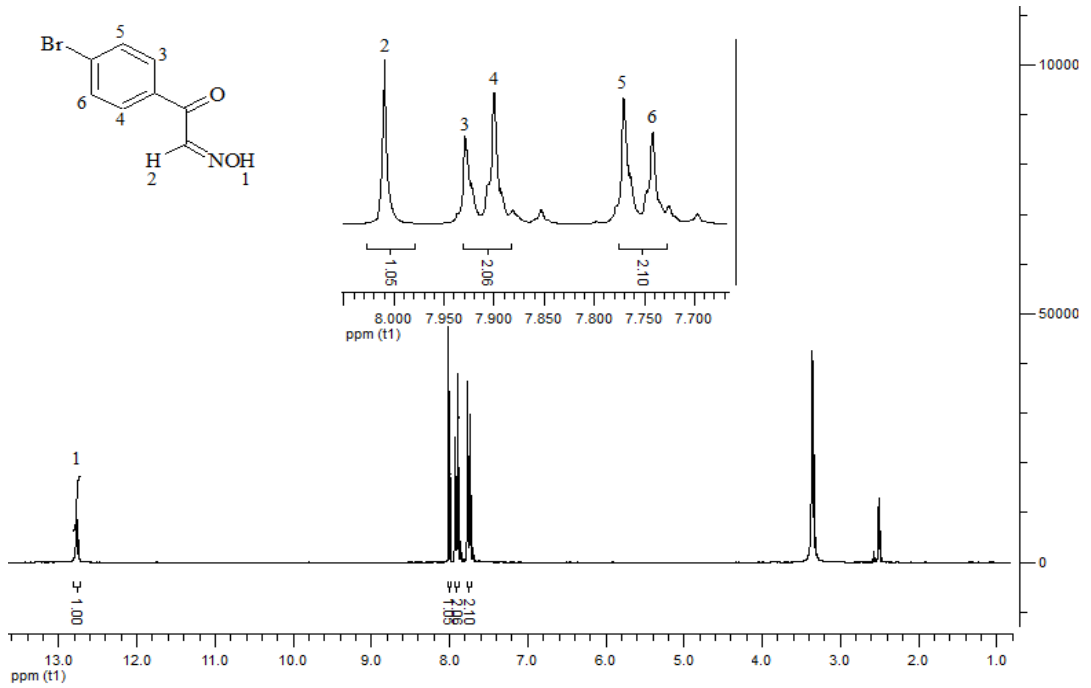
Şekil A.5: İzonitroso-p-kloroasetofenon bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



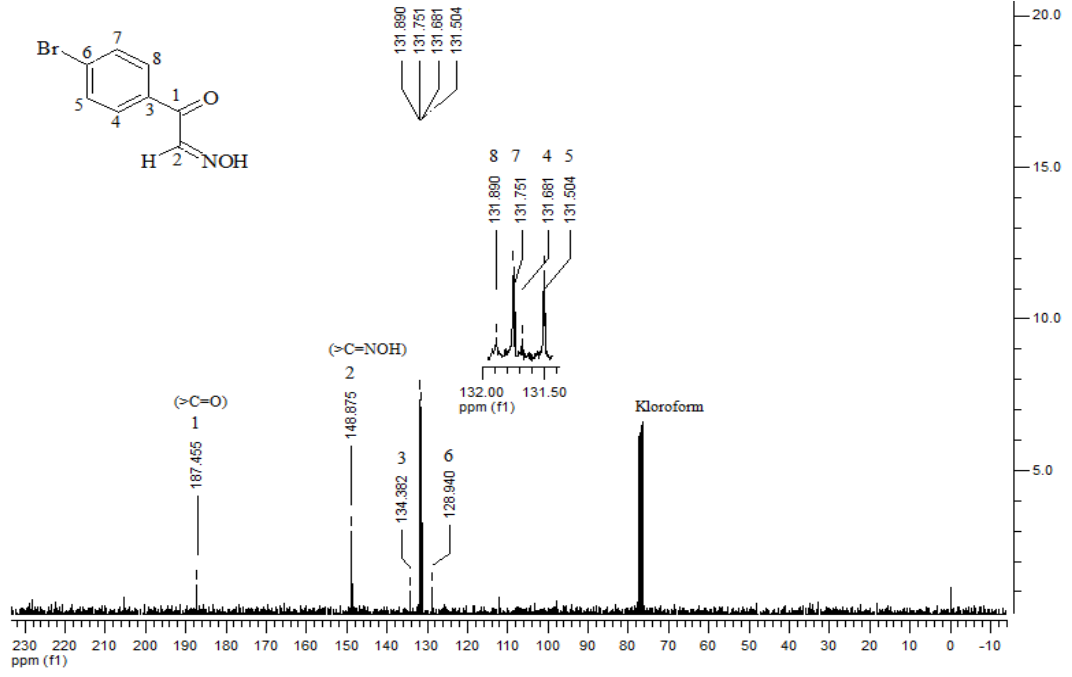
Şekil A.6: İzonitroso-p-kloroasetofenon bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil A.7: İzonitroso-p-bromoasetofenon bileşiğinin FT-IR spektrumu

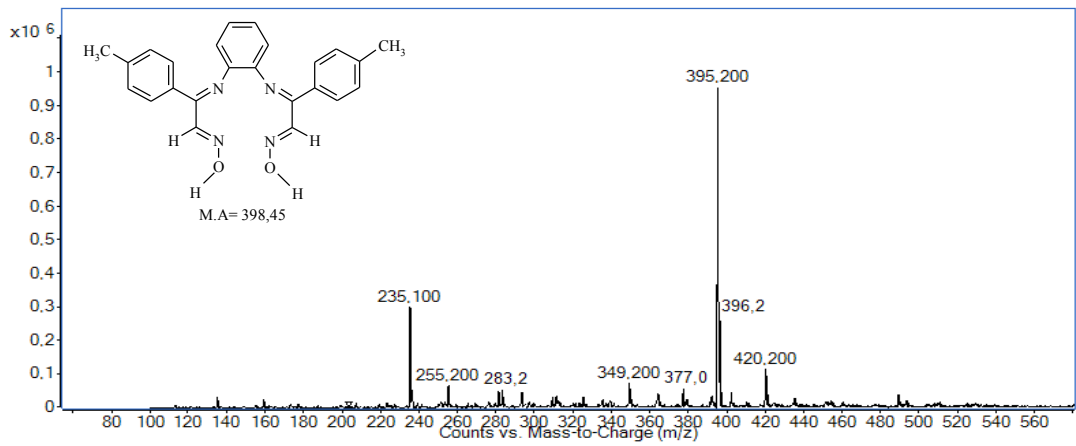


Şekil A.8: İzonitroso-p-bromoasetofenon bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

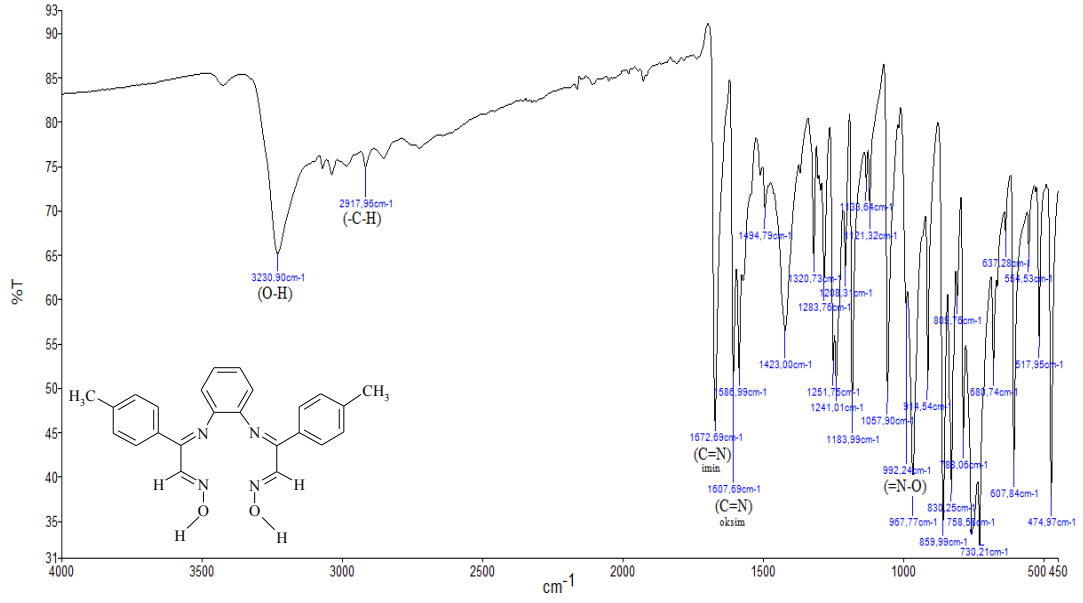


Şekil A.9: İzonitroso-p-bromoasetofenon bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

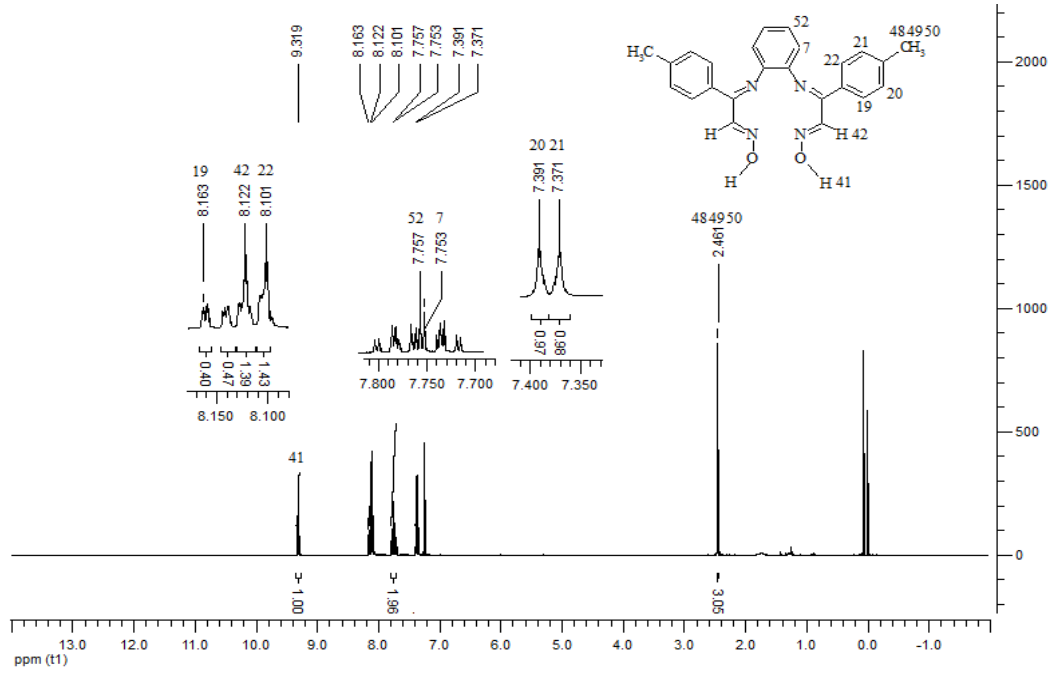
EK B: Ligantlara ( $[\text{H}_2\text{L}^4]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^5]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^6]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^7]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^8]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^9]$ ,  $[\text{H}_2\text{L}^{10}]$ ) ait spektrumlar



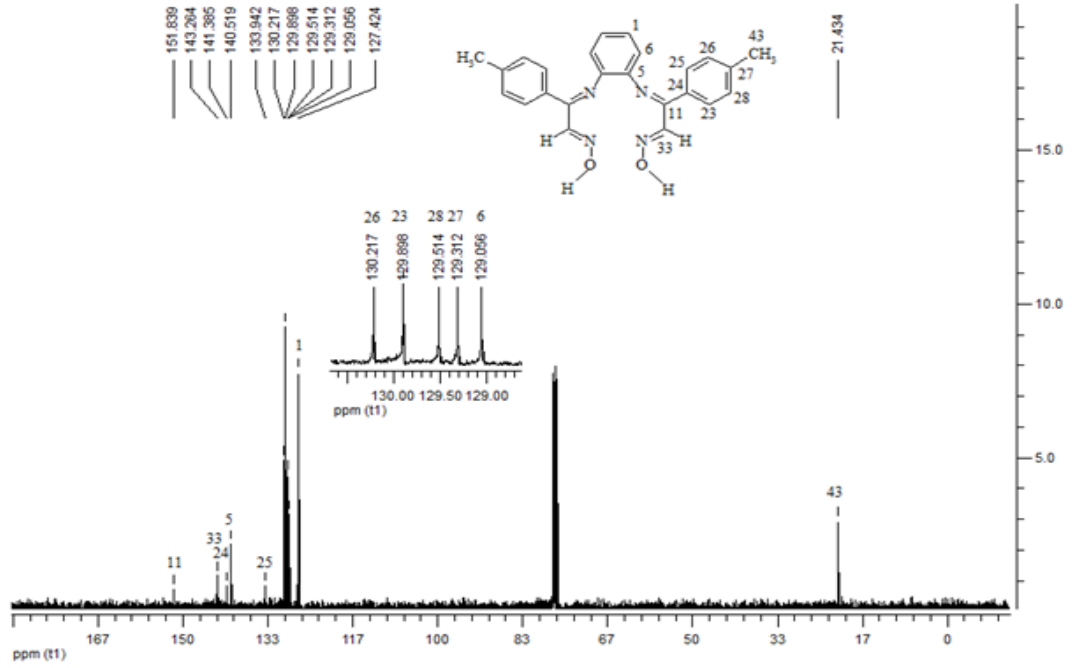
Şekil B.1:  $[\text{H}_2\text{L}^4]$  ligantının kütle spektrumu



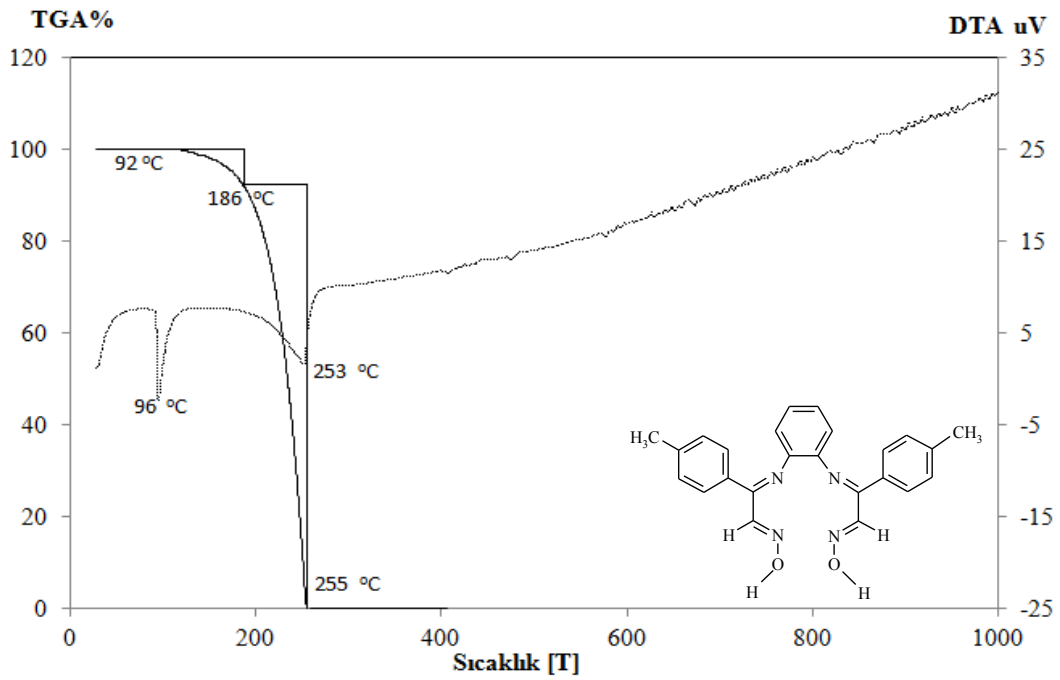
Şekil B.2: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin FT-IR spektrumu



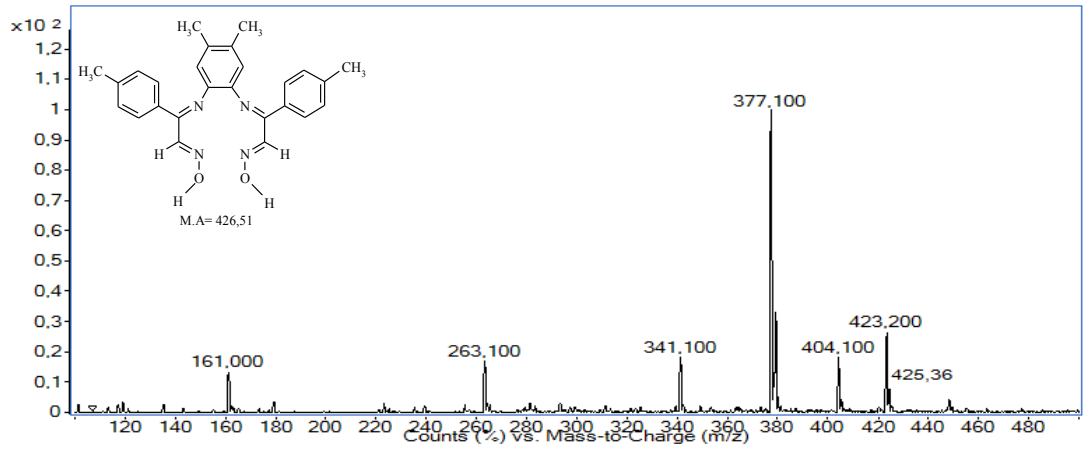
Şekil B.3: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



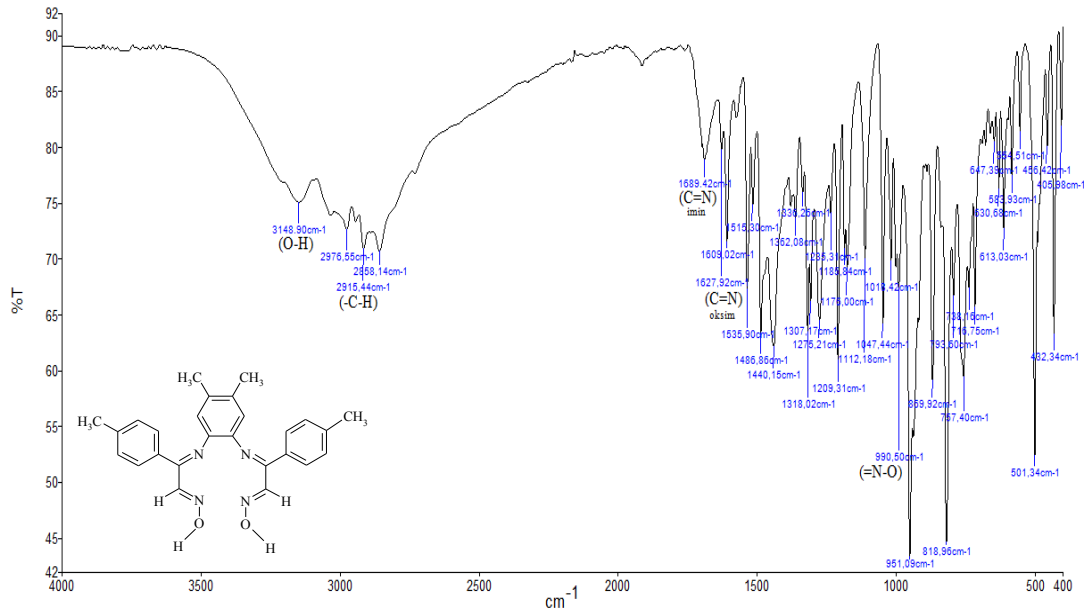
**Şekil B.4:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



**Şekil B.5:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin termal analiz diyagramı

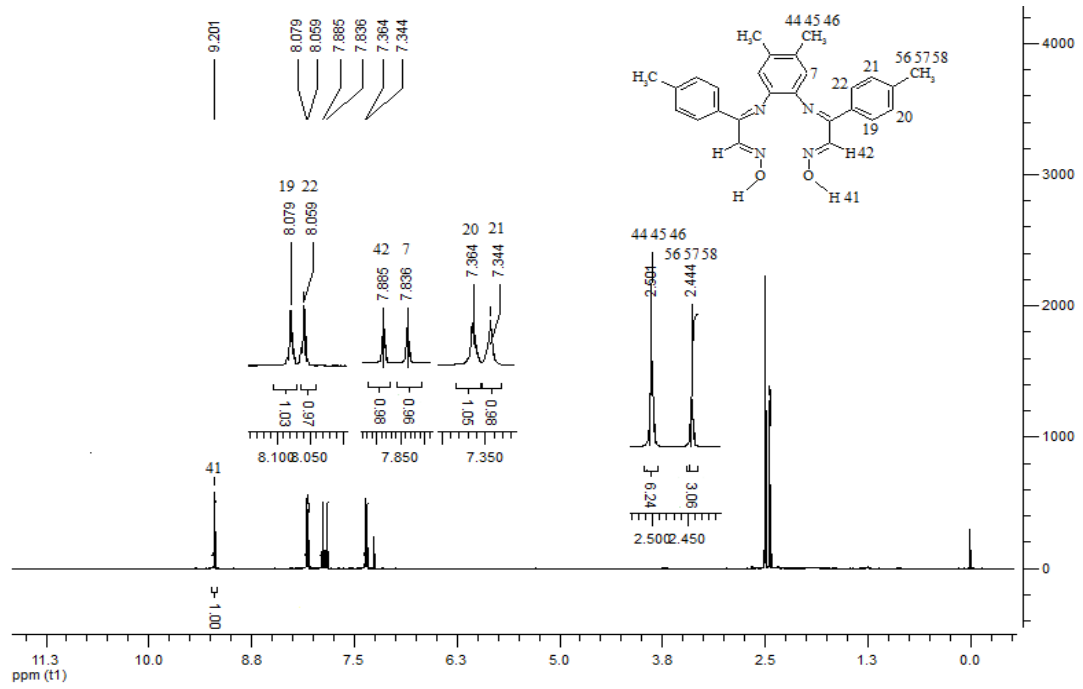


**Şekil B.6:** [(H<sub>2</sub>L<sup>5</sup>)] ligantının kütle spektrumu

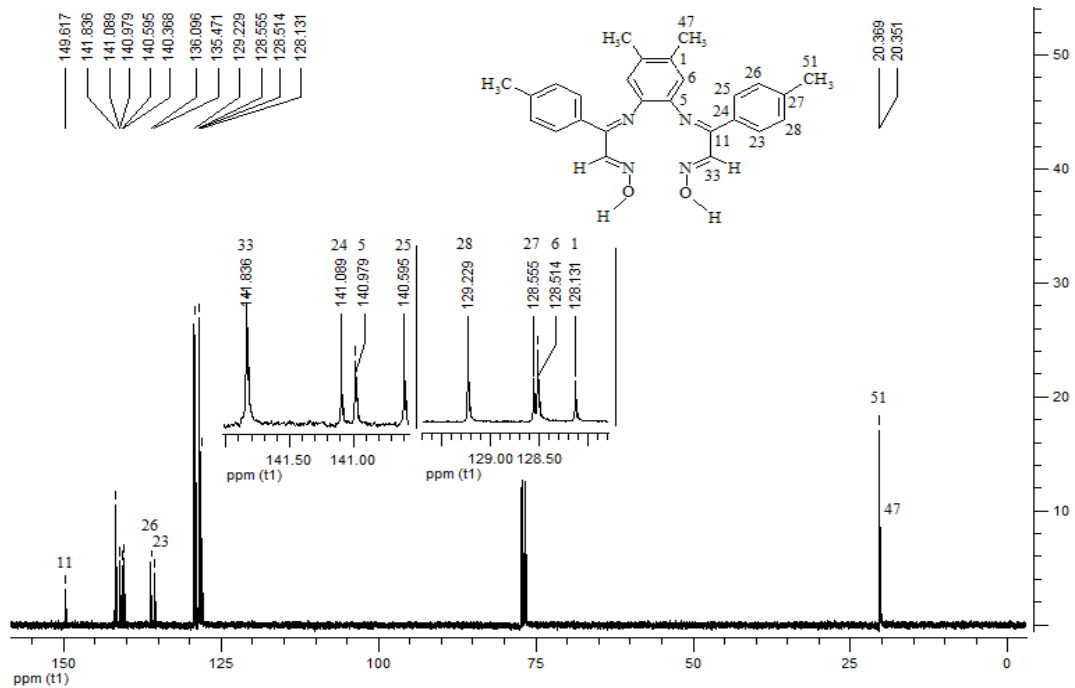


**Şekil B.7:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşinin FT-IR spektrumu

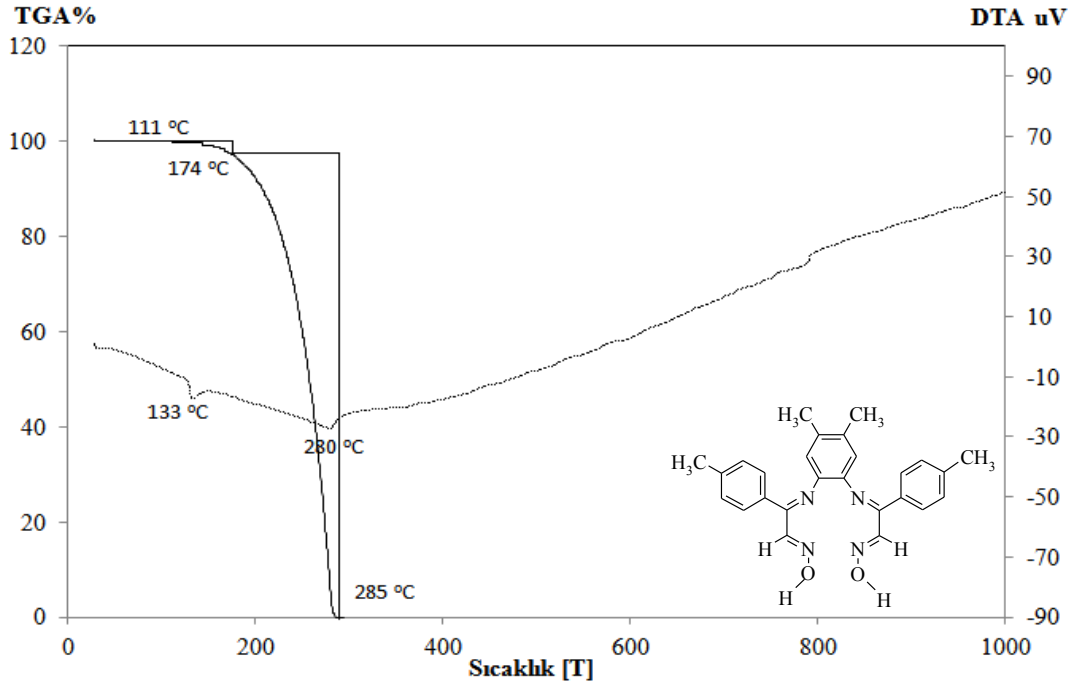




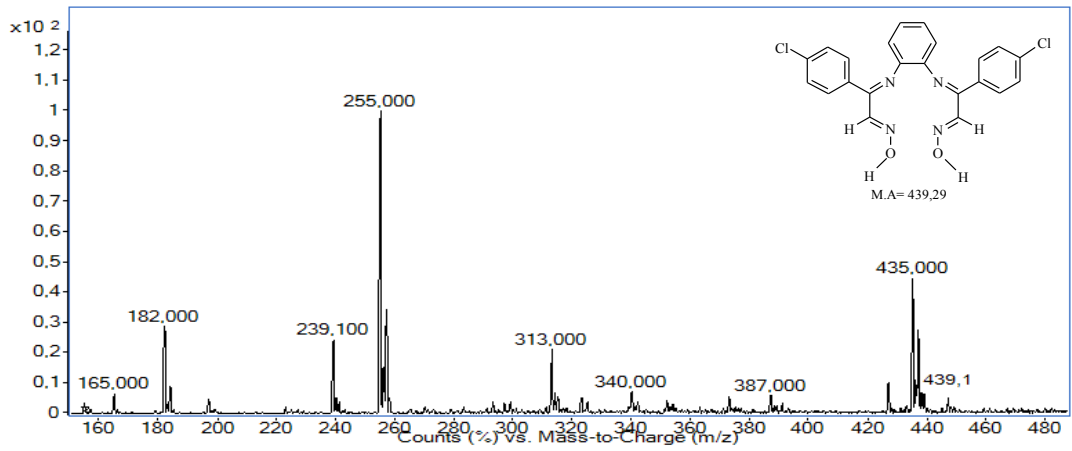
**Şekil B.8:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



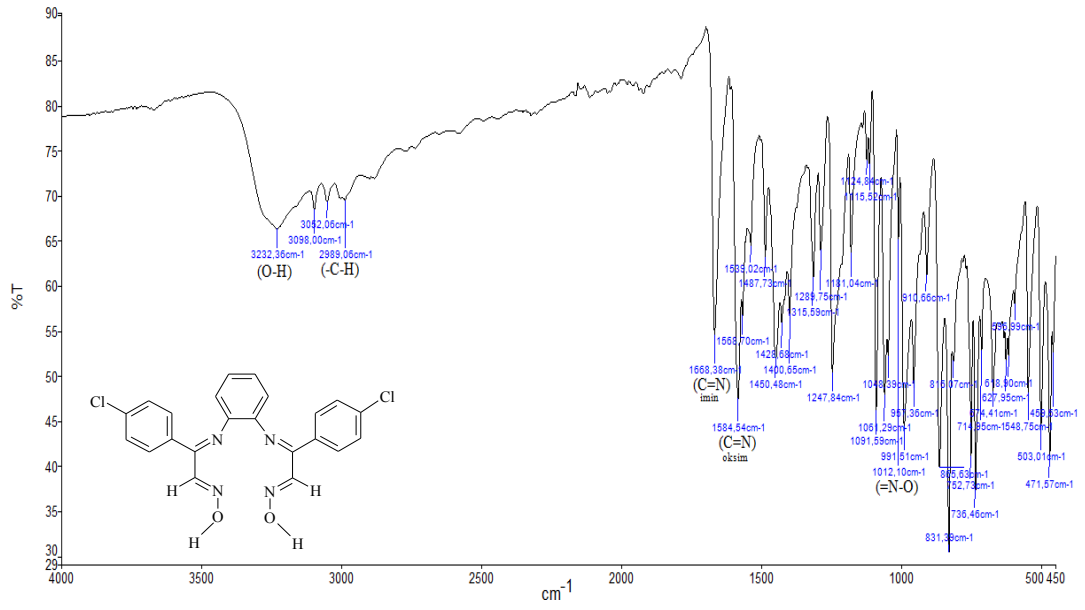
**Şekil B.9:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



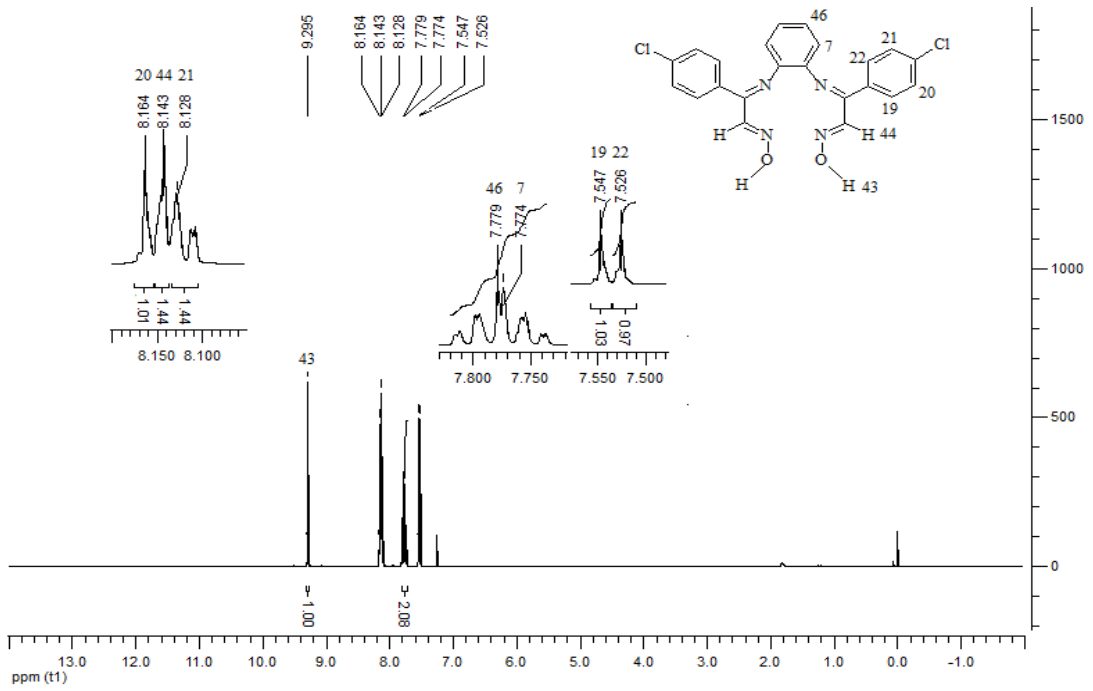
**Şekil B.10:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)] bileşiğinin termal analiz diyagramı



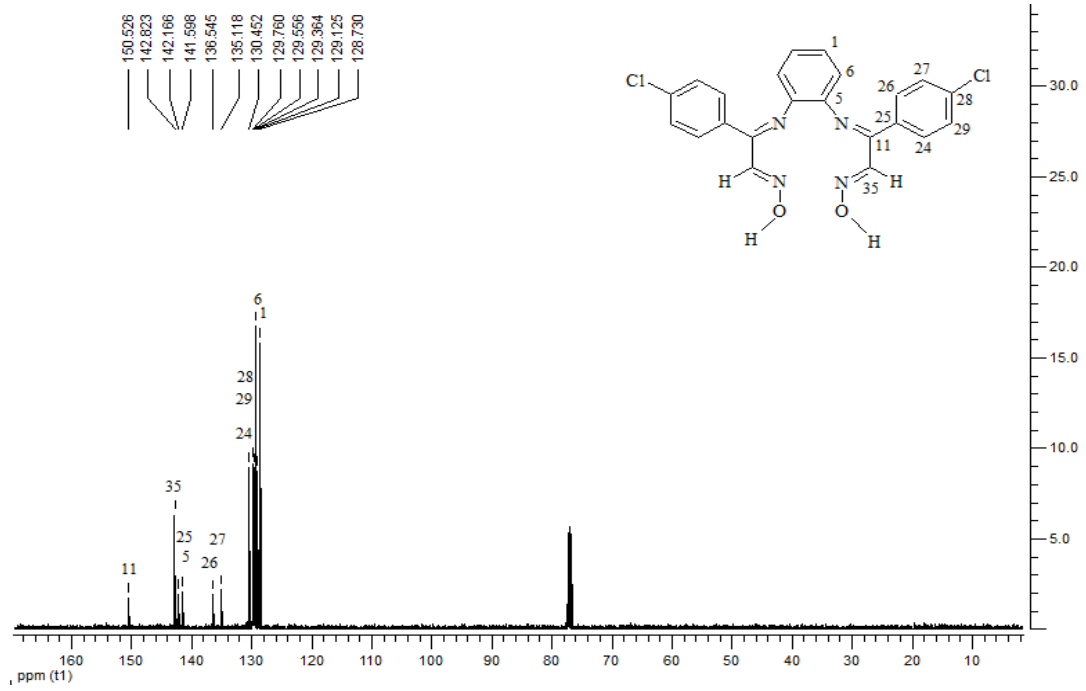
**Şekil B.11:** [(H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>)] ligantının kütle spektrumu



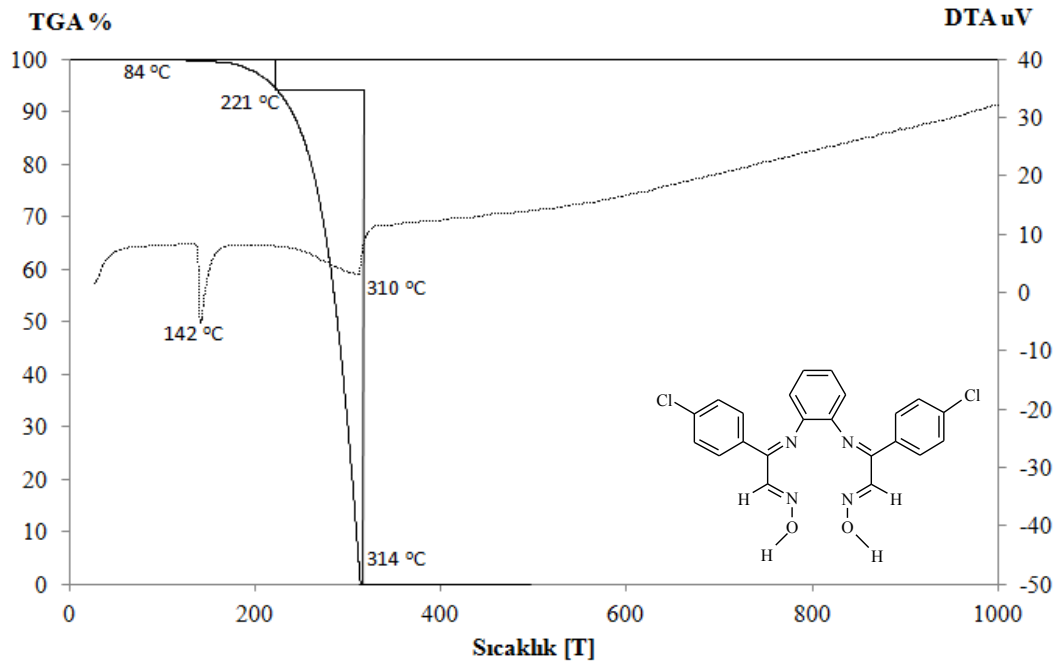
Şekil B.12: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiğinin FT-IR spektrumu



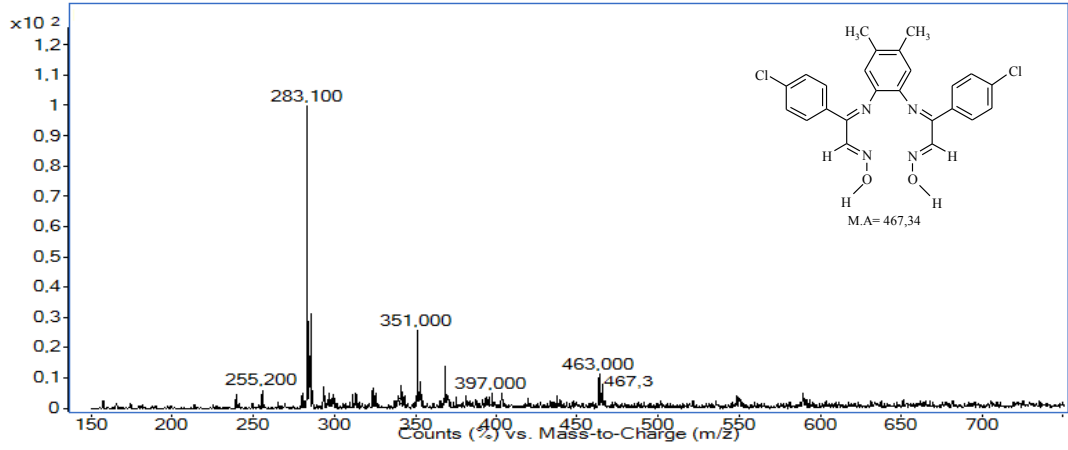
Şekil B.13: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



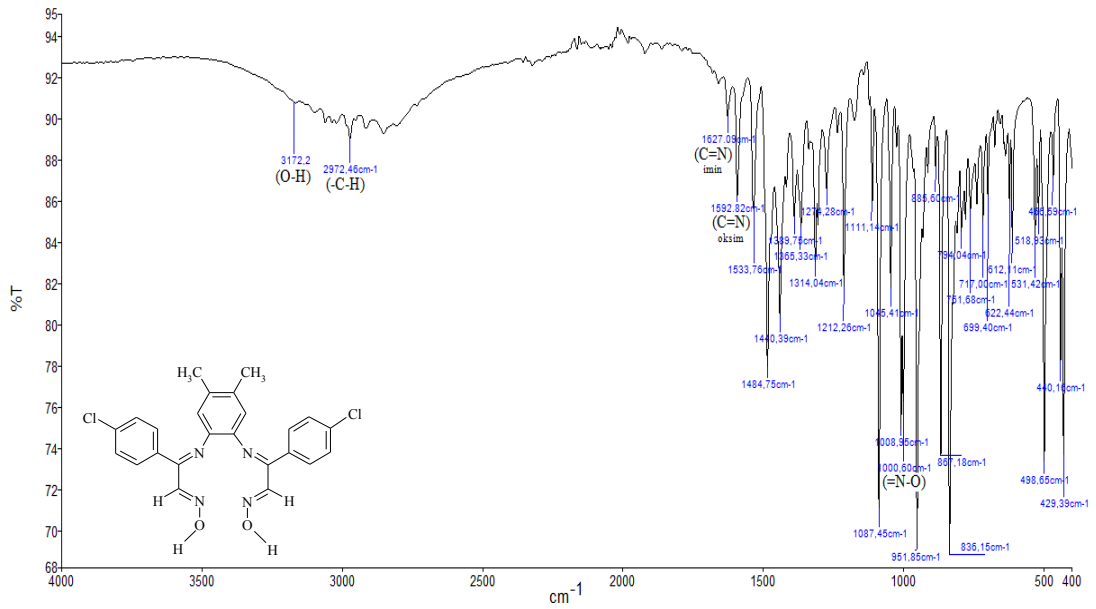
**Şekil B.14:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



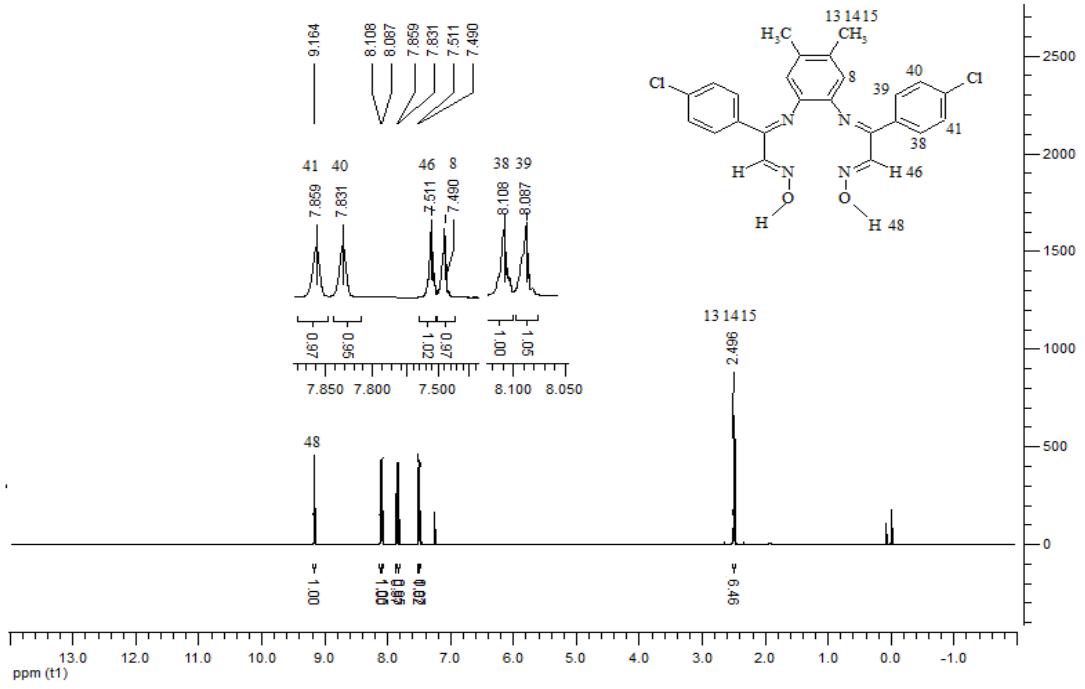
**Şekil B.15:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiğinin termal analiz diyagramı



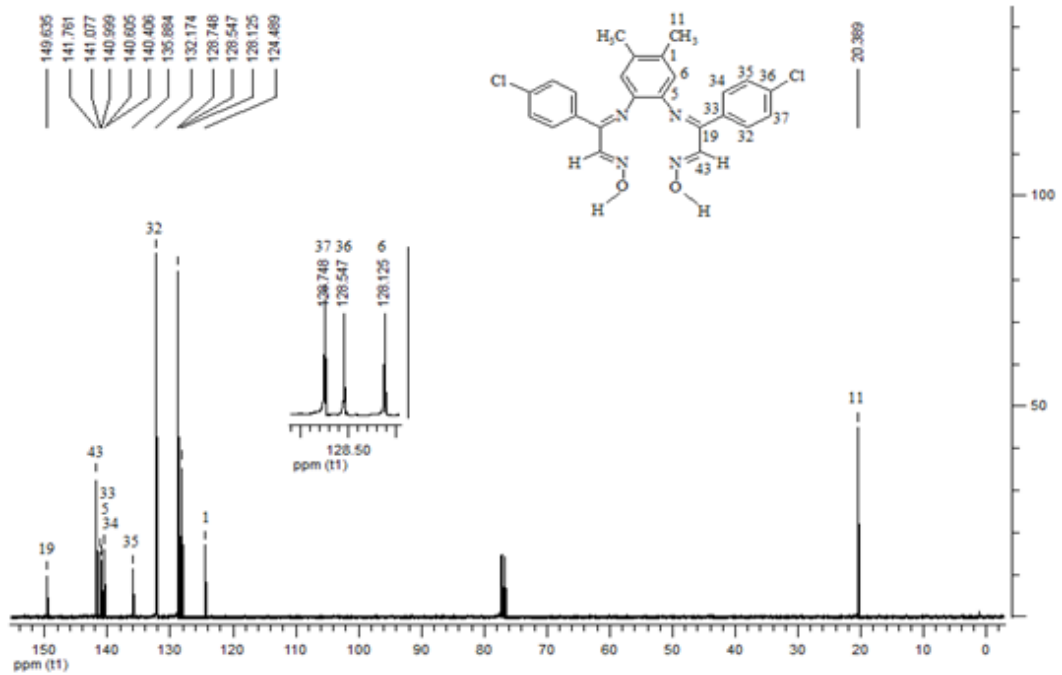
Şekil B.16:  $[(H_2L^7)]$  ligantının kütle spektrumu



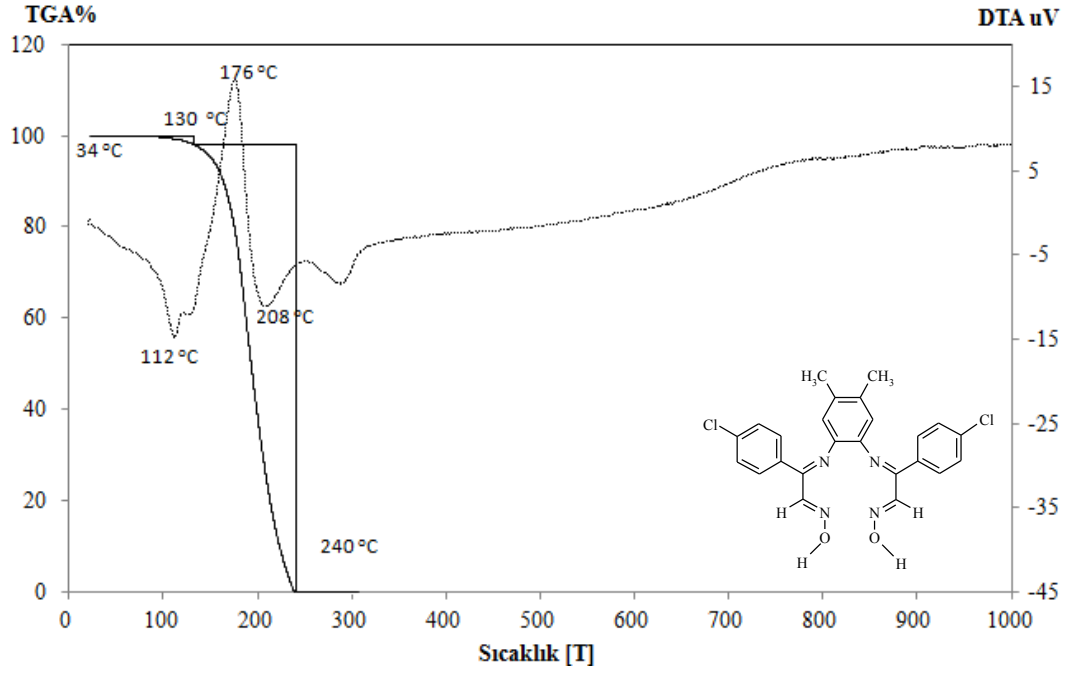
Şekil B.17:  $[4,5\text{-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)}]$  bileşğinin FT-IR spektrumu



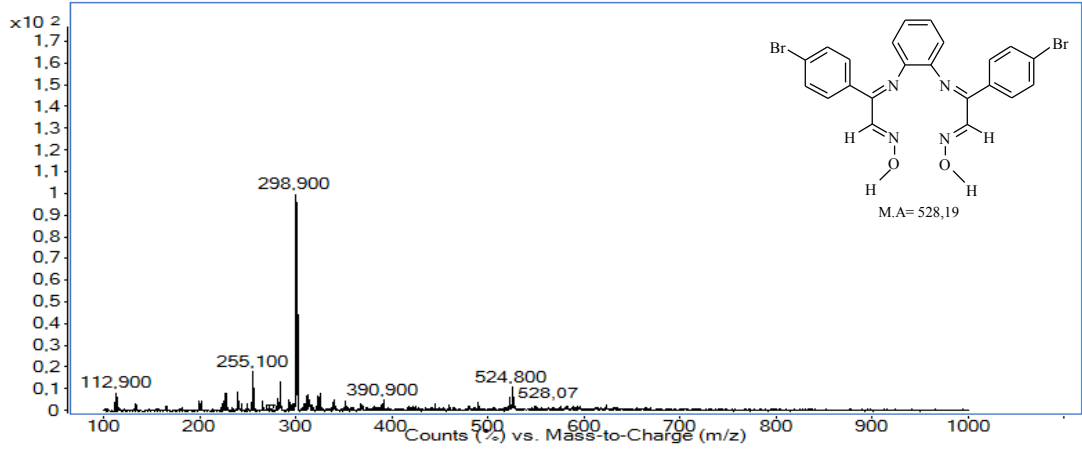
Şekil B.18: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



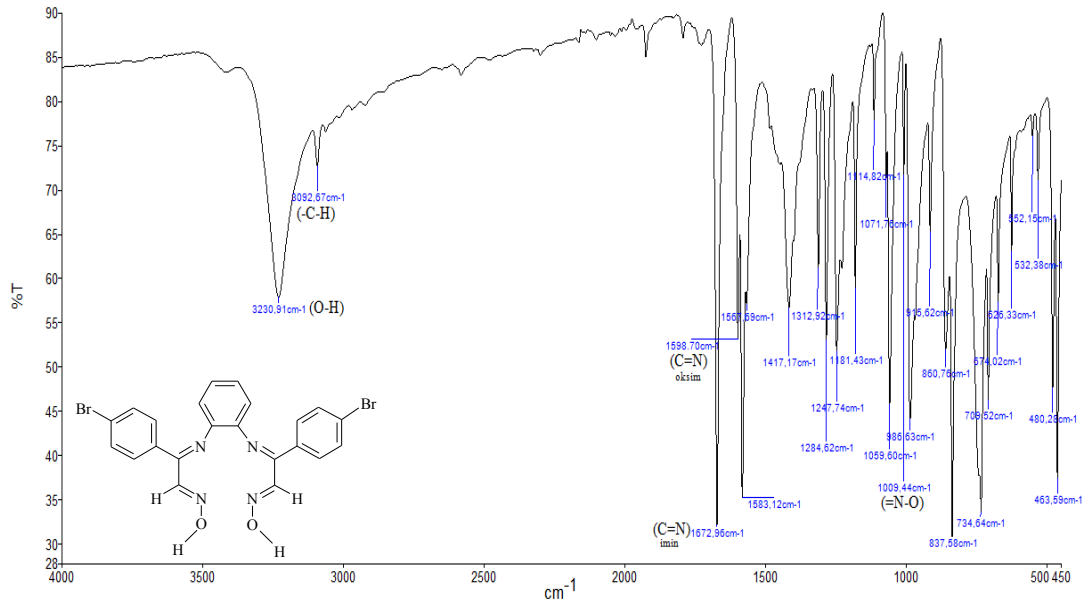
Şekil B.19: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiminin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



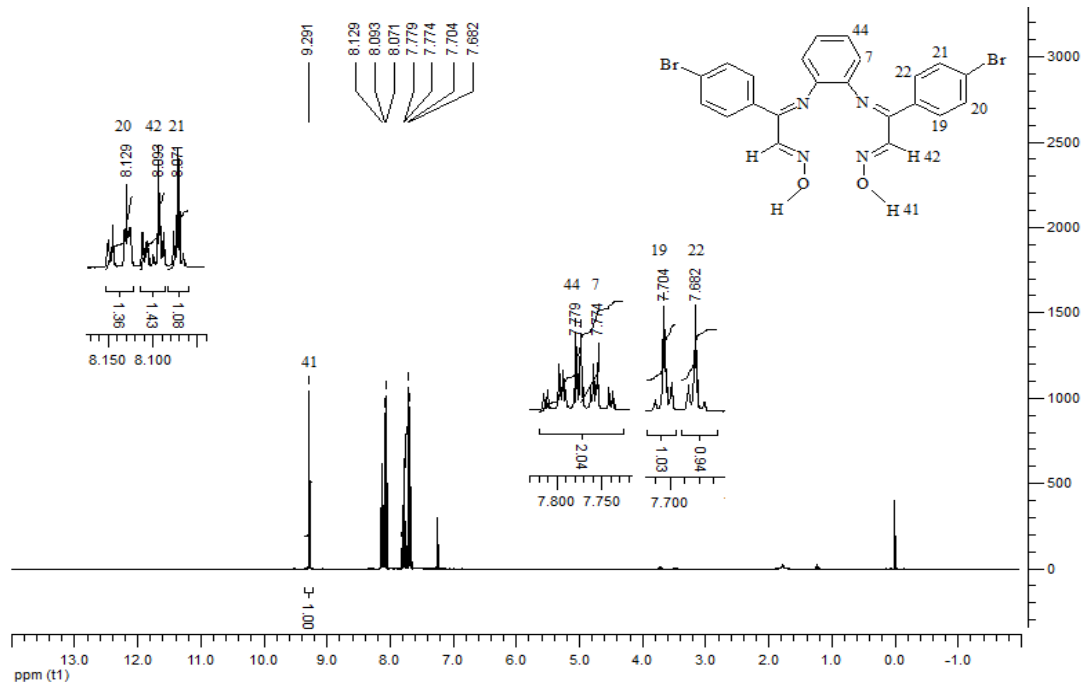
Şekil B.20: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)] bileşiminin termal analiz diyagramı



Şekil B.21: [(H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>)] ligantının kütle spektrumu

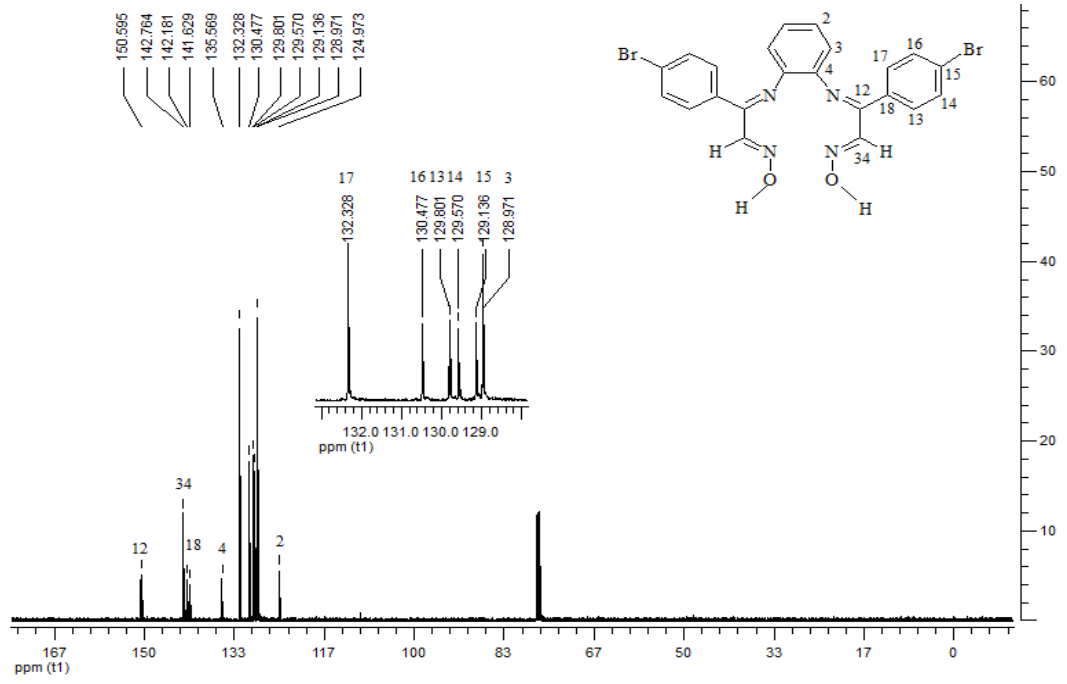


Şekil B.22: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin FT-IR spektrumu

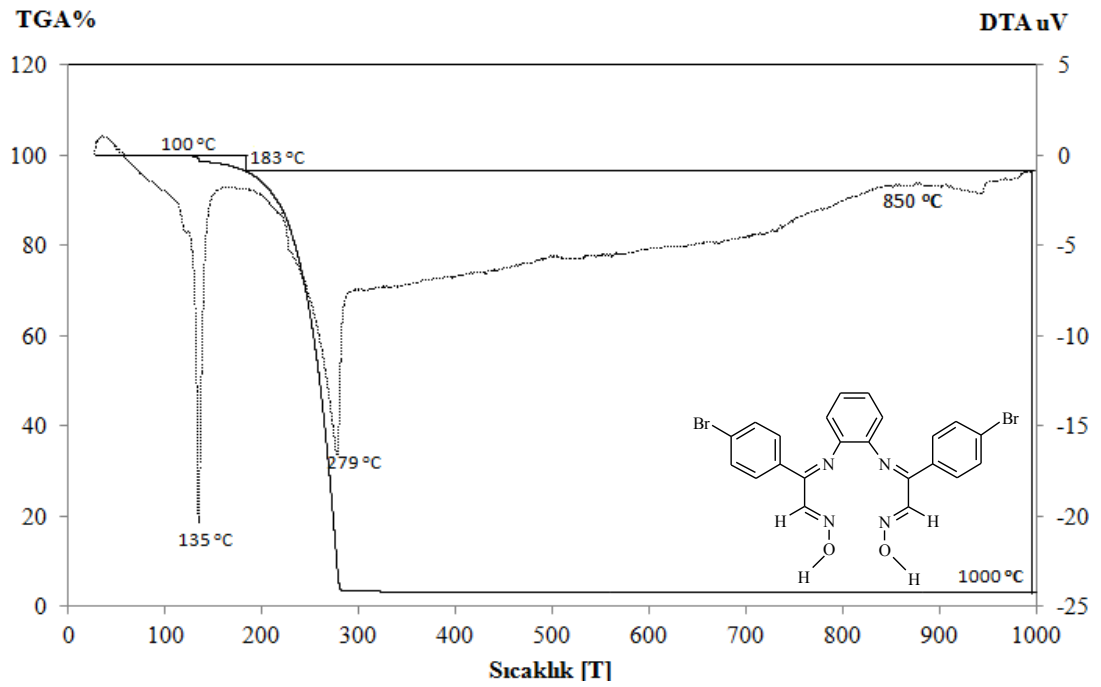


Şekil B.23: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

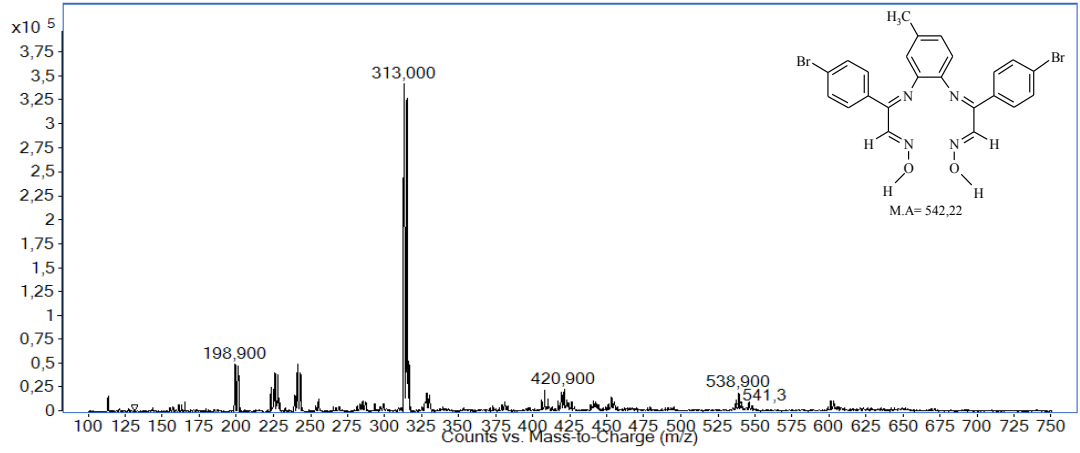




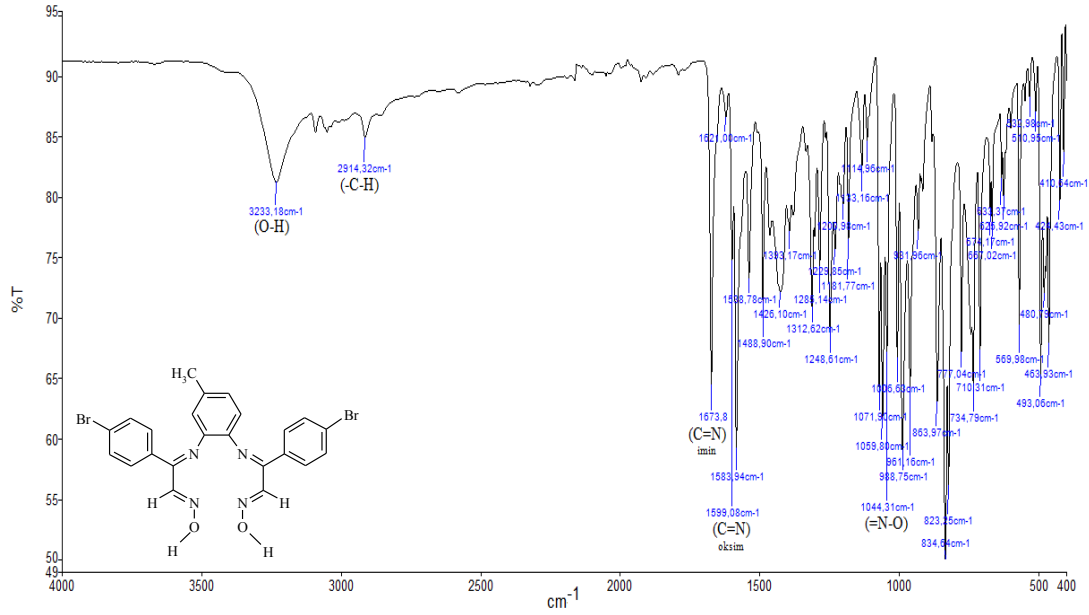
**Şekil B.24:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



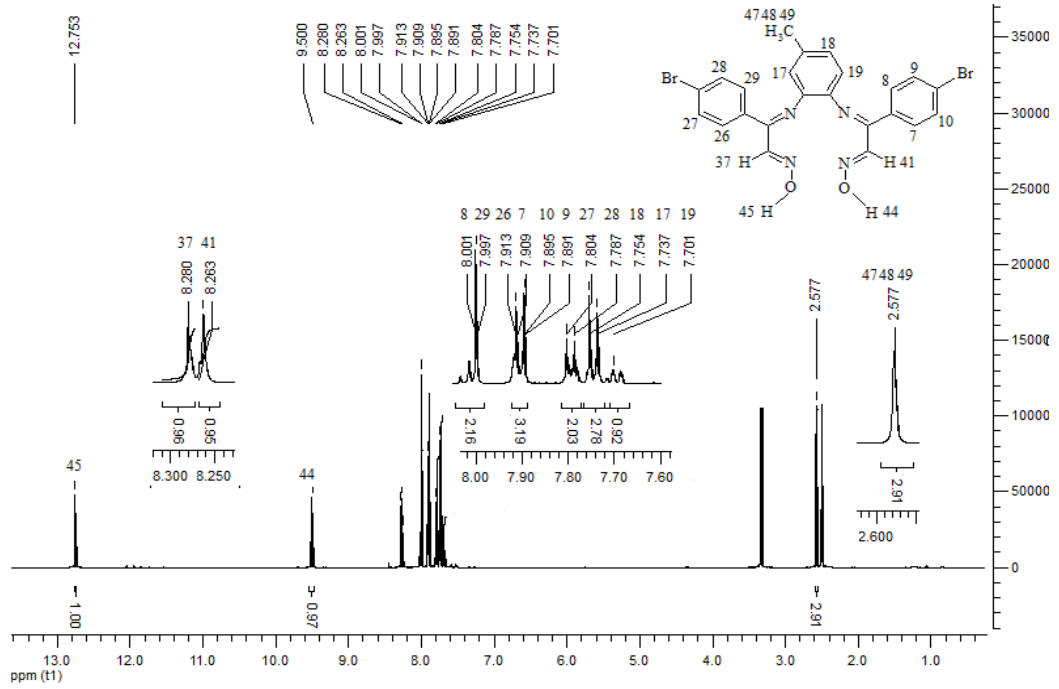
**Şekil B.25:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin termal analiz diyagramı



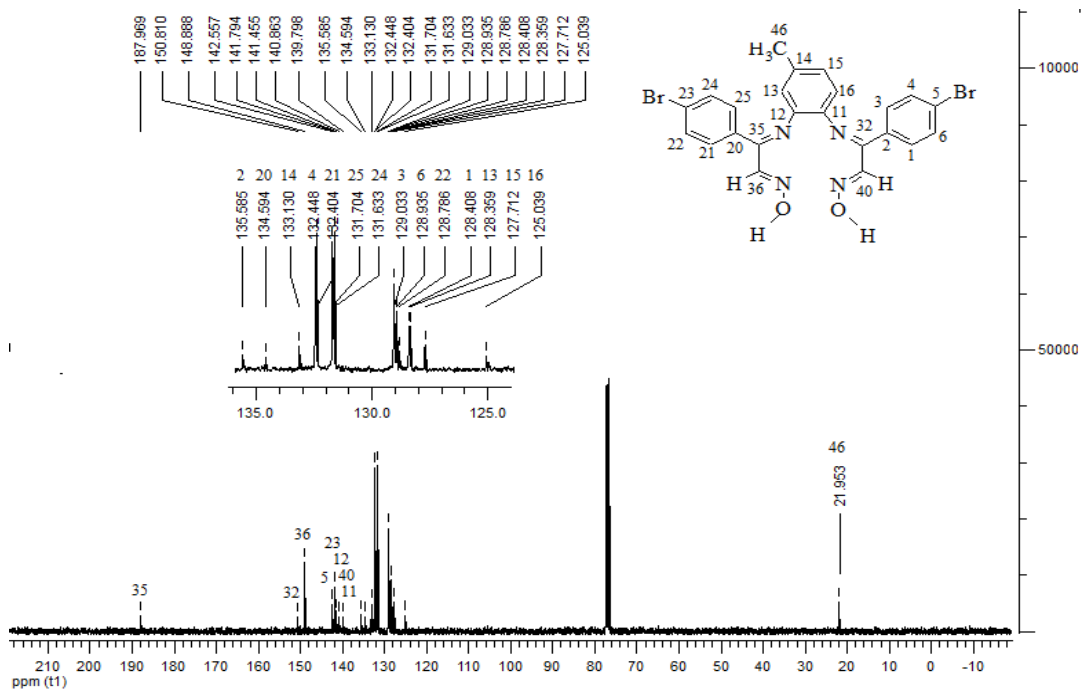
Şekil B.26:  $[(H_2L)^9]$  ligantının kütle spektrumu



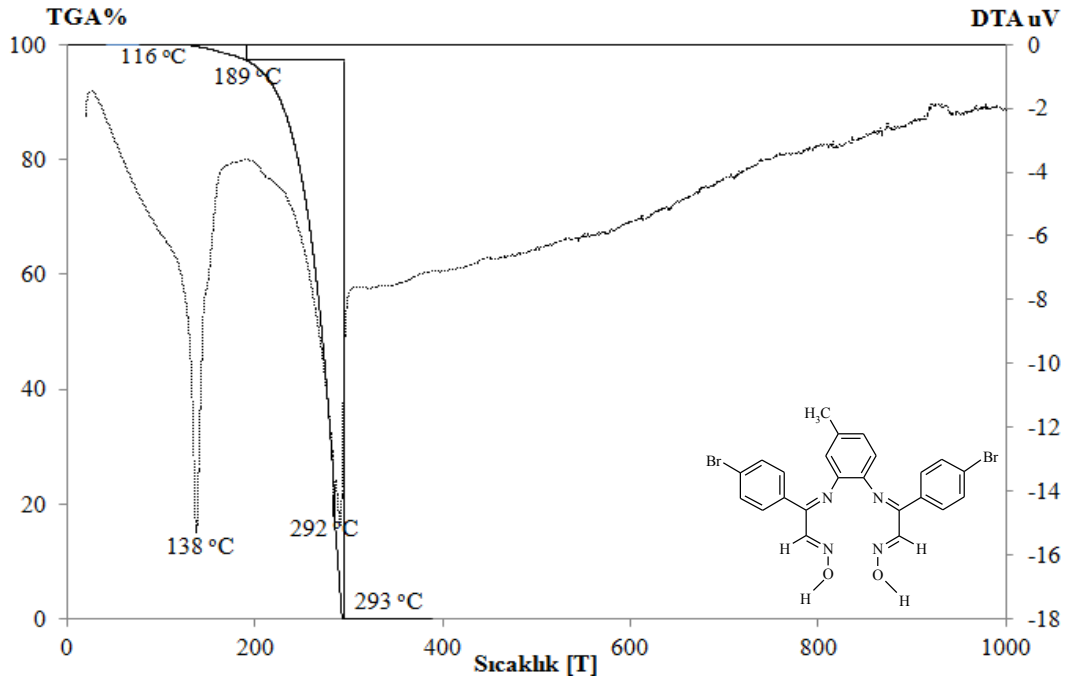
Şekil B.27: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin FT-IR spektrumu



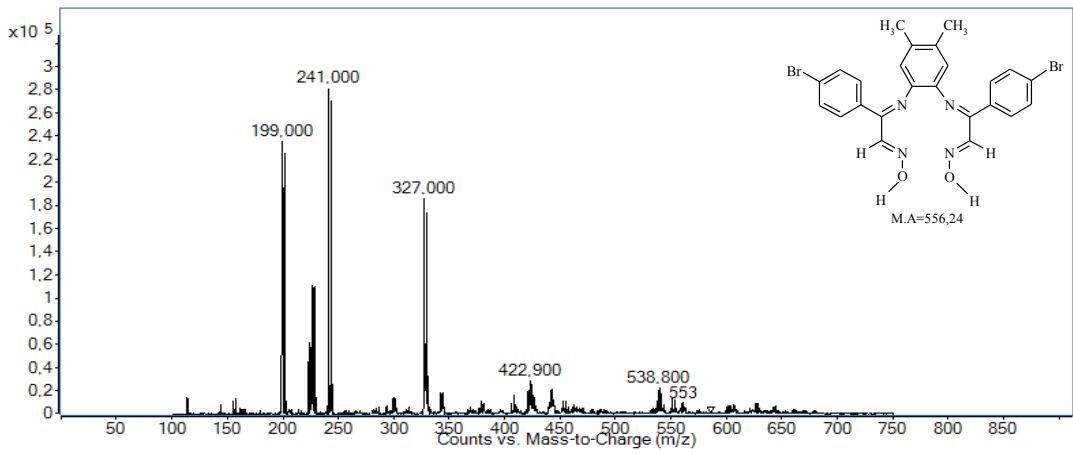
Şekil B.28: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



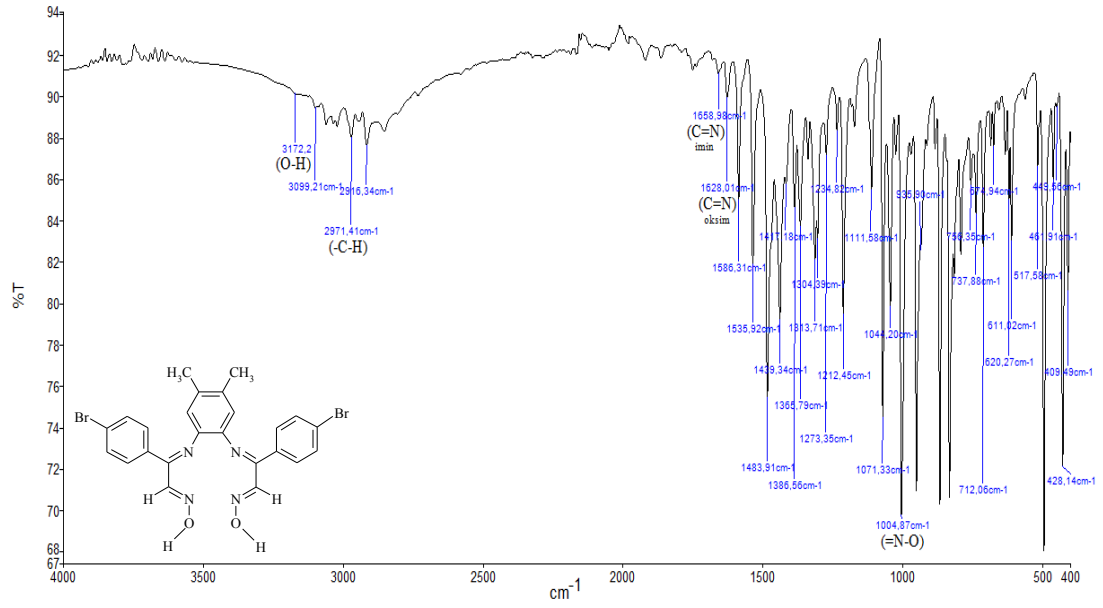
Şekil B.29: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



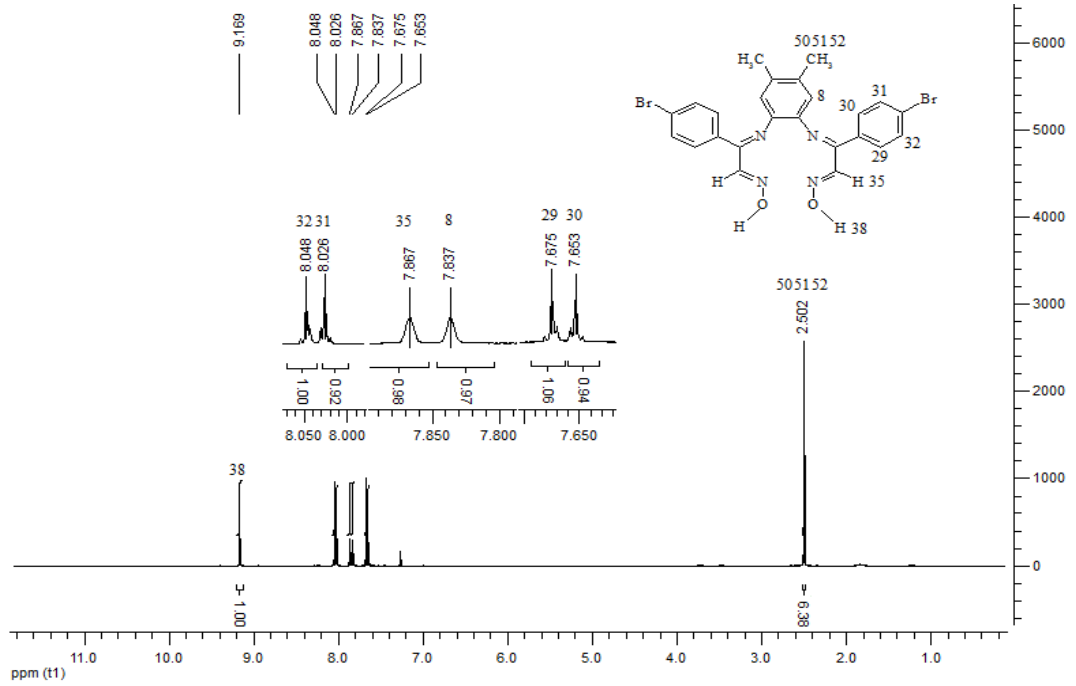
Şekil B.30: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin termal analiz diyagramı



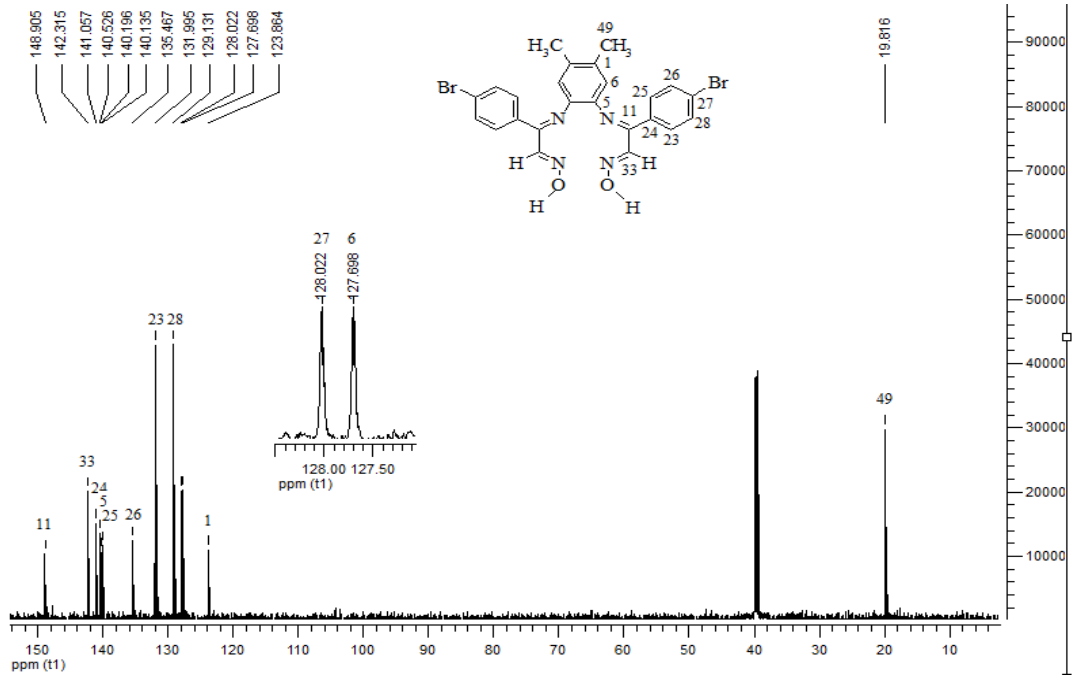
Şekil B.31: [(H<sub>2</sub>L)<sup>10</sup>] ligantının kütle spektrumu



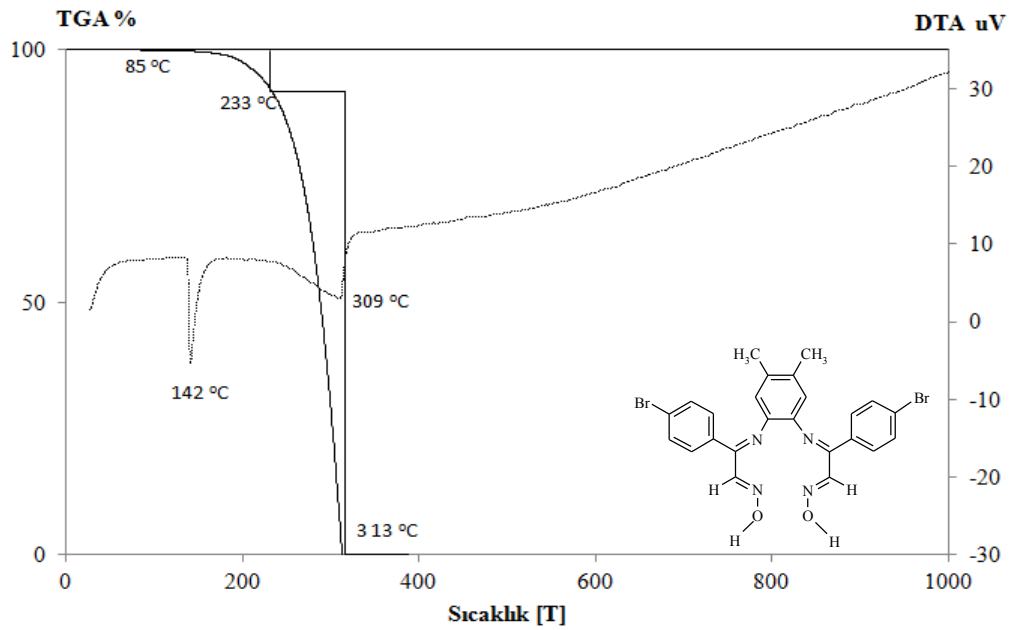
**Şekil B.32:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin FT-IR spektrumu



**Şekil B.33:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

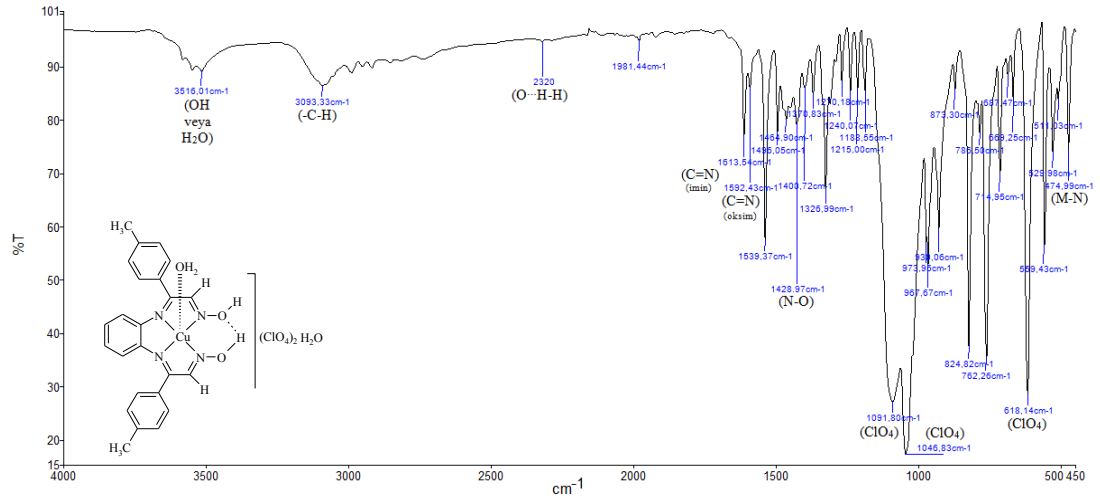


Şekil B.34: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

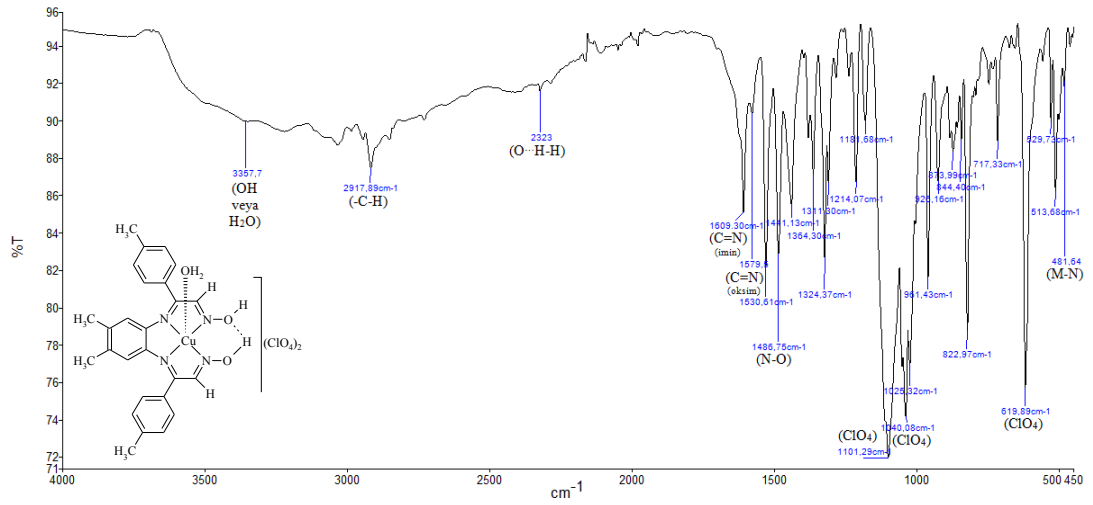


Şekil B.35: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)] bileşğinin termal analiz diyagramı

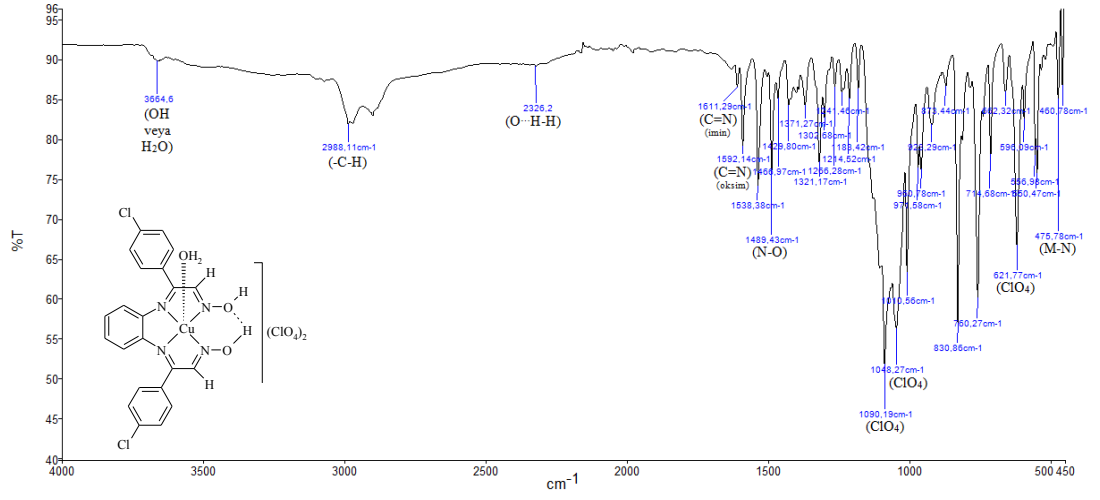
## EK C: Elde edilen komplekslerin FT-IR Spektrumları



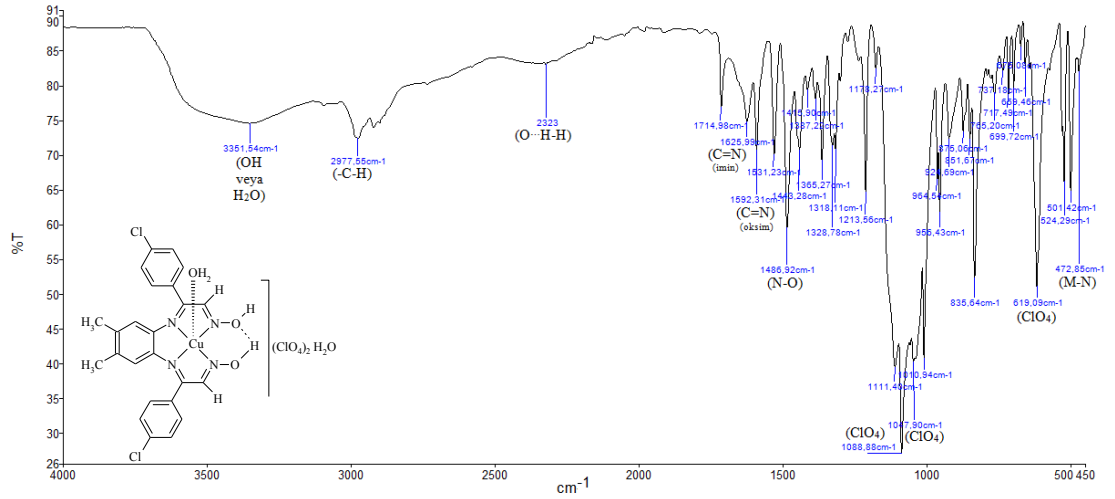
Şekil C.1: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil C.2: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

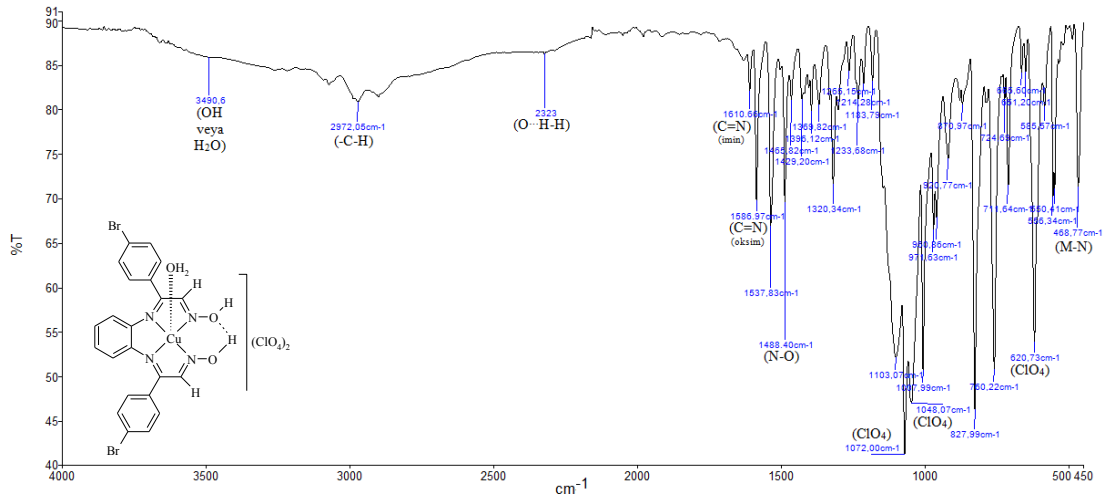


**Şekil C.3:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

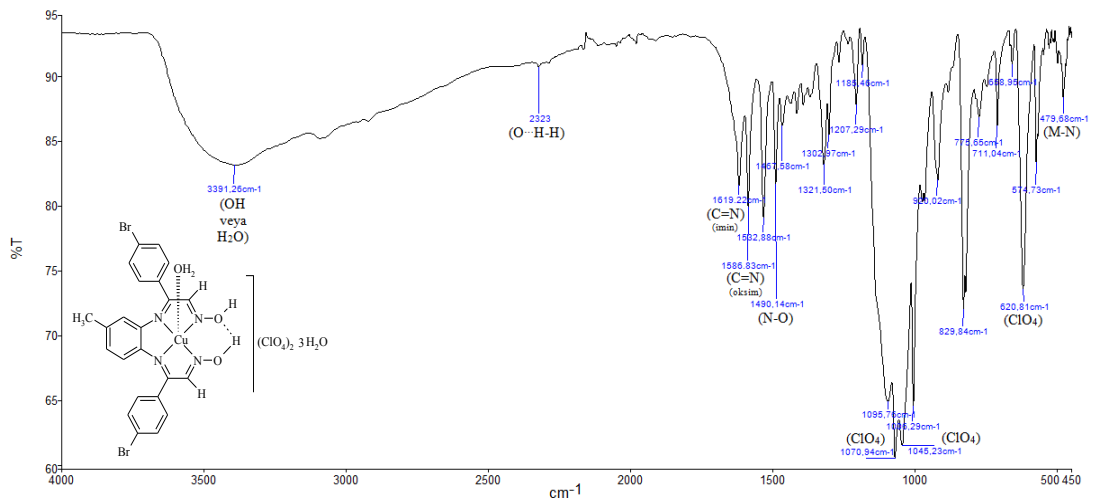


**Şekil C.4:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

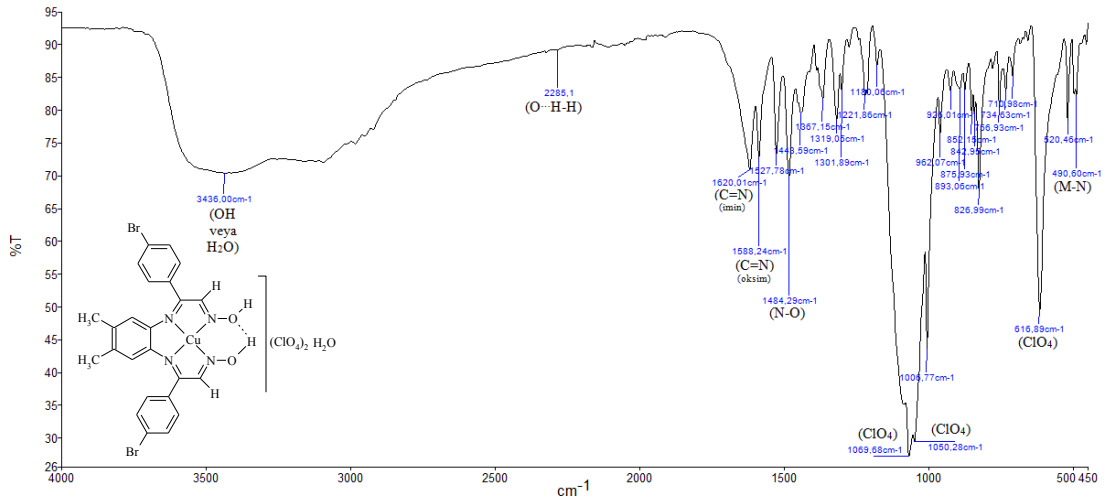




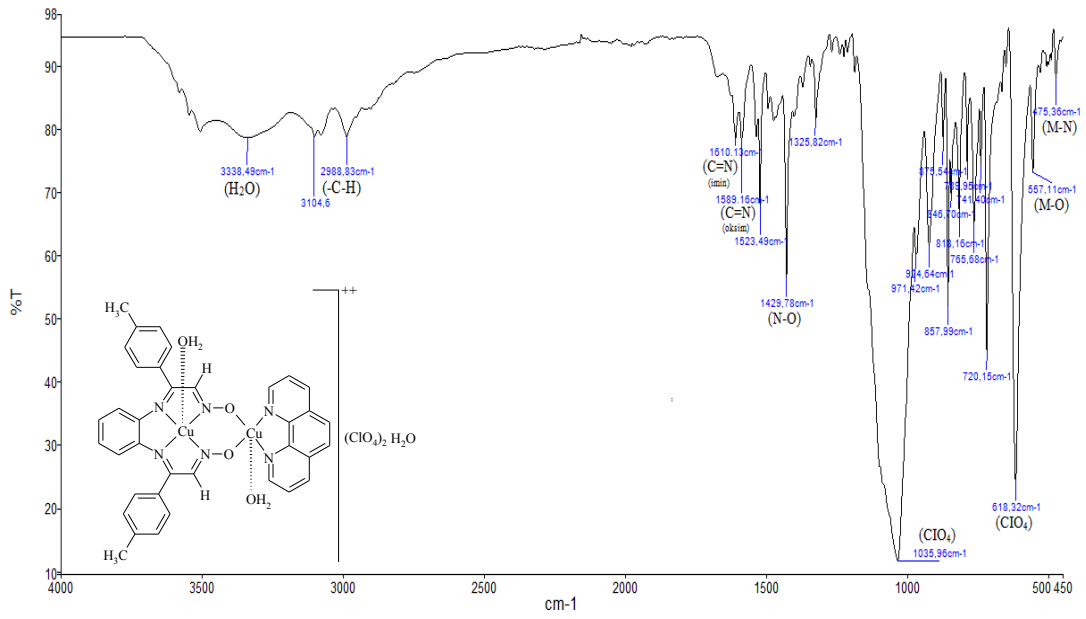
Şekil C.5: [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



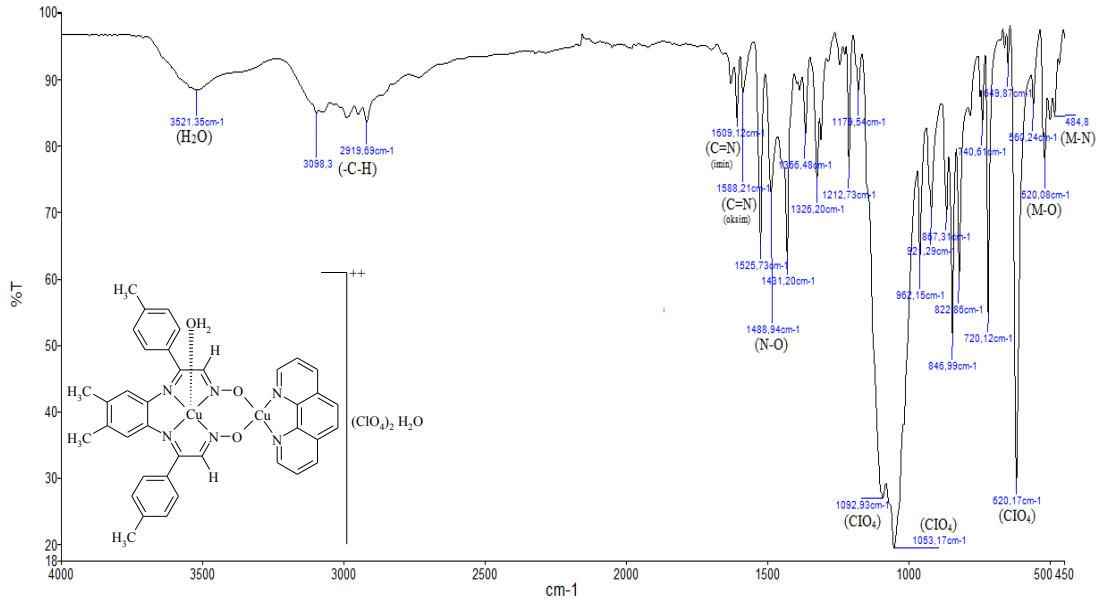
Şekil C.6: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



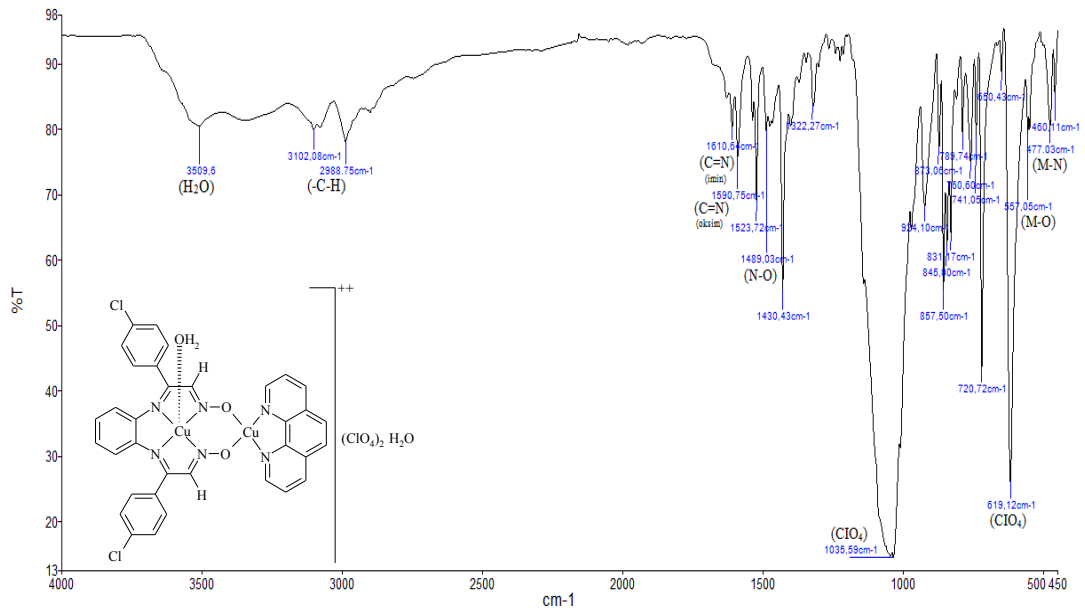
**Şekil C.7:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



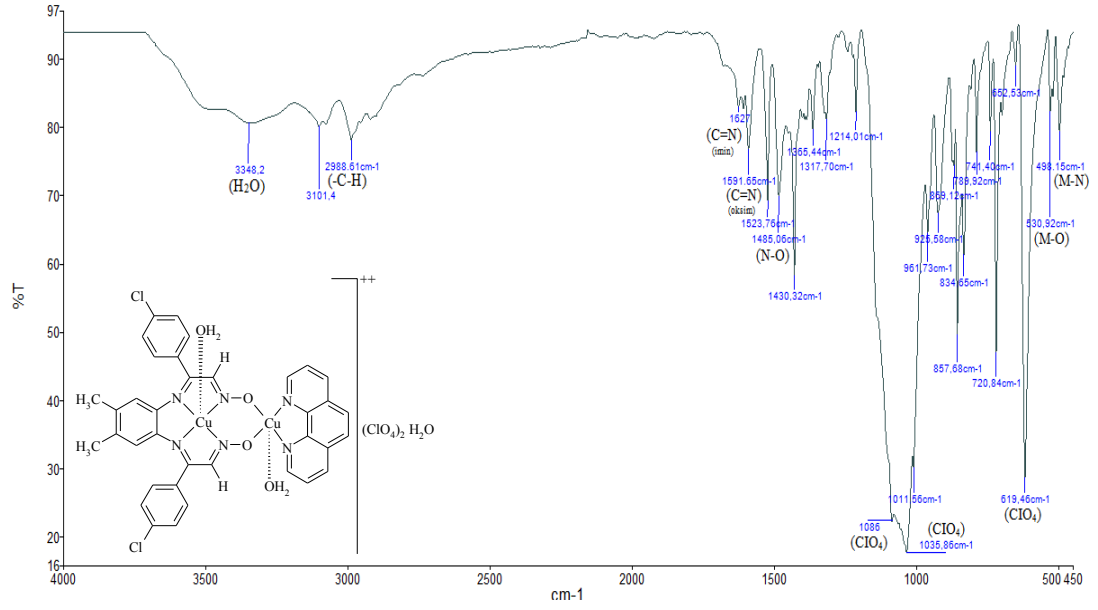
**Şekil C.8:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



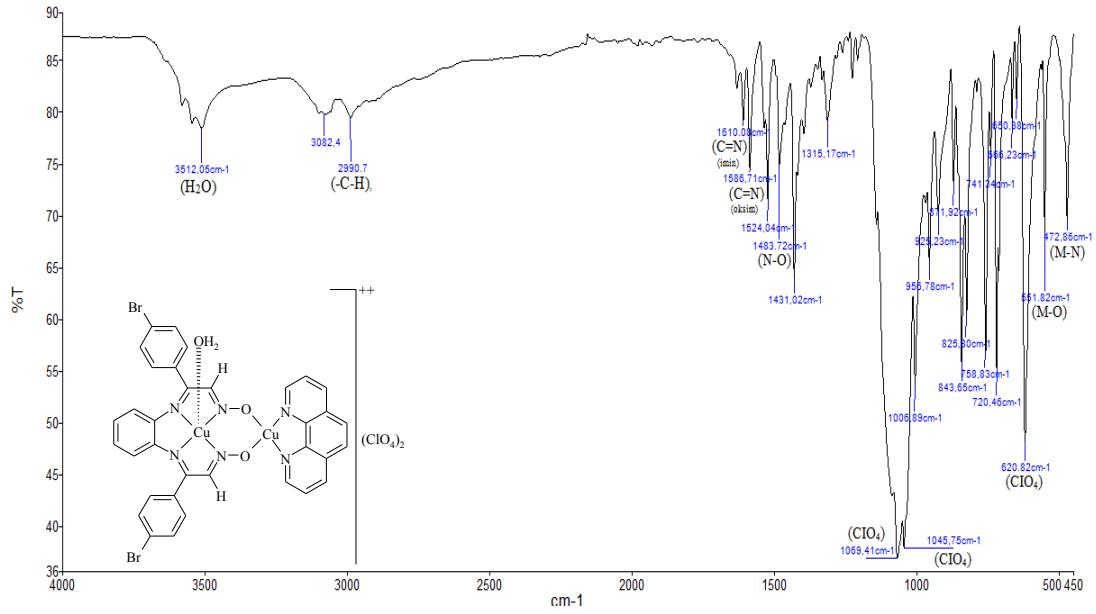
**Şekil C.9:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



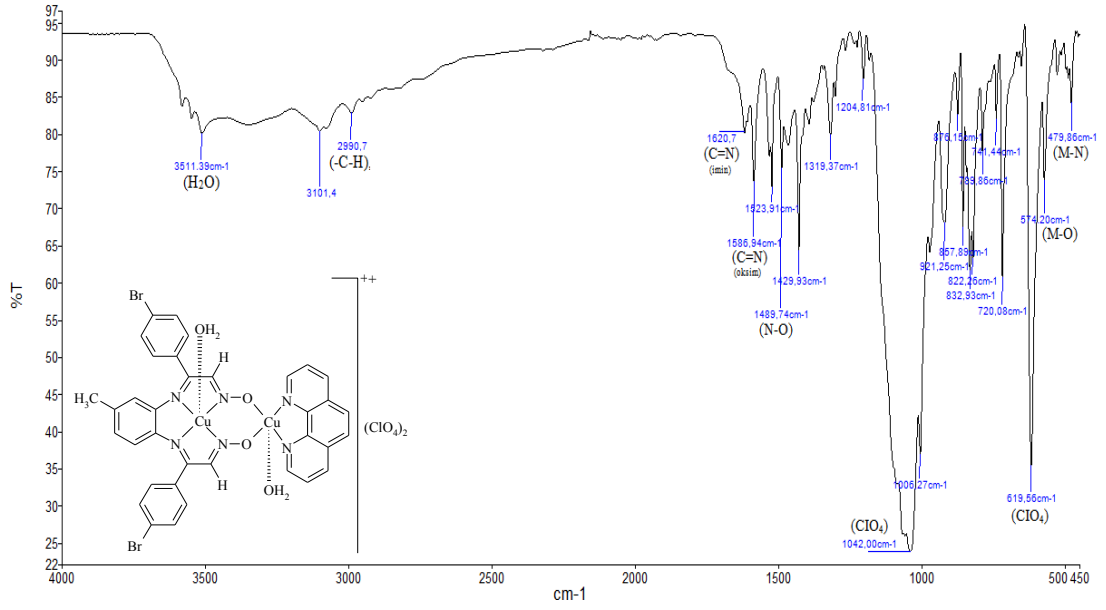
**Şekil C.10:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



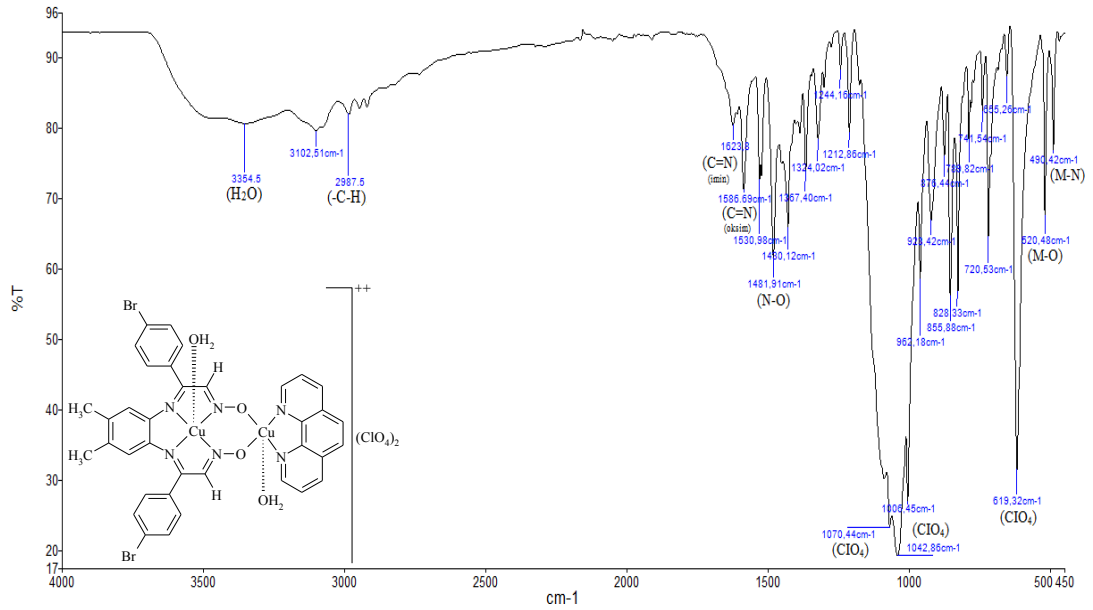
**Şekil C.11:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



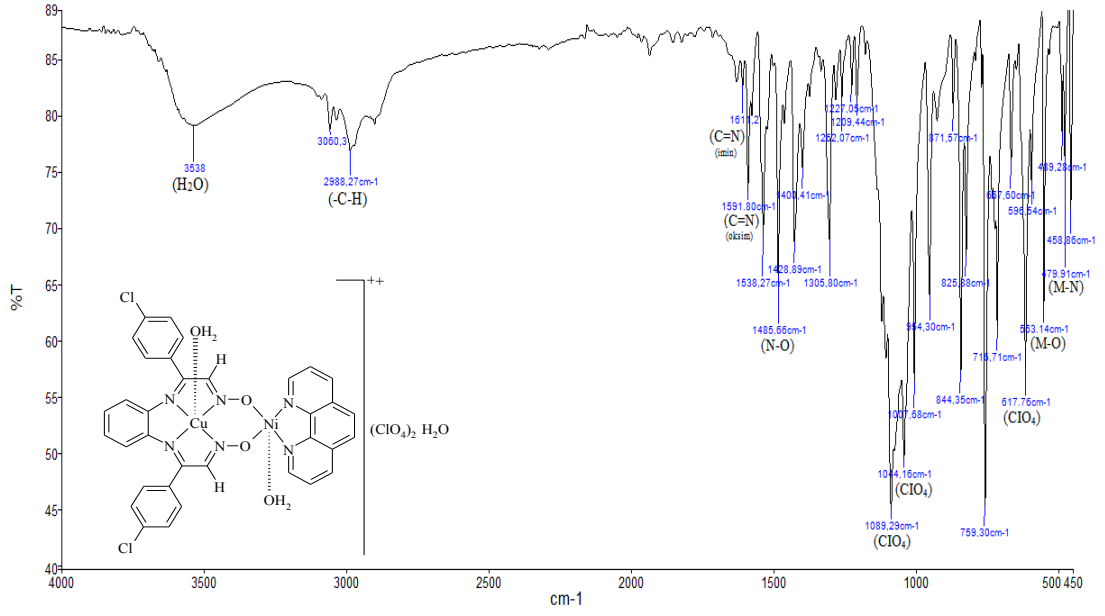
**Şekil C.12:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



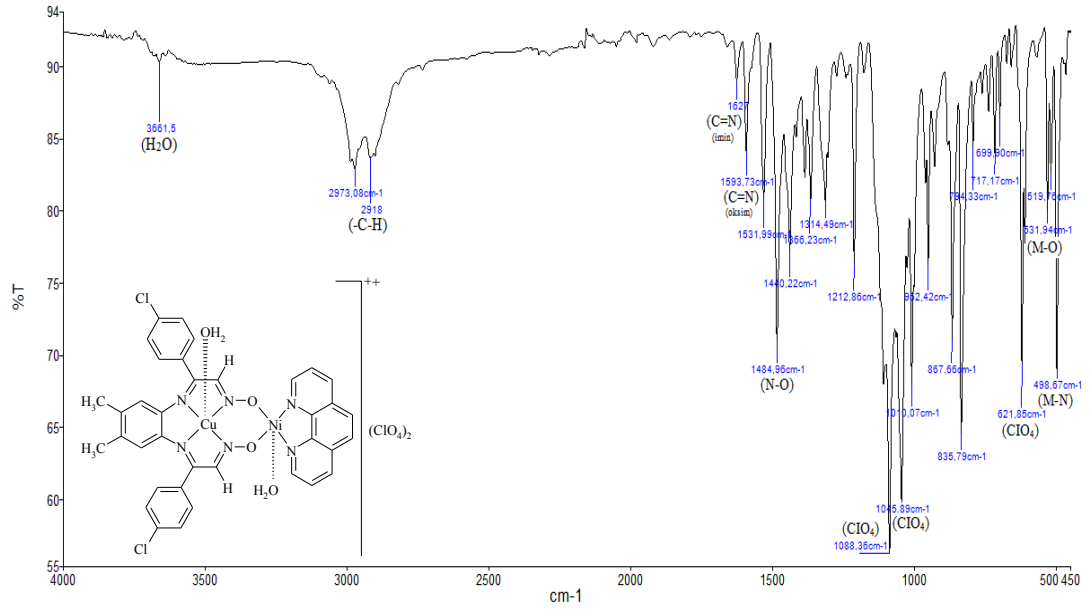
**Şekil C.13:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



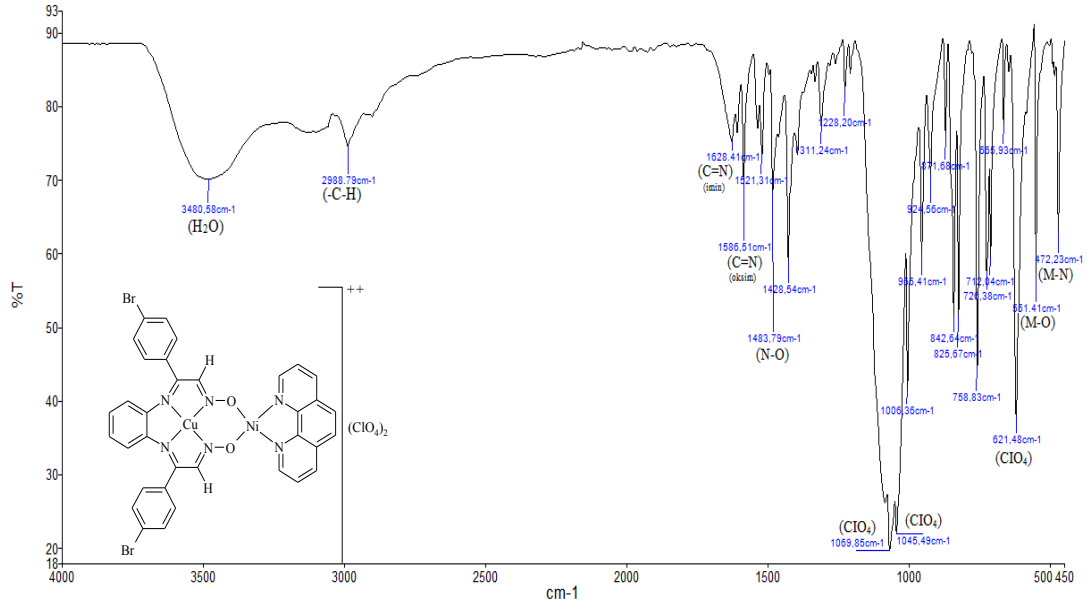
**Şekil C.14:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



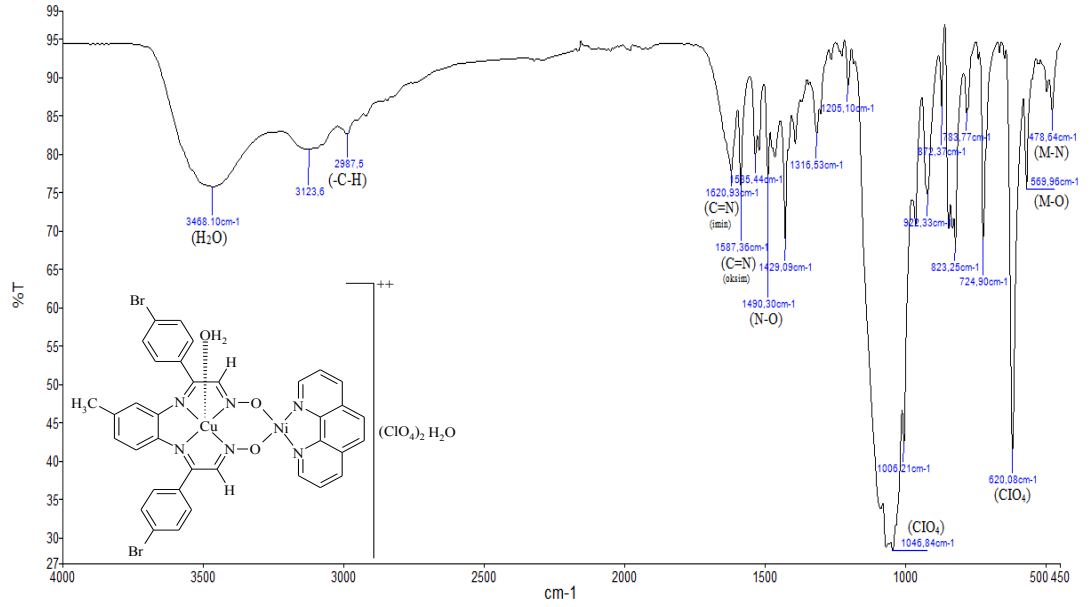
**Şekil C.15:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



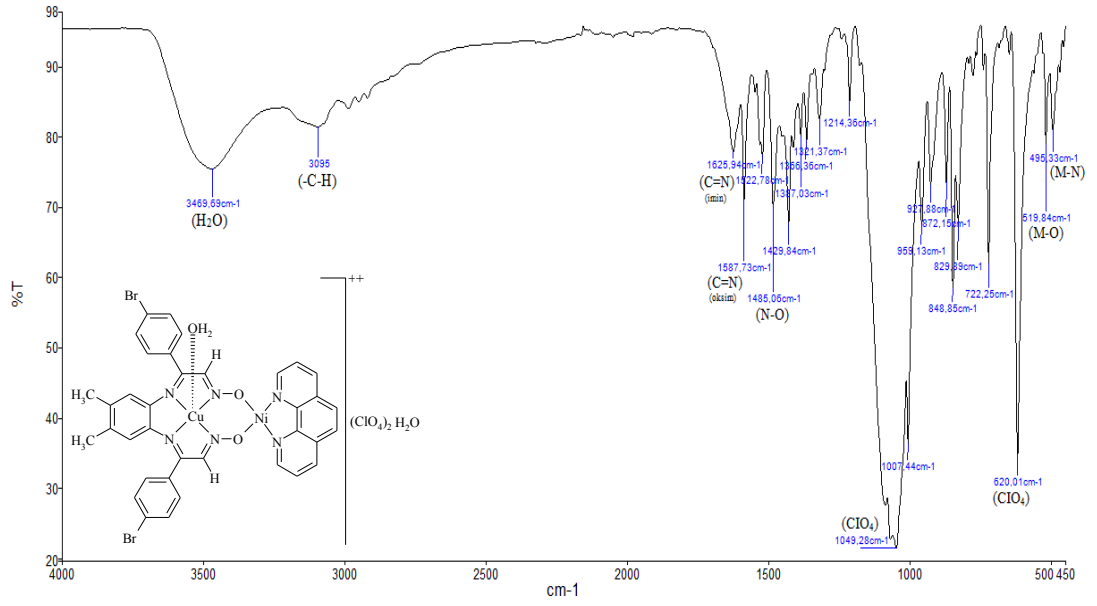
**Şekil C.16:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



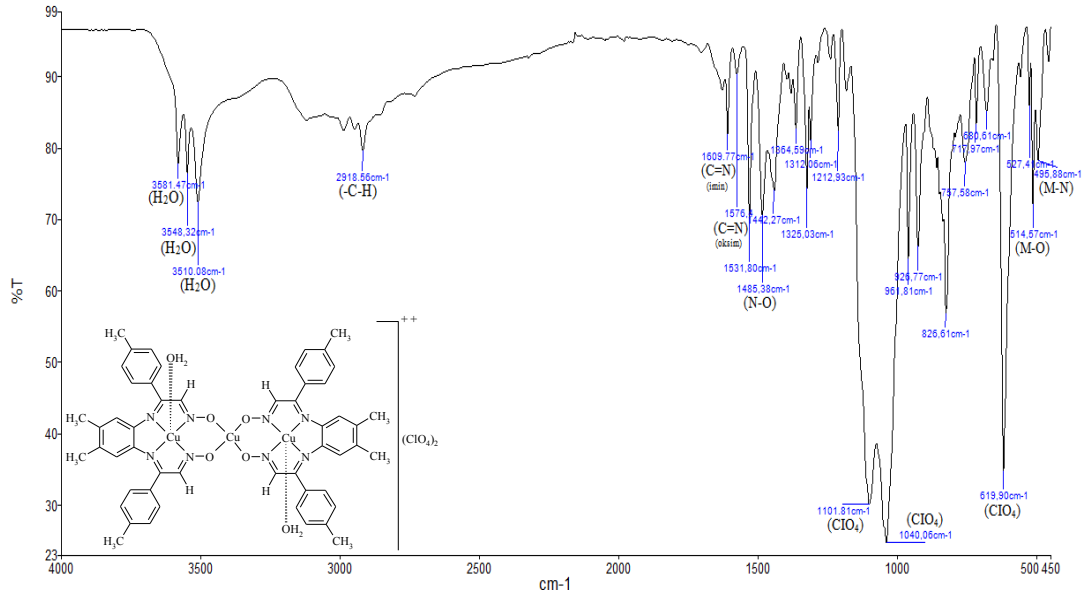
**Şekil C.17:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



**Şekil C.18:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

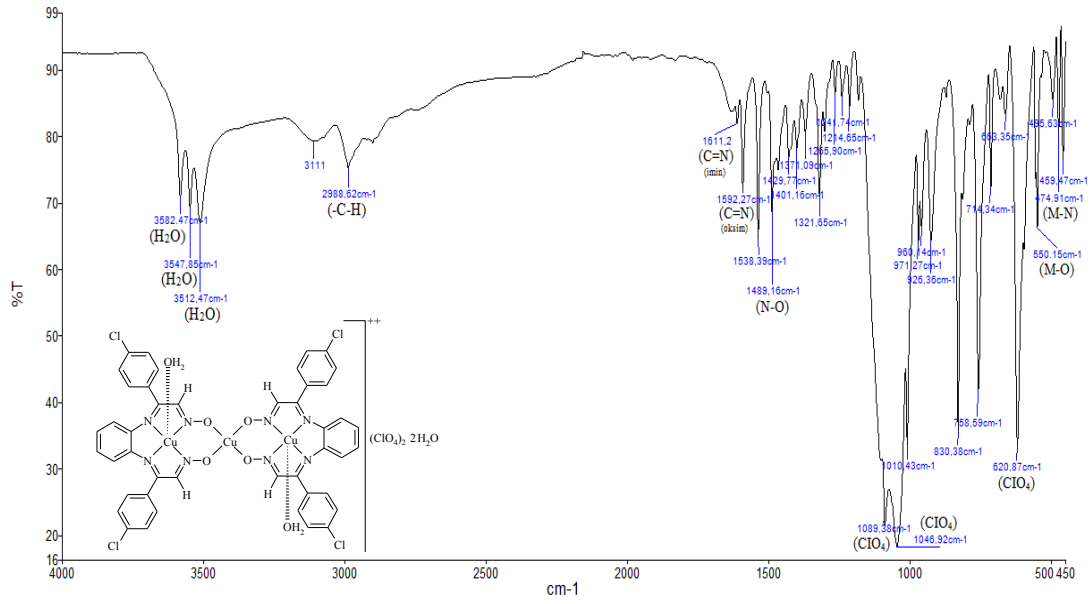


**Şekil C.19:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

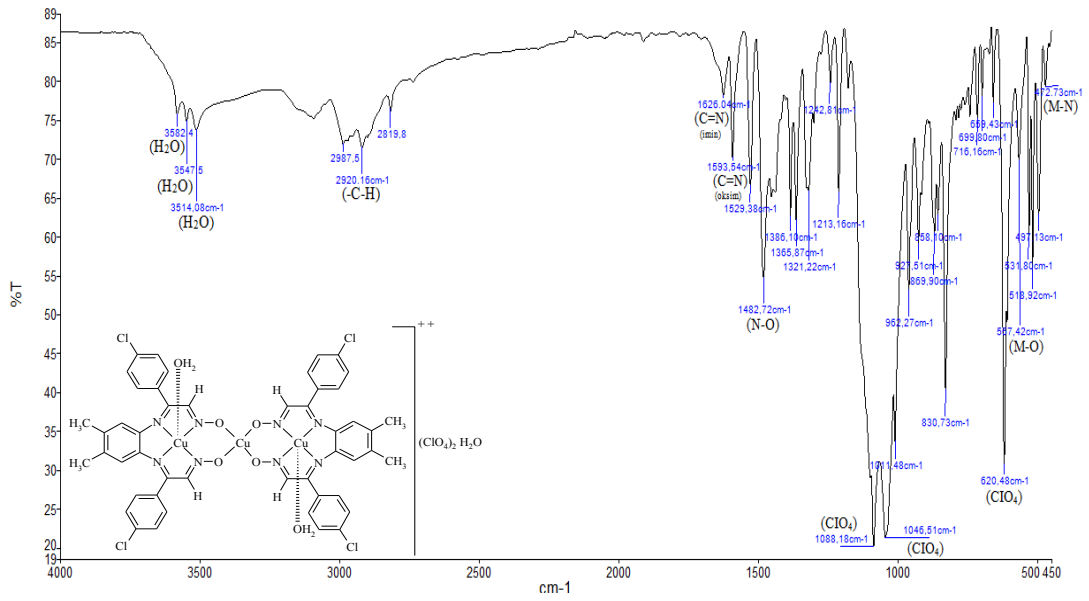


**Şekil C.20:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un homotrinerik Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

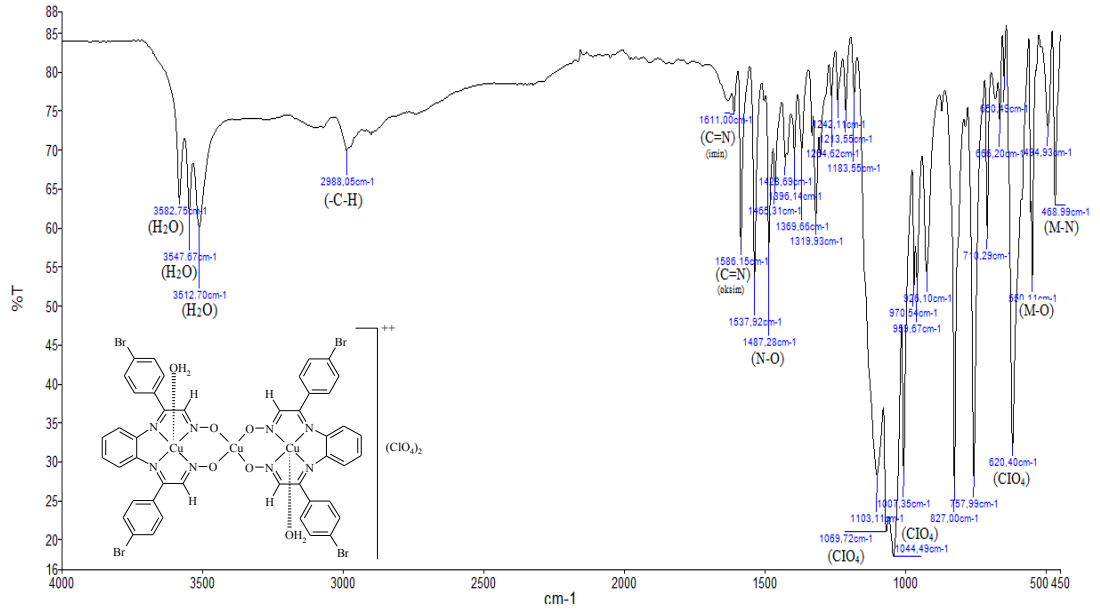




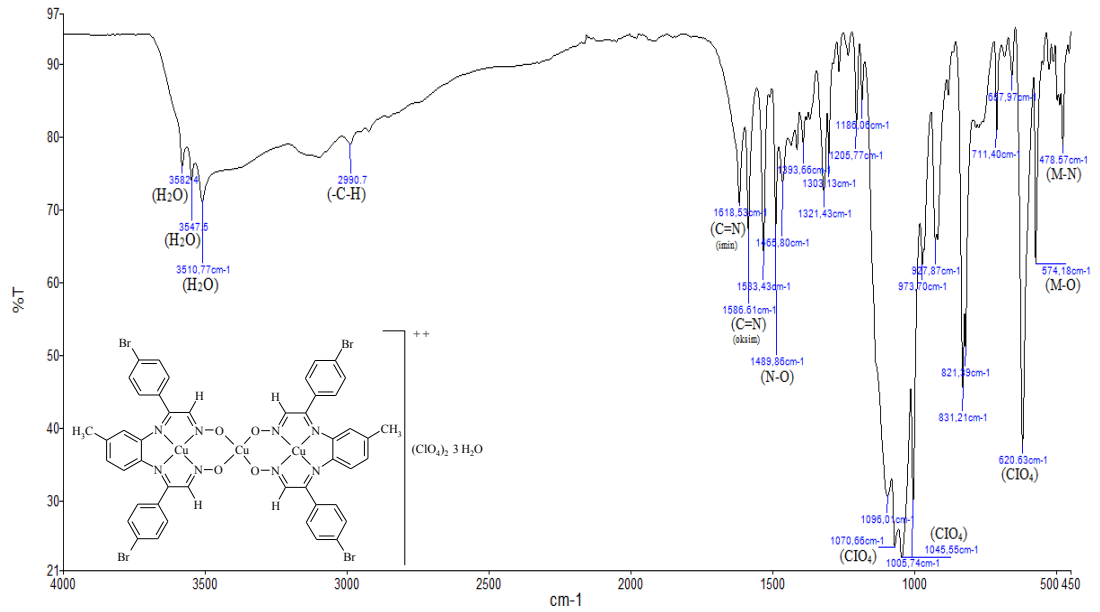
**Şekil C.21:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homotrinerikler Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



**Şekil C.22:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homotrinerikler Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

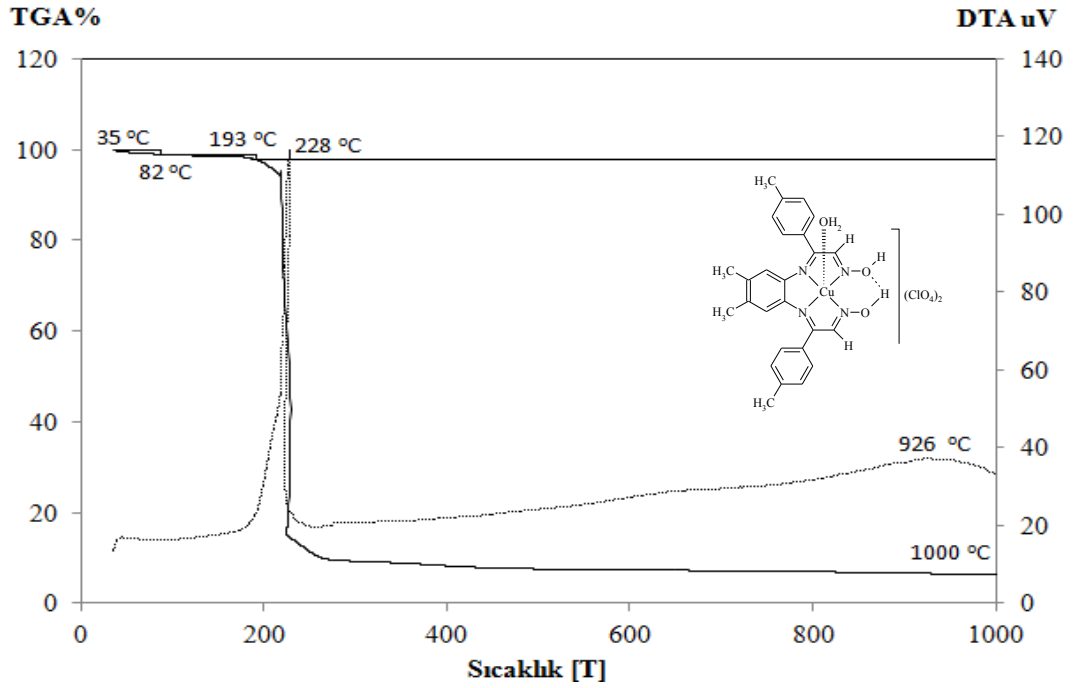


**Şekil C.23:** [1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinerikler Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu

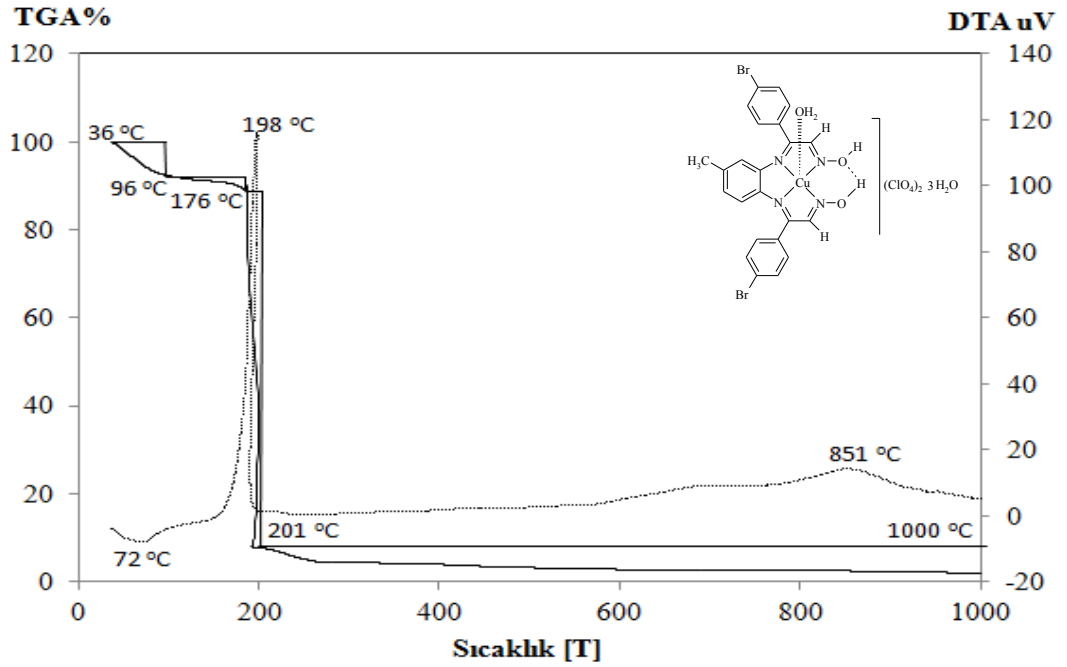


**Şekil C.24:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinerikler Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

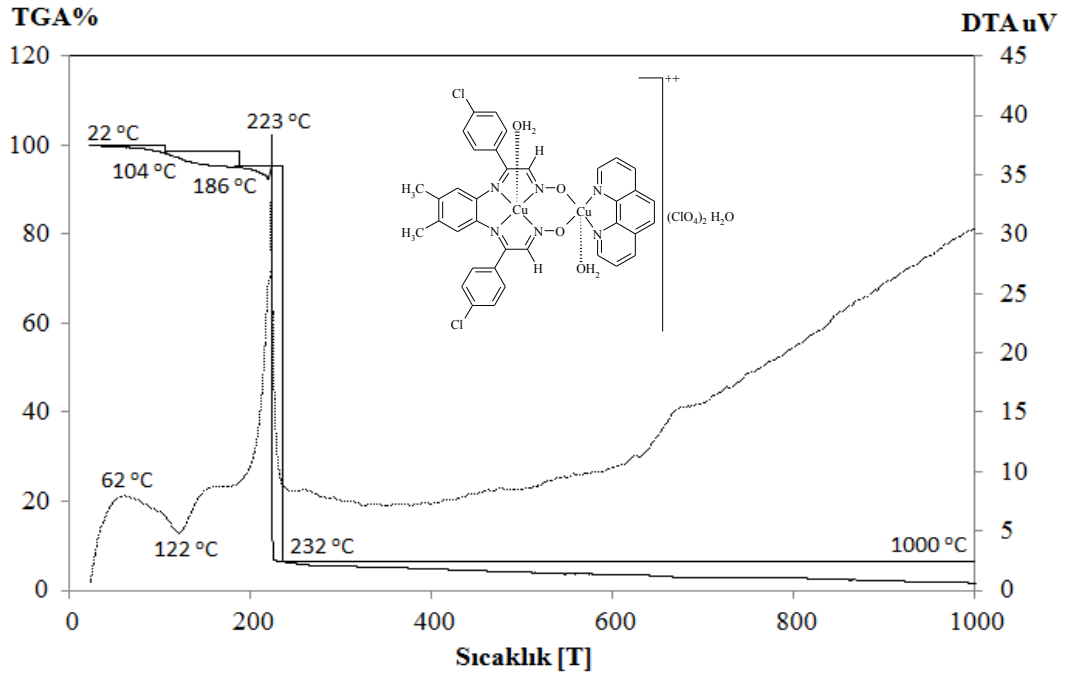
## EK D: Bazı komplekslerin TG-DTG Diyagramları



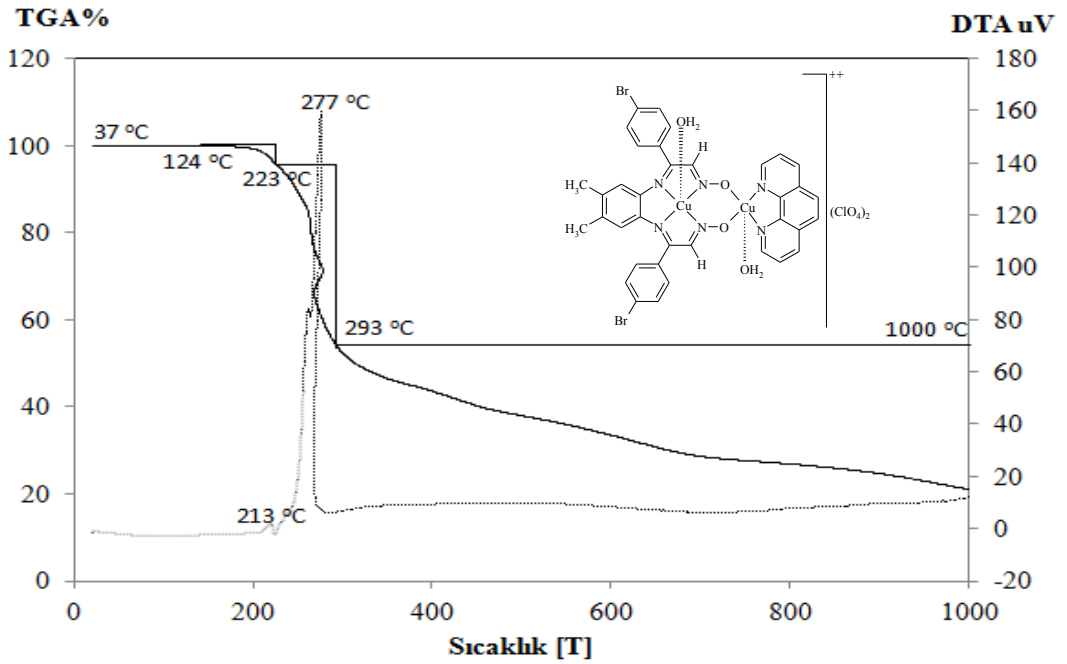
Şekil D.1: [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin bis(izonitrosometil-p-tolil keton)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin termal analiz diyagramı



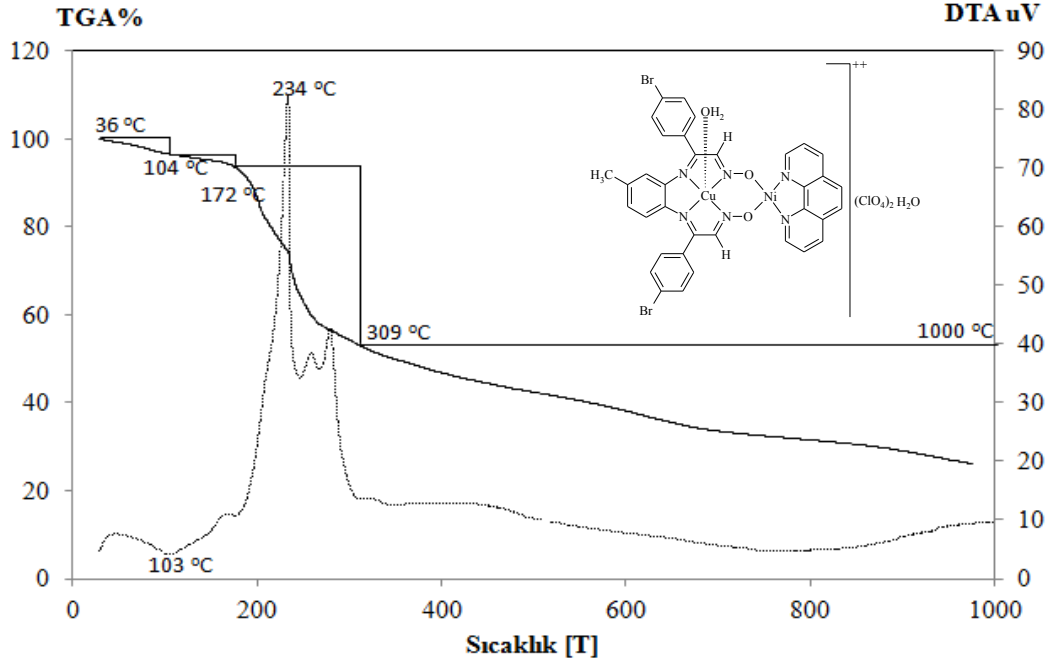
Şekil D.2: [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) kompleksinin termal analiz diyagramı



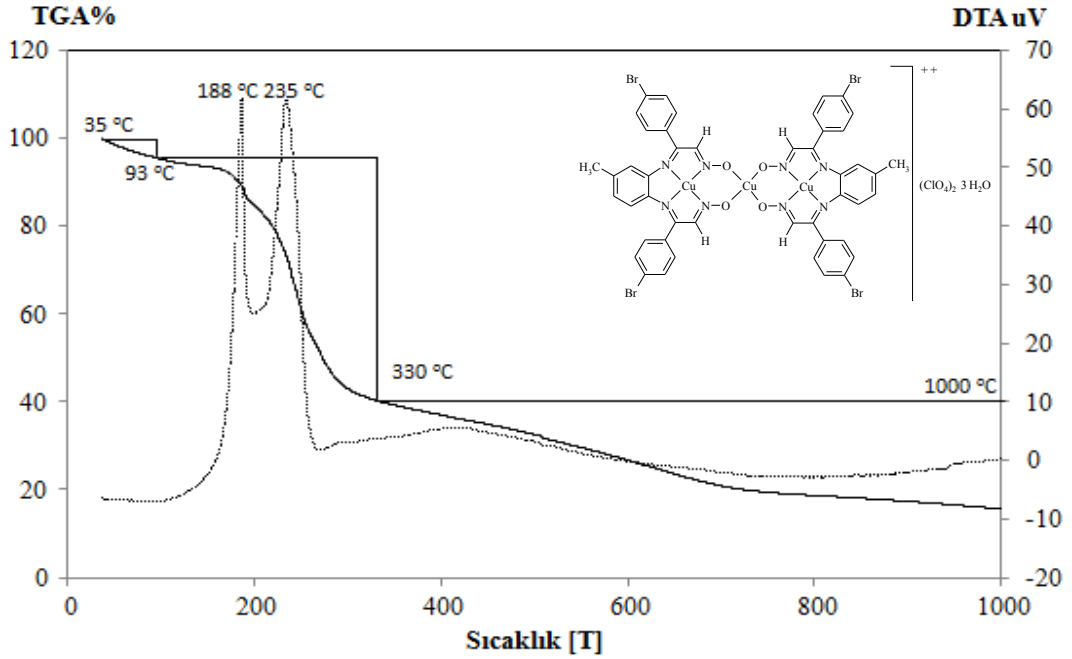
**Şekil D.3:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-kloroasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin termal analiz diyagramı



**Şekil D.4:** [4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) kompleksinin termal analiz diyagramı



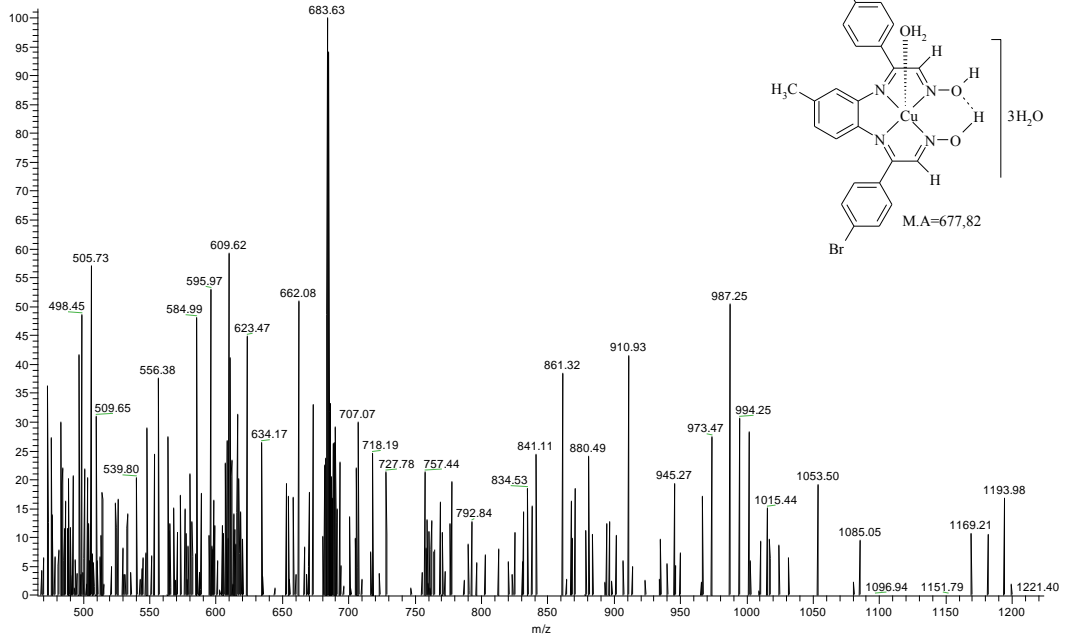
**Şekil D.5:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un heterodinükleer Cu(II) kompleksinin termal analiz diyagramı



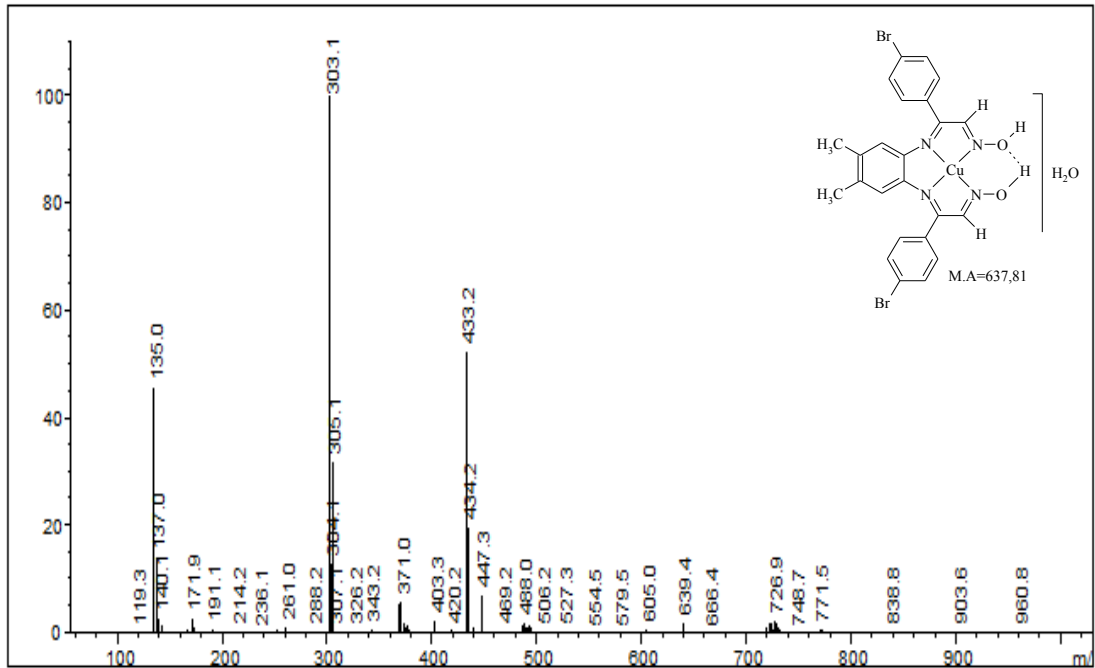
**Şekil D.6:** [3,4-diaminotoluen-bis(izonitroso-p-bromoasetofenon)]'un homotrinnükleer Cu(II) kompleksinin termal analiz diyagramı

## EK E: Bazı Komplekslerin LC-MS Spektrumları

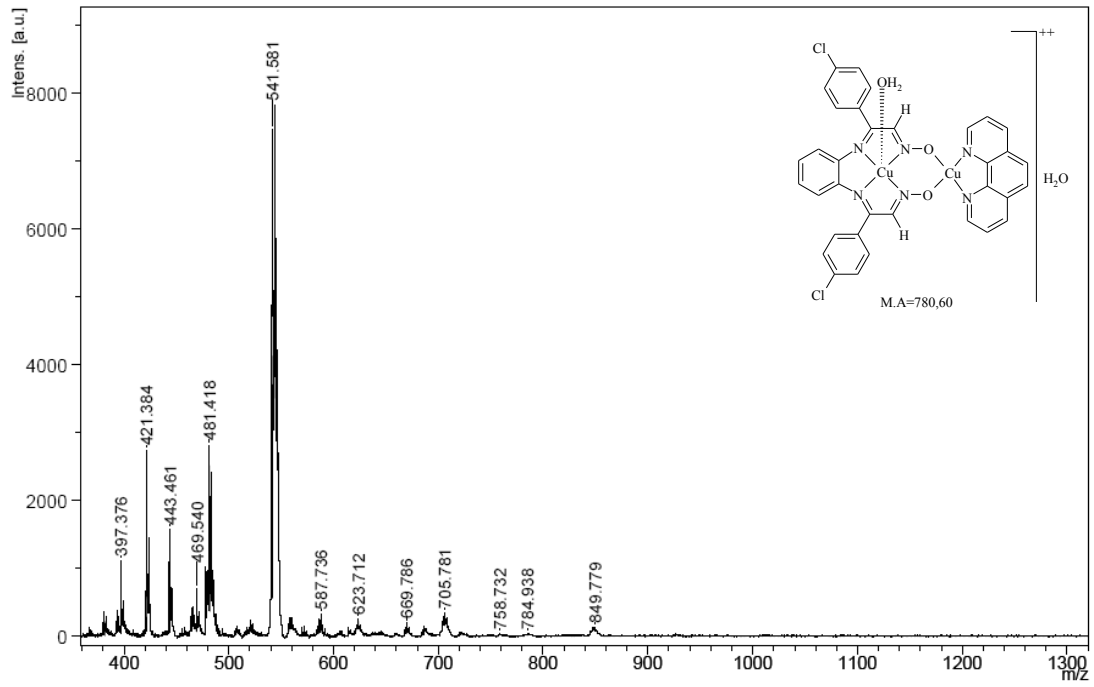
A8 #22 RT: 0.20 AV: 1 NL: 4.98E5  
T: + p ESI Q1MS [170.070-1500.000]



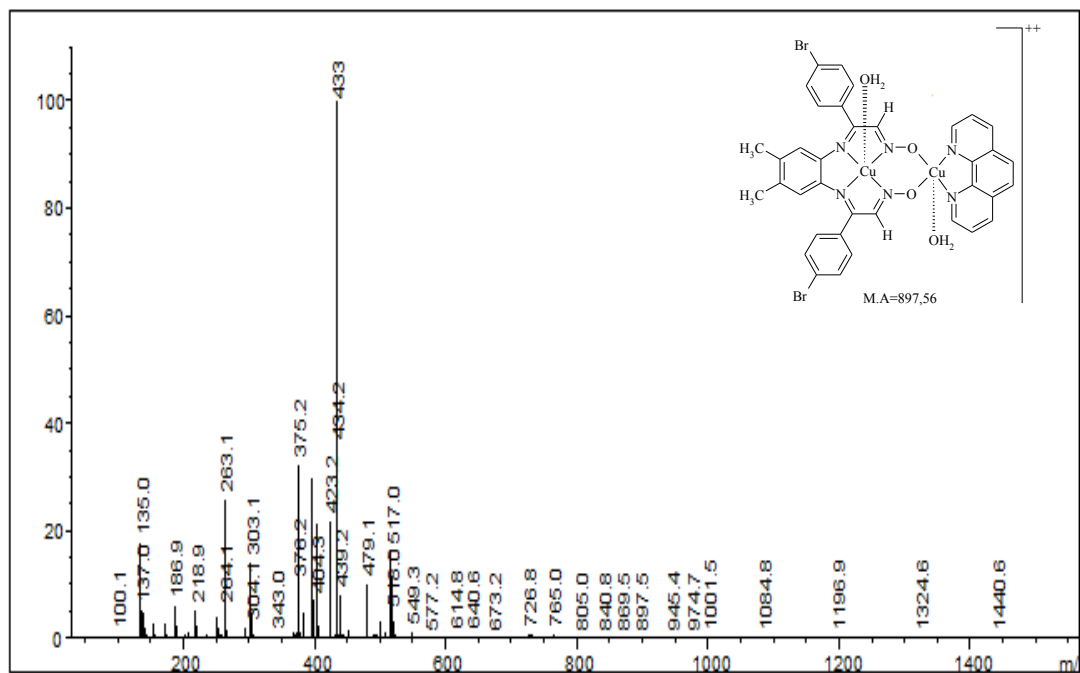
Şekil E.1:  $[Cu(H_2L^9)]$  kompleksinin kütle spektrumu



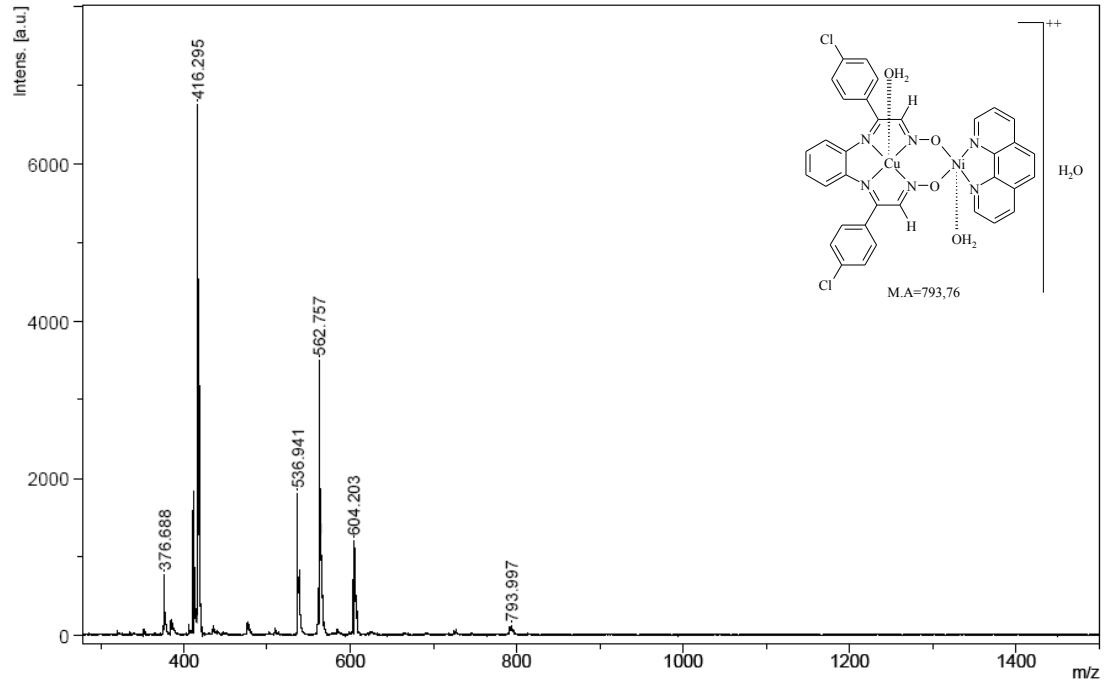
Şekil E.2:  $[Cu(H_2L^{10})]$  kompleksinin kütle spektrumu



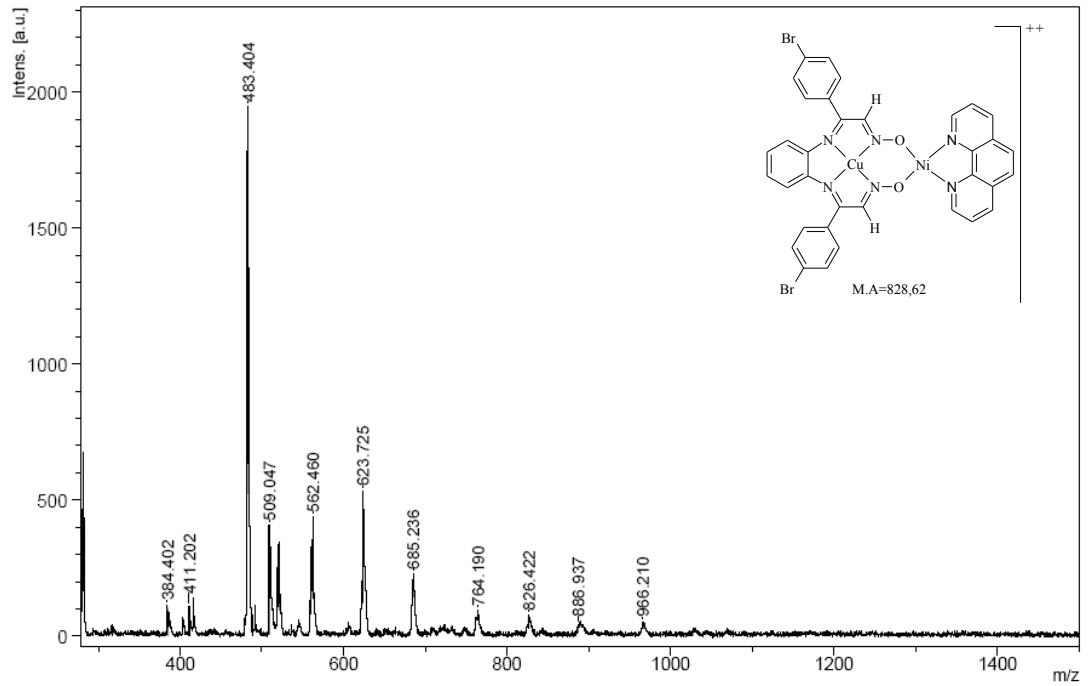
Şekil E.3:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^6)\text{Cu}(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumu



Şekil E.4:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})\text{Cu}(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumu

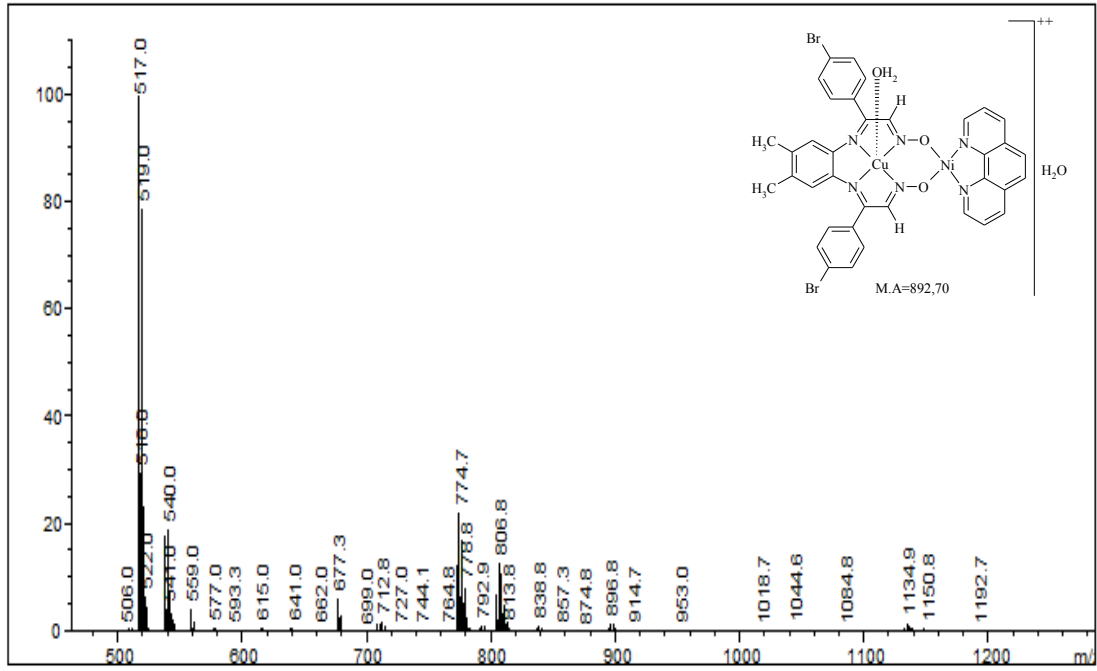


Şekil E.5:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_6]\text{Ni}(\text{phen})$  kompleksinin kütle spektrumu

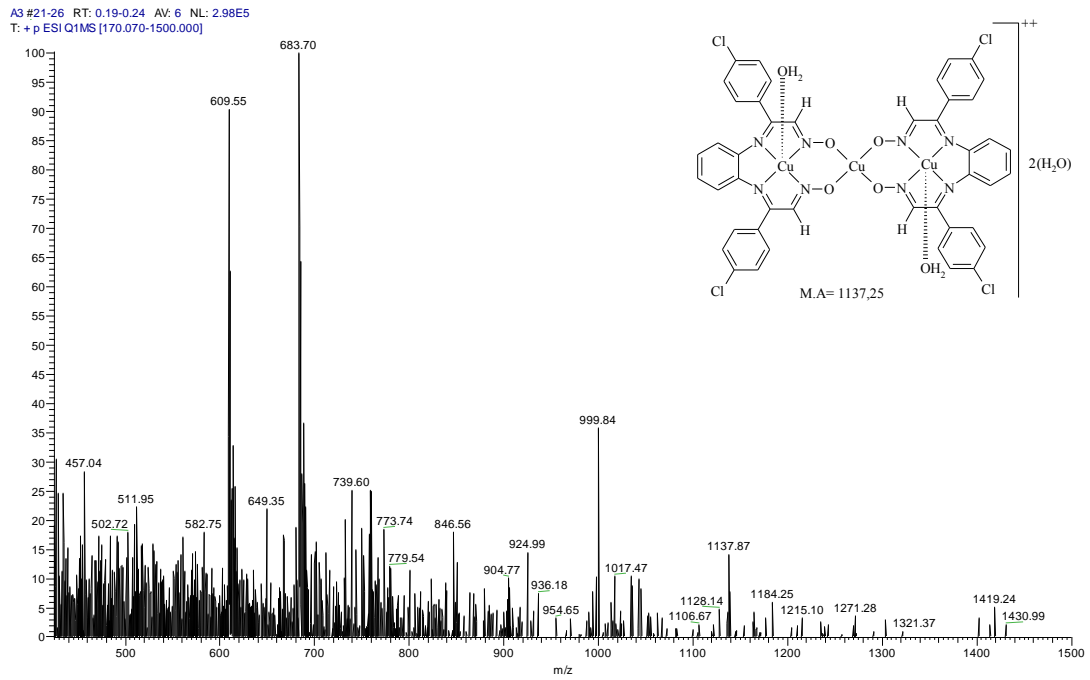


Şekil E.6:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_8]\text{Ni}(\text{phen})$  kompleksinin kütle spektrumu

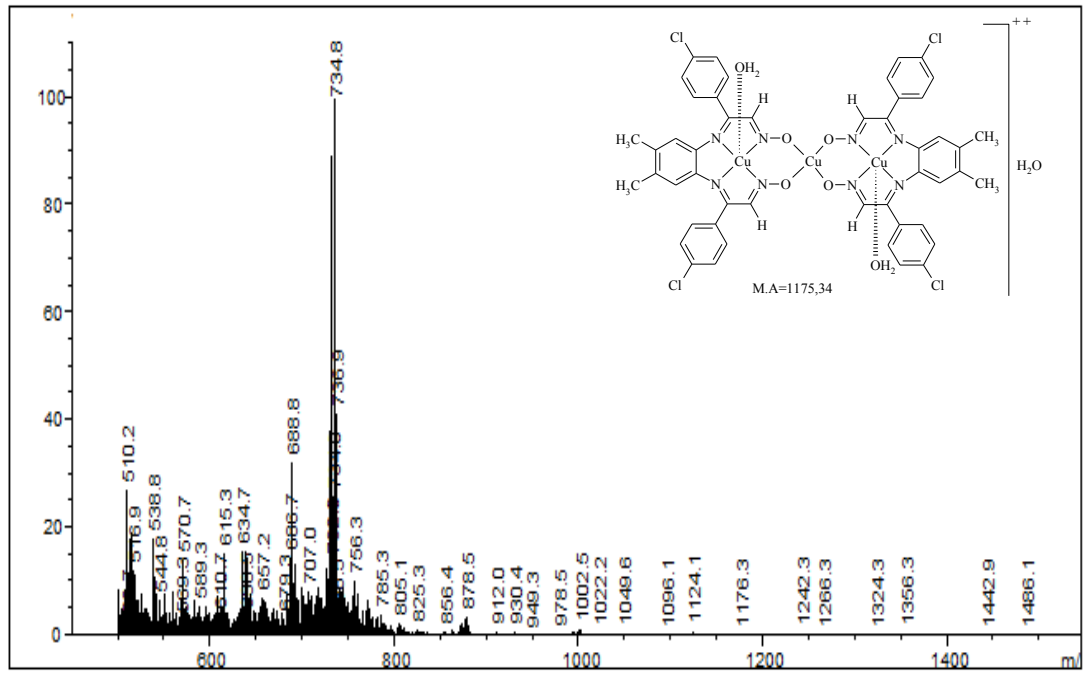




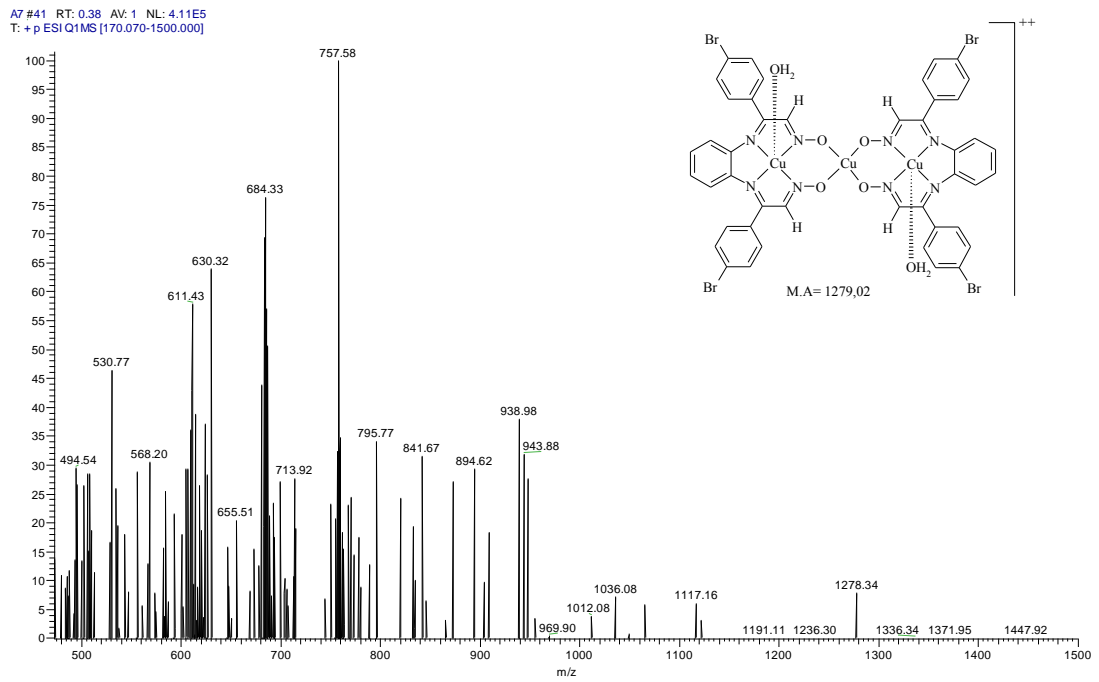
Şekil E.7:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})\text{Ni}(\text{phen})]$  kompleksinin kütle spektrumu



Şekil E.8:  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^6)_2]$  kompleksinin kütle spektrumu

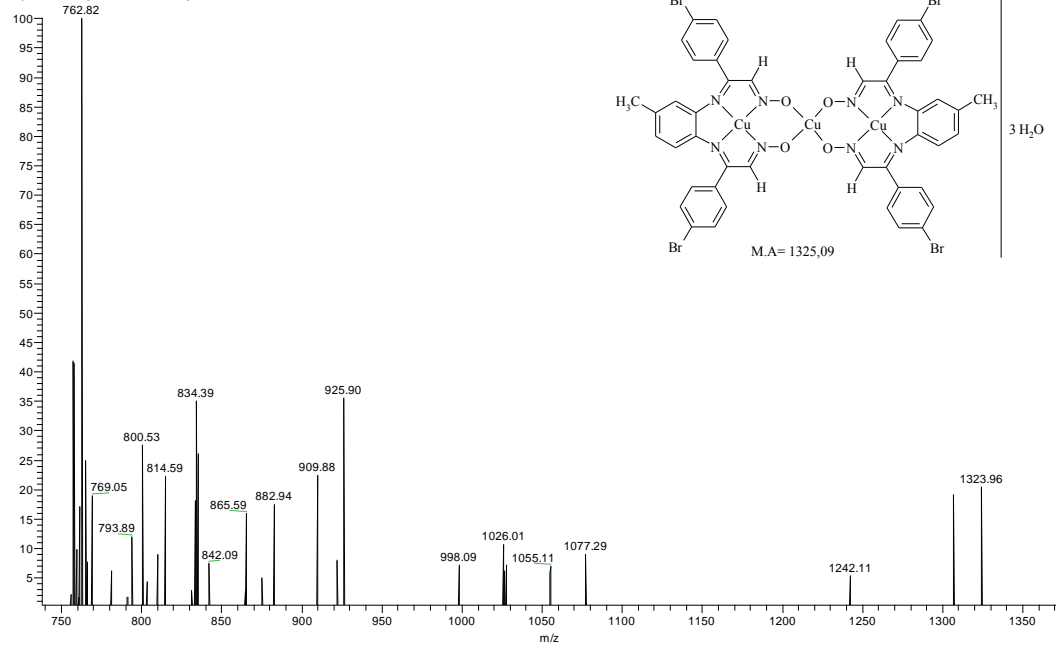


Şekil E.9:  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^7)_2]$  kompleksinin kütle spektrumu



Şekil E.10:  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^8)_2]$  kompleksinin kütle spektrumu

A10 #48 RT: 0.45 AV: 1 NL: 3.71E5  
T: + p ESI Q1MS [170.070-1500.000]



Şekil E.11:  $[Cu_3(H_2L^9)_2]$  kompleksinin kütle spektrumu

**EK F: [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>], [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] ve [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] bileşiklerinin titreşim modları**

**Tablo F.1:** [H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>] molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d,p) baz setini kullanarak DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR (cm<sup>-1</sup>), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörü 0,9614 olarak alınmıştır.

B3LYP/6-31G(d,p) Frekans					
Mod	Ölçeksiz	Ölçekli	I <sup>IR</sup>	Deneysel	İşaretleme [PED]>10%
1	3804,08	3657,24	120,95	3230,90	υ OH (100)
2	3590,53	3451,94	0,18	3290,90	υ OH (100)
3	3243,11	3117,93	1,83	3070,97	υ CH (98)
4	3219,70	3095,42	3,47	3070,97	υ CH (96)
5	3214,80	3090,71	7,42	3070,97	υ CH (94)
6	3211,35	3087,39	23,24	3070,97	υ CH (25) + υ CH (32) + υ CH (28) + υ CH (14)
7	3206,86	3083,08	3,92	3070,97	υ CH (90)
8	3203,47	3079,82	19,32	3038,51	υ CH (17) + υ CH (39) + υ CH (40)
9	3194,12	3070,83	8,55	3038,51	υ CH (14) + υ CH (27) + υ CH (25) + υ CH (34)
10	3183,39	3060,51	0,38	3038,51	υ CH (44) + υ CH (36) + υ CH (13)
11	3179,95	3057,20	19,45	3038,51	υ CH (95)
12	3179,83	3057,09	14,01	2987,64	υ CH (97)
13	3177,47	3054,82	19,00	2987,64	υ CH (92)
14	3175,45	3052,88	19,45	2987,64	υ CH (95)
15	3150,42	3028,81	7,25	2917,96	υ CH (100)
16	3127,11	3006,40	14,27	2917,96	υ CH (53) + υ CH (47)
17	3126,27	3005,60	14,50	2917,96	υ CH (40) + υ CH (59)
18	3098,97	2979,35	17,67	2917,96	υ CH (28) + υ CH (39) + υ CH (33)
19	3097,51	2977,95	18,53	2853,75	υ CH (39) + υ CH (39) + υ CH (22)
20	3095,76	2976,26	20,45	2853,75	υ CH (99)
21	3038,11	2920,84	31,50	2853,75	υ CH (19) + υ CH (61) + υ CH (20)
22	3037,26	2920,02	35,97	2853,75	υ CH (60) + υ CH (21) + υ CH (19)
23	1695,12	1629,69	2,15	1672,69	υ NC (77)
24	1678,76	1613,96	154,94	1672,69	υ NC (48)
25	1670,50	1606,02	40,84	1672,69	υ NC (44) + υ CC (13)
26	1669,06	1604,63	97,69	1607,69	υ NC (44)

**Tablo F.1:** (devam)

27	1667,28	1602,92	114,83	1607,69	$\nu$ NC (18) + $\nu$ CC (18)
28	1657,93	1593,93	178,91	1607,69	$\nu$ NC (32) + $\nu$ NC (25) + $\nu$ CC (11)
29	1637,47	1574,26	102,33	1586,99	$\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (17) + $\nu$ CC (18)
30	1617,56	1555,12	1,57	1572,92	$\nu$ CC (14) + $\nu$ CC (11)
31	1616,48	1554,08	28,32	1544,24	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (18)
32	1613,02	1550,76	12,96	1511,48	$\nu$ CC (29)
33	1554,91	1494,89	7,88	1494,79	$\delta$ HCC (18) + $\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (17) + $\delta$ CCC (12)
34	1554,73	1494,72	1,53	1494,79	$\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (12)
35	1509,26	1451,00	33,78	1494,79	$\delta$ HCC (22) + $\delta$ HCC (22)
36	1504,69	1446,61	2,59	1494,79	$\delta$ HCH (21) + $\delta$ HCH (35) + $\tau$ HCCC (11)
37	1504,44	1446,37	13,42	1494,79	$\delta$ HCH (17) + $\delta$ HCH (35) + $\tau$ HCCC (10)
38	1502,38	1444,39	6,77	1494,79	$\delta$ HCH (55) + $\delta$ HCH (23) + $\tau$ HCCC (11)
39	1501,46	1443,50	4,53	1494,79	$\delta$ HCH (21) + $\delta$ HCH (56) + $\tau$ HCCC (14)
40	1479,04	1421,95	7,02	1494,79	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (12) + $\delta$ HCC (22) + $\delta$ HCC (24)
41	1463,58	1407,09	21,86	1423,00	$\delta$ HON (55) + $\delta$ HCN (25)
42	1450,56	1394,57	36,54	1423,00	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (10) + $\delta$ HON (11) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (10)
43	1448,47	1392,56	18,62	1369,59	$\nu$ CC (21) + $\nu$ CC (18) + $\delta$ HCC (10)
44	1437,37	1381,89	68,67	1369,59	$\delta$ HCC (40) + $\delta$ HCN (20)
45	1425,96	1370,92	0,35	1369,59	$\delta$ HCH (31) + $\delta$ HCH (35) + $\delta$ HCH (16)
46	1425,87	1370,83	0,41	1320,73	$\delta$ HCH (16) + $\delta$ HCH (32) + $\delta$ HCH (34)
47	1352,10	1299,91	1,75	1305,48	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (19) + $\nu$ CC (18)
48	1348,65	1296,59	1,55	1297,05	$\nu$ CC (11) + $\delta$ HCC (17) + $\delta$ HCC (13) + $\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCC (20)

**Tablo F.1:** (devam)

49	1345,79	1293,84	0,55	1297,05	$\delta$ HCC (21) + $\delta$ HCC (11) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCN (13)
50	1343,57	1291,71	105,35	1297,05	$\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (17) + $\delta$ HCC (11)
51	1340,74	1288,99	5,39	1283,76	$\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (19)
52	1336,20	1284,62	46,86	1283,76	$\nu$ CC (10) + $\delta$ HON (22) + $\delta$ HCN (26)
53	1329,58	1278,26	4,78	1283,76	$\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (20) + $\nu$ CC (16)
54	1314,46	1263,72	34,14	1251,75	$\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (16)
55	1292,46	1242,57	15,66	1241,01	$\nu$ CC (14) + $\delta$ HCC (25) + $\delta$ HCC (18)
56	1280,63	1231,20	70,81	1208,31	$\nu$ NC (10) + $\delta$ HON (25) + $\delta$ HCN (47)
57	1243,79	1195,78	64,09	1183,99	$\nu$ NC (18) + $\nu$ NC (14)
58	1239,85	1191,99	3,03	1183,99	$\nu$ CC (31)
59	1239,54	1191,69	9,08	1183,99	$\nu$ CC (31)
60	1220,53	1173,42	33,46	1183,99	$\nu$ NC (10) + $\nu$ NC (11)
61	1217,81	1170,80	34,03	1183,99	$\delta$ HCC (12) + $\delta$ HCC (15) + $\delta$ HCC (16)
62	1217,41	1170,42	21,84	1183,99	$\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (24)
63	1184,17	1138,46	0,20	1138,64	$\nu$ CC (10) + $\delta$ HCC (30) + $\delta$ HCC (33) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (11)
64	1150,68	1106,26	1,97	1121,32	$\nu$ CC (10) + $\delta$ HCC (15) + $\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCC (11)
65	1150,42	1106,01	8,65	1121,32	$\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (15) + $\delta$ HCC (11) + $\delta$ HCC (11)
66	1136,63	1092,76	17,34	1121,32	$\delta$ HCC (10)
67	1121,94	1078,63	4,61	1057,90	$\nu$ CC (12)
68	1110,55	1067,68	11,88	1057,90	$\nu$ CC (14)
69	1067,00	1025,81	12,03	1018,30	$\nu$ CC (35) + $\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (15) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (12)
70	1064,72	1023,62	13,80	1018,30	$\delta$ HCH (15) + $\tau$ HCCC (43) + $\tau$ HCCC (13)

**Tablo F.1:** (devam)

71	1063,59	1022,54	20,96	1018,30	$\delta$ HCH (16) + $\tau$ HCCC (39) + $\tau$ HCCC (18)
72	1039,09	998,98	57,91	992,24	$\upsilon$ ON (24) + $\delta$ CCC (25) + $\delta$ CCC (14)
73	1038,28	998,20	16,35	992,24	$\delta$ CCC (30) + $\delta$ CCC (20) + $\delta$ CCC (12)
74	1034,10	994,18	180,14	992,24	$\upsilon$ ON (56) + $\delta$ CCC (12)
75	1025,11	985,54	231,87	992,24	$\upsilon$ ON (76) + $\delta$ NCC (10)
76	1013,49	974,37	3,85	967,77	$\delta$ HCH (10) + $\tau$ HCCC (38) + $\tau$ HCCC (13)
77	1013,19	974,08	2,34	967,77	$\delta$ HCH (10) + $\tau$ HCCC (38) + $\tau$ HCCC (11)
78	982,92	944,98	5,83	967,77	$\tau$ HCCC (47) + $\tau$ HCCC (35)
79	982,58	944,65	3,19	967,77	$\tau$ HCCC (13) + $\tau$ HCCC (30) + $\tau$ HCNO (38)
80	980,01	942,18	6,01	967,77	$\tau$ HCCC (12) + $\tau$ HCCC (23) + $\tau$ HCNO (50)
81	970,81	933,34	0,30	914,54	$\tau$ HCCC (42) + $\tau$ HCCC (41)
82	970,10	932,65	0,20	914,54	$\tau$ HCCC (33) + $\tau$ HCCC (25) + $\tau$ HCCC (11) + $\tau$ CCCC (16)
83	965,88	928,60	0,56	914,54	$\tau$ HCCC (43) + $\tau$ HCCC (33) + $\tau$ CCCC (12)
84	938,93	902,69	4,79	914,54	$\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HCCC (20) + $\tau$ HCCC (31) + $\tau$ HCCC (29)
85	927,49	891,69	14,49	859,99	$\tau$ HCNO (86)
86	879,29	845,35	4,25	859,99	$\tau$ HCCC (10) + $\tau$ HCCC (26) + $\tau$ HCCC (24)
87	871,57	837,93	16,22	859,99	$\upsilon$ NC (10) + $\upsilon$ NC (11) + $\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCC (11)
88	859,31	826,14	5,28	830,25	$\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HCCC (42) + $\tau$ HCCC (31)
89	856,61	823,54	6,51	830,25	$\tau$ HCCC (12) + $\tau$ HCCC (25) + $\tau$ HCCC (38) + $\tau$ HCCC (10)
90	851,26	818,40	6,61	830,25	$\tau$ HCCC (20) + $\tau$ HCCC (24)
91	846,58	813,90	9,98	809,76	$\tau$ HCCC (16)
92	837,55	805,22	4,81	809,76	$\upsilon$ CC (10) + $\upsilon$ CC (10) + $\delta$ CCC (11)

**Tablo F.1:** (devam)

93	830,42	798,37	36,10	788,06	
94	820,49	788,82	6,25	788,06	$\upsilon$ CC (12) + $\upsilon$ CC (14) + $\upsilon$ CC (13)
95	782,74	752,53	40,99	758,58	$\tau$ HCCC (14) + $\tau$ HCCC (17)
96	769,63	739,92	12,55	730,21	
97	756,48	727,28	14,86	730,21	$\tau$ HCCC (14) + $\tau$ HCCC (16)
98	748,78	719,88	15,23	730,21	
99	734,11	705,77	9,18	730,21	$\tau$ CCCC (12) + $\tau$ CCCC (11) + $\tau$ CCCC (28)
100	725,41	697,41	7,84	680,74	$\gamma$ CCNC (10)
101	688,00	661,44	9,06	667,12	$\tau$ CCCC (11) + $\tau$ CCCC (22) + $\gamma$ CCNC (16)
102	682,46	656,12	1,65	667,12	$\tau$ CCCC (13) + $\gamma$ CCNC (31)
103	670,11	644,24	13,13	637,28	$\upsilon$ CC (12)
104	658,08	632,68	3,85	637,28	$\delta$ CCC (13) + $\delta$ CCC (15) + $\delta$ CCC (25)
105	646,47	621,52	0,73	637,28	$\delta$ CCC (23) + $\delta$ CCC (24)
106	637,08	612,49	5,69	607,84	$\delta$ CCC (26) + $\delta$ CCN (10)
107	622,53	598,50	3,23	607,84	$\delta$ CCN (10)
108	610,59	587,02	15,04	554,53	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ CCC (20)
109	562,11	540,41	3,86	530,52	$\delta$ CCN (19)
110	548,20	527,04	11,36	530,52	
111	533,87	513,26	0,81	517,95	$\delta$ NCC (11)
112	516,74	496,79	72,89	517,95	$\tau$ HONC (85)
113	510,47	490,77	0,69	474,97	$\delta$ ONC (15) + $\gamma$ CCCC (10)
114	502,60	483,20	1,06	474,97	$\tau$ CCCC (10) + $\gamma$ CCCC (11) + $\gamma$ CCCC (14)
115	468,15	450,08	4,60		$\gamma$ NCCC (10)
116	463,54	445,65	33,88		$\tau$ HONC (35)
117	461,21	443,41	83,96		$\tau$ HONC (56)
118	419,01	402,84	0,15		$\tau$ HCCC (13) + $\tau$ HCCC (10) + $\tau$ CCCC (36) + $\tau$ CCCC (23)
119	418,02	401,88	0,60		$\tau$ HCCC (12) + $\tau$ CCCC (36) + $\tau$ CCCC (24) + $\tau$ CCCC (14)
120	397,87	382,51	1,13		
121	389,67	374,63	3,90		$\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCC (25) + $\delta$ ONC (13)



**Tablo F.1:** (devam)

122	364,30	350,24	1,29	$\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCC (39)
123	356,43	342,67	9,17	$\delta$ CCC (25) + $\delta$ ONC (11)
124	349,87	336,37	1,32	$\delta$ CCC (22) + $\delta$ ONC (13)
125	326,12	313,53	1,06	$\delta$ NCC (19)
126	311,03	299,02	5,23	$\tau$ CCCC (19) + $\gamma$ CCCC (18)
127	292,19	280,91	0,57	$\delta$ CCC (10)
128	273,39	262,84	1,15	$\tau$ ONCC (16)
129	256,73	246,82	1,46	$\delta$ CCC (10) + $\tau$ ONCC (11) + $\tau$ ONCC (13)
130	244,87	235,42	0,90	$\tau$ ONCC (10) + $\tau$ ONCC (17)
131	195,30	187,76	3,39	$\tau$ ONCC (33)
132	189,87	182,54	3,04	$\tau$ NCCC (15)
133	182,12	175,09	1,43	
134	163,73	157,41	3,13	$\tau$ NCCC (37)
135	135,65	130,41	1,54	$\tau$ CCCC (15)
136	131,05	125,99	0,89	$\delta$ CCC (11)
137	121,24	116,56	3,03	$\tau$ NCCC (11)
138	106,51	102,40	36,01	$\tau$ NCCC (54) + $\tau$ CNCC (12)
139	96,24	92,53	1,58	
140	81,07	77,94	1,58	$\tau$ NCCC (17) + $\tau$ CCCN (14)
141	67,50	64,89	0,06	$\delta$ CNC (29) + $\gamma$ NCCC (11)
142	58,34	56,09	0,32	$\tau$ HCCC (12) + $\tau$ NCCC (20) + $\gamma$ CCCC (10)
143	55,59	53,44	0,05	$\tau$ HCCC (13) + $\tau$ HCCC (17) + $\tau$ CCCC (11)
144	54,34	52,24	0,12	$\tau$ NCCC (31) + $\tau$ CCCC (10)
145	49,74	47,82	0,16	$\tau$ HCCC (22) + $\tau$ HCCC (20) + $\tau$ HCCC (21) + $\tau$ CCCN (11)
146	40,95	39,37	0,53	$\delta$ CNC (17) + $\delta$ NCC (15) + $\tau$ CCCN (10) + $\gamma$ CCCC (14)
147	38,15	36,68	0,51	$\tau$ CCCN (54)
148	21,95	21,10	0,02	$\delta$ CCN (11) + $\delta$ NCC (11) + $\tau$ CNCC (17) + $\tau$ CCNC (28)
149	13,53	13,01	0,26	$\tau$ NCCC (11) + $\tau$ CNCC (53)
150	9,56	9,19	0,23	$\tau$ CCNC (69)

**Tablo F.2:** [H<sub>2</sub>L<sup>6</sup>] molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d,p) baz setini kullanarak DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR (cm<sup>-1</sup>), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörü 0,9614 olarak alınmıştır.

B3LYP/6-31G(d,p) Frekans					
Mod	Ölçeksiz	Ölçekli	I <sup>IR</sup>	Deneysel	İşaretleme [PED]>10%
1	3801,71	3654,96	128,00	3232,36	υ OH (100)
2	3591,04	3452,43	0,36	3232,36	υ OH (100)
3	3251,43	3125,92	0,67	3098,00	υ CH (95)
4	3228,80	3104,17	2,62	3052,06	υ CH (66) + υ CH (33)
5	3226,77	3102,22	2,96	3052,06	υ CH (41) + υ CH (48)
6	3224,51	3100,04	2,29	2989,06	υ CH (78) + υ CH (12)
7	3219,31	3095,04	2,29	2989,06	υ CH (94)
8	3214,72	3090,63	1,27	2901,52	υ CH (34) + υ CH (65)
9	3212,65	3088,64	22,89	2901,52	υ CH (34) + υ CH (33) + υ CH (16) + υ CH (17)
10	3212,47	3088,47	2,34	2901,52	υ CH (54) + υ CH (45)
11	3205,25	3081,53	0,07	2883,46	υ CH (14) + υ CH (85)
12	3203,89	3080,22	16,69	2883,46	υ CH (12) + υ CH (13) + υ CH (37) + υ CH (37)
13	3195,06	3071,73	5,45	2770,95	υ CH (17) + υ CH (15) + υ CH (34) + υ CH (33)
14	3185,80	3062,83	0,58	2770,95	υ CH (37) + υ CH (38) + υ CH (13) + υ CH (12)
15	3152,28	3030,60	6,37	2737,32	υ CH (100)
16	3097,67	2978,10	18,70	2651,52	υ CH (99)
17	1694,34	1628,94	2,84	1668,38	υ NC (76)
18	1676,93	1612,20	146,13	1668,38	υ NC (38)+ υ NC (23)
19	1672,38	1607,83	251,50	1611,88	υ NC (14)+ υ NC (47)
20	1665,19	1600,91	34,01	1584,54	υ NC (59) + υ NC (18)
21	1647,27	1583,69	55,06	1568,70	υ CC (12) + υ CC (28)
22	1644,26	1580,79	104,51	1568,70	υ CC (26)
23	1638,07	1574,84	117,28	1568,70	υ CC (15) + υ CC (14) + υ CC (15)+ υ CC (18)
24	1617,05	1554,63	0,83	1568,70	υ CC (13) + υ CC (14)+ υ CC (12)
25	1615,23	1552,88	17,74	1539,02	υ CC (18) + υ CC (12)
26	1613,21	1550,94	24,86	1539,02	υ CC (20) + υ CC (10)
27	1532,22	1473,08	38,04	1487,73	δ HCC (15) + δ HCC (17)+ δ HCC (18)+ δ HCC (13)

**Tablo F.2:** (devam)

29	1509,77	1451,49	30,10	1428,68	$\delta$ HCC (23) + $\delta$ HCC (23)
30	1479,07	1421,98	6,26	1428,68	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (12) + $\delta$ HCC (23) + $\delta$ HCC (23)
31	1465,39	1408,83	23,00	1400,65	$\delta$ HON (59) + $\delta$ HCN (24)
32	1446,24	1390,42	93,27	1400,65	$\delta$ HON (32) + $\delta$ HCN (15)
33	1439,19	1383,64	27,01	1336,93	$\nu$ CC (21) + $\nu$ CC (21) + $\delta$ HCC (10)
34	1433,74	1378,40	23,94	1336,93	$\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (11) + $\delta$ HON (20)
35	1348,14	1296,10	0,92	1315,59	$\nu$ CC (15) + $\delta$ HON (14) + $\delta$ HCN (29)
36	1340,81	1289,05	128,88	1315,59	$\nu$ CC (11) + $\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (21)
37	1337,90	1286,26	15,29	1289,75	$\nu$ CC (11)
38	1337,21	1285,59	21,98	1289,75	$\nu$ CC (11) + $\delta$ HON (14) + $\delta$ HCN (20)
39	1332,57	1281,13	0,12	1289,75	$\nu$ CC (11) + $\nu$ CC (23) + $\delta$ HCC (15) + $\delta$ HCC (13) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (14)
40	1330,96	1279,58	0,74	1247,84	$\delta$ HCC (25) + $\delta$ HCC (19) + $\delta$ HCC (21) + $\delta$ HCC (17)
41	1328,19	1276,92	2,89	1247,84	$\nu$ CC (10) $\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (19) + $\nu$ CC (16)
42	1314,31	1263,58	31,25	1247,84	$\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (15)
43	1292,51	1242,62	16,91	1247,84	$\nu$ CC (14) + $\delta$ HCC (24) + $\delta$ HCC (17)
44	1280,19	1230,77	71,76	1181,04	$\nu$ NC (10) + $\delta$ HON (23) + $\delta$ HCN (47)
45	1243,94	1195,92	63,95	1181,04	$\nu$ NC (19) + $\nu$ NC (15)
46	1218,97	1171,92	45,25	1181,04	$\nu$ NC (14) + $\nu$ NC (15)
47	1212,98	1166,16	5,36	1140,04	$\nu$ CC (12) + $\delta$ HCC (20) + $\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (17) + $\delta$ HCC (18)
48	1211,25	1164,50	9,82	1124,84	$\nu$ CC (11) + $\delta$ HCC (18) + $\delta$ HCC (20) + $\delta$ HCC (13) + $\delta$ HCC (21)

**Tablo F.2:** (devam)

49	1184,70	1138,97	0,06	1115,52	$\cup$ CC (10) + $\delta$ HCC (30) + $\delta$ HCC (33) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (10)
50	1141,96	1097,88	7,51	1091,59	$\cup$ CC (15) + $\delta$ HCC (11)
51	1140,68	1096,65	7,60	1091,59	$\cup$ CC (10) + $\delta$ HCC (13) + $\delta$ HCC (11) + $\delta$ HCC (11)
52	1134,50	1090,71	17,73	1091,59	
53	1123,26	1079,90	17,91	1091,59	
54	1115,38	1072,33	33,12	1061,29	$\delta$ CCC (10)
55	1106,92	1064,19	45,36	1061,29	$\cup$ CC (15) + $\cup$ CC (22) + $\cup$ CIC (13)
56	1103,90	1061,29	58,03	1061,29	$\cup$ CC (15) + $\cup$ CC (17) + $\cup$ CC (10)
57	1066,83	1025,65	13,96	1048,39	$\cup$ CC (35) + $\cup$ CC (13) + $\cup$ CC (15) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (12)
58	1044,17	1003,87	234,07	1012,10	$\cup$ ON (78)
59	1034,36	994,43	194,94	991,51	$\cup$ ON (58) + $\delta$ CCC (10)
60	1028,65	988,94	51,40	991,51	$\delta$ CCC (38) + $\delta$ CCC (17) + $\delta$ CCC (21)
61	1028,04	988,36	88,54	991,51	$\cup$ ON (22) + $\delta$ CCC (15) + $\delta$ CCC (12) + $\delta$ CCC (25)
62	984,50	946,50	1,36	957,36	$\tau$ HCCC (21) + $\tau$ HCCC (57)
63	981,31	943,43	3,93	957,36	$\tau$ HCCC (51) + $\tau$ HCCC (33)
64	977,60	939,86	8,44	957,36	$\tau$ HCNO (86)
65	973,02	935,46	0,13	957,36	$\tau$ HCCC (29) + $\tau$ HCCC (23) + $\tau$ HCCC (11) + $\tau$ CCCC (11) + $\tau$ CCCC (13)
66	968,77	931,38	0,91	910,66	$\tau$ HCCC (45) + $\tau$ HCCC (37)
67	964,06	926,85	0,99	910,66	$\tau$ HCCC (46) + $\tau$ HCCC (29) + $\tau$ CCCC (14)
68	939,19	902,94	4,12	910,66	$\tau$ HCCC (17) + $\tau$ HCCC (30) + $\tau$ HCCC (29)
69	932,91	896,90	12,98	865,63	$\tau$ HCNO (86)
70	879,20	845,26	4,13	865,63	$\tau$ HCCC (14) + $\tau$ HCCC (19) + $\tau$ HCCC (15)
71	871,27	837,64	16,39	831,39	$\cup$ NC (10) + $\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCC (11)

**Tablo F.2:** (devam)

72	857,16	824,07	19,16	816,07	$\tau$ HCCC (40) + $\tau$ HCCC (20)
73	851,57	818,70	28,98	816,07	$\tau$ HCCC (14) + $\tau$ HCCC (25)
74	842,71	810,18	1,71	816,07	$\tau$ HCCC (30) + $\tau$ HCCC (38) + $\tau$ HCCC (15)
75	837,73	805,39	2,40	816,07	$\tau$ HCCC (27) + $\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HCCC (19) + $\tau$ HCCC (39)
76	831,71	799,61	51,33	781,83	
77	817,23	785,68	17,43	770,52	$\upsilon$ CC (10) + $\delta$ CCC (17)
78	782,39	752,19	11,22	770,52	$\upsilon$ CC (10) + $\delta$ CCC (23)
79	779,22	749,14	55,11	752,73	$\tau$ HCCC (17) + $\tau$ HCCC (16)
80	762,70	733,26	8,46	752,73	$\tau$ HCCC (12) + $\tau$ HCCC (14) + $\tau$ HCCC (18) + $\gamma$ NCCC (11)
81	747,74	718,88	24,07	736,46	$\gamma$ CCCC (17)
82	736,61	708,18	9,64	736,46	$\tau$ CCCC (13) + $\tau$ CCCC (12) + $\tau$ CCCC (34) + $\gamma$ CCNC (11)
83	714,67	687,08	12,44	736,46	$\gamma$ CCNC (11)
84	701,62	674,54	4,76	674,41	$\upsilon$ CIC (11)
85	680,48	654,21	8,45	646,28	$\tau$ CCCC (10) + $\tau$ CCCC (11) + $\tau$ CCCC (23) + $\gamma$ CCNC (10)
86	675,96	649,87	4,94	635,29	$\tau$ CCCC (16) + $\gamma$ CCNC (25)
87	650,95	625,82	4,14	627,95	$\delta$ CCC (20) + $\delta$ CCC (15)
88	639,10	614,43	2,17	618,90	$\delta$ CCC (24) + $\delta$ CCC (21)
89	630,26	605,93	7,21	596,99	
90	622,57	598,54	11,59	596,99	
91	608,38	584,90	5,51	596,99	$\delta$ CCC (11)
92	587,46	564,78	6,69	548,75	$\upsilon$ CIC (10)
93	555,59	534,14	7,89	548,75	$\delta$ CCN (19) + $\delta$ NCC (10)
94	528,97	508,55	9,85	503,01	$\tau$ CCCC (10)
95	520,40	500,31	73,06	503,01	$\tau$ HONC (93)
96	503,69	484,25	2,10	471,57	$\gamma$ C1CCC (14) + $\gamma$ CCCC (10)
97	490,86	471,91	11,78	471,57	$\upsilon$ CIC (14) + $\delta$ CCN (14)
98	483,62	464,95	4,88	471,57	
99	469,48	451,36	115,75	459,53	$\tau$ HONC (94)
100	456,21	438,60	11,20		$\upsilon$ CIC (10) + $\delta$ ONC (10)
101	445,33	428,14	2,77		$\upsilon$ CIC (11) + $\delta$ ONC (11)

**Tablo F.2:** (devam)

102	420,19	403,97	0,62	$\tau$ CCCC (27) + $\tau$ CCCC (17)
103	419,97	403,76	0,37	$\tau$ CCCC (10) + $\tau$ CCCC (19) + $\tau$ CCCC (27)
104	398,49	383,11	0,94	$\delta$ ONC (11)
105	376,02	361,51	7,37	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ ONC (10) + $\delta$ CICC (18)
106	348,65	335,19	0,92	$\gamma$ CICC (10)
107	333,72	320,84	11,03	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ CICC (16)
108	326,30	313,70	2,04	$\delta$ CICC (38)
109	309,30	297,36	3,35	$\delta$ NCC (14)
110	304,46	292,71	2,02	$\tau$ CCCC (14) + $\gamma$ CICC (14)
111	281,84	270,96	0,85	$\delta$ CICC (10)
112	262,07	251,95	1,96	$\tau$ ONCC (13)
113	240,31	231,03	1,17	$\delta$ CICC (11) + $\tau$ ONCC (25)
114	232,27	223,30	2,92	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ CICC (23) + $\tau$ ONCC (21)
115	189,13	181,83	3,36	$\tau$ ONCC (32) + $\gamma$ CCCCC (10)
116	181,01	174,02	2,76	$\tau$ NCCC (20)
117	171,61	164,99	5,99	
118	158,15	152,05	3,08	$\delta$ CCC (11) + $\tau$ NCCC (33)
119	130,78	125,73	19,79	$\tau$ NCCC (30)
120	127,64	122,71	9,87	$\tau$ NCCC (31) + $\tau$ CNCC (10)
121	120,41	115,76	8,75	$\delta$ CCC (15)
122	110,21	105,96	2,00	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ CCN (10)
123	90,86	87,35	0,61	$\tau$ CCNC (14)
124	78,18	75,16	0,97	$\delta$ CNC (12) + $\tau$ NCCC (24) + $\tau$ CCCN (18)
125	64,19	61,71	0,24	$\delta$ CNC (24)
126	52,31	50,29	0,09	$\tau$ NCCC (47)
127	47,85	46,00	0,13	$\tau$ CCCC (28) + $\tau$ CNCC (12) + $\tau$ CNCC (10)
128	39,25	37,73	0,34	$\tau$ CCCN (65)
129	34,46	33,13	0,05	$\delta$ CNC (14) + $\delta$ NCC (15) + $\gamma$ CCCC (17)
130	20,24	19,46	0,22	$\tau$ CNCC (12) + $\tau$ CNCC (13) + $\tau$ CCNC (25)

**Tablo F.2:** (devam)

131	15,86	15,25	0,26	$\tau$ NCCC (10) + $\tau$ CNCC (48)
132	5,09	4,89	0,12	$\tau$ CCNC (74)

**Tablo F.3:** [H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>] molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d,p) baz setini kullanarak DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR (cm<sup>-1</sup>), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörü 0,9614 olarak alınmıştır.

B3LYP/6-31G(d,p) Frekans					
Mod	Ölçeksiz	Ölçekli	I <sup>IR</sup>	Deneysel	İşaretleme [PED]>10%
1	3802,34	3655,57	129,00	3230,91	$\nu$ OH (100)
2	3590,82	3452,21	0,29	3230,91	$\nu$ OH (100)
3	3251,67	3126,16	0,64	3092,67	$\nu$ CH (95)
4	3228,65	3104,02	2,24	3092,67	$\nu$ CH (64) + $\nu$ CH (35)
5	3227,09	3102,52	0,62	3092,67	$\nu$ CH (18) + $\nu$ CH (25) + $\nu$ CH (48)
6	3225,68	3101,17	3,82	3092,67	$\nu$ CH (22) + $\nu$ CH (34) + $\nu$ CH (38)
7	3220,82	3096,50	1,69	3063,08	$\nu$ CH (94)
8	3214,77	3090,68	0,63	3063,08	$\nu$ CH (36) + $\nu$ CH (63)
9	3212,64	3088,63	22,31	3063,08	$\nu$ CH (29) + $\nu$ CH (36) + $\nu$ CH (21) + $\nu$ CH (14)
10	3212,02	3088,04	1,70	3063,08	$\nu$ CH (59) + $\nu$ CH (40)
11	3206,13	3082,37	0,34	3063,08	$\nu$ CH (13) + $\nu$ CH (86)
12	3204,13	3080,45	17,03	3014,52	$\nu$ CH (16) + $\nu$ CH (37) + $\nu$ CH (39)
13	3195,32	3071,98	5,72	3014,52	$\nu$ CH (13) + $\nu$ CH (22) + $\nu$ CH (32) + $\nu$ CH (33)
14	3185,69	3062,72	0,75	3014,52	$\nu$ CH (42) + $\nu$ CH (34) + $\nu$ CH (10) + $\nu$ CH (15)
15	3152,76	3031,06	6,69	2970,08	$\nu$ CH (100)
16	3096,71	2977,18	19,80	2923,14	$\nu$ CH (100)
17	1693,78	1628,40	2,88	1672,96	$\nu$ NC (76)
18	1677,39	1612,64	203,68	1672,96	$\nu$ NC (11) + $\nu$ NC (53)
19	1670,06	1605,60	200,50	1598,70	$\nu$ NC (63)
20	1665,23	1600,95	43,40	1598,70	$\nu$ NC (63) + $\nu$ NC (17)
21	1643,07	1579,65	59,14	1583,12	$\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (28)
22	1641,02	1577,68	70,74	1583,12	$\nu$ CC (22)
23	1636,95	1573,76	156,33	1583,12	$\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (11) + $\nu$ CC (12) + $\nu$ CC (14)

**Tablo F.3:** (devam)

24	1615,64	1553,28	0,53	1567,69	υ CC (24)
25	1612,77	1550,52	14,98	1567,69	υ CC (12) + υ CC (15) + υ CC (12)
26	1611,59	1549,38	29,37	1567,69	υ CC (16) + υ CC (10) + υ CC (10)
27	1529,03	1470,01	26,33	1485,17	δ HCC (12) + δ HCC (14) + δ HCC (15) + δ HCC (11)
28	1528,94	1469,92	43,76	1485,17	δ HCC (12) + δ HCC (10) + δ HCC (15) + δ HCC (13)
29	1509,34	1451,08	29,14	1448,59	δ HCC (23) + δ HCC (22)
30	1479,12	1422,03	6,52	1448,59	υ CC (13) + υ CC (13) + δ HCC (23) + δ HCC (23)
31	1463,12	1406,64	22,25	1417,17	δ HON (58) + δ HCN (25)
32	1445,08	1389,30	101,17	1417,17	υ CC (10) + δ HON (36) + δ HCN (16)
33	1436,07	1380,64	31,19	1399,77	υ CC (21) + υ CC (21) + δ HCC (11)
34	1431,14	1375,90	16,25	1335,10	υ CC (12) + υ CC (12) + δ HON (16)
35	1347,21	1295,21	3,72	1312,92	υ CC (17) + δ HON (10) + δ HCN (23)
36	1340,08	1288,35	117,73	1284,62	υ CC (10) + υ CC (12) + υ CC (12) + υ CC (17)
37	1337,91	1286,27	7,56	1284,62	δ HCC (13) + δ HCC (18) + δ HCC (17)
38	1335,40	1283,85	31,40	1284,62	δ HON (16) + δ HCN (19)
39	1334,32	1282,82	8,30	1284,62	δ HCC (22) + δ HCC (11) + δ HCC (12) + δ HCC (15) + δ HCN (10)
40	1333,84	1282,35	1,20	1284,62	υ CC (10) + υ CC (28) + υ CC (14)
41	1328,82	1277,53	3,05	1284,62	υ CC (10) + υ CC (12) + υ CC (19) + υ CC (16)
42	1313,23	1262,54	28,46	1284,62	υ CC (10) + υ CC (11) + υ CC (15)
43	1292,71	1242,81	15,93	1247,74	υ CC (13) + δ HCC (24) + δ HCC (17)
44	1279,73	1230,33	74,62	1229,05	υ NC (10) + δ HON (24) + δ HCN (47)
45	1244,08	1196,06	66,88	1181,43	υ NC (19) + υ NC (15)
46	1219,69	1172,61	51,14	1181,43	υ NC (14) + υ NC (15)



**Tablo F.3:** (devam)

47	1213,21	1166,38	5,02	1127,68	$\delta$ HCC (15) + $\delta$ HCC (12) + $\delta$ HCC (15) + $\delta$ HCC (14)
48	1212,66	1165,85	14,49	1127,68	$\delta$ HCC (14) + $\delta$ HCC (15) + $\delta$ HCC (11) + $\delta$ HCC (18)
49	1184,90	1139,16	0,13	1114,82	$\upsilon$ CC (10) + $\delta$ HCC (30) + $\delta$ HCC (33) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (10)
50	1141,87	1097,79	8,96	1071,76	$\upsilon$ CC (15)
51	1140,54	1096,52	10,48	1071,76	$\delta$ HCC (12) + $\delta$ HCC (13)
52	1134,31	1090,53	16,06	1071,76	
53	1120,90	1077,63	8,55	1071,76	$\upsilon$ CC (11) + $\delta$ CCC (10)
54	1111,14	1068,25	7,17	1071,76	$\upsilon$ CC (11) + $\delta$ CCC (10)
55	1091,06	1048,95	20,96	1059,60	$\upsilon$ CC (15) + $\upsilon$ CC (13) + $\upsilon$ CC (14) + $\upsilon$ CC (16)
56	1090,57	1048,47	45,98	1059,60	$\upsilon$ CC (12) + $\upsilon$ CC (15) + $\upsilon$ CC (16) + $\upsilon$ CC (13)
57	1067,17	1025,98	13,45	1059,60	$\upsilon$ CC (35) + $\upsilon$ CC (13) + $\upsilon$ CC (15) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (12)
58	1042,58	1002,34	233,79	1009,44	$\upsilon$ ON (78)
59	1033,19	993,31	235,03	1009,44	$\upsilon$ ON (71)
60	1024,54	984,99	70,82	986,63	$\delta$ CCC (19) + $\delta$ CCC (18) + $\delta$ CCC (32)
61	1024,32	984,78	61,27	986,63	$\delta$ CCC (40) + $\delta$ CCC (22) + $\delta$ CCC (20)
62	992,26	953,96	3,05	968,76	$\tau$ HCCC (47) + $\tau$ HCCC (36) + $\tau$ CCCC (12)
63	991,67	953,39	0,91	968,76	$\tau$ HCCC (26) + $\tau$ HCCC (52) + $\tau$ CCCC (12)
64	981,09	943,22	2,46	968,76	$\tau$ HCCC (40) + $\tau$ HCCC (42)
65	978,23	940,47	7,91	968,76	$\tau$ HCNO (87)
66	974,96	937,33	1,09	915,62	$\tau$ HCCC (41) + $\tau$ HCCC (36) + $\tau$ CCCC (13)
67	972,12	934,60	0,16	915,62	$\tau$ HCCC (29) + $\tau$ HCCC (23) + $\tau$ HCCC (11) + $\tau$ CCCC (11) + $\tau$ CCCC (12)
68	938,84	902,60	4,57	915,62	$\tau$ HCCC (16) + $\tau$ HCCC (32) + $\tau$ HCCC (29)
69	929,42	893,54	13,01	915,62	$\tau$ HCNO (86)
70	878,94	845,01	5,74	860,76	$\tau$ HCCC (13) + $\tau$ HCCC (17) + $\tau$ HCCC (15)

**Tablo F.3:** (devam)

71	872,38	838,71	15,20	860,76	
72	862,74	829,44	16,82	837,58	$\tau$ HCCC (39) + $\tau$ HCCC (28)
73	857,54	824,44	28,00	837,58	$\tau$ HCCC (19) + $\tau$ HCCC (24)
74	849,84	817,04	1,41	837,58	$\tau$ HCCC (37) + $\tau$ HCCC (35) + $\tau$ HCCC (10)
75	846,39	813,72	4,49	837,58	$\tau$ HCCC (35) + $\tau$ HCCC (13) + $\tau$ HCCC (37)
76	832,92	800,77	51,67	837,58	
77	813,44	782,04	21,03	734,64	$\upsilon$ CC (10) + $\delta$ CCC (18)
78	779,14	749,07	46,95	734,64	$\tau$ HCCC (14) + $\tau$ HCCC (13)
79	773,44	743,59	15,96	734,64	$\upsilon$ CC (11) + $\delta$ CCC (24)
80	762,57	733,13	10,82	734,64	$\tau$ HCCC (15) + $\tau$ HCCC (17) + $\tau$ HCCC (17) + $\gamma$ NCCC (10)
81	752,05	723,02	20,52	709,52	$\gamma$ CCCC (12)
82	745,33	716,56	6,22	709,52	$\tau$ CCCC (14) + $\tau$ CCCC (31) + $\tau$ CCCC (12)
83	709,39	682,01	14,10	674,02	$\gamma$ CCNC (11)
84	689,20	662,60	8,13	674,02	$\gamma$ CCNC (10)
85	684,05	657,65	5,70	674,02	$\tau$ CCCC (15) + $\gamma$ CCNC (10)
86	678,02	651,85	8,73	674,02	$\tau$ CCCC (11) + $\gamma$ CCNC (24)
87	649,83	624,75	3,58	626,33	$\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCC (23) + $\delta$ CCC (16)
88	638,63	613,98	1,43	626,33	$\delta$ CCC (29) + $\delta$ CCC (26)
89	628,53	604,27	6,52	592,67	
90	616,85	593,04	17,46	592,67	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ CCC (15) + $\delta$ CCN (11)
91	601,40	578,19	1,99	592,67	$\delta$ CCC (13)
92	573,23	551,10	2,41	552,15	$\tau$ CCCN (11) + $\tau$ CCCC (11)
93	551,70	530,40	8,54	532,38	$\delta$ CCN (16) + $\delta$ NCC (10) + $\gamma$ NCCC (10)
94	528,23	507,84	9,64	532,38	
95	520,86	500,75	68,03	480,28	$\tau$ HONC (90)
96	503,13	483,71	1,38	480,28	$\gamma$ BrCCC (12) + $\gamma$ CCCC (10)
97	475,58	457,22	6,63	463,59	$\delta$ CCN (13)
98	472,11	453,89	7,53	463,59	

**Tablo F.3:** (devam)

99	467,32	449,28	112,49	463,59	$\tau$ HONC (84)
100	428,63	412,08	2,06		$\upsilon$ BrC (14) + $\delta$ ONC (17) + $\tau$ CCCC (10)
101	421,70	405,42	1,40		$\tau$ CCCC (10) + $\tau$ CCCC (20) + $\tau$ CCCC (17)
102	419,26	403,08	4,94		$\tau$ CCCC (14)
103	416,37	400,30	3,43		$\upsilon$ BrC (11)
104	393,64	378,45	0,94		$\delta$ ONC (18)
105	358,56	344,72	4,05		$\delta$ CCC (18) + $\delta$ BrCC (13)
106	337,86	324,82	1,17		$\gamma$ BrCCC (10)
107	311,13	299,12	4,74		$\delta$ CCC (11) + $\delta$ BrCC (13) + $\tau$ ONCC (10)
108	302,74	291,05	4,32		$\delta$ BrCC (15) + $\tau$ ONCC (15)
109	298,27	286,76	6,10		$\delta$ NCC (10) + $\tau$ CCCC (23) + $\tau$ ONCC (10) + $\gamma$ BrCCC (21)
110	282,40	271,50	6,77		$\delta$ BrCC (11)
111	257,29	247,36	1,38		$\upsilon$ BrCC (15) + $\delta$ ONC (11)
112	247,45	237,90	4,32		
113	223,11	214,50	0,39		$\delta$ BrCC (21) + $\tau$ ONCC (29)
114	210,62	202,49	3,17		$\delta$ BrCC (33) + $\tau$ ONCC (26)
115	183,71	176,62	3,31		$\tau$ ONCC (23) + $\gamma$ BrCCC (10)
116	171,62	165,00	2,02		$\tau$ NCCC (43)
117	161,50	155,27	2,69		$\gamma$ BrCCC (11)
118	148,62	142,88	3,26		$\delta$ CCC (10) + $\tau$ NCCC (15)
119	125,65	120,80	2,23		$\delta$ CCN (11) + $\tau$ CCCN (10) + $\tau$ CCCC (12)
120	116,14	111,66	6,34		$\tau$ NCCC (29)
121	110,09	105,84	22,97		$\delta$ CCC (10) + $\tau$ NCCC (32)
122	98,87	95,05	7,54		$\delta$ CCC (12)
123	88,55	85,13	0,68		$\tau$ CCNC (11)
124	73,98	71,12	0,93		$\delta$ CNC (10) + $\tau$ NCCC (25) + $\tau$ CCCN (16)
125	63,14	60,70	0,20		$\delta$ CNC (20) + $\tau$ CNCC (13)

**Tablo F.3:** (devam)

127	44,77	43,04	0,08	$\tau$ CCCC (26) + $\tau$ CNCC (11)
128	32,31	31,06	0,49	$\tau$ CCCN (57)
129	29,79	28,64	0,02	$\delta$ NCC (16) + $\delta$ CNC (11) + $\tau$ CCCC (12) + $\gamma$ CCCC (19)
130	17,37	16,70	0,10	$\tau$ CCCC (13) + $\tau$ CNCC (11) + $\tau$ CCNC (33)
131	10,38	9,98	0,28	$\tau$ CNCC (46)
132	4,80	4,61	0,12	$\tau$ CCNC (69)

**Tablo F.4:** [H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>] molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d,p) baz setini kullanarak DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR (cm<sup>-1</sup>), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörü 0,9614 olarak alınmıştır.

B3LYP/6-31G(d,p) Frekans					
Mod	Ölçeksiz	Ölçekli	I <sup>IR</sup>	Deneysel	İşaretleme [PED]>10%
1	3745,25	3600,68	23,68	3233,43	v OH(92)
2	3745,03	3600,47	74,54	3233,43	v OH(92)
3	3249,41	3123,98	1,48	3092,20	v CH(92)
4	3236,30	3111,38	1,29	3092,20	v CH(99)
5	3233,59	3108,77	1,37	3061,80	v CH(89)
6	3228,96	3104,32	2,11	3050,30	v CH(99)
7	3222,68	3098,29	1,55	3035,30	v CH(91)
8	3219,99	3095,70	0,89	3035,30	v CH(99)
9	3219,60	3095,32	0,90	3035,30	v CH(96)
10	3204,20	3080,52	3,97	3008,40	v CH(99)
11	3201,49	3077,91	9,78	3008,40	v CH(97)
12	3194,18	3070,89	8,04	2989,40	v CH(97)
13	3179,74	3057,00	8,66	2970,00	v CH(99)
14	3168,49	3046,19	1,38	2914,34	v CH(100)
15	3124,40	3003,80	9,60	2854,70	v CH(96)
16	3121,69	3001,19	9,86	2854,70	v CH(99)
17	3094,35	2974,91	12,51	2738,40	v CH(99)
18	3039,29	2921,97	30,15	2722,90	v CH(95)
19	1713,02	1646,90	27,80	1790,10	v NC(71)
20	1699,31	1633,72	5,52	1673,55	v NC(77)
21	1673,27	1608,68	44,73	1621,04	v NC(57)
22	1667,49	1603,13	25,16	1599,09	v NC(58)
23	1653,23	1589,42	32,15	1583,94	v CC(43)

**Tablo F.4:** (devam)

24	1642,11	1578,73	77,98	1583,94	v CC(48)
25	1639,24	1575,97	55,46	1538,79	v CC(33)
26	1615,94	1553,57	11,50	1538,79	v CC(53)
24	1614,54	1552,22	18,62	1538,79	v CC(63)
28	1602,26	1540,41	6,13	1538,79	v CC(51)
29	1536,17	1476,87	29,90	1488,91	$\delta$ HCC(51)
30	1534,90	1475,65	16,11	1488,91	$\delta$ CCC(10)+ $\delta$ HCC(61)
31	1525,68	1466,79	10,45	1426,07	$\delta$ HCC(29)
32	1521,58	1462,85	5,89	1426,07	$\delta$ HCH(69)+ $\tau$ HCC(18)
33	1516,34	1457,81	3,11	1426,07	$\delta$ HCH(76)+ $\tau$ HCC(20)
34	1461,98	1405,55	83,10	1393,16	$\delta$ HON(48)+ $\delta$ HCN(27)
35	1456,06	1399,86	61,89	1393,16	$\delta$ HON(43)+ $\delta$ HCN(27)
36	1444,25	1388,50	2,45	1393,16	v CC(18)+ $\delta$ HCN(21)
37	1440,78	1385,17	1,57	1393,16	$\delta$ HCN(66)
38	1439,21	1383,66	1,20	1393,16	v CC(25)+ $\delta$ HCC(25)
39	1437,84	1382,34	0,16	1312,62	v CC(31)+ $\delta$ HCC(24)
40	1347,05	1295,05	5,52	1285,15	v CC(64)
41	1344,64	1292,74	3,81	1285,15	v CC(45)+ $\delta$ HCC(15)
42	1340,02	1288,30	18,66	1285,15	v CC(16)+ $\delta$ HCC(42)
43	1339,34	1287,64	0,62	1285,15	v CC(17)+ $\delta$ HCC(60)
44	1338,59	1286,92	21,06	1285,15	v CC(20)+ $\delta$ HCC(19)
45	1327,35	1276,11	16,69	1285,15	v CC(52)
46	1314,91	1264,15	22,60	1285,15	v CC(10)+ $\delta$ HON(23)+ $\delta$ HCN(24)
47	1309,90	1259,34	18,43	1248,61	v NC(11)+ $\delta$ HON(34)+ $\delta$ HCN(46)
48	1302,11	1251,85	13,67	1248,61	v HCC(57)
49	1279,11	1229,74	10,51	1229,85	v CC (31)
50	1265,23	1216,39	26,75	1229,85	v NC(12)+ v CC(14)
51	1237,84	1190,06	34,50	1181,77	v NC (23)+ $\delta$ HCC (21)
52	1217,13	1170,15	7,87	1181,77	v CC (17)+ $\delta$ HCC (76)
53	1215,01	1168,11	7,44	1133,16	$\delta$ HCC (71)
54	1189,59	1143,67	3,11	1133,16	v NC (10) + v CC (13)+ $\delta$ HCC (43)
55	1156,23	1111,60	17,05	1114,96	$\delta$ HCC (39)
56	1143,64	1099,50	0,26	1071,89	$\delta$ HCC (60)
57	1140,13	1096,12	8,28	1071,89	v CC (11)+ $\delta$ HCC (45)
58	1110,01	1067,16	4,17	1071,89	v CC (20) + $\delta$ CCC (12) + $\delta$ HCC(18)
59	1096,34	1054,02	24,73	1059,80	$\delta$ HCC(20) + v CC (53)
60	1091,90	1049,75	15,73	1044,31	v CC (64)
61	1073,43	1032,00	6,04	1044,31	$\delta$ HCH(18)+ $\tau$ HCCC(62)

**Tablo F.4:** (devam)

62	1065,14	1024,03	20,58	1044,31	$\nu$ CC (20) + $\nu$ ON (21)
63	1035,62	995,65	13,18	988,74	$\delta$ HCH(15)+ $\tau$ HCCC(49)
64	1026,43	986,81	28,59	988,74	$\delta$ CCC(65)
65	1025,48	985,90	20,64	988,74	$\delta$ CCC(71)
66	1012,76	973,67	41,19	961,16	$\tau$ HCCC(36) + $\nu$ ON (23)
67	1005,14	966,34	100,00	961,16	$\nu$ ON (42)
68	1003,54	964,80	23,83	961,16	$\tau$ HCCC(18) + $\nu$ ON (44)
69	989,60	951,40	5,34	931,94	$\tau$ HCCC(65) + $\tau$ CCCC(13)
70	985,52	947,48	3,38	931,94	$\tau$ HCNO(79)
71	977,14	939,42	3,70	931,94	$\tau$ HCCC(67) + $\tau$ CCCC(10)
72	975,72	938,05	0,57	931,94	$\tau$ HCCC(73)
73	964,40	927,17	9,11	931,94	$\tau$ HCNO(53)
74	954,82	917,96	7,45	931,94	$\nu$ NC (10) + $\nu$ CC (11)+ $\delta$ CCC (12) + $\tau$ HCNO(21)
75	941,27	904,94	1,87	931,94	$\tau$ HCCC(78)
76	904,92	869,99	7,63	863,96	$\tau$ HCCC(59)
77	896,11	861,52	73,68	863,96	$\tau$ HCCC(15) + $\nu$ ON (12)
78	867,70	834,21	12,99	834,64	$\tau$ HCCC(79)
79	861,80	828,53	11,82	823,26	$\tau$ HCCC(69)
80	847,72	815,00	6,76	823,26	$\tau$ HCCC(79)
81	846,53	813,85	1,27	823,26	$\tau$ HCCC(84)
82	825,59	793,73	9,04	777,03	$\tau$ HCCC(38)
83	816,78	785,25	16,48	777,03	$\tau$ HCCC(42)
84	806,27	775,15	28,33	777,03	$\nu$ CC (12)
85	760,73	731,37	5,78	734,80	$\nu$ CC (12)
86	752,15	723,12	0,91	734,80	$\tau$ CCCC(26)
87	745,55	716,77	4,52	710,32	$\gamma$ CCNC (23)
88	737,77	709,29	4,98	710,32	$\tau$ CCCC(18)
89	705,87	678,62	5,52	674,18	$\nu$ CC (13) + $\delta$ CCC (35)
90	693,99	667,20	3,75	667,01	$\tau$ CCCC(10)
91	683,32	656,95	1,53	667,01	$\delta$ CCC (15)
92	680,13	653,87	2,86	667,01	$\gamma$ CCCC (24)
93	650,41	625,30	3,33	625,93	$\delta$ CCC (26)
94	643,97	619,11	0,37	625,93	$\delta$ CCC (70)
95	634,97	610,46	3,97	600,09	$\delta$ CCC (23)
96	610,93	587,35	1,25	569,97	$\delta$ CCC (13)
97	582,65	560,16	2,66	569,97	$\tau$ CCCC(10) + $\gamma$ CCCC (16)

**Tablo F.4:** (devam)

98	568,64	546,69	7,75	532,94	$\gamma$ NCCC (10) + $\delta$ ONC (15)
99	544,13	523,12	0,52	532,94	
100	506,91	487,34	3,22	493,04	$\delta$ CCC (14) + $\tau$ CCCC(13)
101	494,15	475,07	1,85	480,69	$\gamma$ BrCCC (11)
102	483,37	464,71	1,44	463,93	$\delta$ CCN (12)
103	470,66	452,49	33,41	463,93	$\tau$ HONC(40)
104	465,27	447,31	30,05	424,49	$\tau$ HONC(68)
105	463,81	445,91	85,42	424,49	$\tau$ HONC(82)
106	426,41	409,95	0,82	410,48	$\tau$ CCCC(52)
107	425,40	408,98	0,72	410,48	$\tau$ CCCC(58)
108	420,09	403,87	3,27	394,93	$\nu$ CC (18) + $\tau$ CCCC(16)
109	413,66	397,70	4,89	394,93	$\nu$ BrC (19)+ $\nu$ CC (12) + $\delta$ ONC (27)
110	401,37	385,88	0,93	374,70	$\tau$ CCCC(22) + $\gamma$ CCCC (10)
111	370,83	356,52	0,91	361,15	$\nu$ CC (12) + $\delta$ CCC (11) + $\delta$ ONC (15)
112	349,13	335,66	1,15	330,97	$\delta$ CCC (12)
113	334,90	321,98	0,50	328,57	$\delta$ CCC (37)
114	332,34	319,51	1,15	317,72	$\gamma$ BrCCC (11)
115	301,40	289,77	2,42	314,97	$\nu$ BrC (11) + $\delta$ CCC (21)
116	293,69	282,35	2,36	312,35	$\tau$ ONCC (13) + $\gamma$ BrCCC (16)
117	275,38	264,75	1,72	308,40	$\tau$ ONCC (17) + $\gamma$ BrCCC (11)
118	261,65	251,55	1,84	305,70	$\delta$ NCC (19)
119	238,53	229,32	0,64		$\delta$ BrCC (27) + $\tau$ CCCN (13)
120	219,14	210,69	0,66		$\delta$ BrCC (41)
121	210,46	202,34	1,35		$\tau$ ONCC (36)
122	205,91	197,96	0,73		$\delta$ NCC (10) + $\tau$ ONCC (24)
123	189,32	182,02	1,77		$\tau$ CCCN (34)
124	177,83	170,96	0,64		
125	173,41	166,72	1,29		
126	151,00	145,17	0,49		$\delta$ CCN (15) + $\tau$ ONCC (16) + $\tau$ CCNC (10)
127	145,17	139,57	0,60		$\delta$ CCN (15)
128	115,05	110,61	0,10		$\tau$ CCCC (12) + $\gamma$ CCCC (12)
129	104,88	100,84	0,21		

**Tablo F.4:** (devam)

130	99,70	95,85	0,12	
131	73,76	70,92	0,03	$\delta$ CNC (10) + $\tau$ CCCN (10) + $\tau$ CCNC (12)
132	63,76	61,29	0,11	$\tau$ CCCN (34)
133	55,09	52,96	0,02	$\delta$ CNC (14) + $\gamma$ CCCC (20)
134	49,14	47,25	0,11	$\tau$ CCCN (52) + $\tau$ CCNC (17)
135	45,41	43,66	0,10	$\delta$ CCN (12) + $\tau$ CCNC (38)
136	40,48	38,92	0,04	$\tau$ CCCN (57)
137	36,55	35,14	0,06	$\tau$ CCNC (26) + $\gamma$ NCCC (14)
138	26,91	25,88	0,10	$\tau$ HCCC (32)
139	25,78	24,78	0,17	$\tau$ HCCC (56)
140	17,20	16,54	0,20	$\tau$ CCNC (57)
141	10,40	10,00	0,01	$\delta$ CNC (10) + $\tau$ CNCC (44)



## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tufan TOPAL  
Doğum Yeri ve Tarihi : Ağrı 14.05.1985  
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi  
Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi  
Elektronik posta : tufantopal@hotmail.com  
İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü 20070  
Pamukkale/DENİZLİ

### **Yayın Listesi :**

Karapinar, N., Uyak, V., Soylu, S., and Topal, T., “Seasonal variations of NOM composition and their reactivity in a low humic water”, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(3), 962-971, (2014).

Uyak, V., Soylu, S., Topal, T., Karapinar, N., Ozdemir, K., Ozaydin, S., Avsar, E., “Spatial and Seasonal Variations of Disinfection Byproducts (DBPs) in Drinking Water Distribution Systems of Istanbul City, Turkey,”, *Environmental Forensics*, 15(2), 190-205, (2014).

### **Doktora Tezi kapsamında yayımlanan makale;**

Topal, T., Kart, H. H., Taşlı, P. T. and Karapinar, E., “Synthesis and Structural Study on (1E,2E,1'E,2'E)-3,3'-Bis[(4 Bromophenyl)-3,3'- (4 Methy-1,2 Phenylene Diimine Acetaldehyde Dioxime):A Combined Experimental and Theoretical Study”, *Optics and Spectroscopy*, 118(6), 897-912, (2015).

**Konferans listesi** :

Topal, T., Karapınar, E., “Oksim Türevi Schiff Bazı ve Komplekslerinin Sentezi”, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, (Gaziosmanpaşa Üniversitesi).

Topal, T., Karapınar, E., “Tetradent Oksim ve Komplekslerinin Sentezi”, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, (Gaziosmanpaşa Üniversitesi).

Topal, T., Karapınar, E., “Yeni Tetradent Schiff Bazlarının Homo- ve Heteronükleer Kompleksleri”, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, (Gaziosmanpaşa Üniversitesi).

Topal, T., Karapınar, E., “Oksim Türevlerinin Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması”, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, (Gaziosmanpaşa Üniversitesi).

Karapınar, E., Topal, T., “Homo ve Heteronükleer Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015, (Mersin Üniversitesi).

Topal, T., Karapınar, N., Karapınar, E., “Yeni Tetradent Schiff Bazlarının ve Bakır(II) Komplekslerinin Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması”, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015, (Mersin Üniversitesi).

Topal, T., Karapınar, E., “Yeni Tetradent Schiff Bazlarının ve Homo ve Heteronükleer Komplekslerinin Sentezi”, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi).

Topal, T., Karapınar, E., “The Synthesis and Characterization of new oxime ligands and their complexes with Cu(II) metals”, 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 October-1 November 2015, Sarajevo /Bosnia and Herzegovina.

Topal, T., Karapınar, N., Uyak, V., “Characterization of Natural Organic Matter (NOM) By Resin Adsorption Method in Drinking Waters”, 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 October-1 November 2015, Sarajevo /Bosnia and Herzegovina.

Topal, T., Soylu, Ş., Karapınar, N., Uyak, V., “Modeling of Disinfection By-products Formation in Istanbul Drinking Waters”, (IPWE 2011) 4 th International Perspective on Water Resources & the Environment, 4-6 January 2011, National University of Singapore, Singapore.