

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



**BİOAKTİF METAL KOMPLEKSLERİNİN MOLEKÜLER  
MODELLEME TEKNİKLERİ İLE TASARLANARAK  
SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ŞÜKRÜ ERİŞ**

**BALIKESİR, NİSAN - 2016**

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



**BİOAKTİF METAL KOMPLEKSLERİNİN MOLEKÜLER  
MODELLEME TEKNİKLERİ İLE TASARLANARAK  
SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ŞÜKRÜ ERİŞ**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Sedat KARABULUT (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Hilmi NAMLI**

**Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN**

**BALIKESİR, NİSAN - 2016**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Şükrü ERİŞ** tarafından hazırlanan **“BİOAKTİF METAL KOMPLEKSLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEME TEKNİKLERİ İLE TASARLANARAK SENTEZLENMESİ”** adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.04.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

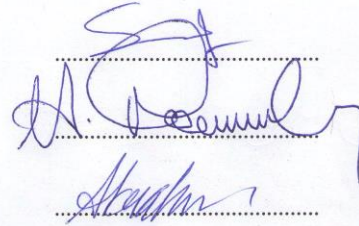
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Sedat KARABULUT

Üye  
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN

  
.....  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015/206 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**BİOAKTİF METAL KOMPLEKSLERİNİN MOLEKÜLER MODELLEME  
TEKNİKLERİ İLE TASARLANARAK SENTEZLENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ŞÜKRÜ ERİŞ  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. SEDAT KARABULUT)  
BALIKESİR, NİSAN - 2016**

Yapısında karbon azot çifte bağı (C=N) bulunduran organik bileşikler schiff bazı olarak adlandırılırlar. Schiff bazıları biyolojik aktiviteleri nedeniyle üzerinde çok çalışılan ve kullanım alanları çok geniş olan bileşiklerdir. Schiff bazıları yapılarında bulunan azot, oksijen veya kükürt atomları üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftlerinin nükleofilik karakterlerinden dolayı, metaller üzerinde bulunan boş orbitallere bu elektronları koordine etmek suretiyle, kompleks oluşturabilme yeteneğine sahiptirler. Bu metal kompleksleri schiff bazı ligandlarının üç boyutlu yapısı ve metalin boş orbitallerinin geometrilerine göre çok farklı koordinasyon sayısına ve geometriye sahip olabilirler. Bu metal komplekslerinin üç boyutlu geometrilerinin aydınlatılması ve spektral karakterizasyonlarının yapılması, biyolojik aktivitelerinin daha iyi anlaşılması adına çok önemlidir.

Çok sayıda ihtimal olması nedeniyle herhangi bir schiff bazı ile hangi metalin hangi oranda, hangi çözücü içinde ve hangi geometride kompleks oluşturabileceğini tahmin etmek çok zordur. Bu yüzden bu tür çalışmalardan önce en muhtemel kompleksleşme şartlarının belirlenerek zaman ve malzeme israfından kurtulmak amacıyla modelleme çalışmalarının yapılması çok faydalı olabilir.

Bu çalışmada salisaldehit türevi olan ligandların kobalt (Co), bakır (Cu) ve nikel (Ni) geçiş metalleriyle oluşturması muhtememel kompleksleri tasarlanarak uygun bilgisayar programlarında modellenmiştir. Daha sonra ortaya çıkan sonuçlardan yararlanılarak komplekslerin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Elde edilen deneysel ve hesapsal veriler karşılaştırılarak modelleme sonuçlarının önermiş olduğu kararlı komplekslerin deneyler sonucunda elde edilen yapılar ile ne kadar uyduğu tartışılmıştır. Termodinamik olarak seçilen üç metalden kompleksleşme sonucunda en tercih edilenin kobalt olduğu tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Moleküler modelleme, kuantum mekaniği hesaplamaları, organik sentez, metal kompleksleri, biyolojik aktivite.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS OF BIOACTIVE METAL COMPLEXES BY DESIGNING WITH MOLECULAR MODELLING TECHNIQUES**

**MSC THESIS**

**ŞÜKRÜ ERİŞ**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. SEDAT KARABULUT )**

**BALIKESİR, APRIL 2016**

The organic compounds containing carbon-nitrogen double bond (C=N) are known as schiff bases. Schiff bases are frequently studied and widely used organic compounds because of their biological activity. Schiff bases can form complexes by coordinating the nucleophilic non bonded electron pairs of oxygen, nitrogen and sulphur atoms to the empty orbitals of metals. These metal complexes can be formed in several different coordination numbers and molecular geometry according to the 3D geometry of ligands and the geometry of empty orbitals on metals. The identification of 3D geometries and spectral characterizations of metal complexes are very important for the better understanding of biological activity.

The prediction of the geometry of complex and appropriate metal, solvent and amount of reactant for an optimum complexation is very difficult because of the excess of the possibilities. Therefore modeling study should be very useful before the experiments to detect the best conditions for saving time and money.

In this study the possible complex geometries have been built with some of the salicealdehyde derivatives and cobalt (Co), copper (Cu) and nickel (Ni) transition metals by appropriate softwares. The computed data have been used for the synthesis of complexes.

The computed results and the synthesized complexes have been compared to decide how accurate calculations have been done. It has been concluded that the cobalt metal complexation is the most favourable in three selected metals thermodynamically.

**KEYWORDS:** Biological activity, molecular modeling, quantum mechanics calculations, metal complexes, organic synthesis.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Schiff Bazları ve Genel Özellikleri .....	2
1.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	5
1.2.1 Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Önemi ve Kullanım Alanları .....	7
1.2.2 Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	8
1.3 Teorik Kimya .....	9
1.3.1 Hesaplamalı Kimya.....	9
1.3.1.1 Moleküler Mekanik.....	12
1.3.1.2 Kuantum Mekanik.....	13
1.4 Hesaplamalı Kimya ile Deneysel Kimya Arasındaki İlişki.....	15
<b>2. ARAÇLAR VE YÖNTEM .....</b>	<b>17</b>
Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	17
2.1 Yöntem .....	18
2.1.1 Hesapsal Detaylar .....	19
2.1.1.1 Hesaplamada Kullanılan Metodoloji.....	20
2.1.2 Deneysel Detaylar .....	21
2.1.2.1 Kompleksleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Ligandların Sentez Yöntemi .....	21
2.1.2.2 Komplekslerin Sentez Yöntemi .....	22
<b>3. BULGULAR .....</b>	<b>23</b>
3.1 Çalışmada Kullanılan Ligandların Sentezi .....	23
3.1.1 SH Ligandının Sentezi .....	23
3.1.2 ES Ligandının Sentezi .....	25
3.1.3 SO Ligandının Sentezi .....	28
3.1.4 FS Ligandının Sentezi.....	29
3.2 Metal Komplekslerinin Sentezi .....	32
3.2.1 SH Ligandı kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri .....	32
3.2.2 ES Ligandı Kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri .....	34
3.2.3 SO Ligandı Kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri .....	35
3.2.4 FS Ligandı kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri .....	36
3.3 Hesapsal Bulgular.....	38
3.3.1 Ligandların Üç Boyutlu Geometrisinin Tespit Edilmesi .....	38
3.3.2 Modellenen Metal Komplekslerinin Hesapsal Sonuçları .....	39
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>41</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>52</b>
<b>6. EKLER.....</b>	<b>58</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Schiff bazlarının genel gösterimi (a), Schiff bazına bir örnek (b).....	2
Şekil 1.2: Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi. ....	2
Şekil 1.3: İmin oluşumu reaksiyon mekanizması. ....	3
Şekil 1.4: Schiff bazında orto konumuna bağlı süstitüentler. ....	4
Şekil 1.5: Orto konumundaki süstituent sayesinde kararlı altılı halka benzeri yapının oluşumu. ....	4
Şekil 1.6: Schiff bazında meta konumunda (a), ve para konumunda (b) süstitüent bulunması. ....	4
Şekil 1.7: Bir metal ve bir ligand (a), bir metal ve iki ligandan (b) oluşan kompleksler. ....	6
Şekil 1.8: Oluşması muhtemel doğrusal (a), kare düzlem (b), tetrahedral (c) ve oktahedral (d) geometrilerin. ....	7
Şekil 1.9: Hesaplamalı kimya ile bulunabilecek özelliklerden bazıları. ....	10
Şekil 1.10: 2013 Nobel sunumunda klasik mekanik ve kuantum mekaniğinin nasıl bir araya geldiğini anlatmak için kullanılan mizahi bir anlatım. (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html) ....	11
Şekil 1.11: Hesaplamalı kimya yöntemleri. ....	12
Şekil 1.12: Schrödinger denklemi. ....	13
Şekil 1.13: Kuantum kimyasal yöntemler. ....	14
Şekil 1.14: Deneysel kimya ve hesaplamalı kimya çalışan bilim adamlarının arasındaki ilişkiyi gösteren bir kare. (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html) ....	16
Şekil 2.1: Modellenen muhtemel metal kompleksleri. ....	19
Şekil 2.2: Bir reaksiyonun denge sabiti ile ( $K_D$ ) serbest Gibbs enerjisi arasındaki formül. ....	20
Şekil 2.3: İki reaksiyon arasındaki $\Delta G$ değerlerinin kıyaslanması. ....	21
Şekil 2.4: Ligandlar sentezlenirken kullanılan reaksiyonun genel gösterimi. ...	22
Şekil 2.5: Kompleksleşme reaksiyonunun genel gösterimi. ....	22
Şekil 3.1: SH ligandının reaksiyonu. ....	23
Şekil 3.2: Salisilaldehitin (a), hidrazin hidratın (b), SH ligandının (b) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	24
Şekil 3.3: ES ligandının reaksiyonu. ....	25
Şekil 3.4: Salisilaldehitin (a), etil aminin (b), ES ligandının (c) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	25
Şekil 3.5: ES ligandının yapısındaki hidrojen türleri.....	26
Şekil 3.6: ES ligandının yapısındaki karbon türleri.....	27
Şekil 3.7: SO ligandının reaksiyonu. ....	28



<b>Şekil 3.8:</b> Salisilaldehitin (a), hidroksil aminin (b), SO ligandının (c) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	28
<b>Şekil 3.9:</b> FS ligandının reaksiyonu.....	29
<b>Şekil 3.10:</b> Salisilaldehitin (a), furfural amin (b), FS ligandının (c) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	30
<b>Şekil 3.11:</b> FS ligandının yapısındaki hidrojen türleri.....	30
<b>Şekil 3.12:</b> FS ligandının yapısındaki karbon türleri.....	31
<b>Şekil 3.13:</b> SH ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi. ....	32
<b>Şekil 3.14:</b> SH ligandı (a), SH ligandı ve bakır (b), SH ligandı ve nikel (c), SH ligandı ve kobalt (d) atomlarının oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	33
<b>Şekil 3.15:</b> ES ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi.....	34
<b>Şekil 3.16:</b> ES ligandı (a), ES ligandı ve bakır (b), ES ligandı ve nikel (c) atomlarının oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	34
<b>Şekil 3.17:</b> SO ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi. ....	35
<b>Şekil 3.18:</b> SO ligandı (a), SO ligandı ve bakır (b) atomunun oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	36
<b>Şekil 3.19:</b> FS ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi.....	36
<b>Şekil 3.20:</b> FS ligandı (a), FS ligandı ve bakır (b), FS ligandı ve nikel (c), FS ligandı ve kobalt (d) atomlarının oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır).....	37
<b>Şekil 3.21:</b> SO ligandının konformasyonel analiz ile en kararlı üç boyutlu geometrisinin tespit edilmesi.....	38
<b>Şekil 3.22:</b> Enerji değerleri hesaplanırken kullanılan yöntem.....	39
<b>Şekil 4.1:</b> 1:1 oranında modellenebilecek metal kompleksine bir örnek.....	42
<b>Şekil 4.2:</b> Kare düzlem (a), tetrahedral (b), oktahedral (c) olarak hazırlanan input dosyalarına birer örnek.....	42
<b>Şekil 4.3:</b> SH ligandının optimizasyon sonucu oluşan 4'lü koordinasyon (a) ve 6'lü koordinasyon (b) geometrilerindeki komplekslere birer örnek.....	44
<b>Şekil 4.4:</b> ES ligandının optimizasyon sonucu oluşan 4'lü koordinasyon (a) ve 6'lü koordinasyon (b) geometrilerindeki komplekslere birer örnek.....	45
<b>Şekil 4.5:</b> SO ligandından oktahedral olarak modellenen komplekslerde su moleküllerinin koordinasyonda kullanıldığı (a) ve su moleküllerinin uzaklaştırıldığı (b) durumlara birer örnek. ....	46

<b>Şekil 4.6:</b> FSA ligandından oktahedral olarak modellenen komplekslerde su moleküllerinin koordinasyonda kullanıldığı (a) ve su moleküllerinin uzaklaştırıldığı (b) durumlara birer örnek. ....	47
<b>Şekil 4.7:</b> FSB ligandının 6'lı koordinasyon (a) ve 4'lü koordinasyon olarak tasarlanan komplekslerinin hesaplama sonucu oluşan yapılarından birer örnek. ....	47
<b>Şekil 4.8:</b> FSA ve FSB tautomerleri. ....	48
<b>Şekil A.1:</b> ES ligandının H-NMR spektrumu. ....	58
<b>Şekil A.2:</b> ES ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (1). ....	59
<b>Şekil A.3:</b> ES ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (2). ....	60
<b>Şekil A.4:</b> ES ligandının C-NMR spektrumu. ....	61
<b>Şekil A.5:</b> ES ligandının Cu(II) kompleksi H-NMR spektrumu. ....	62
<b>Şekil A.6:</b> ES ligandının Ni(II) kompleksi H-NMR spektrumu. ....	63
<b>Şekil B.1:</b> FS ligandının H-NMR spektrumu. ....	64
<b>Şekil B.2:</b> FS ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (1). ....	65
<b>Şekil B.3:</b> FS ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (2). ....	66
<b>Şekil B.4:</b> FS ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (3). ....	67
<b>Şekil B.5:</b> FS ligandının C-NMR spektrumu. ....	68
<b>Şekil B.6:</b> FS ligandının Cu(II) kompleksi H-NMR spektrumu. ....	69
<b>Şekil B.7:</b> FS ligandının Ni(II) kompleksi H-NMR spektrumu. ....	70

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 3.1:</b> ES ligandının H-NMR sonuçları. ....	26
<b>Tablo 3.2:</b> ES ligandının C-NMR sonuçları.....	27
<b>Tablo 3.3:</b> FS ligandının H-NMR sonuçları.....	31
<b>Tablo 3.4:</b> ES ligandının C-NMR sonuçları.....	32
<b>Tablo 3.5:</b> Önerilen yöntem ile metal kompleksleşme reaksiyonlarının hesaplanan $\Delta G$ değerleri.....	40
<b>Tablo 4.1:</b> FSA ve FSB tautomerlerinin metal komplekslerinin $\Delta G$ enerji değerlerinin kkal/mol cinsinden karşılaştırılması. ....	48

## SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

<b>IUPAC</b>	: International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>ABD</b>	: Amerika Birleşik Devletleri
<b>MCSR</b>	: Mississippi Center for Supercomputing Research
<b>AM1</b>	: Austin Model 1 (Yarı Deneysel bir yöntem)
<b><math>\Delta G</math></b>	: Serbest Gibbs Enerjisi
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared
<b>IR</b>	: Infrared
<b>%T</b>	: Yüzde Transmittans
<b>SH</b>	: Salisaldehit Hidrazon
<b>ES</b>	: N-Etil Salisilaldimin
<b>SO</b>	: Salisaldoksim
<b>FS</b>	: N-Furfuril Salisaldimin
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	: Trietilamin
<b>MeOH</b>	: Metanol
<b>M</b>	: Metal
<b>L</b>	: Ligand

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada beni yönlendiren, bilgi ve birikimini hoşgörüsü ile harmanlayarak önüme seren ve yüksek lisans öğrenimim süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Sedat KARABULUT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını benden esirgemeyen derin bilgi ve birikimlerinden yararlandığım ve kimyaya karşı farklı bir bakış açısı kazanmamı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Hilmi NAMLI, Doç. Dr. Onur Turhan ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarıda güzel anılar paylaştığım tüm çalışma arkadaşlarıma bana olan yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programına eğitim ve kişisel giderlerim için sağlamış olduğu maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

MCSR (Mississippi Center for Supercomputing Research) kuruluşuna sağlamış olduğu araştırma olanaklarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini benden esirgemeyen değerli nişanlım Neşe DOĞANAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca hiç bir fedakarlıktan kaçınmadan beni okutan, varlıklarıyla en büyük destekçim olan babam Adem ERİŞ, annem Şükrüye ERİŞ ve abim Hasan ERİŞ başta olmak üzere değerli aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

# 1. GİRİŞ

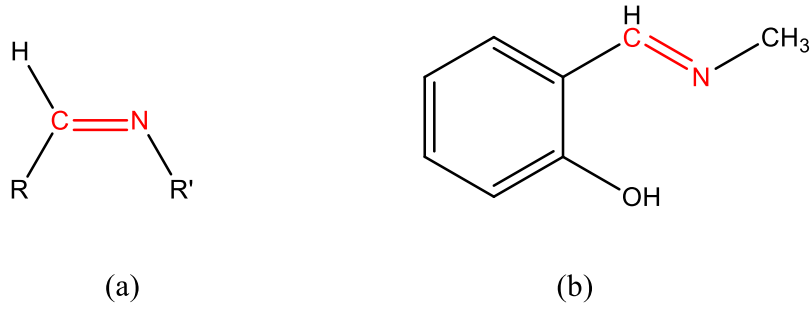
Metal kompleksleri bir veya daha fazla merkez metal katyonu ve ona bağlanmış ligand adı verilen organik moleküllerden meydana gelirler. Ligandlar; en az bir tane ortaklaşmamış elektron çiftine sahip atomu bulunan organik bileşiklerdir [1]. Ligand olarak kullanılan -C=N- fonksiyonel grubu içeren bileşikler ilk olarak Hugo Schiff tarafından sentezlendiği için Schiff bazları olarak bilinmektedirler [2]. C=N fonksiyonel grubu Schiff bazlarına bazik özellik kazandırır. Ayrıca Schiff bazları bu fonksiyonel grup sayesinde geçiş metalleri ile etkileşerek kompleks bileşikler meydana getirebilme özelliğine sahiptir.

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri üzerine daha önceki yıllarda bir çok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalar sonucu elde edilen kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel, farmakolojik ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir [3]. Bu denli geniş bir uygulama alanına sahip olması Schiff bazları ve onların metal komplekslerini çok değerli ve üzerine çalışılmaya değer bir alan haline getirmektedir.

Salisilaldehit ve bazı amin türevleri kullanılarak sentezlenen Schiff bazları da geçiş metalleri ile kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler [4]. Özellikle son zamanlarda çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Bu gelişmelerden dolayı salisilaldehit türevleriyle sentezlenen schiff bazları ve onların metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasının önemi de gittikçe artmaktadır.

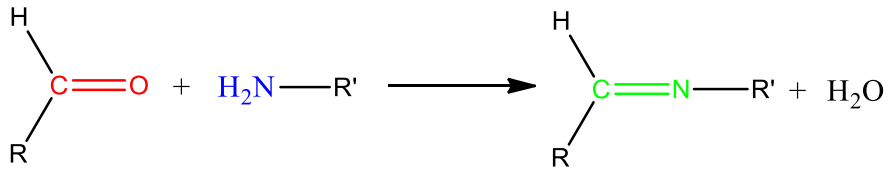
## 1.1 Schiff Bazları ve Genel Özellikleri

Schiff bazları IUPAC tarafından azot atomuna çifte bağ ile bağlı karbon atomu içeren imin grupları olarak tanımlanmakla birlikte azometinler olarak da bilinen bileşiklerdir (Şekil 1.1) [5]. Bu tür bileşikler ilk olarak 1860 yılında Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir.



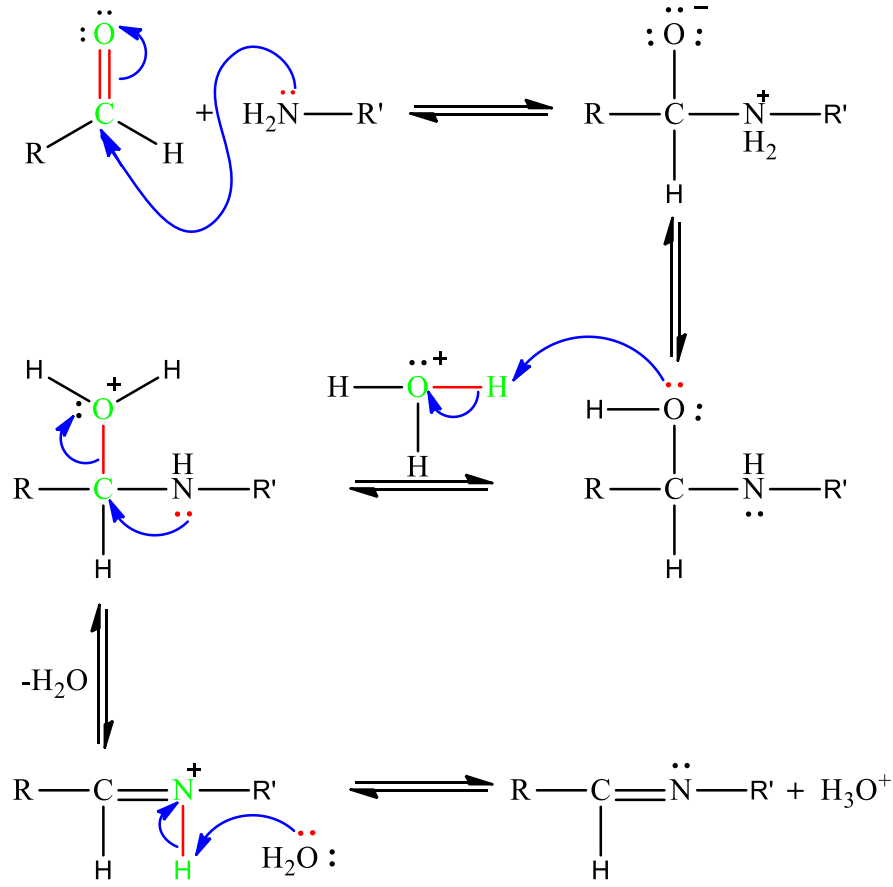
Şekil 1.1: Schiff bazlarının genel gösterimi (a), Schiff bazına bir örnek (b).

Primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve yapısında azometin ihtiva eden bu organik bileşikler “ayrıcalklı ligandlar” olarak nitelendirilmektedirler (Şekil 1.2) [6]. Schiff bazları, sentez aşamasında kullanılması muhtemel birçok aldehit, keton ve amin bileşiği bulunmasından dolayı geniş bir ürün yelpazesine sahiptirler. Günümüzde halen birçok araştırmacı yeni ve iyi düzenlenmiş Schiff bazlarının sentezi üzerine çalışmaktadır [7].



Şekil 1.2: Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi.

Schiff bazları genellikle imin oluşumu reaksiyonu üzerinden sentezlenir ve tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir (Şekil 1.3).

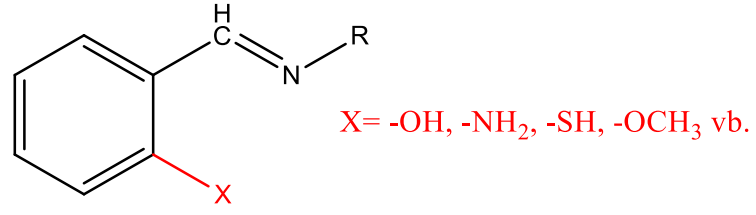


Şekil 1.3: İmin oluşumu reaksiyon mekanizması.

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'larda yavaş gerçekleşir ve genel olarak en hızlı gerçekleştiği pH aralığı 4 ve 5 arasındadır.

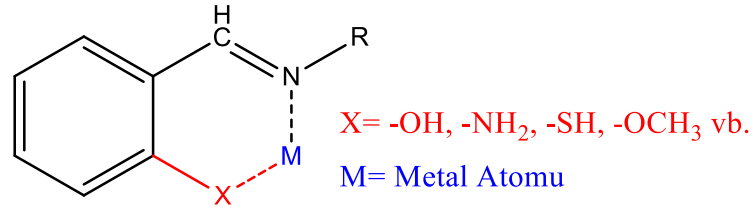
Yapılarında azometin grubu ihtiva etmelerinden dolayı Schiff bazları iyi bir elektron donör ligandı olarak bilinmektedirler. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Schiff bazları içinde en iyi elektron sağlayıcı özellikte olan ligandlar, azometin grubunun bağlı olduğu karbona komşu orto pozisyonunda -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH ve -OCH<sub>3</sub> gibi aktive edici fonksiyonel gruplar bulunduranlardır (Şekil 1.4).





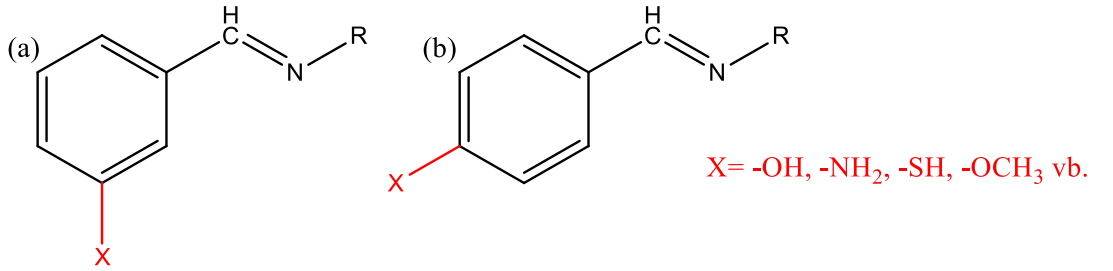
**Şekil 1.4:** Schiff bazında orto konumuna bağlı süstitüentler.

Metal atomları ile kompleks oluşumu esnasında Schiff bazlarında bulunan elektron donör atom ve süstitüe gruplar tarafından metal atomlarına elektron çiftleri sağlanmakta ve bu sayede metal ile metale koordine elektron çiftleri konformasyonel olarak kolayca etkileşerek kararlı kompleksler oluşturmaktadırlar (Şekil 1.5) [8].



**Şekil 1.5:** Orto konumundaki süstitüent sayesinde kararlı altılı halka benzeri yapının oluşumu.

Bu fonksiyonel grupların meta veya para konumunda olması durumunda ise elektron çiftlerinin metale yetişmesi mümkün değildir (Şekil 1.6).



**Şekil 1.6:** Schiff bazında meta konumunda (a), ve para konumunda (b) süstitüent bulunması.

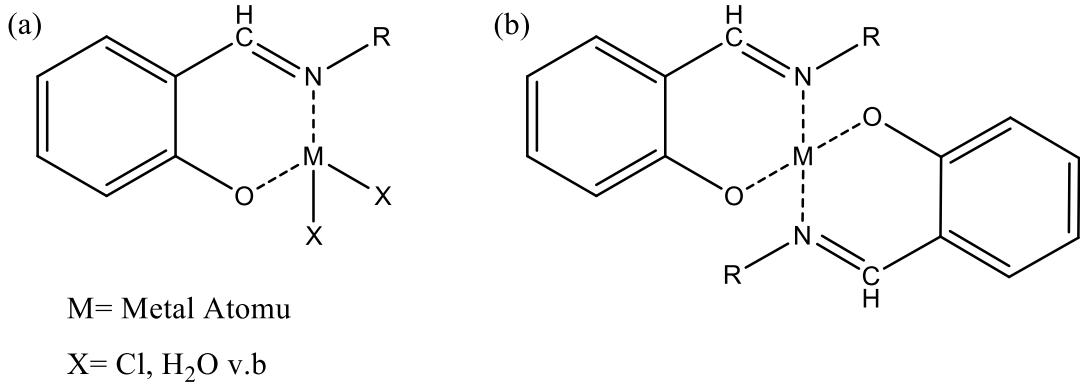
## 1.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligand olarak kullanılan Schiff bazları ile günümüze kadar birçok bilim adamı ilgilenmiş ve bunların çeşitli komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandlar, metal iyonuna elektron çiftleri verebilen Lewis bazları olarak ta düşünülebilirler. Ligandta bulunan azometin grubundaki azot atomu ortaklaşmamış elektron çifti bulundurduğu için elektron verici grup olup bazik karakterdedir. Bu gurup bir Schiff bazının metal ile oluşturacağı komplekste öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot atomunun ortaklaşmamış elektron çiftlerini verip metal iyonları ile koordinasyon yaparak daha kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde karbon-azot çifte (C=N) bağına yakın orto konumunda bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Bu fonksiyonel grubun kolayca hidrojen atomunu vererek negatif yüklü hale geçmesi kompleksleşme için istenilen bir durumdur. Orto konumundaki süstitüentnin negatif yüklü halde olması hem metale daha kolay elektron sağlayabilmesini hem de bağlı olduğu benzen halkasına daha fazla elektron sağlayarak orto konumunda bulunan imin fonksiyonel grubunu elektronca zenginleştirebilmesini sağlar. Bu açıdan bakınca hidroksil (-OH) grubunun orto konumunda olması büyük avantajdır [8].

Schiff bazı metal komplekslerinde Schiff bazlarını oluşturan organik kısım küçük moleküllerden başlayıp karmaşık moleküllere kadar uzanan geniş bir aralıkta değişkenlik göstermektedir. Günümüzde kesin olarak bilinmese de organik moleküllerin sayısının milyonlara ulaştığı tahmin edilmektedir. Birde buna metal kompleksleri eklenirse tüm organometalik bileşiklerin sayısını tahmin etmek bile zordur. Ligand özelliği göstermesi muhtemel bileşiklerin sayısı çok fazla olmasına rağmen bunların hepsinin metal kompleksi oluşturabileceği söylenemez. En çok bilinen ve üzerine çalışılmış ligandlar yapılarında donör atom olarak azot, oksijen ve kükürt bulunduranlardır [9].

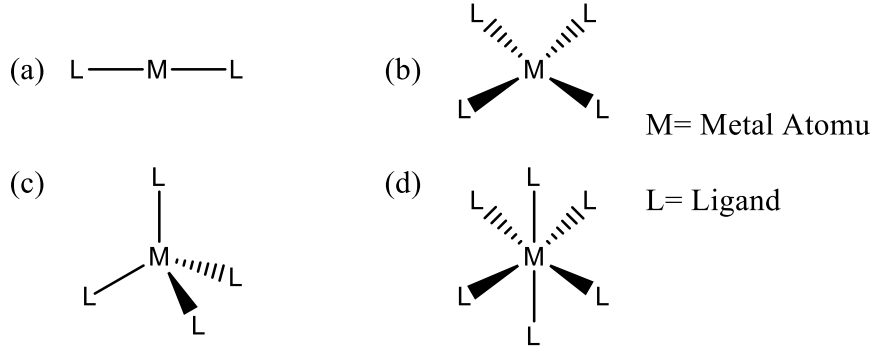
Organik ligandlarla bağ yapabilme özelliğine sahip onlarca metal atomu bulunmaktadır. Organik ligandlar bu metaller ile çeşitli konformasyonlarda doğrusal veya halkalı kompleksler oluştururlar. Dolayısıyla herhangi bir metal atomunun herhangi bir ligand molekülü ile kompleksleşmesi yeni üç boyutlu şekillerin ortaya çıkmasına neden olur. Bu ortaya çıkan kompleks bileşiklerin her biri yeni üç boyutlu ve elektronik özelliklerinden dolayı ligand halindeyken sahip olduğundan daha farklı kimyasal özelliklere sahip olurlar.

Geçmiş çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile nadiren 1:1 ve genellikle 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülmüştür (Şekil 1.7) [10].



**Şekil 1.7:** Bir metal ve bir ligand (a), bir metal ve iki ligandtan (b) oluşan kompleksler.

Elde edilecek olan kompleks bileşiklerin özellikleri ve üç boyutlu geometrisi kullanılan ligand ve metal iyonunun türüne, kompleksleşmenin gerçekleştiği çözücüye, sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişiklik gösterir. Schiff bazlarının +2 değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları genellikle doğrusal, kare düzlem, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir (Şekil 1.8) [11].



**Şekil 1.8:** Oluşması muhtemel doğrusal (a), kare düzlem (b), tetrahedral (c) ve oktahedral (d) geometrilerin.

### 1.2.1 Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Önemi ve Kullanım Alanları

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri biyolojik öneme haiz olmaları ve özel kimyasal yapıları sebebiyle araştırmacılar tarafından üzerinde çok çalışılmış ve her geçen gün daha fazla araştırmaya konu olan bileşiklerdir. Günümüzde metal komplekslerinin girmedığı alan yok denecek kadar azdır. Çoğu Schiff bazı metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antikanser, antitümör, antioksidant özelliklerden en az birine sahip olduğu daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir [12-15]. Bu sebeple geçiş metal komplekslerinin günlük hayatımızdaki önemi de her geçen gün artmaktadır. Ayrıca yapılarında hem elektron kabul edebilecek bir pozitif merkez (metal) ve elektron sağlayabilecek negatif merkezler (elektron donör atomlar) bulunduklarından katalizör olarak bir çok ticari ve endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar. [16]

Schiff bazı metal kompleksleri, tıpta ve eczacılıkta, bazı ilaçların sentez aşamasında, biyolojik sistemlerde, boyar maddelerin elde edilmesinde, kozmetikte sektöründe, tarım alanında, polimerlerin sentezlenmesinde, plastik sanayisinde, elektronik endüstrisinde, uçak sanayisinde, analitik kimya ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli alanlarda git gide artan bir öneme ve kullanım alanına sahip maddelerdir [17-19]. Örneklendirmek gerekirse salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin tepkimesi sonucu oluşan salisilidenaminler çok kompleks bir sistem olan pridoksal ve B1 vitaminlerinin yapılarının aydınlatılmasında model olarak kullanılmıştır. Farmokolojik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle kemoterapi alanında da kullanılmaktadırlar. Schiff bazları, genel özellikleri itibarı ile renkli ve saydam

katılardır. Bu özellikleri sebebiyle boya endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler [20]. Ayrıca kozmetik sektöründe de geniş kullanım alanları mevcuttur.

Bunların dışında bu bileşikler biyokimya ve analitik kimya alanlarında da gittikçe artan bir öneme sahiptir. Çünkü bu metal komplekslerinin biyokimyada sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu ve antitümör aktiviteye sahip olması gibi özelliklerinin yanında analitik kimyada da bazı geçiş metal iyonlarına karşı aktivite göstererek spektrofotometrik reaktif olarak kullanılabilirler anlaşılmıştır [21-23]. Elektronik gösteri sistemleri içinde büyük bir önem teşkil etmektedirler. Schiff bazları erime noktalarının belli olmasından dolayı karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks oluşturabilmeleri sayesinde metal miktarı tayinlerinde de kullanılmaktadırlar [24].

### **1.2.2 Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri**

Schiff bazları biyolojik sistemlere etki edebilen oldukça önemli bileşiklerdir. Günümüzde, biyolojik sistemler için bu denli önemli olmasından dolayı Schiff bazları ve onların metal komplekslerine olan ilgi oldukça fazladır. Schiff bazlarının aminoasit sentezinde aldıkları rol en önemli biyolojik aktivitelerinden biridir. [25]

Schiff bazları, enzimlerin karbonil ve azot fonksiyonel grubu bulunduran substratlarla tepkimeye girdiği çeşitli enzimatik reaksiyonlarda da önemli ara bileşikler olarak rol almaktadırlar [26].

1963 yılında metal komplekslerinin kanser hücrelerine karşı gösterdikleri iyileştirici etkiler belirlendiğinden beri, bu bileşikler kanser tedavisinde önemli bir role sahiptirler. Günümüzde kanser ilacı olarak kullanılmakta olan platin komplekslerinin antitümör aktiviteye sahip oldukları 1969 yılında belirlenmiştir [27]. Bunun üzerine Schiff bazı metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri üzerine yapılan çalışmalar ivme kazanmış ve daha da önemli hale gelmiştir. Daha sonraları 1990'lı yıllarda Avrupa Bilim Kurulu 'Biyolojik Sistemlerde Metal Kimyası' başlıklı bir program başlatıp özellikle kompleks bileşikler ve bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin çalışılmasını destekleyerek bu alana olan ilgiyi arttırmıştır. Özellikle son zamanlarda Schiff bazı metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri üzerine çok

fazla sayıda çalışma yapılmakta ve ilaç etken maddesi olarak kullanılması muhtemel yeni metal kompleksleri sentezlenmektedir.

### **1.3 Teorik Kimya**

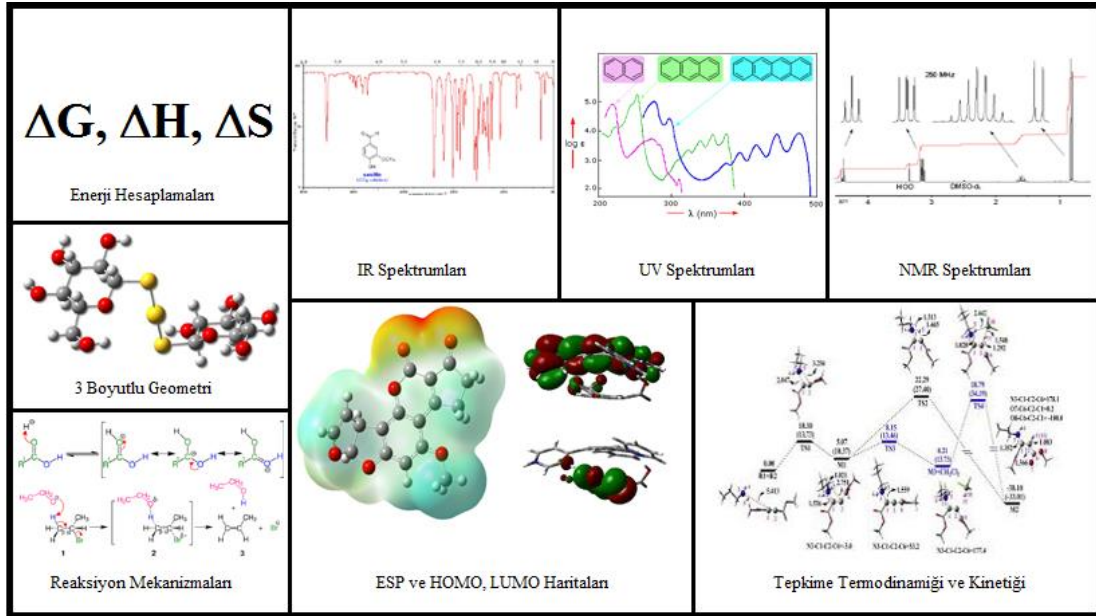
Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlayan, moleküllerin yapılarını ve kimyasal reaksiyonlarını temel fizik kanunlarına dayanarak açıklayan bilim dalıdır [28].

#### **1.3.1 Hesaplamalı Kimya**

Hesaplamalı kimya teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygulayarak kimyasal problemleri bilgisayar ve bilgisayar programları yardımı ile çözmeyi amaçlayan bilim dalıdır. Yani hesaplamalı kimya teorik kimya ile deneysel kimya arasında bir köprü vazifesi görür. Hesaplamalı kimyada, bilgisayar ortamında modellenen molekül sistemlerinin özellikleri ve davranışları kuantum ya da klasik fizik denklemlerinin uygun yazılımlarla çözülmesi ile belirlenir [29].

1950'lerden itibaren moleküler sistemlerde kuantum kimyasal hesaplamaların yaklaşık olarak yapılmasının mümkün olabileceği ve bu hesaplama sonuçları ile deneysel sonuçların desteklenebileceği bilinse de, bu ancak son 50 yılda çok hızlı gelişen bilgisayar teknolojisi ile mümkün olmuştur. Son zamanlarda hızla gelişen bilgisayar teknolojisi bugün, bundan on sene önce yaptığımız bir işlemde yüz milyon defa daha karmaşık bir işlemi yapabileme imkânı sağlamaktadır. Geçmişten günümüze teknoloji ile doğru orantılı olarak gelişen her yeni nesil bilgisayar daha karmaşık hesaplamaların makul süreler içerisinde yapılabilmesini sağlamıştır. Artık araştırmacılar hesaplamalı kimya yöntemlerini kullanarak aşağıdaki sorulara küçük moleküllerden büyük karmaşık sistemlere kadar uzanan bir spektrumda değişik hassasiyetlerde cevap bulabilmektedirler. (Şekil 1.9).

- Bir molekülün enerjisi kaç kkal/mol'dür?
- Bir molekülün en kararlı olduğu 3 boyutlu geometri hangisidir?
- En olası reaksiyon mekanizması hangisidir?
- Molekül içindeki yük dağılımı nasıldır?
- Molekül içindeki atom ve atom gruplarının yaptıkları dönme ve titreşim hareketleri nasıldır?
- Atomlar arasındaki bağlardan hangisi en güçlüdür veya hangisi en kolay kırılabilir?
- Bir dizi molekül içinde en kararlı olanı hangisidir?



Şekil 1.9: Hesaplamalı kimya ile bulunabilecek özelliklerden bazıları.

Günümüzde bunlara benzer daha birçok soru hesapsal kimya yardımıyla rahatlıkla cevaplanabilmektedir.

Hesaplamalı kimya temel kimyasal olayları anlamada her geçen gün yeni ufuklar açmaya devam etmektedir. Günümüzde modern bilgisayarların yüksek işlem kapasitesi ve yüksek çözünürlüklerdeki görüntü olanaklarından faydalanılarak moleküler düzeyde merak edilen pek çok sorunun cevabını almak mümkündür. Ancak görünen o ki hızla gelişen bilgisayar teknolojisi bugüne kadar daha temel ve

basit molekülleri çalışan araştırmacıları bunlarla yetinmeyip yeni yöntemler bulmaya ve daha karmaşık sistemleri çözmeye yöneltmektedir [30].

2013 yılında Martin Karplus, Michael Levitt ve Arieh Warshel isimli bilim adamları “Karmaşık kimyasal sistemler için ölçek bazlı modellerin geliştirilmesi...” konusu üzerine yaptıkları çalışma ile Nobel Kimya ödülünün sahibi olmuşlardır [30]. Bu 3 araştırmacı yeni algoritmalar üreterek bir molükülün kuantum mekaniğinin baskın olduğu özellikleri kuantum mekaniği ile klasik mekaniğin baskın olduğu özellikleri klasik mekanik ile hesaplayabilen yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.10). Klasik mekanik ile kuantum mekaniğini bir araya getirerek daha önce incelenmesi mümkün olmayan reaksiyonların an be an incelenmesini mümkün hale getirmişlerdir. Aynı zamanda kompleks sistemler için hem bilgisayar gücünü hem de hesaplama süresini daha makul bir seviyeye indirmişlerdir.

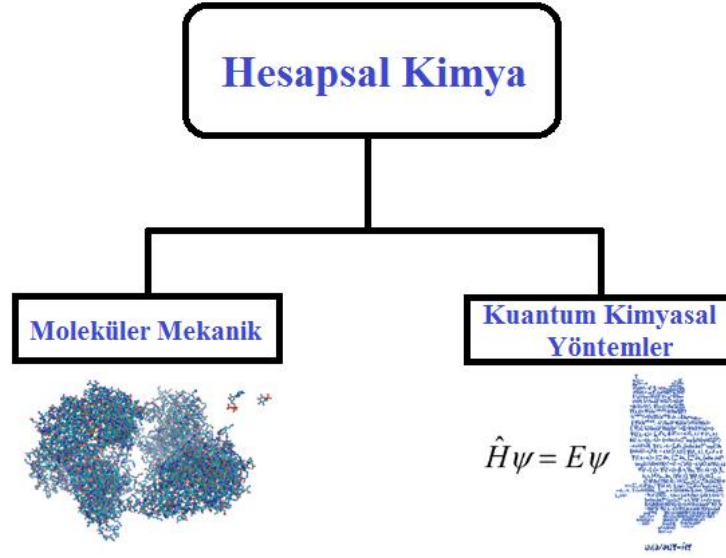


Şekil 1.10: 2013 Nobel sunumunda klasik mekanik ve kuantum mekaniğinin nasıl bir araya geldiğini anlatmak için kullanılan mizahi bir anlatım.

([http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html))

Günümüzde yapılacak olan deneysel çalışmaları desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan moleküller hakkında önceden bilgi sahibi olmak amacıyla hesaplamalı yöntemlerden faydalanacak olan araştırmacılar için iki farklı seçenek mevcuttur (Şekil 1.11). Çalışılacak olan moleküllerin büyüklüğüne ve bu moleküller hakkında elde edilmek istenen bilginin hassasiyetine göre bunlardan biri seçilmelidir [31].





Şekil 1.11: Hesaplamalı kimya yöntemleri.

### 1.3.1.1 Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik hesaplamaları klasik mekanik metotları molekülle uygulanarak gerçekleştirilir. Bu yöntemde moleküler sistemin enerjisi molekül içi ve moleküller arası etkileşimler dikkate alınarak hesaplanır. Atomlar küreler olarak, kimyasal bağlar ise yaylar olarak düşünülür ve atomlar arasındaki bağ sayısına göre (tekli, ikili, üçlü) yayların sertliğinin değişmesi gibi bağ özelliklerinin değiştiği varsayılır. Moleküllerde birbirine bağlı atomlar arasında farklı etkileşimler meydana gelebilmektedir. Bu yüzden sistemin toplam enerjisini doğruya en yakın şekilde hesaplayabilmek için mümkün olabilecek tüm etkileşimler göz önünde bulundurulmalıdır. Her bir enerji terimini hesaplamada kullanılan eşitliklerin tamamı ve birleştirilmiş parametreler kuvvet alanı (force field) olarak adlandırılmaktadır. Moleküler mekanik metotlarında farklı molekül türleri için geliştirilmiş farklı kuvvet alanları bulunmaktadır [32].

Moleküler mekanik metotlar diğerlerine nazaran daha hızlı olması sebebiyle özellikle büyük moleküllerin hesaplanmasında tercih edilmektedir. Fakat birçok kimyasal bileşik için parametrelerin eksik olması bu metodun en büyük dezavantajlarından biridir. Bir diğer dezavantajı ise elektron etkileşimlerini ve orbital

hesaplamalarını ihmal etmesidir. Bu sebepten ötürü moleküler mekanik hesaplamaları moleküllerin reaktivitesi ve kimyasal reaksiyonlar üzerine yapılan çalışmalar için uygun bir metod değildir [33].

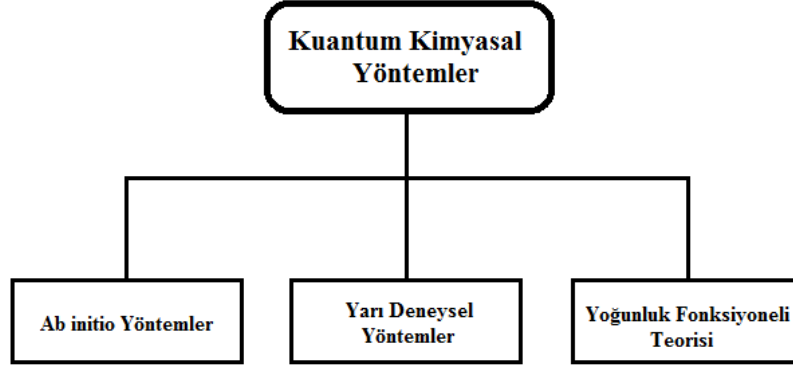
### 1.3.1.2 Kuantum Mekanığı

Moleküllerin enerjileri ve üç boyutlu geometrileri saptanırken kuantum mekaniğı kurallarının kullanıldığı yöntemlerdir. Kuantum kimyasal hesaplamaların temeli schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır (Şekil 1.12) [34].

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Şekil 1.12: Schrödinger denklemi.

Schrödinger denklemi, atomların ve moleküllerin tüm yapısal özellikleriyle sahip oldukları enerji arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir dalga denklemi olup, sadece hidrojen atomu için tam çözümü yapılabilmektedir ve bu çözüm de sadece herhangi bir relativistik etkileşimin olmadığı ortam için geçerlidir. Daha karmaşık çok atomlu sistemler için kuantum kimyasal hesaplamalar bazı ihmaller yapılarak gerçekleştirilir ve yaklaşık sonuçlar elde edilir [35]. Buna rağmen kuantum kimyasal hesaplamalar günümüzde kimyasal problemlerin çözümünde önemli bir yere sahiptirler. Kuantum mekaniğı hesaplamalarında kullanılacak üç tane yöntem mevcuttur (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: Kuantum kimyasal yöntemler.

#### 1.3.1.2.1 Ab Initio Yöntemler

Ab initio Latince “en baştan” anlamına gelmektedir. Ab initio yöntemlerde denklemler deneysel veriler kullanılmadan tamamen kuantum teorisinin prensiplerine uygun olarak türetilirler. Yalnızca karmaşık bir fonksiyonun daha basit bir fonksiyona indirgenmesi gibi çeşitli seviyelerde matematiksel yaklaşımlar yaparak çözüme ulaşmaya çalışır. Ab initio hesaplamaları ile genel olarak çok iyi sonuçlar elde edilebilir ve hesaplanan moleküller küçüldükçe nitel sonuçların doğruluğu artar hesaplama süresi ise kısalmıştır [36].

#### 1.3.1.2.2 Yarı Deneysel Yöntemler

Büyük ve karmaşık moleküllerin Ab initio metodlar kullanılarak hesaplamaları çok güçlü bilgisayarlar ve fazla zaman gerektirdiğinden Semi-Empirical (yarı deneysel) metodlar geliştirilmiştir. Yarı deneysel metodlarda kuantum mekaniği prensiplerini kullansa da Ab initio metodlardan farkı olarak schrödinger denklemini çözerken çok fazla miktarda yaklaşımlar yapmasıdır. Semi empirical metodlarda yapılan yaklaşımlardan biride schrödinger denkleminde bazı matematiksel fonksiyonların yerine deneysel verilerden elde edilen parametrelerin kullanılmasıdır. İşlemlerinde hem teorik hem de deneysel veriler kullanıldığı için semi-empirical (yarı deneysel) adını almıştır. Bu yapılan yaklaşımlar sonucu olarak semi-empirical metodlar ile yapılan hesaplamalar Ab initio metodlara kıyasla çok daha kısa zaman alırlar [37].

### 1.3.1.2.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları ile diğer metotlar arasında çok elektronlu sistemlere bakış açısı cinsinden çok büyük farklılıklar vardır. DFT diğer metotlar gibi tek bir elektronun hareketi ile ilgilenmez, bunun yerine lokalize olmuş elektron yoğunlukları ile ilgilenir. Diğer metotlarda kullanılan sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerine DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri kullanılır [38].

DFT yöntemleri birçok açıdan Ab initio yöntemlerine benzeselerde Ab initio yöntemleri kadar bilgisayar zamanı kullanmazlar. DFT yöntemini çekici kılan en önemli özelliği ise hesaplamalarında elektron korelasyonunu da kullanmasıdır. DFT yöntemleri ile yapılan hesaplamaların diğer yöntemlerle yapılan hesaplamalara nazaran daha kısa sürmesi ve elektron korelasyonunu hesaba katan sonuçlar vermesi göz önünde bulundurularak DFT yöntemlerinin diğer yöntemlerden daha üstün olduğu söylenebilir [39].

## 1.4 Hesaplamalı Kimya ile Deneysel Kimya Arasındaki İlişki

Kimya geçmişten günümüze deneysel bir bilim dalı olarak süregelmiştir ve kimya denince akla laboratuvar ve deneyler gelmektedir. Deneysel kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışma yapabilmek için ya laboratuvarda sentezlenebilmesi ya da doğada doğal olarak bulunup bulunduğu kaynaktan izole edilebilmesi gerekmektedir. Bu iki şarttan biri sağlanmadığı sürece hiçbir bileşik üzerine deneysel bir çalışma yapılamaz.

Kimyasal sistemler, birbiriyle sürekli etkileşim içerisinde bulunan onlarca, yüzlerce, hatta çoğu zaman da sayılamayacak kadar çok parçacıktan meydana gelirler. Etkileşimde bulunan parçacıkların birbiriyle olan çarpışmalarının sonucunda kimyasal tepkimeler meydana gelirler. Araştırmacılar ise bu olayların arkasında yatan sebepleri araştırır ve bunu yaparken de genel olarak deneysel yöntemlere başvururlar. Bunun yanında deney yaparken veya daha sonrasında birçok spektroskopik cihazdan yararlanırlar.

Hesaplamalı kimyada tıpkı spektroskopik cihazlar gibi deneysel kimyaya bir takım kolaylıklar sağlar ve yol gösterir. Hesaplamalı kimya ile deneysel kimya arasında ilişki aşağıdaki gibi özetlenebilir (Şekil 1.14).

- Bir madde laboratuvarında sentezlenmeden önce o madde veya reaksiyon hakkında ön bilgi edinilebilir.
- Bir deney sonucunda elde edilen verilerin anlaşılmasına ve yorumlanmasına yardımcı olur.
- Reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde izolasyonu mümkün olmayan geçiş komplekslerinin modellenerek daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur.



**Şekil 1.14:** Deneysel kimya ve hesaplamalı kimya çalışan bilim adamlarının arasındaki ilişkiyi gösteren bir kare. ([http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html))

## 2. ARAÇLAR VE YÖNTEM

### Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligand sentezinde kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından ticari olarak satın alınmış ve ileri bir saflaştırma yapılmaksızın kullanılmışlardır.

### Kullanılan Aletler

NMR ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent Technologies marka 400 MHz'lik Sıvı NMR Spektrometresi ile alınmıştır.

Infrared ölçümleri Perkin-Elmer Spektrum 65 cihazı Elmas ATR aparatı ve hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0.015 mm olan CaF<sub>2</sub> sıvı hücresi ile alınmıştır.

Tartım işlemleri SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyet 0,1 mg, standart sapması  $\leq$  0,1 mg olan elektronik terzide gerçekleştirilmiştir.

Magnetik karıştırıcı, IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı ve Wisestir MSH 20A cihazı kullanılmıştır.

Erime noktaları BUCHI Melting Point M-560 cihazı ile belirlenmiştir.

Döner buharlaştırıcı, BUCHI Rotavapor R-200 cihazı kullanılmıştır.

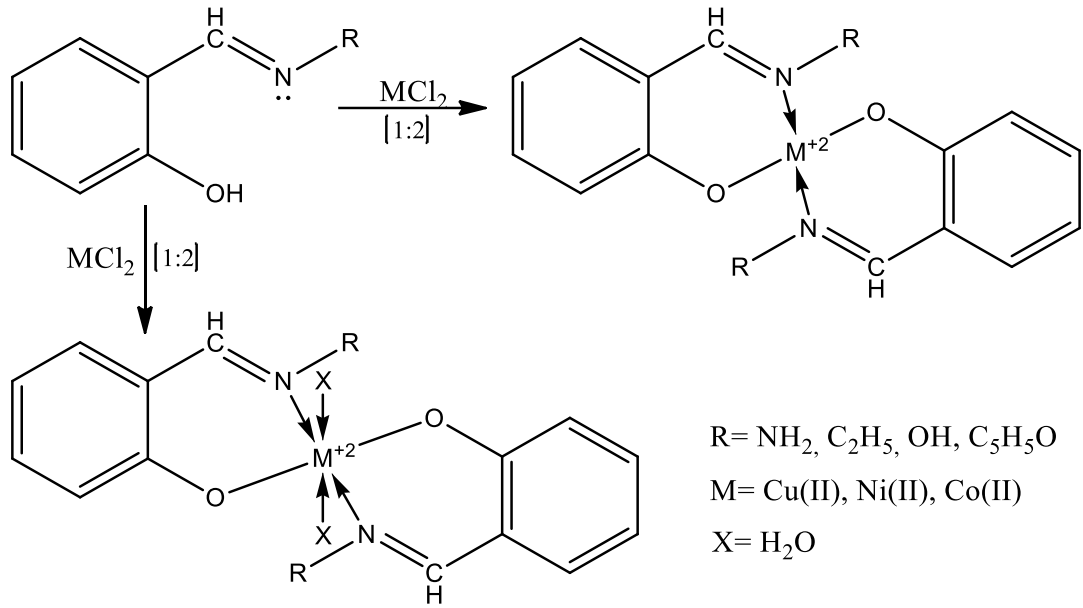
Hacim belirleme işlemleri için NICHIRYO Le (1000  $\mu$ L) marka otomatik pipet kullanılmıştır.

## 2.1 Yöntem

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama hesapsal işlemleri, ikinci aşama ise deneysel işlemleri içermektedir.

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları doğrusal, kare-düzlem, tetrahedral, üçgen bipiramit veya oktahedral geometrilere olabilmekte ve hangi yapının oluşacağı genellikle önceden tahmin edilememektedir. Bunun dışında kullanılan çözücü, metal tuzu, sıcaklık, pH vb. gibi parametrelerde oluşacak kompleksin üç boyutlu yapısını doğrudan etkilemektedir. Bu parametrelere bağlı olarak kompleksin moleküler yapısı için birçok ihtimalden bahsetmek mümkün olabilmektedir (Şekil 2.1). Bu denli çok sayıda ihtimal olması nedeniyle herhangi bir Schiff bazı ile hangi metalin hangi oranda ve hangi geometride metal kompleksi oluşturabileceğini tahmin etmek çok zordur. Bu ihtimallerin deneysel olarak hepsinin denenmesi ve birçoğunun doğal olarak olumsuz sonuçlanması para ve zaman kaybına yol açmasının yanında kullanılan kimyasallardan dolayı çevreye de zarar vermektedir. Deneysel çalışmalara geçmeden evvel bu komplekslerin uygun bilgisayar programlarıyla modellenerek en olası metal komplekslerinin üzerinde yoğunlaşılması gereksiz yere zaman ve kimyasal kaybını engelleyecektir.

Bu çalışmada salisaldehit türevi olan imin fonksiyonel grubuna sahip olan ligandların kobalt (Co), bakır (Cu) ve nikel (Ni) geçiş metalleriyle oluşturacağı komplekslerin ihtimal dahilindeki bütün geometrileri, GaussView05 yazılımı kullanılarak modellenmiştir. Daha sonra hazırlanan bütün kompleks modelleri için Gaussian09 yazılımı kullanılarak DFT/B3LYP 6-31\*(d,p) seviyelerinde gaz ve çözücü ortamında geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş kompleks geometrilerinin serbest Gibbs enerjileri karşılaştırılarak hangi geometrideki yapının veya yapıların üzerinde durulması gerektiğine karar verilmiştir. Bu geometrilerde bir metal kompleksi sentezlenmek üzere hedefe yönelik ligand ve metal kompleksi sentezleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve hesapsal sonuçlar karşılaştırılarak modelleme sonuçlarının önermiş olduğu kararlı komplekslerin deney sonucunda elde edilen yapılar ile ne kadar uyduğu tartışılmıştır.



Şekil 2.1: Modellenen muhtemel metal kompleksleri.

### 2.1.1 Hesapsal Detaylar

Hesaplamalar, Balıkesir Üniversitesi'nde bulunan 8 çekirdekli işlemci ve 8 GB ön belleğe sahip olan bir bilgisayarda ve ABD Mississippi'de bulunan MCSR (Mississippi Center for Supercomputing Research) kuruluşundaki Sequoia adında 138 çekirdekli 30 TB fiziksel belleğe sahip olan süper bilgisayarda gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyon işlemleri Gaussian 09 yazılımı ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar 6-31+g(d,p) temel küme seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işleminden önce ligandların en kararlı üç boyutlu geometrilerinin tespit edilmesi adına AM1 düzeyinde potansiyel enerji diyagramları hesaplanmıştır. Buradan elde edilen en düşük enerjili konformasyon ile kompleks yapılarının optimizasyonlarına geçilmiştir.



### 2.1.1.1 Hesaplama Kullanılan Metodoloji

Bu çalışmada hangi kompleks yapısının ligand tarafından tercih edileceğine termodinamik bir bakış açısı ile karar verilmiştir. Kompleksleşme reaksiyonunda girenler ve ürünler tarafında bulunan her bir tür ayrı ayrı optimize edilerek en kararlı geometrileri belirlenmiştir. Elde edilen enerji değerleri “atomic unit (Hartree)” birimi cinsinden olduğundan bu değerler kcal/mol birimine dönüştürülmek için 627,5095 rakamıyla çarpılmıştır. Böylece kompleksleşme reaksiyonunda yer alan her bir molekülün  $\Delta G$  değeri belirlenmiş olur. Termodinamik yasalarına göre denge reaksiyonlarında serbest Gibbs enerjileri biliniyorsa denge sabiti ( $K_D$ ) hesaplanabilir (Şekil 2.2). Dolayısıyla kompleksleşme reaksiyonunda sağa doğru ürün oluşturma eğilimi serbest Gibbs enerjilerinden yola çıkılarak tahmin edilebilir.



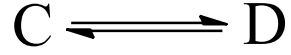
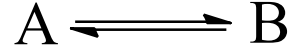
$$\Delta G_B - \Delta G_A = -RT \ln K_D$$

**Şekil 2.2:** Bir reaksiyonun denge sabiti ile ( $K_D$ ) serbest Gibbs enerjisi arasındaki formül.

Şekil 2.2’den de anlaşılacağı gibi ürünler tarafında bulunan türlerin serbest Gibbs enerjilerinin toplamı reaktifler tarafındaki türlerin serbest Gibbs enerjileri toplamından ne kadar küçükse denge o kadar ürünler yönüne doğru kayar.

Birden fazla reaksiyon için  $\Delta G$  değerleri belirlendikten sonra hangi ürünün termodinamik olarak oluşma ihtimalinin daha yüksek olduğu hakkında yorumda bulunabilir (Şekil 2.3).

Bir ligandın bakır ve kobalt gibi iki farklı metal ile oluşturduğu kompleks  $\Delta G$  enerjileri karşılaştırılmaz. Çünkü bunlar iki farklı komplekstir. Ancak aynı türden aynı sayıda atom içeren molekül yapılarının  $\Delta G$  değerleri karşılaştırılabilir. (orto nitro fenol ile para nitro fenol gibi). Bu çalışmada farklı türden atomlar içeren komplekslerin oluşma eğilimlerinin termodinamik açıdan incelenebilmesi için farklı bir metodoloji geliştirilmiştir.



$$\Delta G_B - \Delta G_A = \Delta\Delta G_1$$

$$\Delta G_D - \Delta G_C = \Delta\Delta G_2$$

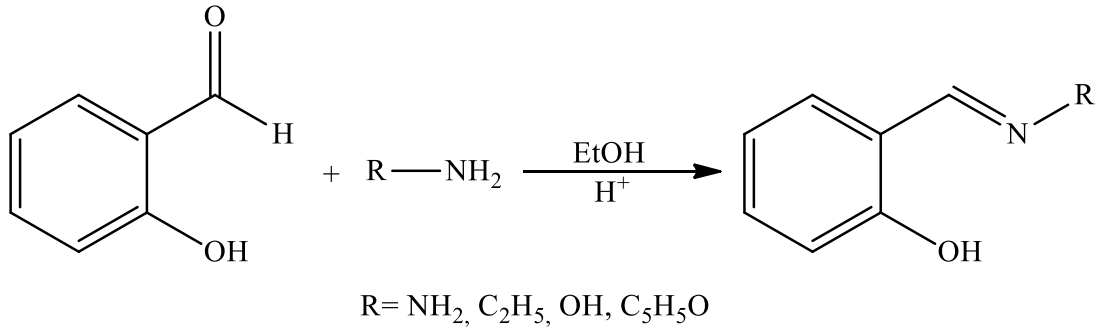
**Şekil 2.3:** İki reaksiyon arasındaki  $\Delta G$  değerlerinin kıyaslanması.

Şekil 2.3'te hesaplanan  $\Delta\Delta G_1$  ve  $\Delta\Delta G_2$  değerlerinin karşılaştırılması sonucunda hangi reaksiyonun termodinamik olarak ürün oluşturmaya daha istekli olduğu konusunda bilgi edinilebilir.  $\Delta\Delta G$  değeri ne kadar küçük hesaplanırsa bu kompleksleşmenin o denli termodinamik olarak ürünler yönünde ilerleme eğiliminde olduğunu gösterecektir. Dolayısıyla farklı kompleksleşmeler bu metodoloji ile karşılaştırılabilir.

## 2.1.2 Deneysel Detaylar

### 2.1.2.1 Kompleksleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Ligandların Sentez Yöntemi

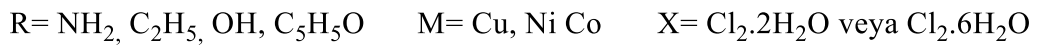
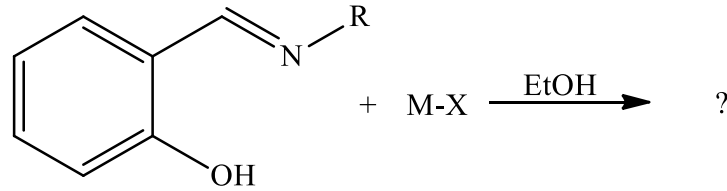
Ligandların sentez aşamasında kullanılan salisilaldehitten ve amin türevlerinden 0,01'er mol alınarak etanol içerisinde seyreltik asetik asetik katalizörlüğünde reflüks edildi. Daha sonra çöken ürün süzüldü ve elde edilen madde uygun çözücüde kristallendirildi (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4:** Ligandlar sentezlenirken kullanılan reaksiyonun genel gösterimi.

### 2.1.2.2 Komplekslerin Sentez Yöntemi

Ligandlardan 0,02, metal tuzlarından 0,01'er mol alınarak ayrı ayrı etanol içinde çözüldü. Belirli bir sıcaklıkta metal tuzu çözeltisi ligand çözeltisi üzerine eklendi. 2 saatlik bir karıştırma işleminden sonra çözücünün fazlası uzaklaşsın diye oda sıcaklığında bekletildi ve ürün çöktürüldü. Daha sonra kalan az miktarda çözücünün içinden kristaller süzülerek alındı (Şekil 2.5).

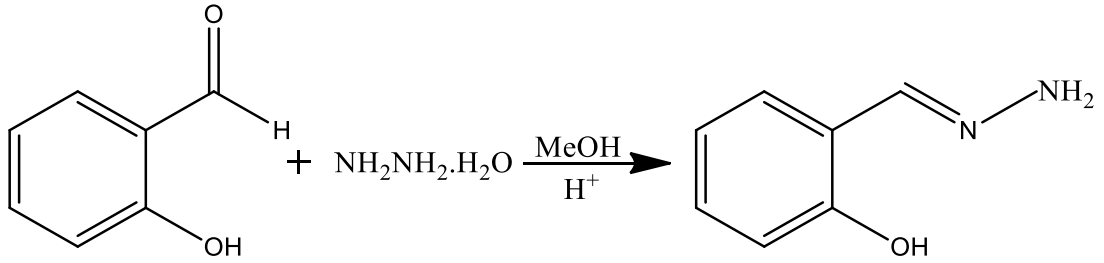


**Şekil 2.5:** Kompleksleşme reaksiyonunun genel gösterimi.

### 3. BULGULAR

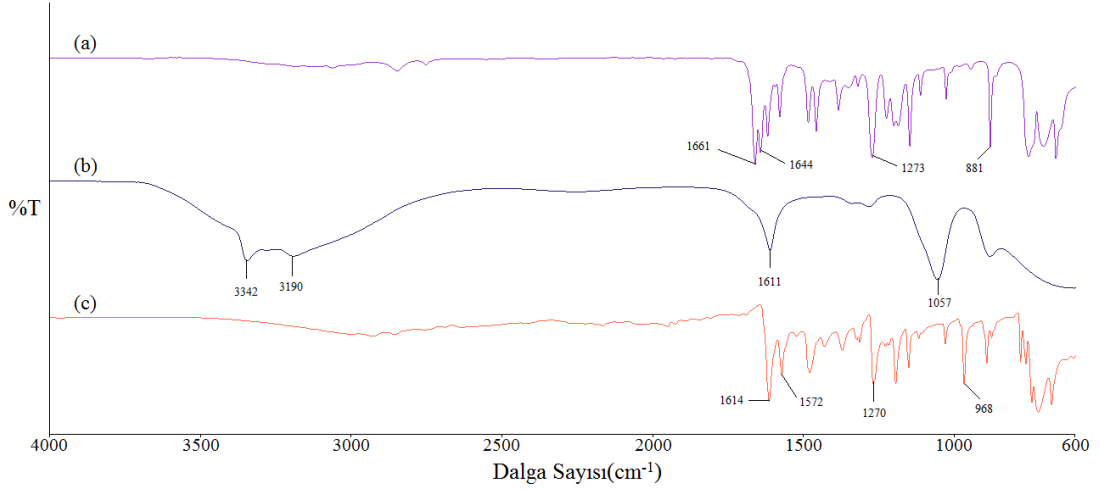
#### 3.1 Çalışmada Kullanılan Ligandların Sentezi

##### 3.1.1 SH Lingandının Sentezi



Şekil 3.1: SH ligandının reaksiyonu.

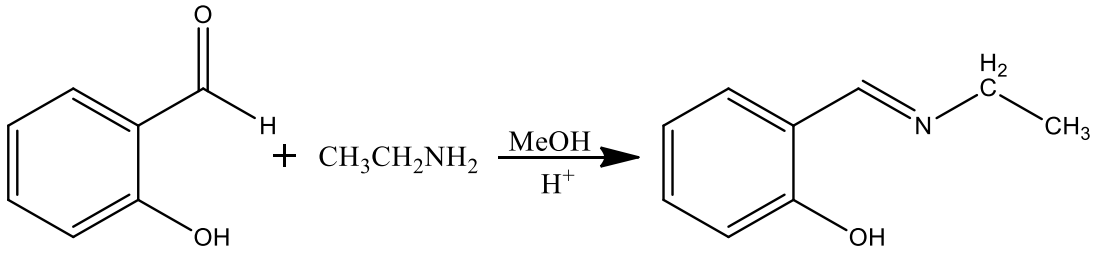
0,01 mol (1,07 ml) salisilaldehit, 0,01 mol (0,48 ml) hidrazin hidrat ve 1-2 damla seyreltik asetik asit, 25 ml metanol içerisinde karıştırılarak 4 saat boyunca reflüks edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzüldü ve daha sonra etanol içinde kristalendirilerek parlak sarı renkli kristaller elde edildi.



**Şekil 3.2:** Salisilaldehitin (a), hidrazin hidratın (b), SH ligandının (b) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyuna isteye bağlı olarak kaydırılmıştır)

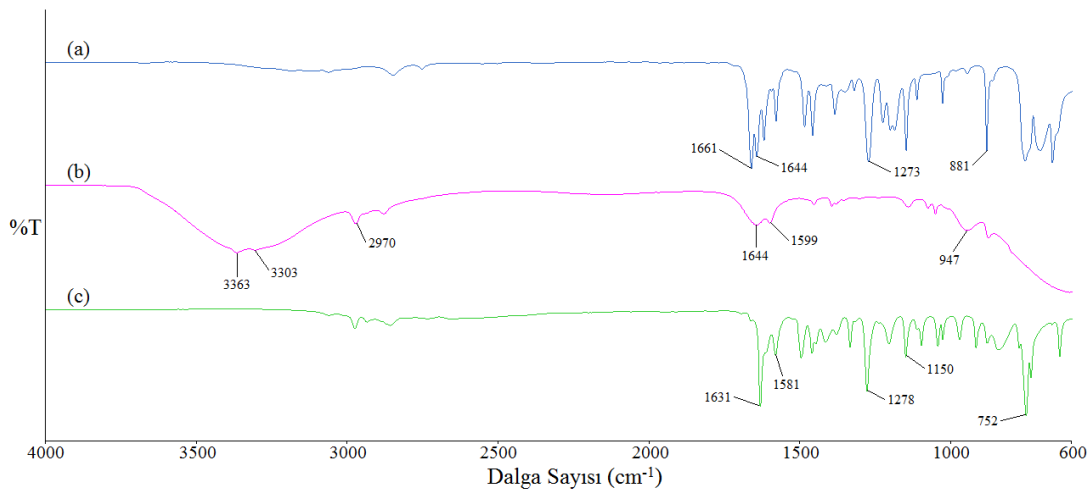
Yapılan sentez sonucu ligandın oluşup oluşmadığını anlayabilmek adına giriş maddelerinin ve oluşan ürünün IR spektrumları alınarak karşılaştırılmıştır. Giriş maddelerinin fonksiyonel gruplarına bağlı olarak meydana gelen titreşim bantlarının bazılarının kaybolması veya yeni bazı absorpsiyon bantlarının oluşmasına bakılarak ürünün sentezlenip sentezlenmediğine karar verilmiştir. Hidrazin hidratın spektrumuna bakıldığında  $3342$  ve  $3290$   $\text{cm}^{-1}$  deki N-H simetrik ve asimetrik gerilmelerinden kaynaklanan piklerin ve salisilaldehitin  $1661$   $\text{cm}^{-1}$  deki karbonil gerilme bandı ligand spektrumunda kaybolmuştur. Bunun yerine  $1614$   $\text{cm}^{-1}$  de imin ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) gerilmesinden kaynaklanan absorpsiyon bandının ortaya çıkması ligand sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

### 3.1.2 ES Ligandının Sentezi



Şekil 3.3: ES ligandının reaksiyonu.

0,01 mol (1,07 ml) salisilaldehit, 0,01 mol (0,66 ml) etil amin ve 1-2 damla seyreltik asetik asit 25 ml metanol içerisinde karıştırılarak 6 saat boyunca reflüks edildi. Daha sonra ortamdan metanol uzaklaştırılarak turuncu yağimsı bir madde olan ürün elde edildi.

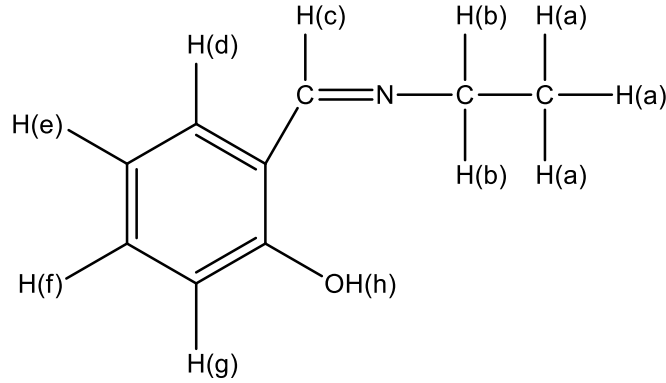


Şekil 3.4: Salisilaldehitin (a), etil aminin (b), ES ligandının (c) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

Giriş maddelerinin ve sentezlenen ligandın IR spektrumları alınarak bu spektrumlar Şekil 3.4'de karşılaştırılmıştır. Etil aminin spektrumuna bakıldığında 3363 ve 3303 cm<sup>-1</sup> de N-H simetrik ve asimetric gerilmelerinden kaynaklanan absorpsiyon bandları görülmektedir. Salisilaldehitin spektrumuna bakıldığında 1661 cm<sup>-1</sup> de karbonile ait gerime bandı gözlenmektedir. Oluşan ürünün spektrumuna bakıldığında ise etil amin ve salisilaldehitin fonksiyonel gruplarından kaynaklanan

gerilme bandlarının kaybolduğu ve bunların yerine ligandın fonksiyonel grubu olan iminden kaynaklanan  $1631\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandının ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bu da bize ligant sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Sentezlenen ligandın NMR spektrumları alınarak elde edilen bulgular Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.

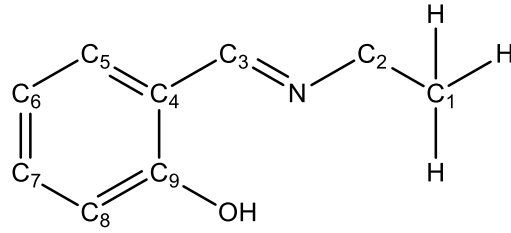


**Şekil 3.5:** ES ligandının yapısındaki hidrojen türleri.

Şekil 3.5’te gösterildiği gibi ES ligandının yapısında 8 tür hidrojen vardır. Bunlardan 4 tanesi aromatik olduklarından dolayı 7 ppm civarında kimyasal kaymaları görülmektedir. Hidroksil fonksiyonel grubuna ait hidrojen değişkendir. İmin fonksiyonel grubuna ait hidrojenin kimyasal kayma değeri 8-9 ppm aralığında gözlemlenmiştir.  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının hidrojenlerine ait kimyasal kayma değerleri ise sırası ile 3-4 ppm ve 1-2 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

**Tablo 3.1:** ES ligandının H-NMR sonuçları.

	<b>Kimyasal Kayma (ppm)</b>	<b>İntegrasyon</b>	<b>Yarılma</b>
<b>H(a)</b>	1,3	3	Triplet
<b>H(b)</b>	3,6	2	Kuartet
<b>H(c)</b>	8,3	1	Singlet
<b>H(d)</b>	7,5	1	Dublet
<b>H(e)</b>	6,8	1	Triplet
<b>H(f)</b>	7,3	1	Triplet
<b>H(g)</b>	7,0	1	Dublet
<b>H(h)</b>	9,9	1	Değişken



**Şekil 3.6:** ES ligandının yapısındaki karbon türleri.

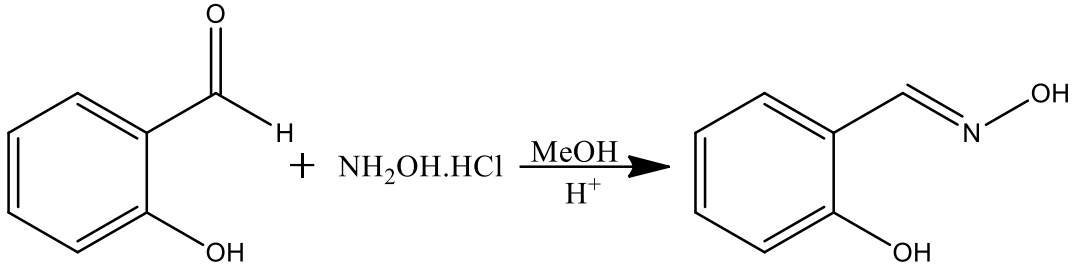
Şekil 3.6’da gösterildiği gibi ES ligandının yapısında 9 tür karbon vardır. Hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon (C<sub>9</sub>) için 160 ppm, aromatik yapıda bulunan diğer karbonlar için ise 120 ppm civarında kimyasal kayma değerleri tespit edilmiştir. İmin grubuna ait karbonun (C<sub>3</sub>) kimyasal kayma değeri 160-170 ppm aralığında gözlemlenmiştir. CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 50-60 ppm ve 10-20 ppm aralığında tespit edilmiştir.

**Tablo 3.2:** ES ligandının C-NMR sonuçları.

	<b>Kimyasal Kayma (ppm)</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	17
<b>C<sub>2</sub></b>	54
<b>C<sub>3</sub></b>	165
<b>C<sub>4</sub></b>	120
<b>C<sub>5</sub></b>	133
<b>C<sub>6</sub></b>	118
<b>C<sub>7</sub></b>	131
<b>C<sub>8</sub></b>	116
<b>C<sub>9</sub></b>	161

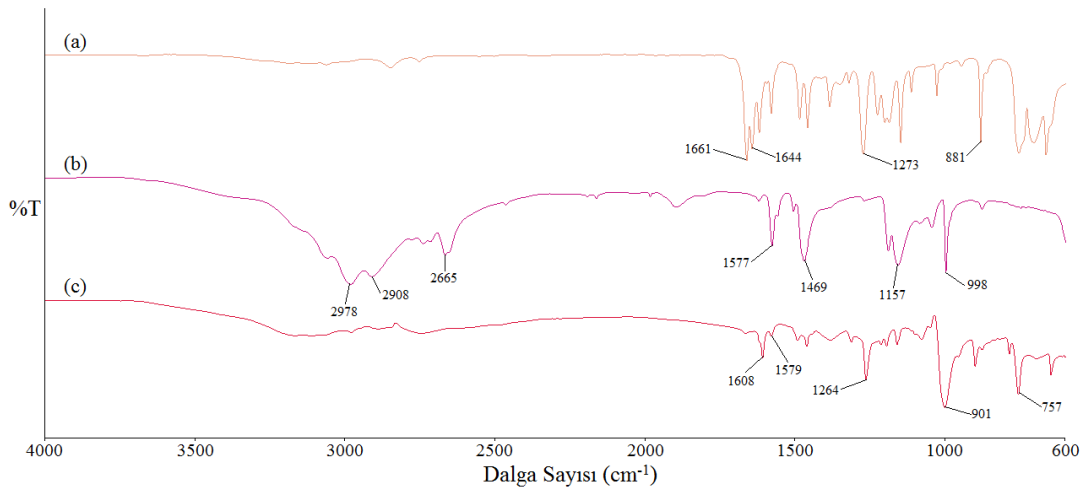


### 3.1.3 SO Ligandının Sentezi



Şekil 3.7: SO ligandının reaksiyonu.

0,01 mol (1,07 ml) salisilaldehit, 0,01 mol (0,70 g) hidroksilamin hidro klorür ve 1-2 damla seyreltik asetik asit 25 ml metanol içerisinde karıştırılarak 6 saat boyunca reflüks edildi. Oluşan beyaz renkli çökelekten metanol uzaklaştırılır ve daha sonra etanol içinde kristalendirilerek beyaz renkte katı ürün elde edildi.

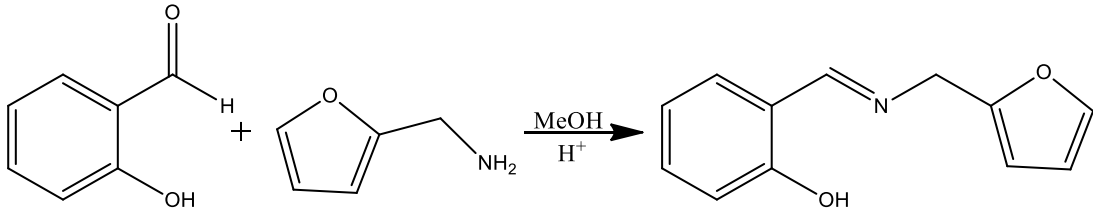


Şekil 3.8: Salisilaldehitin (a), hidroksil aminin (b), SO ligandının (c) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunda isteye bağlı olarak kaydırılmıştır)

Giriş maddelerinin ve sentezlenen ligandın IR spektrumları alınarak bu spektrumlar Şekil 3.8'de karşılaştırılmıştır. Hidroksil aminin spektrumuna bakıldığında 2978 cm<sup>-1</sup> de NH<sub>2</sub> gerilmelerinden ve 1577 cm<sup>-1</sup> de NH<sub>2</sub> eğilmelerinden kaynaklanan absorpsiyon bandları görülmektedir. Salisilaldehitin spektrumuna

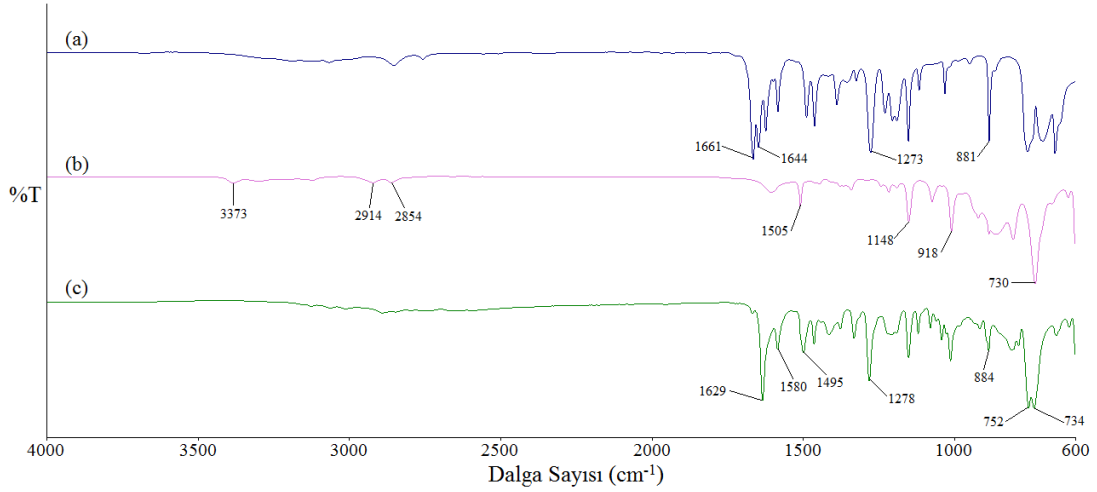
bakıldığında  $1661\text{ cm}^{-1}$  de karbonile ait gerilme bandı net bir şekilde gözlenmektedir. Oluşan ürünün spektrumunda ise beklenildiği gibi hidroksil amin ve salisilaldehite ait absorpsiyon bandlarının kaybolduğu bunların yerine ise ligandımızın fonksiyonel grubu olan nitroza ait  $1608\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandının ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bu da bize ligant sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

### 3.1.4 FS Ligandının Sentezi



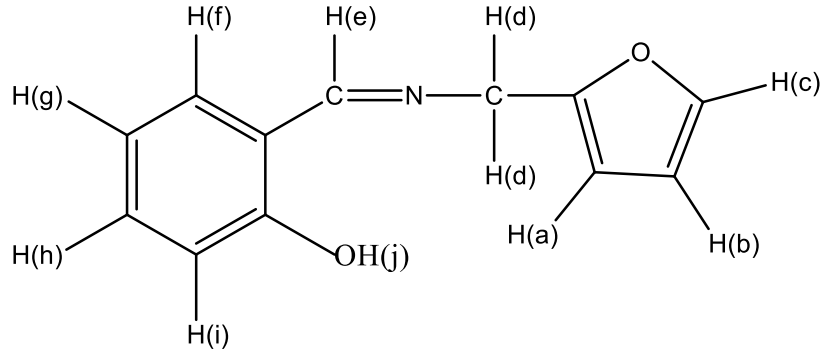
Şekil 3.9: FS ligandının reaksiyonu.

0,01 mol (1,07 ml) salisilaldehit, 0,01 mol (0,88 ml) furfurilamin ve 1-2 damla seyreltik asetik asit 25 ml metanol içerisinde karıştırılarak 6 saat boyunca reflüks edildi. Oluşan üründen metanol uzaklaştırıldıktan sonra turuncu yağimsı bir madde elde edildi.



**Şekil 3.10:** Salisilaldehitin (a), furfuryl amin (b), FS ligandının (c) FT-IR spektrumları. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

Giriş maddelerinin ve sentezlenen ligandın IR spektrumları alınarak bu spektrumlar Şekil 3.10'da karşılaştırılmıştır. Furfuryl aminin spektrumuna bakıldığında  $3373 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_2$  gerilmelerinden kaynaklanan absorpsiyon bandları görülmektedir. Salisilaldehitin spektrumuna bakıldığında  $1661 \text{ cm}^{-1}$  de karbonile ait gerilme bandı net bir şekilde gözlenmektedir. Oluşan ürünün spektrumunda ise beklenildiği gibi  $1629 \text{ cm}^{-1}$  de imin fonksiyonel grubuna ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Bununla birlikte furfuryl amin ve salisilaldehitin fonksiyonel gruplarına absorpsiyon bandlarının kaybolduğu açıkça görülmektedir. Bu da bize ligant sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

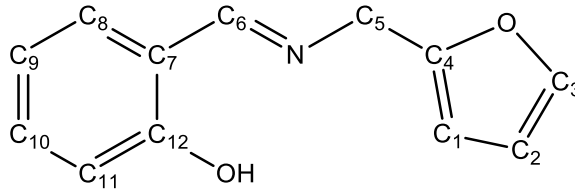


**Şekil 3.11:** FS ligandının yapısındaki hidrojen türleri.

Şekil 3.11’de gösterildiği gibi FS ligandının yapısında 11 tür hidrojen vardır. Bunlardan aromatik halkaya ait olan hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri 7 ppm civarında tespit edilmiştir. Hidroksil fonksiyonel grubuna ait hidrojen değişkendir. İmin fonksiyonel grubuna ait hidrojenin kimyasal kayma değeri 8-9 ppm aralığında gözlemlenmiştir. CH<sub>2</sub> fonksiyonel grubuna ait hidrojenlerin kimyasal kayma değeri ise 4-5 ppm aralığında tespit edilmiştir.

**Tablo 3.3:** FS ligandının H-NMR sonuçları.

	<b>Kimyasal Kayma (ppm)</b>	<b>İntegrasyon</b>	<b>Yarılma</b>
<b>H(a)</b>	6,3	2	Dublet
<b>H(b)</b>	6,4	1	Triplet
<b>H(c)</b>	7,3	1	Dublet
<b>H(d)</b>	4,8	1	Singlet
<b>H(e)</b>	8,9	1	Singlet
<b>H(f)</b>	7,4	1	Dublet
<b>H(g)</b>	6,8	1	Triplet
<b>H(h)</b>	7,3	1	Triplet
<b>H(i)</b>	6,9	1	Dublet
<b>H(j)</b>	0,2	1	Değişken



**Şekil 3.12:** FS ligandının yapısındaki karbon türleri.

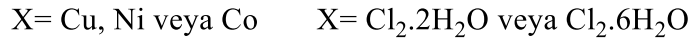
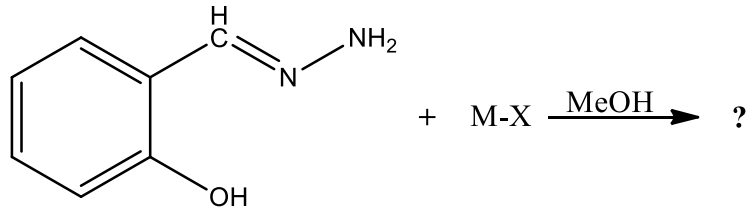
Şekil 3.12’de gösterildiği gibi FS ligandının yapısında 12 tür karbon vardır. Hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon (C<sub>12</sub>) için 160 ppm, aromatik yapıda bulunan diğer karbonlar için ise 110-150 ppm aralığında tespit edilmiştir. İmin grubuna ait karbonun (C<sub>6</sub>) kimyasal kayma değeri 160-170 ppm arasında gözlemlenmiştir. CH<sub>2</sub> grubuna ait karbonun (C<sub>5</sub>) kimyasal kayma değeri ise 50-60 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

**Tablo 3.4:** ES ligandının C-NMR sonuçları.

	<b>Kimyasal Kayma (ppm)</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	109
<b>C<sub>2</sub></b>	111
<b>C<sub>3</sub></b>	143
<b>C<sub>4</sub></b>	153
<b>C<sub>5</sub></b>	58
<b>C<sub>6</sub></b>	167
<b>C<sub>7</sub></b>	116
<b>C<sub>8</sub></b>	132
<b>C<sub>9</sub></b>	118
<b>C<sub>10</sub></b>	133
<b>C<sub>11</sub></b>	117
<b>C<sub>12</sub></b>	162

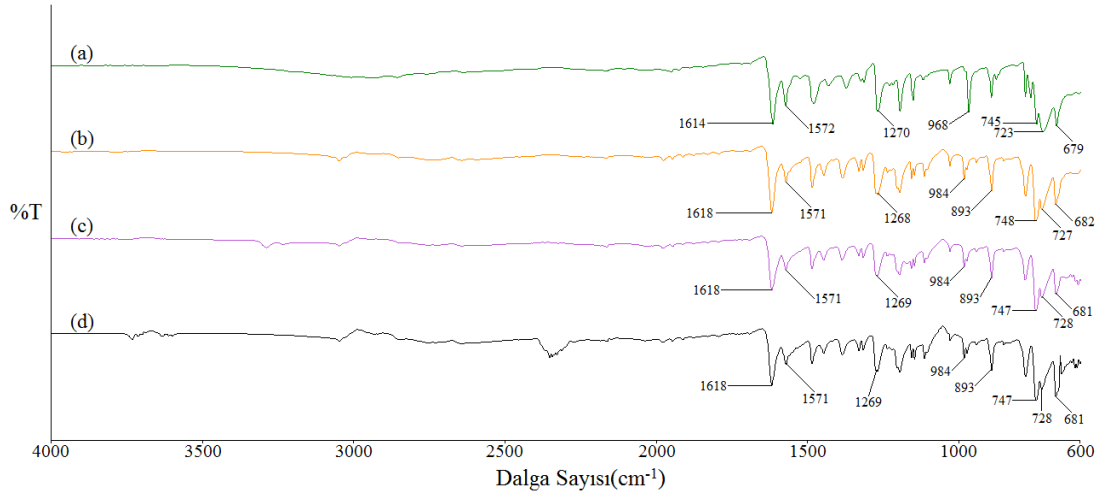
## 3.2 Metal Komplekslerinin Sentezi

### 3.2.1 SH Ligandı kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri



**Şekil 3.13:** SH ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi.

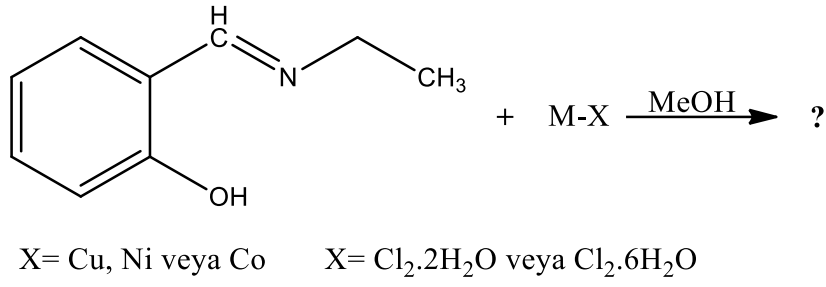
Metal komplekslerinin sentezi için her bir metal tuzundan 1 mmol tartıldıktan sonra 20 ml metanol içinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen çözeltiliye 2 mmol SH ligandının 20 ml sıcak metanol çözeltisi ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra elde edilen kristaller süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Her üç metalinde kompleksi sentezlenmiştir.



**Şekil 3.14:** SH ligandı (a), SH ligandı ve bakır (b), SH ligandı ve nikel (c), SH ligandı ve kobalt (d) atomlarının oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyuna isteye bağlı olarak kaydırılmıştır)

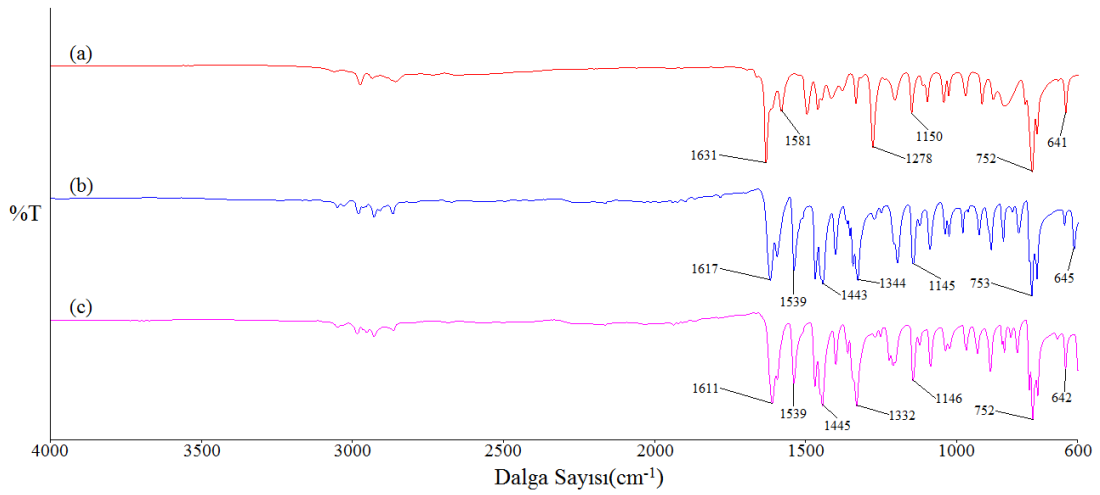
SH ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1614 \text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C=N-}$  piki gözlemlenmektedir. SH ligandı ve metal komplekslerine ait spektrumlar karşılaştırıldığında liganda ait  $\text{C=N}$  fonksiyonel grubunun titreşiminden kaynaklanan pikin metal komplekslerinin spektrumlarında  $1618 \text{ cm}^{-1}$  değerine kaydığı gözlenmektedir (Şekil 3.14). Ayrıca SH ligandının spektrumunda bulunan diğer piklerinde bir miktar kaymaya uğrayarak metal komplekslerinin spektrumlarında gözlemlendiği görülmektedir. Spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir.

### 3.2.2 ES Ligandı Kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri



Şekil 3.15: ES ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi.

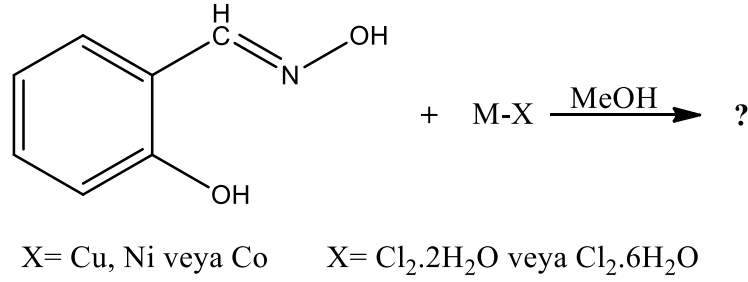
Metal komplekslerinin sentezi için her bir metal tuzundan 1 mmol tartıldıktan sonra 20 ml metanol içinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen çözeltiliye 2 mmol ES ligandının 20 ml sıcak metanol çözeltisi ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra elde edilen kristaller süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. ES ligandının sadece bakır ve nikel kompleksleri sentezlenebilmiştir.



Şekil 3.16: ES ligandı (a), ES ligandı ve bakır (b), ES ligandı ve nikel (c) atomlarının oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenine göre kaydırılmıştır)

ES ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1631\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C=N-}$  piki gözlemlenmektedir. ES ligandı ve metal komplekslerine ait spektrumlar karşılaştırıldığında liganda ait  $\text{C=N}$  fonksiyonel grubunun titreşiminden kaynaklanan pikin metal komplekslerinin spektrumlarında  $1617\text{ cm}^{-1}$  ve  $1611\text{ cm}^{-1}$  değerlerine kaydığı gözlenmektedir (Şekil 3.16). Ayrıca ES ligandının spektrumunda bulunan diğer piklerinde bir miktar kaymaya uğrayarak metal komplekslerinin spektrumlarında gözlemlendiği görülmektedir. Spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir.

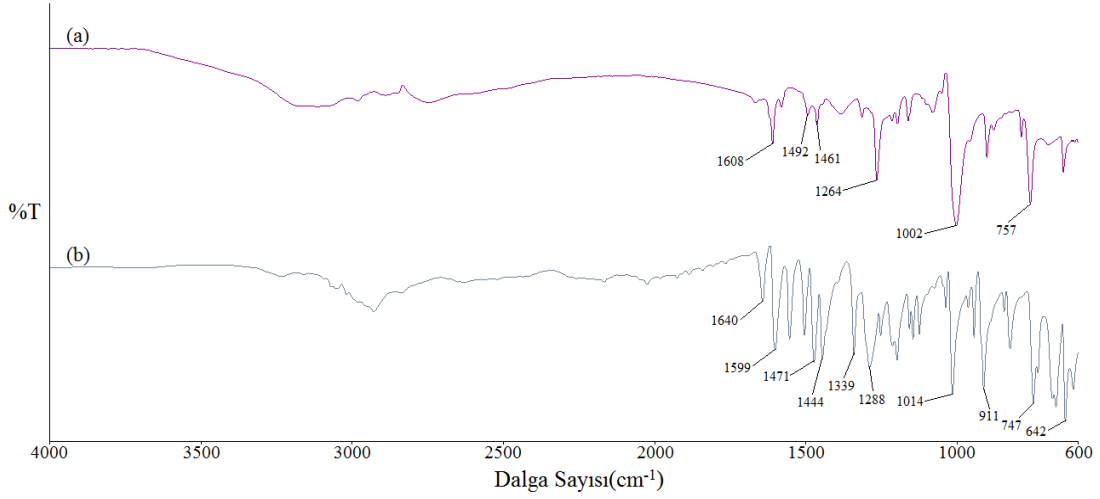
### 3.2.3 SO Ligandı Kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri



Şekil 3.17: SO ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi.

Metal komplekslerinin sentezi için her bir metal tuzundan 1 mmol tartıldıktan sonra 20 ml metanol içinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen çözeltiliye 2 mmol SO ligandının 20 ml sıcak metanol çözeltisi ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra elde edilen kristaller süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. SO ligandının sadece bakır kompleksi sentezlenebilmiştir.

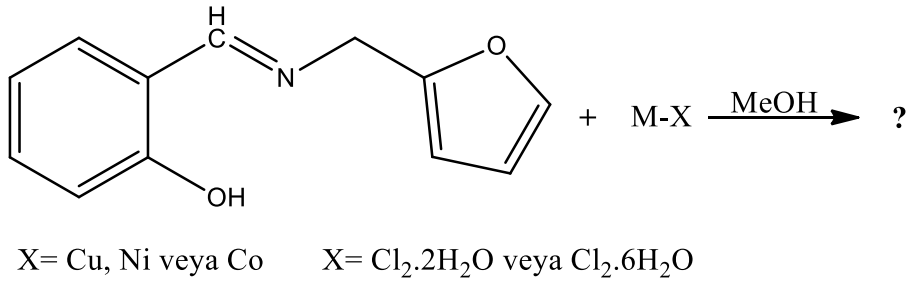




**Şekil 3.18:** SO ligandı (a), SO ligandı ve bakır (b) atomunun oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenini boyuna isteye bağlı olarak kaydırılmıştır)

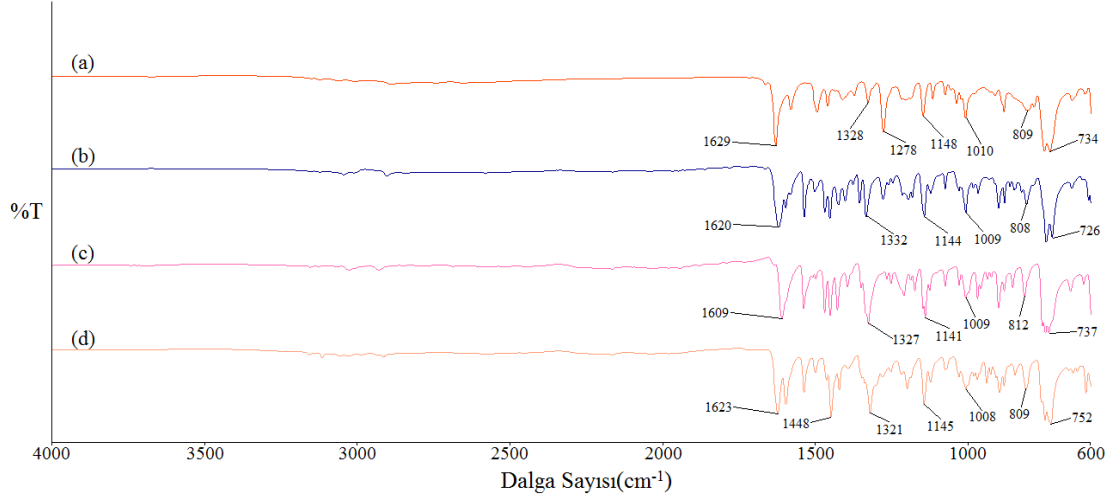
SO ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1608 \text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C=N-}$  piki gözlemlenmektedir. SO ligandı ve onun bakır atomu ile oluşturduğu metal kompleksine ait spektrumlar karşılaştırıldığında liganda ait  $\text{C=N}$  fonksiyonel grubunun titreşiminden kaynaklanan pikin kompleksin spektrumunda  $1640 \text{ cm}^{-1}$  değerine kaydığı gözlemlenmektedir (Şekil 3.18). Ayrıca SO ligandının spektrumunda bulunan diğer piklerinde bir miktar kaymaya uğrayarak kompleksin spektrumundada gözlemlendiği görülmektedir. Spektrumdaki bu kaymalar ligand ile bakır atomu arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir.

### 3.2.4 FS Ligandı kullanılarak Sentezlenen Metal Kompleksleri



**Şekil 3.19:** FS ligandından kompleks sentezinin genel gösterimi.

Metal komplekslerinin sentezi için her bir metal tuzundan 1 mmol tartıldıktan sonra 20 ml metanol içinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen çözeltiliye 2 mmol FS ligandının 20 ml sıcak metanol çözeltisi ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra elde edilen kristaller süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.



**Şekil 3.20:** FS ligandı (a), FS ligandı ve bakır (b), FS ligandı ve nikel (c), FS ligandı ve kobalt (d) atomlarının oluşturdukları metal kompleksleri. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına y-transmitans eksenı boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

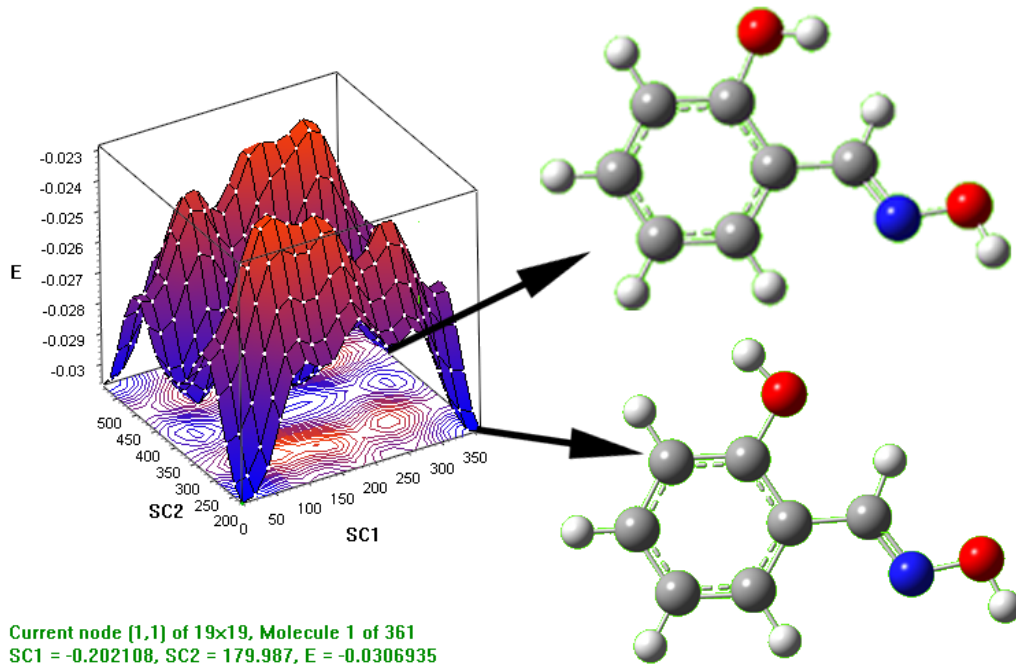
FS ligandının IR spektrumuna bakıldığında 1629 cm<sup>-1</sup> de karakteristik -C=N- piki gözlemlenmektedir. FS ligandı ve metal komplekslerine ait spektrumlar karşılaştırıldığında ise liganda ait C=N fonksiyonel grubunun titreşiminden kaynaklanan pikin metal komplekslerinin spektrumlarında 1620 cm<sup>-1</sup>, 1609 cm<sup>-1</sup> ve 1623 cm<sup>-1</sup> değerlerine kaydđı gözlenmektedir (Şekil 3.20). Ayrıca FS ligandının spektrumunda bulunan diğer piklerinde bir miktar kaymaya uğrayarak metal komplekslerinin spektrumlarında gözlemlendiği görülmektedir. Spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekteştiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir.

Sentezlenen ligantlardan iki tanesinin, komplekslerden ise dört tanesinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınmıştır. Diğer ligant ve komplekslerin yapıları FT-IR analizi ile tespit edilmiştir. Belirlenen ligant ve kompleks NMR spektrumları ekler kısmında verilmiştir.

### 3.3 Hesapsal Bulgular

#### 3.3.1 Ligandların Üç Boyutlu Geometrisinin Tespit Edilmesi

Bilgisayar ortamında modellenen ligandların her birinin ayrı ayrı AM1 seviyesinde yarı deneysel yöntemlerle konformasyonel analizleri yapılmıştır. Buradan elde edilen potansiyel enerji diyagramlarından her liganda ait en kararlı üç boyutlu geometrisi belirlenmiştir. Yapılan konformasyonel analiz taramaları sonucu diğer ligandlardan farklı olarak FS ligandının iki tane tautomerinin bulunduğu tespit edilmiştir.

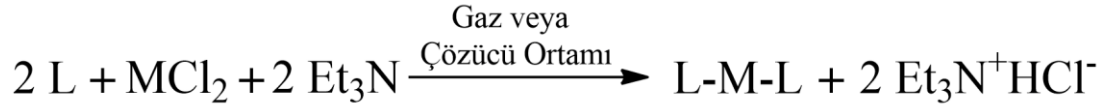


Şekil 3.21: SO ligandının konformasyonel analiz ile en kararlı üç boyutlu geometrisinin tespit edilmesi.

Bütün ligandlar için konformasyonel analiz işlemi uygulandıktan sonra belirlenen her bir konformer ayrı ayrı DFT yöntemiyle 6-31+g(d,p) seviyesinde vakum ve metanol ortamında optimize edilmiştir.

### 3.3.2 Modellenen Metal Komplekslerinin Hesapsal Sonuçları

Bu çalışmaya konu olan ligantların daha önce literatürde sentezlenmiş olan kompleksleri incelendiğinde fenolik hidroksilin genellikle hidrojenini kaybederek metale direk olarak bağlandığı görülmüştür [40]. Bu nedenle teorik hesaplamalar için kompleks yapısı bu şekilde dizayn edilmiştir. Fenolik hidroksilin kaybettiği hidrojenin ve metal tuzundan çıkan klorun trietilamin tuzu oluşturarak ürünler kısmında yer aldığı düşünülmüştür (Şekil 3.22). Ürünler kısmında bulunan bütün türlerin (kompleks ve Et<sub>3</sub>N tuzu) modellenerek ΔG değerleri hesaplanmıştır ve reaktifler tarafında bulunan tüm türlerin (ligant, metal tuzu ve Et<sub>3</sub>N) hesaplanan ΔG değerlerinin toplamından çıkarılmıştır. Ürünler ve reaktiflerin toplam ΔG farkları (ΔΔG) Tablo 3.1’de kkal/mol cinsinden verilmiştir.



L=Ligand M=Metal

Şekil 3.22: Enerji değerleri hesaplanırken kullanılan yöntem.

**Tablo 3.5:** Önerilen yöntem ile metal kompleksleşme reaksiyonlarının hesaplanan  $\Delta G$  değerleri.

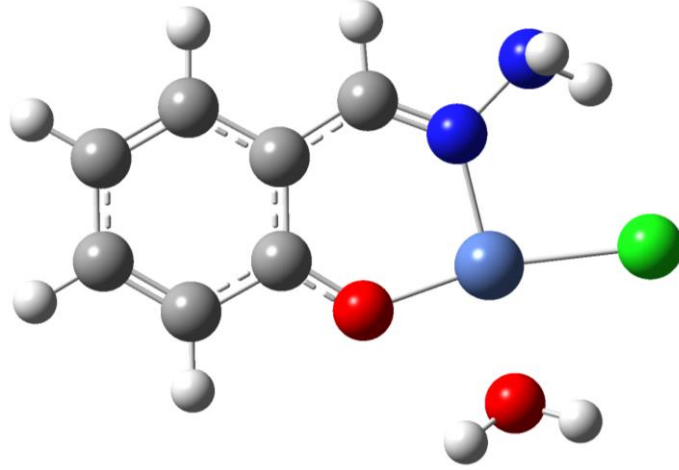
<b>Metal Kompleksleri</b>	<b>Kompleks Başlangıç Geometrileri</b>	<b>Vakum Ortamı</b>	<b>MeOH</b>
Cu(SH) <sub>2</sub>	Kare Düzlem	-29,50	-25,45
Ni(SH) <sub>2</sub>		-72,99	-51,71
Co(SH) <sub>2</sub>		-65,34	-64,07
Cu(SH) <sub>2</sub>	Tetrahedral	-29,50	-25,45
Ni(SH) <sub>2</sub>		-72,99	-51,71
Co(SH) <sub>2</sub>		-65,52	-64,07
Cu(SH) <sub>2</sub>	Oktahedral	-35,13	-28,56
Ni(SH) <sub>2</sub>		-78,74	-50,88
Co(SH) <sub>2</sub>		-72,55	-63,88
Cu(ES) <sub>2</sub>	Kare Düzlem	-25,16	-22,95
Ni(ES) <sub>2</sub>		-66,98	-46,79
Co(ES) <sub>2</sub>		-58,83	-57,89
Cu(ES) <sub>2</sub>	Tetrahedral	-25,16	-22,93
Ni(ES) <sub>2</sub>		-66,97	-46,79
Co(ES) <sub>2</sub>		-59,04	-57,82
Cu(ES) <sub>2</sub>	Oktahedral	-37,48	-30,62
Ni(ES) <sub>2</sub>		-79,96	-57,49
Co(ES) <sub>2</sub>		-69,78	-68,01
Cu(SO) <sub>2</sub>	Kare Düzlem	-49,38	-41,97
Ni(SO) <sub>2</sub>		-95,46	-71,13
Co(SO) <sub>2</sub>		-87,92	-82,99
Cu(SO) <sub>2</sub>	Tetrahedral	-49,38	-41,97
Ni(SO) <sub>2</sub>		-95,46	-71,13
Co(SO) <sub>2</sub>		-87,92	-82,99
Cu(SO) <sub>2</sub>	Oktahedral	-55,17	-43,74
Ni(SO) <sub>2</sub>		-102,47	-73,84
Co(SO) <sub>2</sub>		-94,25	-85,73
Cu(FSA) <sub>2</sub>	Kare Düzlem	-58,09	-51,57
Ni(FSA) <sub>2</sub>		-99,66	-76,22
Co(FSA) <sub>2</sub>		-91,63	-87,73
Cu(FSA) <sub>2</sub>	Tetrahedral	-59,45	-52,36
Ni(FSA) <sub>2</sub>		-102,19	-77,98
Co(FSA) <sub>2</sub>		-93,69	-88,03
Cu(FSA) <sub>2</sub>	Oktahedral	-66,24	-53,25
Ni(FSA) <sub>2</sub>		-107,84	-80,81
Co(FSA) <sub>2</sub>		-99,49	-91,65
Cu(FSB) <sub>2</sub>	Kare Düzlem	-33,14	-30,15
Ni(FSB) <sub>2</sub>		-76,43	-56,39
Co(FSB) <sub>2</sub>		-69,50	-68,27
Cu(FSB) <sub>2</sub>	Tetrahedral	-33,14	-30,15
Ni(FSB) <sub>2</sub>		-76,43	-56,39
Co(FSB) <sub>2</sub>		-69,50	-68,49
Cu(FSB) <sub>2</sub>	Oktahedral	-44,66	-34,99
Ni(FSB) <sub>2</sub>		-86,90	-62,29
Co(FSB) <sub>2</sub>		-76,42	-69,49

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Seçilen tüm ligantlar salisilaldimin türevleridir. Bu tür ligantların komplekslerinde orto pozisyondaki hidroksilin genellikle hidrojenini kaybederek metale direk olarak bağlandığı literatürde görülmektedir [40]. Dolayısıyla modeller bu şekilde hazırlanmıştır.

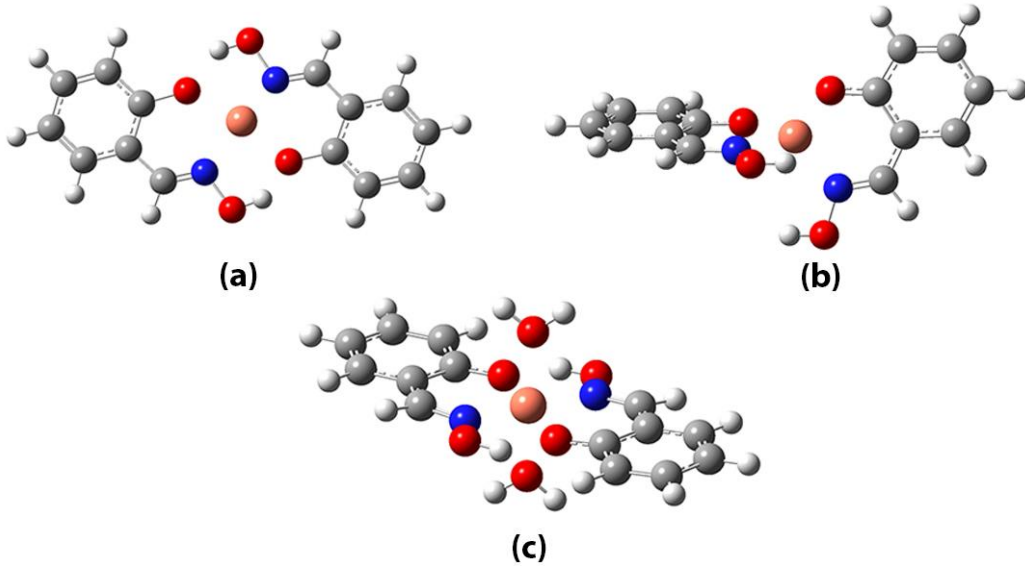
Seçilen metallerin literatürde dördü ve altı koordinasyonlarda kompleksleşme yaptığı görülmüştür. Kompleksler modellenirken ligantların fenolik oksijeninin hidrojenini kaybederek eksi bir yük ile yüklenip, metalin yük denliğini sağlayacak şekilde bağlandığı, imin fonksiyonel grubunun azotunun ise koordinasyon sayısını tamamlamak üzere koordine kovalent bağ yaptığı düşünülmüştür. Koordinasyon sayısının tamamlanması için elektron çifti sağlayıcısına (O, N, S gibi) ihtiyaç duyulduğunda kompleks modellerine bir su molekülü eklenmiştir. Bu su molekülünün çözücünden sağlanabileceği düşünülmüştür. Her ne kadar hesaplamalar metanol içerisinde yapılmış olsa da hem su hem de metanolde elektron sağlayıcısı olarak bir oksijen bulunduğu için hesaplama kolaylığı olması adına su tercih edilmiştir. Nitekim literatürde çözücü moleküllerinin kompleks yapısına koordine kovalent bağ yaparak katıldığı çalışmalar mevcuttur [41].

Metal ve ligant teorik olarak 1:1 ve 1:2 oranında kompleksler oluşturabilir. Fakat 1:1 komplekslere (Şekil 4.1) literatürde pek rastlanmadığından genellikle modeller 1:2 (M:L) oranında tasarlanmıştır.



**Şekil 4.1:** 1:1 oranında modellenebilecek metal kompleksine bir örnek.

Tablo 3.6'ya bakıldığında üç tür model (kare düzlem, tetrahedral ve oktahedral) hazırlandığı (input dosyası) görülmektedir (Şekil 4.2). Bu ve diğer tüm modellerin geometrileri B3LYP 6-31 G+(d,p) seviyesinde optimize edilmiştir. DFT metal komplekslerinin hesaplanmasında ideal bir yöntemdir ve literatüde sıklıkla kullanılmıştır [42]. Moleküller yüklü olduğundan polarizasyon fonksiyonu da (+) komut olarak eklemiştir. Ligantta hangi kısmın (hidrojenini kaybetmiş fenolik oksijen) negatif yüklü olduğu ve metalin yükü (+2) GaussView yazılımında “Atom Grup Editörü” özeliği kullanılarak ilgili atomların üzerine tanımlanmıştır.

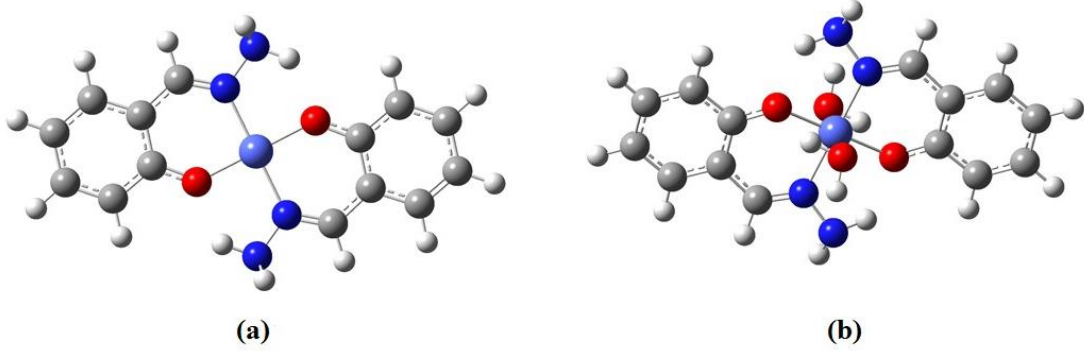


**Şekil 4.2:** Kare düzlem (a), tetrahedral (b), oktahedral (c) olarak hazırlanan input dosyalarına birer örnek.

Hemen hemen tüm ligantlarda kare düzlem input geometrileri ile tetrahedral input geometrileri sonucunda aynı enerji değerleri elde edilmiştir. Kompleks yapıları optimizasyon esnasında metalin türüne göre ya kare düzlem ya da tetrahedral geometriyi tercih etmişlerdir. Yani input geometrisi kare düzlem verilen bir kompleksin sonuçta tetrahedral olarak optimize olduğu dolayısıyla tetrahedral olarak verilen input geometrileriyle aynı sonucun elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak dörtlü koordinasyon komplekslerinde input geometrisi nasıl belirlenirse belirlensin optimizasyon sonucunda metalin ve ligandın yapısına göre tek bir kararlı geometri ve buna bağlı olan  $\Delta G$  enerjisi elde edilmiştir (Tablo 3.5).

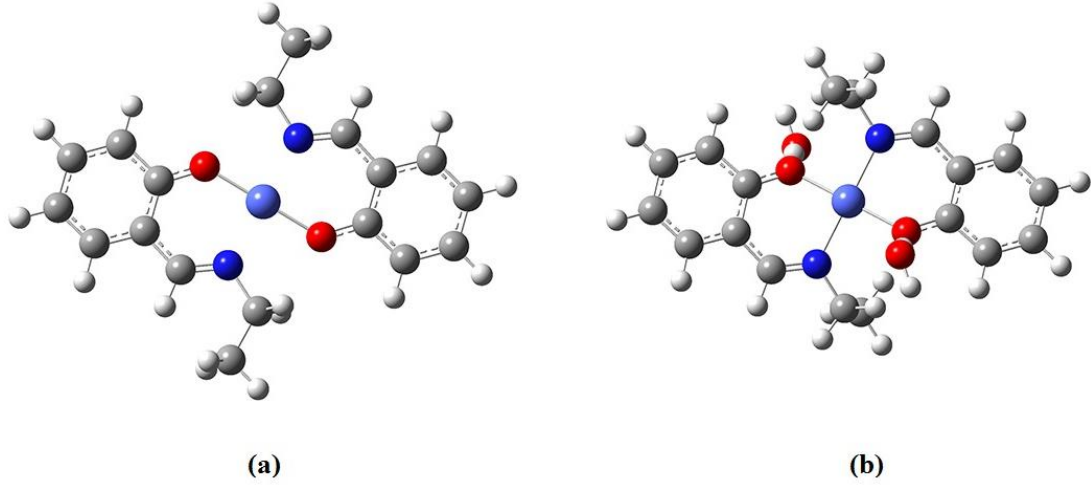
SH ligandının optimize edilmiş yapılarının enerjileri Şekil 3.22'deki reaksiyon denkleminde göre incelendiğinde her üç giriş geometrisi için de vakum ortamında nikel, çözücü ortamında ise kobalt kompleksinin termodinamik olarak en tercih edilen kompleks yapısı olduğu görülmektedir (Tablo 3.6). Buna göre SH ligandıyla nikel kompleksleri hazırlanırken daha az polar, kobalt kompleksleri hazırlanırken daha fazla polar çözücülerin tercih edilmesi gerektiğini söyleyebiliriz. Dörtlü ve altılı koordinasyon seçenekleri karşılaştırıldığında, kompleksleşme gerçekleştiğinde yaklaşık aynı miktarda bir kararlılıktan söz edilebilir (Tablo 3.5). Nitekim literatürde kobalt için dörtlü ve altılı koordinasyonda metal komplekslerine rastlanmaktadır. Kobaltın tercih ettiği dörtlü koordinasyon kare düzlem olarak gözlenmiştir. Nikel de kobalt gibi kare düzlem geometriyi tercih ederken bakır bozuk tetrahedral geometriyi tercih etmiştir. Altılı koordinasyonda ise kobalt oktahedral geometriyi tercih ederken bakır ve nikel tercih etmemiş ve koordinasyon sayısının tamamlanması için eklenen 2 tane su molekülü ligandın oksijeni ile hidrojen bağı yapacak şekilde yerleşmişlerdir. Sonuç olarak kobalt metali ile SH ligandı arasında dörtlü (kare düzlem) ve altılı (oktahedral) koordinasyonda kompleksler sentezlenebilir (Şekil 4.2).





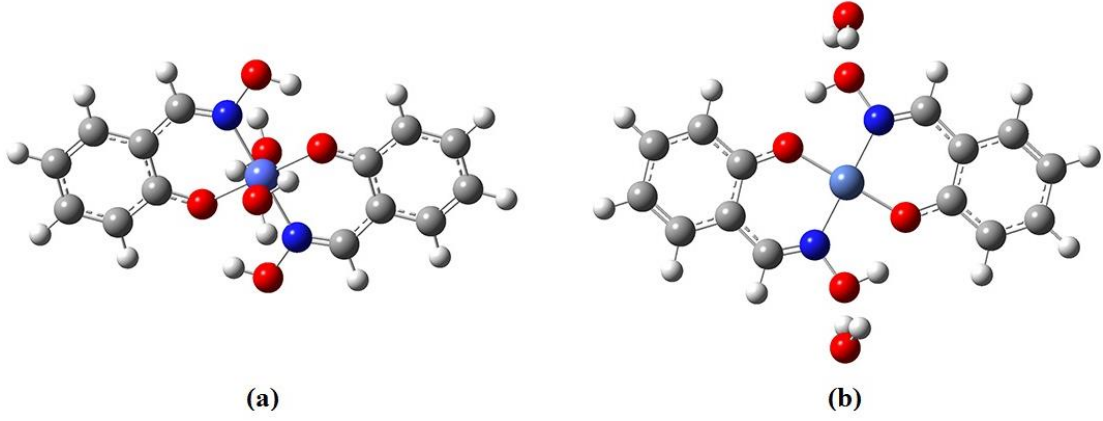
**Şekil 4.3:** SH ligandının optimizasyon sonucu oluşan 4'lü koordinasyon (a) ve 6'lı koordinasyon (b) geometrilerindeki komplekslere birer örnek.

ES ligandının vakum ve çözücü ortamındaki sonuçları karşılaştırıldığında vakumda nikelin hem dördü hem altılı koordinasyonda en kararlı metal kompleksini oluşturduğu, çözücü ortamında ise, SH da olduğu gibi, hem dördü hem altılı koordinasyonda kobalt komplekslerinin diğer metal komplekslerine göre daha çok termodinamik olarak tercih edildiğini görmekteyiz. ES ligandında SH ligandından farklı olarak altılı koordinasyonun dördü koordinasyona göre hem vakum hem de çözücü ortamında daha kararlı olduğunu görmekteyiz. Bu da ES ligandının daha çok altılı koordinasyonda kompleksleşme isteğinde olduğunu göstermektedir. SH ligandı ile benzer olarak ES ligandında da nikel ve kobaltın tercih ettiği dördü koordinasyon kare düzlem olarak gözlenirken bakırda yine bozuk tetrahedral geometriyi tercih etmiştir. Oktahedral geometride ise bütün metal atomlarında (Cu, Ni, Co), koordinasyon sayısının tamamlanması için eklenen 2 tane su molekülü ligandın oksijeni ile hidrojen bağı yapacak şekilde yerleşmiştir (Şekil 4.3).



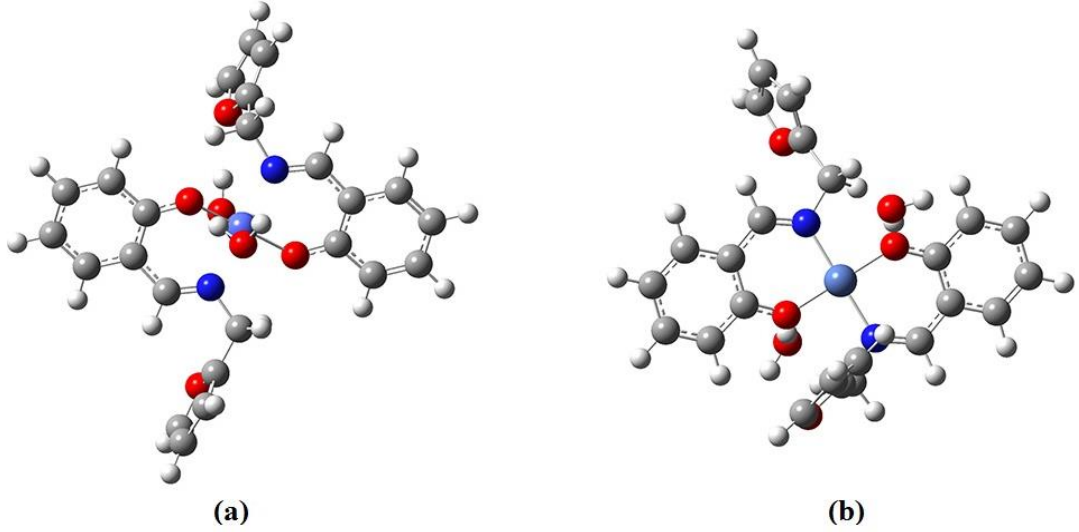
**Şekil 4.4:** ES ligandının optimizasyon sonucu oluşan 4'lü koordinasyon (a) ve 6'lü koordinasyon (b) geometrilerindeki komplekslere birer örnek.

SO ligandından elde edilen metal kompleksleri için vakum ve çözücü ortamındaki sonuçlar karşılaştırıldığında vakumda nikelin hem dörtlü hem altılı koordinasyonda en kararlı metal kompleksini oluşturduğu, çözücü ortamında ise, SH ve ES ligandlarında da olduğu gibi, hem dörtlü hem altılı koordinasyonda kobalt komplekslerinin diğer metal komplekslerine göre daha çok termodinamik olarak tercih edildiğini görmekteyiz. SO ligandında ES ligandındaki gibi altılı koordinasyonun dörtlü koordinasyona göre hem vakum hem de çözücü ortamında daha kararlı olduğunu görmekteyiz. SH ve ES ligandından farklı olarak SO ligandında üç metalde (Cu, Ni, Co) dörtlü koordinasyonda kare düzlem geometriyi tercih etmiştir. Oktahedral geometride ise kobalt ortama eklenen su moleküllerini koordinasyonda kullanırken bakır ve nikel komplekslerinde ise metaller su moleküllerini kendinden uzaklaştırmış ve su molekülleri ligandın oksijeni ile hidrojen bağı yapacak şekilde yerleşmiştir (Şekil 4.4).



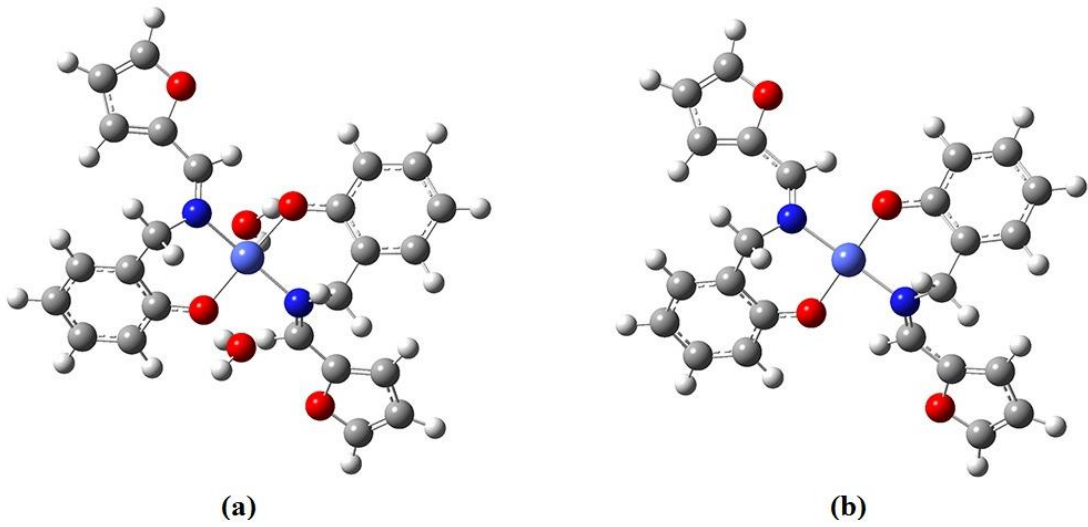
**Şekil 4.5:** SO ligandından oktahedral olarak modellenen komplekslerde su moleküllerinin koordinasyonda kullanıldığı (a) ve su moleküllerinin uzaklaştırıldığı (b) durumlara birer örnek.

FSA ve FSB ligantlarında da diğer ligantlara benzer bir durum söz konusu olmuştur. Vakum ortamında nikel metali ile yapılan kompleksler daha kararlı iken çözücüde kobalt kompleksleri daha kararlı olarak tespit edilmiştir. Tüm ligantlarda böyle bir sonuca ulaşılmış olması nikel ve bakır metallere kaynaklanan bir parametrenin bu durumu ortaya çıkardığını göstermektedir. FSA ligandının dördü koordinasyon yapan kompleksleri incelendiğinde bakır ve kobaltın bozuk tetrahedral nikelin ise kare düzlem geometride olduğu görülmüştür. FSA ligandının altı koordinasyon yapan komplekslerinde ise bakır ve nikel eklenen iki su molekülünü uzaklaştırarak sırasıyla bozuk tetrahedral ve kare düzlem geometriyi tercih etmişlerdir. Kobaltta ise eklenen iki su molekülü metale koordine olacak şekilde yaklaşarak oktahedral geometriyi tercih etmişlerdir (Şekil 4.5).



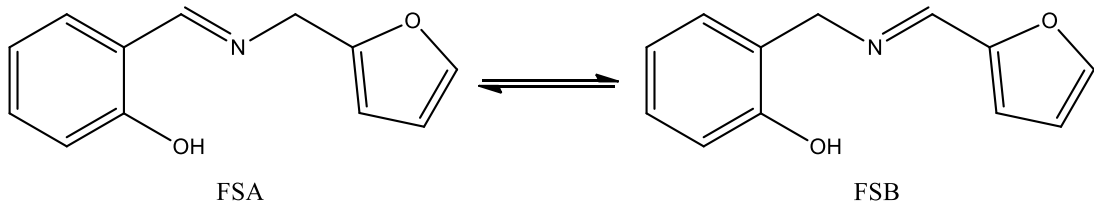
**Şekil 4.6:** FSA ligandından oktahedral olarak modellenen komplekslerde su moleküllerinin koordinasyonda kullanıldığı (a) ve su moleküllerinin uzaklaştırıldığı (b) durumlara birer örnek.

FSB ligandının dörtlü koordinasyon yapan kompleksleri incelendiğinde bakır ve kobalt kompleksinin bozuk tetrahedral, nikelin ise FSA ligandında olduğu gibi kare düzlem geometriyi tercih ettiği gözlenmiştir. FSB ligandının altılı koordinasyonları incelendiğinde FSA'dan farklı bir durum gözlenmiştir. Kobalt, nikel ve bakır metal atomlarının her üçü de koordinasyonu tamamlamak için eklenen su moleküllerini uzaklaştırarak kare düzlem ve bozuk tetrahedral geometrileri tercih etmişlerdir (Şekil 4.6).



**Şekil 4.7:** FSB ligandının 6'lı koordinasyon (a) ve 4'lü koordinasyon olarak tasarlanan komplekslerinin hesaplama sonucu oluşan yapılarından birer örnek.

FSA ve FSB ligantları birbirinin tautomerleridir (Şekil 4.7). Bu ligandın her iki tautomerinin yapıları da kompleksleşme yapmaya elverişlidir. Her iki ligandın metanolde yapılan optimizasyon işlemleri sonucunda aralarında 1,89 kkal/mol enerji farkı olduğu anlaşılmıştır (FSA daha kararlı). Bu sonuca göre bu tautomerlerin birbirlerine dönüşme ihtimalleri vardır. Tablo 3.5’de verilen sonuçlar, daha öncede açıklandığı gibi, bir kompleksleşme reaksiyonunun ürünlerinin ve reaktiflerinin hesaplanan  $\Delta G$  enerjilerinin farklarıdır ve farklı türden ligant ve metal içeren komplekslerin termodinamik kararlılıklarını karşılaştırmak için oluşturulmuştur. FSA ve FSB birbirlerinin tautomeri olduğundan aynı metali içeren kompleks yapıları farklı bir tabloda farklı bir metodoloji ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.1). Bu karşılaştırmada aynı metali içeren kompleksler karşılaştırılırken en küçük enerjili olan sıfır kabul edilmiş ve diğeri ile kaç kkal/mol enerji farkı olduğu verilmiştir.



**Şekil 4.8:** FSA ve FSB tautomerleri.

**Tablo 4.1:** FSA ve FSB tautomerlerinin metal komplekslerinin  $\Delta G$  enerji değerlerinin kkal/mol cinsinden karşılaştırılması.

		Vakum		Çözücü	
		FSA	FSB	FSA	FSB
<b>4'lü Koordinasyon</b>	<b>Cu(II)</b>	0,00	20,25	0,00	17,39
	<b>Ni(II)</b>	0,00	18,52	0,00	16,10
	<b>Co(II)</b>	0,00	17,42	0,00	15,74
<b>6'lı Koordinasyon</b>	<b>Cu(II)</b>	0,00	16,87	0,00	14,54
	<b>Ni(II)</b>	0,00	16,23	0,00	14,79
	<b>Co(II)</b>	0,00	18,36	0,00	18,44

Tablo 4.1'e göre FSA ligandının tüm kompleksleri hem vakum hem de çözücü ortamında FSB ye göre daha kararlı hesaplanmıştır. Nerdeyse tüm kompleksleşme seçeneklerinde FSA ve FSB arasındaki enerji farkı vakumdan çözücüye geçerken, oktahedral kobalt hariç, azalmıştır. Fakat bu azalma komplekslerin tautomerizasyonla birbirlerine dönüşebilmelerini sağlayacak kadar değildir. Literatürde tautomerik dönüşümlerin gerçekleşebilmesi için iki izomer arasında en fazla 3 kkal/mol enerji farkı olması gerektiği vurgulanmıştır [43]. Dolayısıyla ligant formunda iken birbirlerine dönüşebileceği tespit edilen FSA ve FSB nin (1,89 kkal/mol enerji farkı) konu edilen üç metalden herhangi biriyle kompleksleştiği takdirde bu dönüşümün termodinamik olarak mümkün olmayacağı anlaşılmıştır.

Yapılan sentez çalışmaları sonucunda dört ligant ve bu ligantlara ait metal kompleksleri başarıyla sentezlenmiştir. Ligantlara ve bu ligantlara ait metal komplekslerinin FT-IR ve NMR spektrumları bulgular ve ekler bölümünde verilmiştir. Ligantların, FT-IR ve NMR spektrumlarının tahmini yapılarla uyumlu oldukları yapılan karşılaştırmalar sonucunda anlaşılmıştır. Komplekslerin FT-IR spektrumları ilgili ligantla karşılaştırıldığında özellikle kompleksleşme için elektron vermesi beklenen fonksiyonel grupların (-C=N- ve Ar-O-) absorpsiyon bandında bir miktar kayma gözlenmiştir. Bu kompleksleşme sonucunda beklenen bir durumdur. Örnek olarak SH ligandının  $1614\text{ cm}^{-1}$  de ölçülen imin absorpsiyon bandı kompleksleşme sonucunda her üç metalde de  $1618\text{ cm}^{-1}$  e kaymıştır (Şekil 3.14). FT-IR spektrumlarında bağlardaki titreşim ve dönme hareketi sonucunda oluşan dipol moment değişikliği ölçüldüğünden bağdaki elektron miktarı değişince bandın bir miktar kayması beklenen bir durumdur ve kompleksleşmenin gerçekleştiğinin bir işaretidir. Komplekslerin NMR spektrumunda ise daha karmaşık bir durum söz konusudur. NMR spektrumlarında TMS'nin (tetrametilsilan) hidrojen ve karbonlarındaki kimyasal kayma değerleri referans (sıfır ppm) olarak kabul edilir. Bu kabul kompleksleşme sonucunda değişen elektron yoğunluklarının bazen negatif kimyasal kayma değeri olarak ortaya çıkmasına neden olur. Nitekim ekler kısmında verilen kompleks NMR spektrumlarının bazılarında bu durumu görmekteyiz. FT-IR spektrumlarında ligant ile kompleks arasında küçük bir kimyasal kayma gözlenirken NMR spektrumlarında kompleksleşme sonucunda daha belirgin bir değişiklik

gözlenmiştir. Bunun nedeni NMR yönteminin çok daha hassas olması ve küçük elektron yoğunluğu değişikliklerinin bile spektrumda belirgin bir şekilde gözlenmesini sağlayan detektörlere sahip olmasıdır.

Sentezlenen ligantların bir tanesinde tautomerik bir durum söz konusudur ve olası iki tautomer (FSA ve FSB) arasında 1,89 kkal/mol enerji farkı tespit edilmiştir. Bu fark tautomerlerin birbirlerine dönüşebilecekleri anlamına gelmektedir. Ligandın FT-IR ve NMR spektrumları incelendiğinde bir tautomer karışımından söz etmenin mümkün olmadığı görülmektedir. Tautomerlerden sadece birisinin (FSA) ortamda bulunduğu açıktır. Dolayısıyla NMR spektrumunun alındığı dötero kloroform içerisinde sadece, FSA tautomerinin kararlı olduğu söylenebilir. Hesapsal olarak tautomerler arasında elde edilen 1,89 kkal/mol enerji farkı metanol çözücüsü içerisinde yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir dolayısıyla kloroformdan daha polar bir çözücü içerisinde yapılacak olan bir deneyde FSB tautomerinin de ortaya çıkabileceği düşünülebilir.

Hesapsal sonuçların tümü incelendiğinde dörtlü koordinasyona sahip olan komplekslerin giriş geometrileri (input dosyası) tetrahedral olarak ayarlansa kare düzlem olarak ayarlansa sonuç dosyasında (output) tek bir geometri elde edildiği görülmüştür. Kobalt ve nikel metallerin kompleksleri genellikle kare düzlem olarak hesaplanırken bakır metali hesaplamaları sonucunda genellikle bozuk tetrahedral geometri elde edilmiştir. Literatürde sentezlenerek yapısı aydınlatılan kompleks geometrileri de genellikle bu şekildedir. Altılı koordinasyona sahip olan komplekslerde ise genellikle kobalt oktahedral geometriyi tercih ederken nikel ve bakırın eklenecek iki su molekülünü uzaklaştırarak kare düzlem veya bozuk tetrahedral geometriyi tercih ettikleri anlaşılmıştır.

Seçilen üç metalden termodinamik olarak en tercih edilenin, nerdeyse tüm seçeneklerde, kobalt olduğu hesaplanmıştır. Bu sonucun nedeni bu şekilde tespit edildiği daha dikkatli incelendiğinde modellenen kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2$ ) metal tuzunun bakır ve nikel tuzlarından çok yüksek enerjili olduğu anlaşılmıştır.

Kompleksleşme reaksiyonunda reaktifler tarafında çok yüksek enerjili bir metal tuzunun bulunması, ürünlerin toplam serbest Gibbs enerjisinden reaktiflerin serbest Gibbs enerjilerini çıkardığımızda, çok düşük bir enerji değerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu da kobalt ile yapılan kompleksleşme reaksiyonunun diğer metallere göre termodinamik olarak ürünler yönüne doğru ilerlemeye daha istekli olduğunu göstermektedir.



## 5. KAYNAKLAR

- [1] Kolandaivel, P. and Kanakaraju, R., “Structure, stability and interaction studies on Schiff base analogue systems”, *Int. J. Mol. Sci.*, 5, 1-12, (2004).
- [2] Schiff, H., “Untersuchungen über Salicin derivate”, *Liebigs Annlen der Chemie*, 150, (2), 193-200, (1869).
- [3] Kumar, S., Dhar, D.N. and Saxena, P.N., “Applications of metal complexes of Schiff bases-A review”, *CSIR*, 68, (03), 181-187, (2009).
- [4] Percy, G.C. and Thornton, D.A, “Salicylaldehyde complexes: effects of metal ion substitution, ligand substitution and adduct formation on their infrared spectra”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35, (8), 2719-2726, (1973).
- [5] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, (1997).
- [6] Rakesh, G., Bellam, S. and Jagadese, J.V., “Amino acid-containing reduced Schiff bases as the building blocks for metallasupramolecular structures”, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, (8-9), 1027-1050, (2008).
- [7] Liu, T.T., Tseng, Y.W. and Yang, T.S., “Functionalities of conjugated compounds of  $\gamma$ -aminobutyric acid with salicylaldehyde or cinnamaldehyde”, *Food Chemistry*, 190, 1102-1108, (2016).
- [8] Tuna, S., “Süstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Fırat Üniversitesi*, Elazığ, (2004).
- [9] Şenyüz, N., “Yeni Schiff Baz Ligantları ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, Samsun, (2008).
- [10] Atkins, R., Brewer, G., Kokot, E., Mockler, G.M. and Sinn, E., “Copper(II) and nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands”, *Inorg. Chem.*, 24, 127-134, (1985).

- [11] Colmann. J.P., Hegedus, L. S., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, California: University Science Book, (1980).
- [12] Kumar, S., Dhar, D. N. and Saxena P. N., “Applications of Metal Complexes of Schiff Bases”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 181-187, (2009).
- [13] Zhang, Y., Zhang, L., Liu, L., Guo, J., Wu, D., Xu, G., et al., “Anticancer activity, structure, and theoretical calculation of N-(1-phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolone-5)-salicylidene hydrazone and its Cu(II) complex”, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 289-293, (2010).
- [14] Dede, B., Ozmen, I., and Karipcin, F., “Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes”, *Polyhedron*, 28, 3967-3974, (2009).
- [15] Bharti, S. K., Nath, G., Tilak, R. and Singh, S. K., “Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, (2), 651-660, (2010).
- [16] Zombeck, A., Hamilton, D. E. and Drago, R. S., “Novel catalytic oxidations of terminal olefins by cobalt(II)-Schiff base complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (24), 6782-6784, (1982).
- [17] Heffern, M. C., Reichova, V., Coomes, J. L., Harney, A. S., Bajema, E. A., and Meade, T. J., “Tuning Cobalt(III) Schiff Base Complexes as Activated Protein Inhibitors”, *Inorg. Chem.*, 54, (18), 9066-9074, (2105).
- [18] Backes, G. L., Neumann, D. M. and Jursic, B. S., “ Synthesis and antifungal activity of substituted salicylaldehyde hydrozones, hydrazides and sulfohydrazides”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 22, 4629-4636, (2014).
- [19] Germain, M. E., and Kanpp, M. J., “Discrimination of Nitroaromatics and Explosives Mimics by a Fluorescent Zn(salicylalimine) Sensor Array”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (16), 5422-5423, (2008).
- [20] Alghool, S., El-Halim, H. F. A. and Dahshan, A., “Synthesis, spectroscopic thermal and biological activity studies on azo-containing Schiff base dye and its

Cobalt(II), Chromium(III) and Strontium(II) complexes”, *Journal of Molecular Structure*, 983, (1-3), 32-38, (2010).

[21] Koç, Z. E., “Schiff Bazları Sentezleri ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi*, Konya, (2001).

[22] Kazancı, A., “Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Çukurova Üniversitesi*, Adana, (2010).

[23] Shamsipur, M., Yousefi, M., Hosseini, M., Ganjali, M. R., Sharghi, M. and Naeimi, H., “A Schiff Base Complex of Zn(II) as a Neutral Carrier for Highly Selective PVC Membrane Sensors for the Sulfate Ion”, *Anal. Chem.*, 73, (13), 2869-2874, (2001).

[24] Yuan, R., Chai, Y., Liu, D., Gao, D., Li, J. and Yu, R., “Schiff base complexes of cobalt(II) as neutral carriers for highly selective iodide electrodes”, *Anal. Chem.*, 65, (19), 2572-2575, (1993).

[25] Corey, E. J. and Grogan, M. J., “Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Amino Nitriles from N-Benzhydryl Imines and HCN with a Chiral Bicyclic Guanidine as Catalyst”, *Org. Lett.*, 1, (1), 157-160, (1999).

[26] Korniyushyna, O., Stemmler, A. J., Graybosch, D. M., Bergenthal, I. and Burrows, C. J., “Synthesis of a Metallopeptide–PNA Conjugate and Its Oxidative Cross-Linking to a DNA Target”, *Bioconjugate Chem.*, 16, (1), 178-183, (2005)

[27] Duarte, I. F., Ladeirinha, A. F., Lamego, I., Gil, A. M., Carvalho, L. and Carreira, I. M., et al, “Potential Markers of Cisplatin Treatment Response Unveiled by NMR Metabolomics of Human Lung Cells”, *Mol. Pharmaceutics*, 10, (11), 4242-4251, (2013).

[28] Erdem, S., Hesapsal Organik Kimya Ders Notları [online], (23.03.2016), Web adresi: <http://mimoza.marmara.edu.tr/~erdem/>, (2006).

[29] Şen, İ., “Bazı aromatik amit bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve hesapsal yöntemlerle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2011).

- [30] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Denmark: John Wiley & Sons, Ltd., (2007).
- [31] Karabulut, S., “Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2011).
- [32] Cox, P. J., “Molecular mechanics: Illustrations of its application”, *J. Chem. Educ.*, 59, (4), 275, (1982).
- [33] Rogers, D. W., *Computational Thermochemistry*, Brooklyn: American Chemical Society, (2009).
- [34] Nakatsuji, H., “Discovery of a General Method of Solving the Schrödinger and Dirac Equations That Opens a Way to Accurately Predictive Quantum Chemistry”, *Acc. Chem. Res.*, 45, (9), 1480-1490, (2012).
- [35] Atkins, P. W. and Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford: Oxford University Press., (2005).
- [36] Yıldız, C. B., “Silasiklopropiliden-silaallen düzenlenmesinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2011).
- [37] Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., (2002).
- [38] March, N. H., “Electron density theory of atoms and molecules”, *J. Phys. Chem.*, 86, (12), 2262-2267, (1982).
- [39] Goerigk, L., “How Do DFT-DCP, DFT-NL, and DFT-D3 Compare for the Description of London-Dispersion Effects in Conformers and General Thermochemistry?”, *J. Chem. Theory Comput.*, 10, (3), 968-980, (2014).
- [40] Kundu, S., Pramanik, A. K., Mondal, A. S. and Mondal, T. K., “Ni(II) and Pd(II) complexes with new N,O donor thiophene appended Schiff base ligand: Synthesis, electrochemistry, X-ray structure and DFT calculation”, *Journal of Molecular Structure*, 1116, 1-8, (2016).

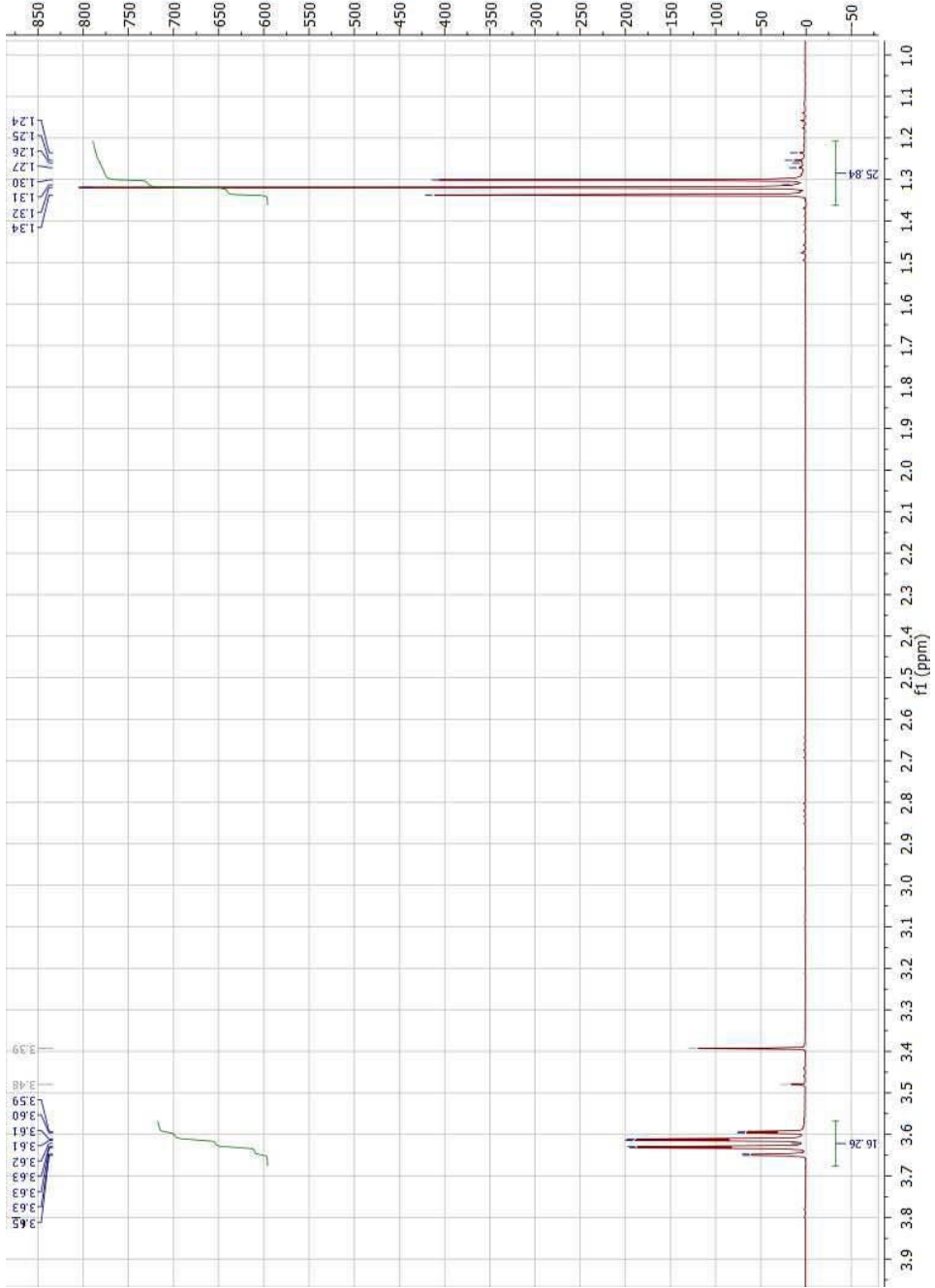
[41] Mandal, S., Modak, R., Sikdar, Y., Naskar, B. and Goswami, S., “Syntheses, crystal structures and spectroscopic characterization of two new octahedral nickel(II) complexes of a Schiff base ligand derived from pyridoxal and 2-(pyrid-2-yl)ethylamine”, *Journal of Molecular Structure*, 1074, 271-278, (2014).

[42] Jafarian, M., Rashvand, M., Khakali, M., Gobal, F., Rayati, S. and Mahjani, M. G., “DFT and Experimental Study of the Host–Guest Interactions Effect on the Structure, Properties, and Electro-Catalytic Activities of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–Ni(II) Schiff-Base Complexes Incorporated into Zeolite”, *J. Phys. Chem. C*, 116, (34), 18518-18532, (2012).

[43] Karabulut, S. and Namlı H., “An FT-IR and DFT based new approach for the detection of tautomer proportions in solution”, *Journal of Molecular Structure*, 1024, 151-155, (2012).

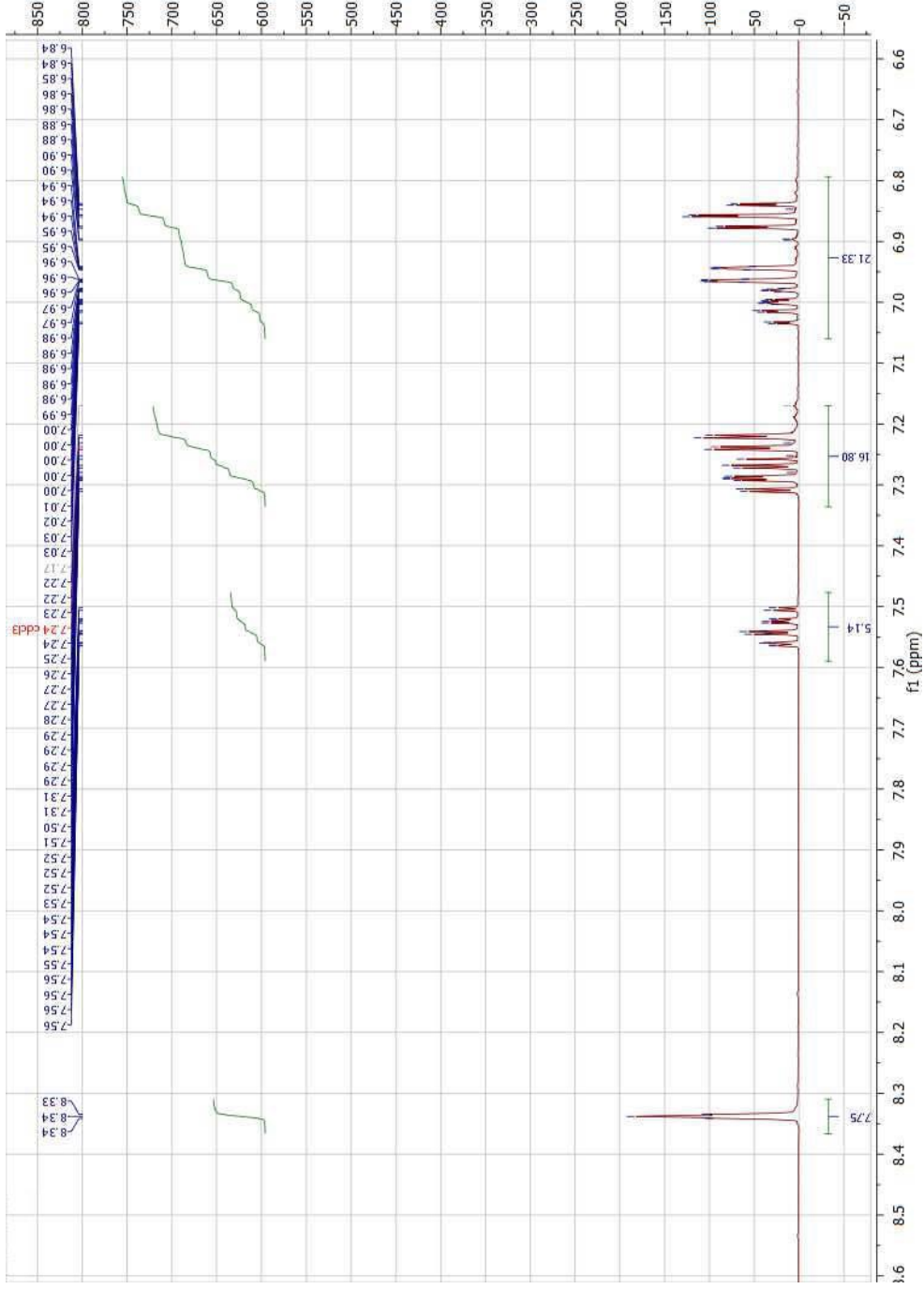
# **EKLER**



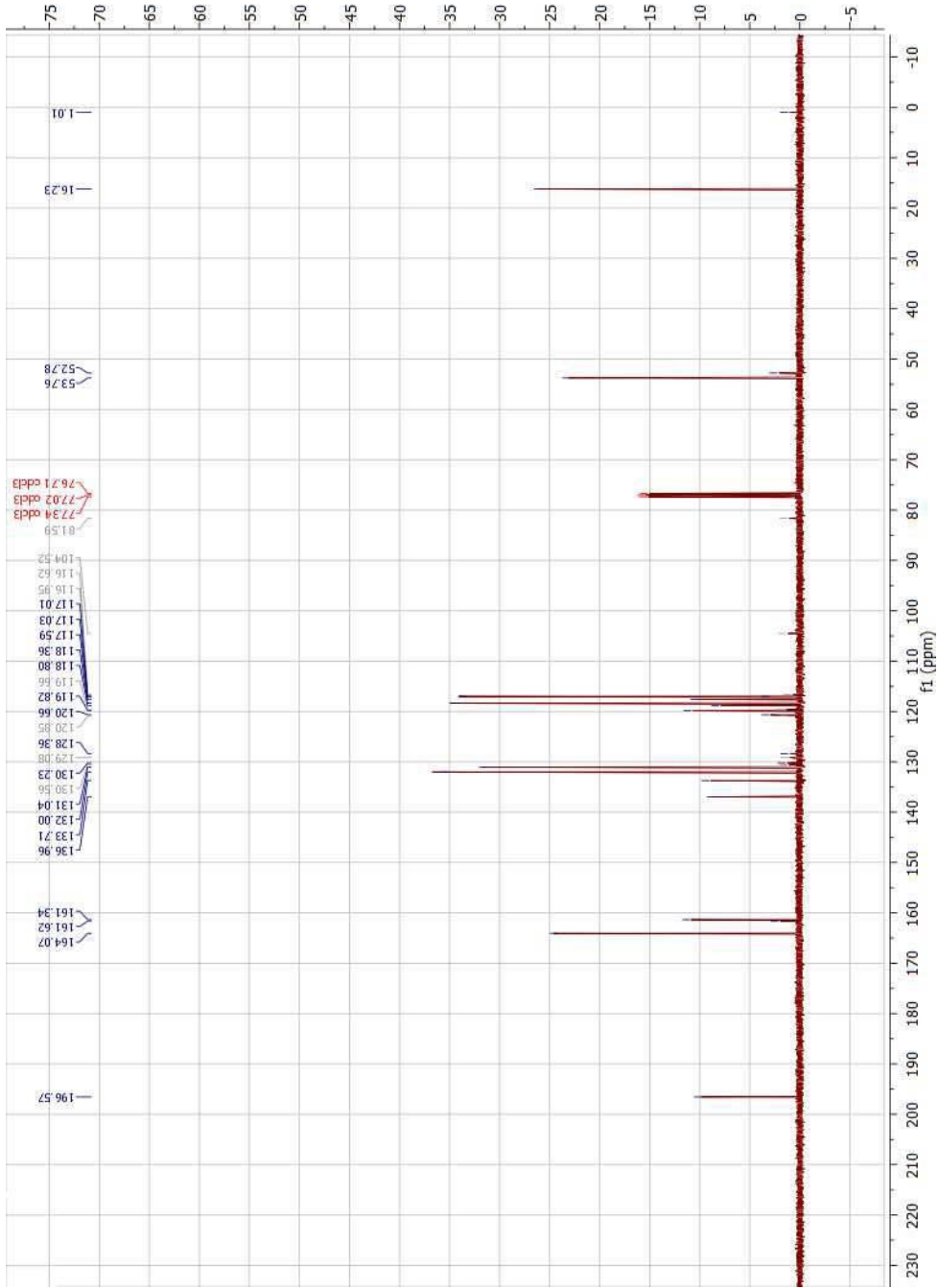


Şekil A.2: ES ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (1).

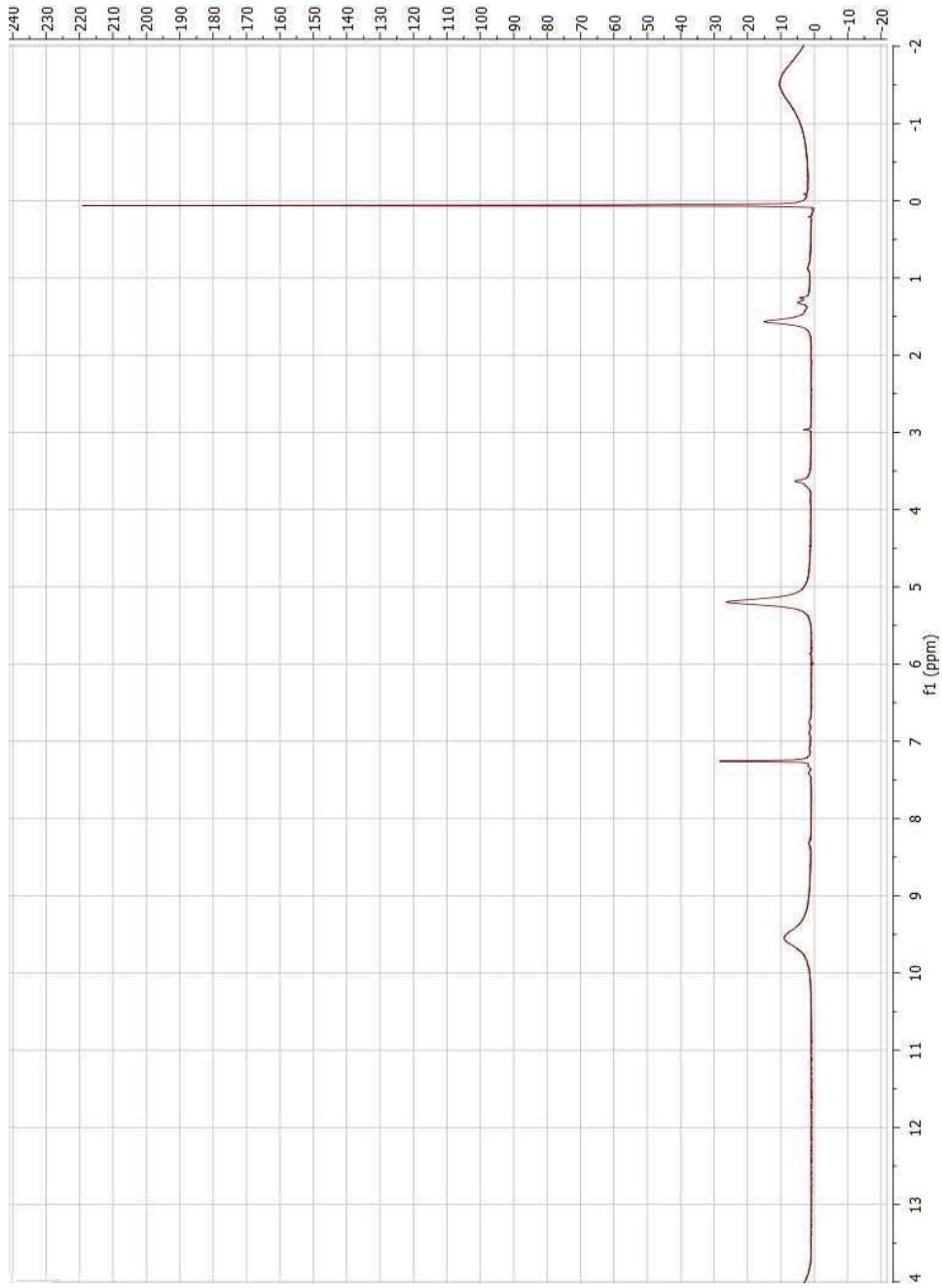




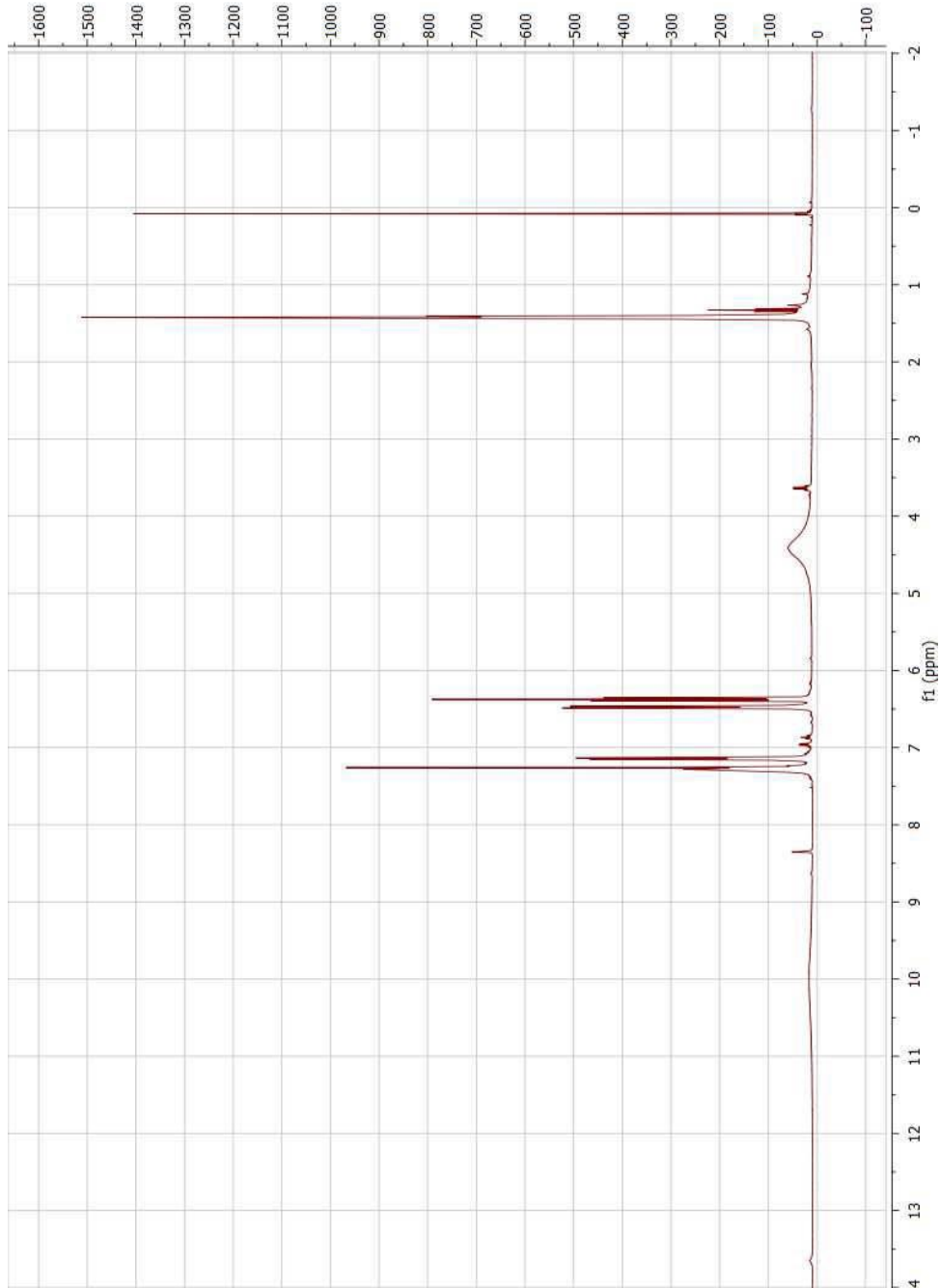
**Şekil A.3:** ES ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (2).



Şekil A.4: ES ligandının C-NMR spektrumu.

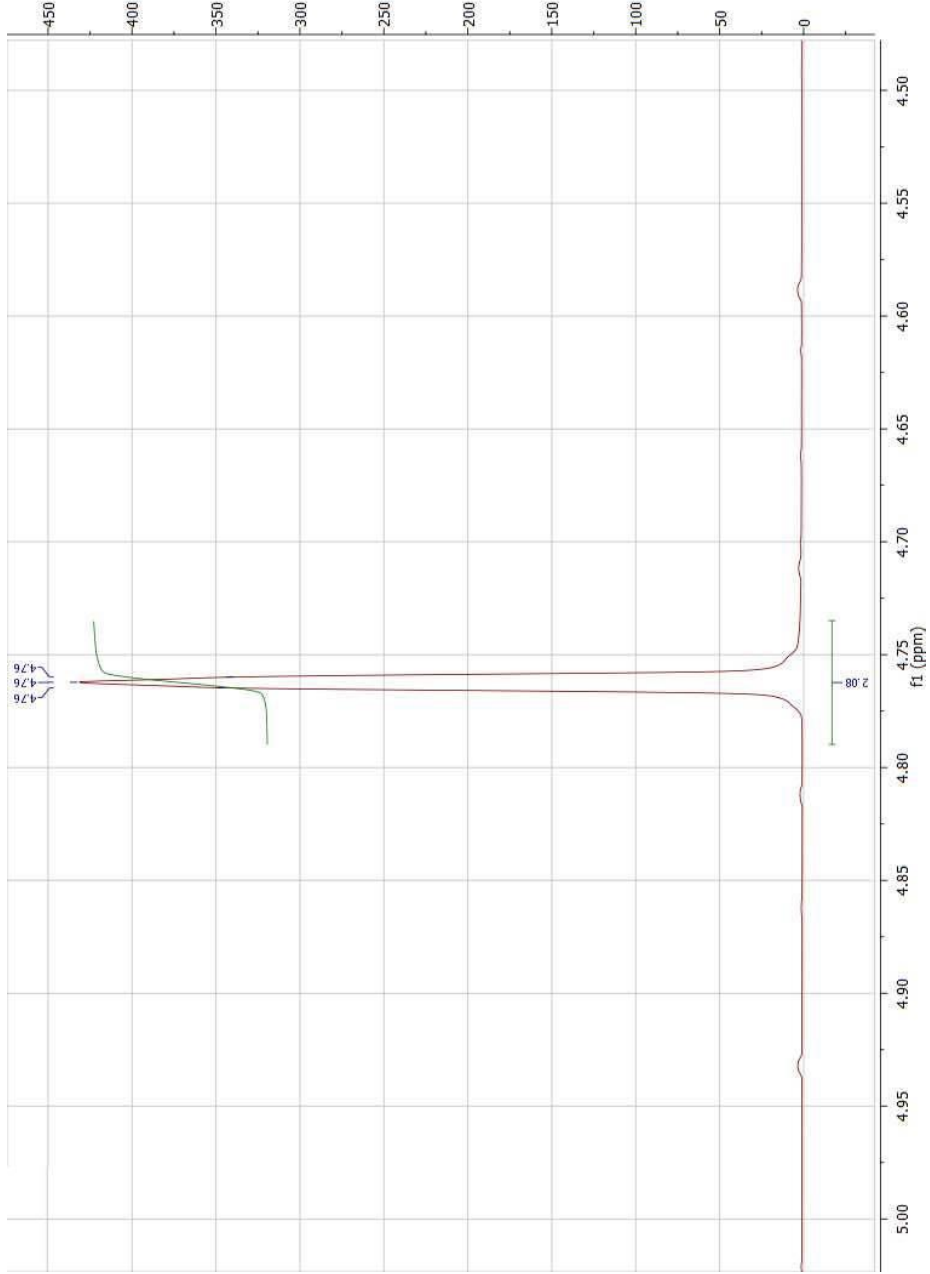


**Şekil A.5:** ES ligandının Cu(II) kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

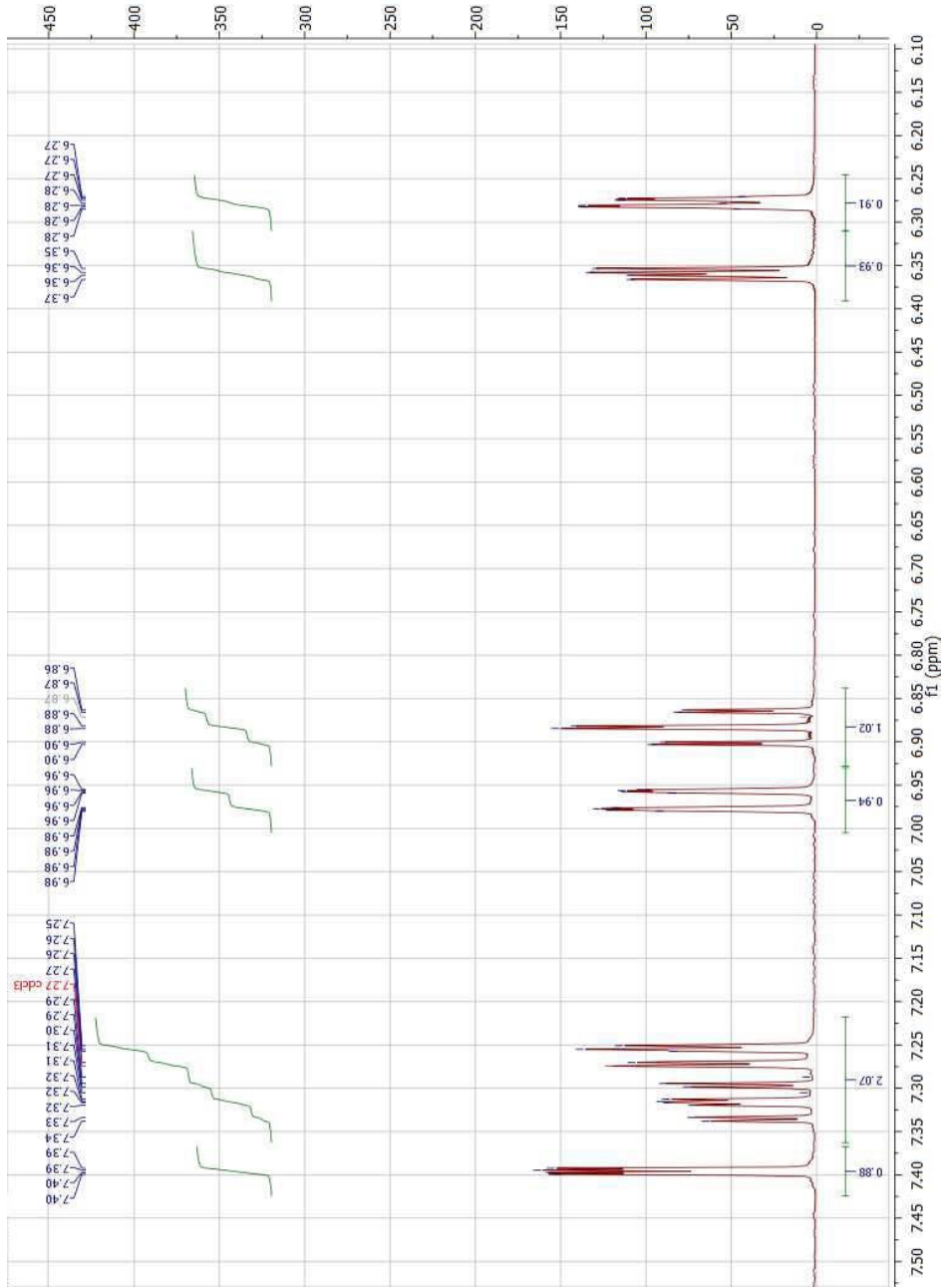


**Şekil A.6:** ES ligandının Ni(II) kompleksini H-NMR spektrumu.





**Şekil B.2:** FS ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (1).

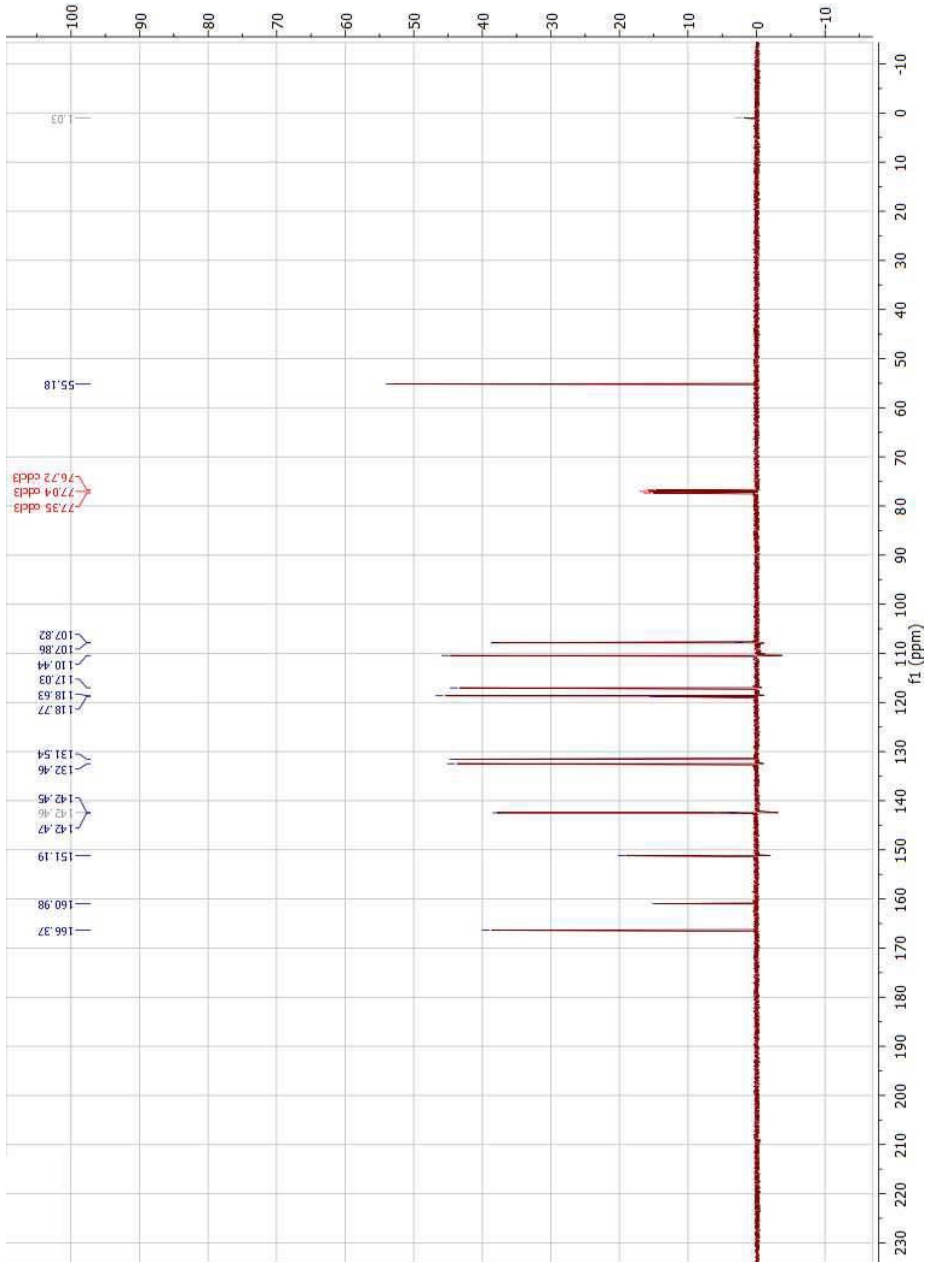


**Şekil B.3:** FS ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (2).

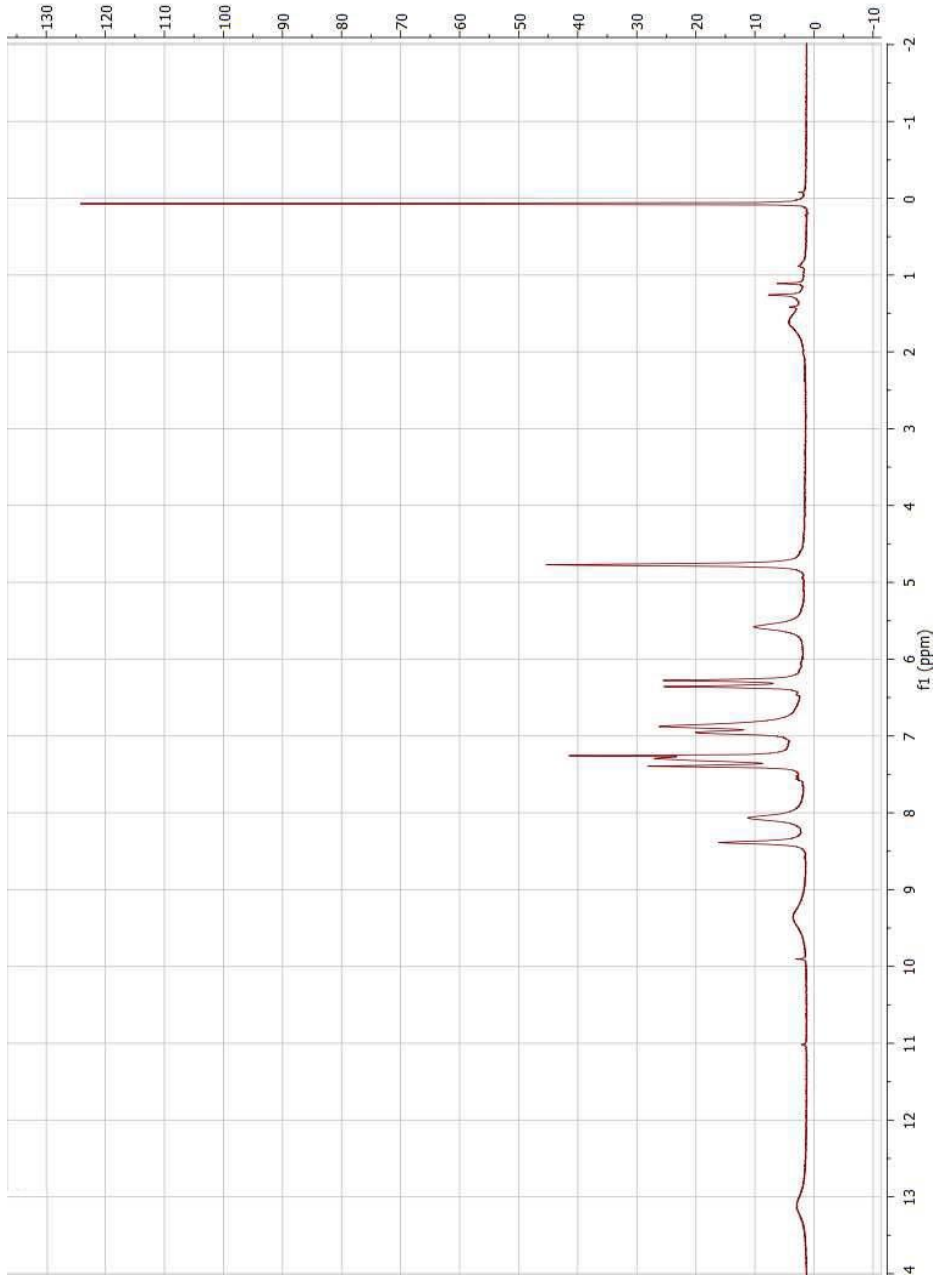


**Şekil B.4:** FS ligandının H-NMR spektrumunun yakınlaştırılmış hali (3).

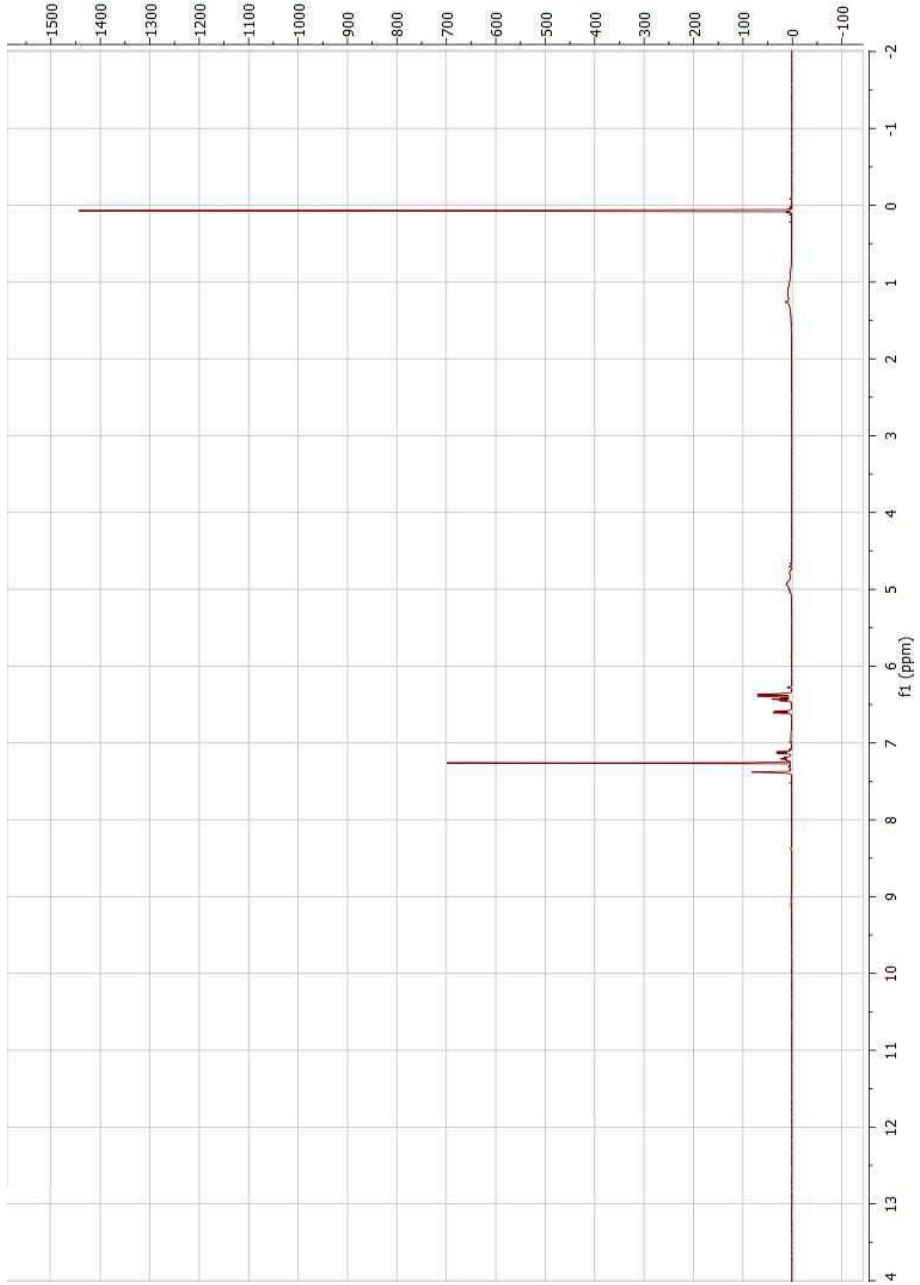




Şekil B.5: FS ligandının C-NMR spektrumu.



**Şekil B.6:** FS ligandının Cu(II) kompleksini H-NMR spektrumu.



**Şekil B.7:** FS ligandının Ni(II) kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.